

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencia Básicas e Ingeniería

**Síntesis, Caracterización y
Propiedades Catalíticas Hidrogenantes
de Sistemas a Base de Ni Soportado
en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Sol-Gel**

Tesis que presenta

José Escobar Aguilar

Para la obtención del grado de

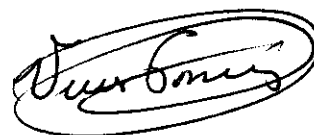
Doctor en Ciencias

Marzo de 2001

**“Síntesis, Caracterización y Propiedades
Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base
de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel”**

Tesis que presenta
José Escobar Aguilar
Para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias
Marzo de 2001

573

A stylized handwritten signature consisting of a circle, a vertical line, and several sweeping curves.A handwritten signature enclosed within an oval border.

Resumen

El sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ha llamado la atención en los últimos años por sus interesantes propiedades como soporte de catalizadores de hidrot ratamiento. De entre las técnicas utilizadas para la preparación de estos óxidos mixtos, la vía sol-gel permite la obtención de materiales de composición altamente homogénea permitiendo además controlar las distintas etapas del proceso, con miras a obtener materiales con propiedades “hechas a la medida”. En la primera etapa de este trabajo, se sintetizaron Al_2O_3 , TiO_2 y los correspondientes óxidos mixtos a 2 composiciones (rel. atómica $\text{Al/Ti}=2$ y 25). Se estudió el efecto de diversos parámetros tales como temperatura de síntesis, duración del período de añejado y efecto del aditivo de síntesis (HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH). Los óxidos preparados se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X, espectroscopia de resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido. Las propiedades ácido-base de los materiales se evaluaron en la reacción de deshidratación de isopropanol. Se encontró que las propiedades texturales de los sólidos mejoraron al disminuir la temperatura de síntesis. Por el contrario, la prolongación del periodo de añejamiento produce una disminución en el área específica de los materiales preparados, mejorando la estabilidad térmica de los soportes. Un alto contenido de TiO_2 ejerció un efecto nocivo sobre la resistencia al sinterizado y sobre el volumen poroso de los soportes. El uso de HNO_3 como catalizador de hidrólisis redundó en sólidos con área específica moderada y bajo volumen de poro. El NH_4OH actúa como catalizador de la etapa de condensación, conduciendo a la obtención de matrices mesoporosas con alto volumen de poros. Asimismo, las muestras ricas en alúmina preparadas en medio básico poseyeron notable resistencia al sinterizado. La reacción de complejación que ocurre al adicionar CH_3COOH resulta en sólidos con área específica mucho mayor que las obtenidas mediante el empleo de otros aditivos. Las propiedades ácido-base de la alúmina se alteran significativamente por la adición de TiO_2 , disminuyendo su actividad en la deshidratación de isopropanol. Se observaron efectos compensatorios en la reacción ya mencionada para los óxidos producto de la calcinación de la alúmina y de los óxidos mixtos a distintas temperaturas. Sin embargo, éstos fueron menos evidentes al incrementarse el contenido de titanía en las formulaciones, sugiriendo la modificación electrónica (y/o geométrica) de los centros activos deshidratantes de la alúmina. En función del aditivo de síntesis, los materiales con mejores propiedades deshidratantes fueron los preparados con HNO_3 .

Se estableció una metodología (basada en la impregnación por vía húmeda) que permitió la síntesis de catalizadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con carga metálica determinada sobre un soporte específico, partiendo del sólo conocimiento de la concentración de níquel de la solución impregnante. Los precursores calcinados se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X y espectroscopias de absorción atómica y de reflectancia difusa (UV-Vis). Bajo condiciones de impregnación semejantes, la cantidad total de níquel depositado sobre la alúmina disminuye notablemente por la presencia de TiO_2 . La concentración de titanía influye la especiación de la fase impregnada a través de 2 diferentes mecanismos: (a) impedimento de la disolución parcial del soporte y (b) impedimento de la formación de fases tipo “espinela superficial”. La suma de estas contribuciones resulta en la inhibición de la formación de fases difícilmente activables bajo los esquemas ensayados. Los correspondientes catalizadores se obtuvieron por reducción a diferentes temperaturas de los precursores calcinados. La caracterización de la fase metálica soportada se efectuó por quimisorción de H_2 . Para el óxido mixto rico en alúmina, baja

carga de níquel (~10 %p Ni) y reducido a 773 K se determinó área metálica maximizada, con un diámetro de cristalito 3 veces menor que el del catalizador preparado con alúmina sola y similar concentración de Ni. El material con soporte equimolar y ~10 %p Ni presentó el estado de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) probablemente por recubrimiento parcial de los cúmulos metálicos por especies TiO_x ($x < 2$). Se registró una disminución de 70% en la capacidad de adsorción de H_2 al incrementarse la temperatura de reducción de 673 a 773 K. Se obtuvo el máximo en área metálica para la muestra con alta concentración de níquel (~20 %p Ni) y soporte equimolar reducida a 673 K. En este caso, el tamaño de partícula metálica parece ser lo suficientemente grande como para que las propiedades de la fase soportada no sean afectadas de manera importante por especies móviles TiO_x , luego de la reducción a 773 K. La alta concentración de titania promueve una dispersión eficiente y alta reducibilidad de la fase impregnada.

Las propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes de los catalizadores preparados se estudiaron en la hidrogenación de naftaleno (fase líquida) y deshidrogenación de ciclohexano (fase gas), respectivamente. La adición de TiO_2 redundó en notables mejoras en la actividad catalítica del níquel tanto en fase metálica como en fase sulfuro. Esto se atribuyó a la inhibición de la formación de especies difícilmente activables y al mejoramiento en la dispersión de la fase soportada. En catalizadores metálicos de baja carga de níquel (~10 %p) el efecto benéfico de la titania se limita por la drástica caída en actividad deshidrogenante originada por la aparición del estado SMSI, luego de la reducción a 773 K de los sólidos con soporte equimolar. La proporción de sitios de mayor capacidad deshidrogenante se incrementa con el contenido metálico de los catalizadores. Este también influye sobre la reducibilidad de las muestras, determinándose que un tratamiento a 673 K es suficiente para la obtención de materiales con soporte mixto y ~20 %p de Ni de alta actividad deshidrogenante. La mayor dispersión de los sólidos con baja carga de níquel compensa el que sus centros activos sean de menor calidad que los de los materiales de alta concentración de fase impregnada. Por otra parte, la baja actividad hidrogenante de los catalizadores en fase sulfuro no permitió la saturación del segundo anillo del naftaleno (a decalina). Para ambas series de materiales (baja y alta carga de níquel) los sólidos con soporte mixto equimolar fueron los más activos debido a su mayor proporción de níquel sulfurable (inhibición de la formación de especies refractarias a la sulfuración). Para sólidos de concentración de níquel similar (~24 %p), al aumentar el contenido de titania en el soporte mixto la actividad inicial se incrementa a más del doble. Por masa de níquel, las propiedades hidrogenantes de los catalizadores de bajo contenido de níquel (~10 %p Ni) son mejores que las de los sólidos con mayor concentración, debido a que es posible que los centros activos se localicen en las aristas en contacto íntimo con el soporte, cuyo número aumenta con la dispersión de la fase depositada. La activación de los catalizadores se realizó más fácilmente por sulfuración que por reducción (ambas a 673 K). Este efecto es más importante para materiales con baja carga metálica (los de mayor interacción con el soporte).

NOMENCLATURA

Símbolo	Significado	Unidades
<i>A</i>	Factor de frecuencia (deshidratación de isopropanol) (deshidrogenación de ciclohexano)	$\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ $\text{cm}^3 \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \text{s}^{-1}$
ACA	Actividad por sitio activo (deshidrogenación de ciclohexano)	s^{-1}
<i>b</i>	Carga del elemento metálico del óxido de menor concentración en un óxido mixto	
<i>c</i>	Carga del oxígeno (2-)	
<i>C_{naf.}</i>	Concentración de naftaleno	moll^{-1}
<i>C_{Ni}</i>	Concentración de níquel en la solución impregnante	$\text{ppm}, \text{mg l}^{-1}$
<i>C_{Nif}</i>	Concentración final de níquel en la solución impregnante	$\text{ppm}, \text{mg l}^{-1}$
<i>C_{Nio}</i>	Concentración inicial de níquel en solución impregnante	$\text{ppm}, \text{mg l}^{-1}$
<i>d</i>	Número de coordinación del oxígeno en el óxido de mayor concentración en un óxido mixto	
%D	% de dispersión metálica	%
<i>E_a</i>	Energía de activación	kcal mol^{-1}
<i>F</i>	Velocidad de alimentación del reactante	mols^{-1}
<i>G</i>	Masa de Ni depositada por unidad de masa de soporte	$\text{g}_{\text{Ni}} \text{g}_{\text{soporte}}^{-1}$
<i>h</i>	Relación de hidrólisis	$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{mol}_{\text{alc.}}^{-1}$
<i>H_m</i>	Moles de H ₂ adsorbido en monocapa	$\text{mol g}_{\text{cat.}}^{-1}$
<i>H_{mi}</i>	Moles de H ₂ adsorbido irreversiblemente en monocapa	$\text{mol g}_{\text{cat.}}^{-1}$
<i>H_{mT}</i>	Total de H ₂ adsorbido reversible e irreversiblemente	$\text{mol g}_{\text{cat.}}^{-1}$
<i>k</i>	Cte. de velocidad de reacción de pseudo primer orden	$\text{s}^{-1}, \text{m}^3 \text{kg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{s}^{-1}$
<i>k¹</i>	Cte. de velocidad de reacción de pseudo primer orden	$\text{m}^3 \text{kg}_{\text{Ni}}^{-1} \text{s}^{-1}$
<i>K_H</i>	Cte. de equilibrio de la hidrogenación de naftaleno	$\text{l}^2 \text{mol}^{-2}$
<i>M</i>	Átomo metálico	
<i>M</i>	Concentración molar	moll^{-1}
<i>n</i>	Moles de H ₂ para la hidrogenación de 1 mol de aromático	
<i>n_{H2}</i>	Número de moles de H ₂	mol
<i>N</i>	Número de coordinación del átomo metálico en el óxido correspondiente	
<i>N_{Av}</i>	Número de Avogadro	moléc. mol^{-1}
<i>Ni⁰(s)</i>	Átomo de níquel metálico superficial	
<i>Oh</i>	Átomo en coordinación octaédrica	
OR	Radical alcóxido	
<i>PA_{Ni}</i>	Peso atómico del Ni	gmol^{-1}
<i>P_{crit.}</i>	Presión crítica	atm
<i>P_{H2}</i>	Presión parcial del hidrógeno	atm
<i>P_r</i>	Presión reducida	atm atm^{-1}
<i>P_s</i>	Presión de saturación del nitrógeno líquido	mm Hg
<i>r</i>	Radio de partícula metálica	nm
<i>R</i>	Constante universal de los gases	$\text{latmmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
<i>R_{AM}</i>	Velocidad específica de formación de propileno	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
	Velocidad específica de formación de benceno	$\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1} \text{s}^{-1}$

Nomenclatura

R_{AN}	Velocidad de desaparición del naftaleno	$\text{moll}^{-1}\text{s}^{-1}$
R_{AS}	Velocidad intrínseca de formación de propileno	$\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$
ROH	Alcohol	
S	Área expuesta de partícula metálica	nm^2
S_g	Área específica	m^2g^{-1}
S_M	Área metálica	m^2g^{-1}
S_M^1	Área metálica por gramo de Ni	$\text{m}^2\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$
S_M/S_g	Rel. área metálica/área de soporte	$\text{m}^2_{\text{metal}}/\text{m}^2_{\text{soporte}}$
S_{Ni}	Área expuesta por átomo de $\text{Ni}^{(s)}$	$\text{nm}^2\text{át. Ni}^{(s)-1}$
t	Espesor de capa de N_2 adsorbida	nm
t_θ	Falsa temperatura isocinética	K
T_c	Temperatura de calcinación	K
$T_{crit.}$	Temperatura crítica	K
Td	Átomo en coordinación tetraédrica	
T_θ	Temperatura isocinética o temperatura θ	K
T_r	Temperatura de reducción	K
$T_{red.}$	Temperatura reducida	KK^{-1}
T_R	Temperatura de reacción	K
T_s	Temperatura de síntesis	K
V	Volumen de partícula metálica	nm^3
V_{H2}	Volumen parcial del H_2	l
V_{mp}	Volumen de microporos	cm^3g^{-1}
V_p	Volumen de poros	cm^3g^{-1}
$V_{sol.}$	Volumen de impregnación	l
W_c	Masa de catalizador	g
W_s	Masa de soporte	g
x	Conversión de reactante	
X	Contribución de la adsorción	g_{Ni}
X_{NiT}	Fracción de níquel en el sólido	$\text{g}_{\text{Ni}}\text{g}_{\text{sól.}}^{-1}$
Y	Contribución de llenado de poros	g_{Ni}
Y_A	Fracción mol del compuesto aromático	$\text{mol}_{\text{arom.}}\text{mol}_T^{-1}$
Y_{AH}	Fracción mol del compuesto nafténico	$\text{mol}_{\text{naf.}}\text{mol}_T^{-1}$
z	Factor acéntrico	
Z	Número de oxidación	

Símbolo	Significado	Unidades
δ	Desplazamiento químico	ppm
δ^+, δ^-	Carga parcial atómica (positiva o negativa, respectivamente)	
Φ_p	Diámetro de poro	nm
\emptyset_i	Diámetro interno de reactor tubular o de columna cromatográfica	plg
$\emptyset_{part.}$	Diámetro de cristalito metálico	nm

	Página
Capítulo 1	1
1.- Introducción	3
1.1.- Objetivos	6
1.2.- Referencias	8
Capítulo 2	9
2.- Antecedentes	11
2.1.- Generalidades Sobre la Técnica Sol-Gel	11
2.1.1.- Química de los Alcóxidos de Aluminio	16
2.1.2.- Química de los Alcóxidos de Titanio	16
2.1.3.- Efecto del Aditivo de Síntesis	17
2.1.3.1.- Catalizador de Hidrólisis	17
2.1.3.2.- Catalizador de Condensación	18
2.1.3.3.- Aditivo Complejante	18
2.2.- Soportes a Base de Al ₂ O ₃	19
2.2.1.- Síntesis de Alúmina	20
2.3.- Soportes a Base de TiO ₂	23
2.3.1.- Síntesis de Titania	24
2.4.- Soportes a Base de Al ₂ O ₃ -TiO ₂	26
2.4.1.- Síntesis y Propiedades del Sistema Mixto Al ₂ O ₃ -TiO ₂	28
2.5.- Catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃	32
2.5.1.- Síntesis, Propiedades y Actividad Catalítica de Sistemas Ni/Al ₂ O ₃	32
2.6.- Catalizadores de Ni/TiO ₂	37
2.7.- Catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	39
2.8.- Reacción de Descomposición de Isopropanol	40
2.9.- Reacción de Deshidrogenación de Ciclohexano	43
2.10.- Reacción de Hidrogenación de Naftaleno	46
2.11.- Conclusiones del Análisis Bibliográfico	48
2.12.- Referencias	49
Capítulo 3	55
3.- Desarrollo Experimental	57
3.1.- Síntesis de Materiales	57
3.1.1.- Síntesis de Al ₂ O ₃ y TiO ₂ Sol-Gel	57
3.1.2.- Síntesis de Óxidos Mixtos Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Sol-Gel	58
3.1.3.- Síntesis de Catalizadores de Ni Soportado Impregnados por Vía Húmeda	58
3.1.3.1.- Síntesis de Precursores Catalíticos	58
3.1.3.2.- Activación de Precursores Catalíticos	61
3.2.- Caracterización de Materiales	63
3.2.1.- Caracterización de Soportes	63

3.2.1.1.- Fisisorción de N ₂	63
3.2.1.2.- Difracción de Rayos X	64
3.2.1.3.- Análisis Térmico (ATG y ATD)	64
3.2.1.4.- Microscopía Electrónica de Barrido	64
3.2.1.5.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	64
3.2.2.- Caracterización de Precursores Calcinados	64
3.2.2.1.- Espectrofotometría de Absorción Atómica	64
3.2.2.2.- Isotermas de Adsorción de Ni	65
3.2.2.3.- Fisisorción de N ₂	65
3.2.2.4.- Difracción de Rayos X	65
3.2.2.5.- Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	65
3.2.3.- Caracterización de Catalizadores de Ni ⁰ Soportado	66
3.2.3.1.- Quimisorción de H ₂	66
3.3.- Evaluación Catalítica de Materiales	66
3.3.1.- Evaluación Catalítica de Óxidos Simples y Mixtos en la Deshidratación de isopropanol	66
3.3.2.- Actividad Catalítica Deshidrogenante del Ni ⁰ Soportado	67
3.3.3.- Actividad Catalítica Hidrogenante del NiS _x Soportado	69
3.4.- Referencias	72
Capítulo 4	73
4.- Caracterización de Soportes Preparados Vía Sol-Gel	75
4.1.- Al ₂ O ₃ Sol-Gel	75
4.1.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis	75
4.1.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis	78
4.1.3.- Discusión de Resultados	83
4.2.- TiO ₂ Sol-Gel	86
4.2.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis	86
4.2.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis	92
4.2.3.- Discusión de Resultados	99
4.3.- Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Sol-Gel	102
4.3.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis	103
4.3.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis	108
4.3.3.- Propiedades Texturales y Microestructurales de los Soportes a Impregnar	120
4.3.4.- Discusión de Resultados	129
4.4.- Evaluación Catalítica de Soportes (Deshidratación de Isopropanol)	137
4.4.1.- Efecto de la Composición y de la Temperatura de Calcinación	137
4.4.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis	141
4.4.3.- Discusión de Resultados	144
4.5.- Conclusiones	152
4.6.- Referencias	154

Capítulo 5	157
5.- Caracterización de Precursores y Catalizadores de Ni Soportado	159
5.1.- Precursores Catalíticos	159
5.1.1.- “Curvas de Impregnación” e Isotermas de Adsorción de Níquel	159
5.1.2.- Caracterización Estructural y Textural de Precursores Catalíticos	162
5.1.3.- Determinación del Estado de Coordinación del Níquel en los Precursores	167
5.2.- Catalizadores de Ni Soportado	169
5.2.1.- Caracterización de la Fase Ni ⁰ Soportada	169
5.3.- Discusión de Resultados	174
5.4.- Conclusiones	191
5.5.- Referencias	193
 Capítulo 6	 197
6.- Actividad Hidrogenante-Deshidrogenante del Ni Soportado	199
6.1.- Evaluación de la Actividad Deshidrogenante del Ni Metálico Soportado	199
6.1.1.- Efecto de la Composición del Soporte	199
6.1.2.- Efecto de la Carga Metálica	201
6.1.3.- Discusión de Resultados	207
6.2.- Evaluación de la Actividad Hidrogenante de la Fase NiS _x Soportado	215
6.2.1.- Efecto de la Composición del Soporte y de la Carga de Ni	216
6.2.2.- Discusión de Resultados	218
6.3.- Conclusiones	222
6.4.- Referencias	224
 Capítulo 7	 227
7.- Conclusiones Generales	229
 Capítulo 8	 235
8.- Apéndices	237
8.1.- Determinación de las Contribuciones <i>X</i> y <i>Y</i> Durante la Impregnación por Vía Húmeda al Equilibrio	237
8.2.- Caracterización del Ni ⁰ _(s) por Quimisorción de H ₂	239
8.3.- Creación de Acidez en Óxidos Mixtos Al ₂ O ₃ -TiO ₂	240
8.4.- Sobreestimación del $\emptyset_{\text{part.}}$ por Recubrimiento Parcial de las Partículas Metálicas	242
8.5.- Cálculo de la Concentración de Equilibrio del Naftaleno	243
8.6.- Referencias	245

1.- Introducción

Las crecientes demandas en cuanto al control de las emisiones contaminantes provenientes de fuentes fijas y móviles han motivado la realización de grandes esfuerzos en la investigación y desarrollo de alternativas capaces de dar cumplimiento a tales requerimientos. En este contexto, las soluciones planteadas se han orientado a la consecución de dos fines: el mejoramiento de la calidad de los combustibles y el tratamiento de los efluentes de los sistemas de combustión en los que éstos son utilizados.

Las problemáticas encontradas están lejos de haber sido resueltas, por lo que se origina un campo de estudio vasto y estimulante. Resulta apremiante la necesidad de implementar nuevos procesos químicos encaminados a la obtención de combustibles más limpios (con un contenido menor de precursores de contaminantes) y a la remoción de sustancias nocivas al medio ambiente contenidas en los efluentes. De entre los problemas generados por éstos en la atmósfera pueden mencionarse, entre otros, la lluvia ácida (originada por emisiones de SO_x) y la formación de grandes cantidades de ozono (originadas por emisiones de NO_x). En cuanto a la disminución en el contenido de precursores de contaminantes, las estrategias se han enfocado principalmente al desarrollo de procesos de eliminación de moléculas orgánicas que contienen S (sulfuros, mercaptanos, etc.) y/o N (aminas, piridinas, etc.) en su estructura. Así también, los procesos de hidrogenación de aromáticos cobran importancia en el cumplimiento de las normas actuales que establecen limitaciones en su contenido en combustibles (<10% en volumen), particularmente en el caso del benceno (<1% en volumen). Estas restricciones se basan en la amenaza que representa el uso y la exposición directa a tales compuestos por su carácter cancerígeno.

Una problemática distinta consiste en que la satisfacción de las necesidades de la sociedad tecnológica actual ha provocado una merma sensible en las reservas de crudos ligeros que se ha acentuado durante los últimos años. Fuentes autorizadas (1) han pronosticado que dicha tendencia continuará y aun se incrementará durante los años venideros provocando una escasez de recursos energéticos. Surge así la necesidad de encontrar nuevas fuentes de productos destilables, por lo que el procesamiento de crudos pesados e inclusive de residuos del petróleo toma cada día mayor importancia. No obstante, la conversión de tales combustibles fósiles a productos de interés comercial no es en modo alguno una operación sencilla, toda vez que se requiere de procesos que funcionan a condiciones de trabajo muy severas (50-250 atm y 573-723 K), en presencia de hidrógeno y de diversos agentes catalíticos (2).

Considerando que la concentración de heteroátomos (S, N y O), metales y moléculas aromáticas complejas se encuentra incrementada en las cargas a tratar, nuevamente nos enfrentamos a los retos que plantea el diseño de procesos de hidrodesulfuración (HDS), de hidrodesnitrogenación (HDN) y de hidrogenación de aromáticos (HID) cada vez más eficientes. La relativa lentitud a la que se efectúan estas últimas reacciones reviste la mayor importancia dado que constituyen etapas intermedias en el desarrollo de las de HDN. Así por ejemplo, la remoción de N en moléculas poliaromáticas no toma lugar hasta que los correspondientes anillos se han saturado (3).

Las posibilidades de realizar de manera más eficiente los procesos en cuestión se circunscriben ya sea al empleo de condiciones de operación cada vez más severas (con los consecuentes incrementos en costos de operación y de diseño de nuevos equipos y reducción en la vida útil del catalizador) o al desarrollo de nuevos procesos, estando implícita la utilización de catalizadores distintos a los actualmente en uso.

El desarrollo de preparaciones catalíticas novedosas que pudieran tener aplicación en los esquemas descritos ha abarcado aspectos partiendo desde el diseño de nuevos soportes catalíticos y fases activas mejoradas hasta la puesta a punto de técnicas de síntesis que impartan mejores propiedades a las preparaciones finales.

El presente trabajo se enfoca a la síntesis de catalizadores de Ni soportado sobre óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Además de proponerse formulaciones novedosas se emplea una metodología de síntesis muy prometedora: la ruta sol-gel. Fundamentalmente, el trabajo puede ser dividido en dos partes: estudio de soportes de óxidos mixtos alúmina-titania y estudio de catalizadores de Ni soportado. En la primera se aborda la síntesis y caracterización textural, estructural y superficial de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, efectuándose un análisis profundo acerca de la influencia de diversos parámetros de síntesis. Posteriormente, se realiza una investigación detallada en lo referente a la preparación, caracterización y evaluación en esquemas de hidrogenación-deshidrogenación de los catalizadores producto de la impregnación con Ni de los soportes ya mencionados.

El interés en la obtención de formulaciones alúmina-titania surge debido a la inquietud de preparar materiales que reúnan las mejores propiedades de los óxidos componentes. Las alúminas en sus diferentes fases constituyen los soportes más utilizados en la catálisis heterogénea en general y en hidrotratamiento en particular. Entre las ventajas que presentan destacan la facilidad con que puede modificarse su textura, su estabilidad térmica, su facilidad de extrusión y su bajo costo (4). Por otro lado, la titania es un óxido de metal de transición que posee interesantes características superficiales al producir, por ejemplo, catalizadores de Mo soportado notablemente activos en la hidrodesulfuración de tiofeno (5). No obstante, sus pobres propiedades texturales y baja estabilidad térmica la excluyen para su uso directo como soporte catalítico de interés comercial en esquemas de hidrotratamiento.

Es evidente que la síntesis de formulaciones mixtas de estos óxidos abre un campo de investigación especialmente interesante, dadas las potencialidades que representaría la utilización de dichos materiales. De entre las propiedades fisicoquímicas deseables en estas formulaciones mixtas destacan:

- (i) Alta homogeneidad química. Con la finalidad de obtener óxidos mixtos reales resulta fundamental la homogeneidad en cuanto a la distribución superficial y en volumen de cationes metálicos (Al^{3+} y Ti^{4+}). Dicha propiedad sería función directa del método de síntesis empleado, incluyendo la influencia tanto del tipo y naturaleza de los reactivos y aditivos involucrados como de los parámetros utilizados durante su desarrollo.

- (ii) Propiedades texturales mejoradas. Siendo la catálisis heterogénea, por definición, un proceso superficial es evidente la importancia de la preparación de soportes que permitan una dispersión eficiente de la fase activa. Por otra parte, la estructura porosa (forma y dimensiones de los espacios vacíos) de un sólido catalítico puede incidir directamente sobre su actividad. Por lo anterior, un soporte de alta área específica y con una distribución de tamaño de poros adecuada a una aplicación particular constituye un imperativo en el desarrollo de nuevos catalizadores.
- (iii) Alta estabilidad térmica. El método de síntesis, la composición (relación Al/Ti) y la estabilidad térmica intrínseca de las especies químicas presentes juegan un rol preponderante sobre la resistencia al sinterizado de los soportes catalíticos. Es menester entonces el establecimiento de una metodología completa de síntesis que haga posible la preparación de sólidos con esta característica.
- (iv) Propiedades superficiales relevantes. La naturaleza y estructura de la superficie de un soporte se encuentra íntimamente relacionada con su capacidad de dispersar a la fase activa a depositar. Por otra parte, la magnitud y naturaleza de las interacciones electrónicas metal-soporte pueden jugar un papel importante sobre las propiedades adsorptivas y actividad de las especies impregnadas.

Para la incorporación de la fase metálica se empleó una metodología basada en la vía húmeda (“wet impregnation”), según la describen Huang y Schwarz (6). Una eficiente distribución de la fase activa así como la naturaleza y extensión de las interacciones de ésta con el soporte incidirán directamente sobre la actividad catalítica de los materiales preparados.

En resumen, este trabajo estudia a los sistemas catalíticos Ni/Al₂O₃-TiO₂ sol-gel intentando contribuir en la resolución de las problemáticas planteadas al inicio del presente capítulo. Por supuesto, se requiere de la realización de posteriores estudios que permitan dilucidar puntos de interés que por las limitaciones inherentes a un trabajo de esta naturaleza no pudieron ser cubiertos.

Finalmente, puede afirmarse que toda investigación orientada al combate de los problemas ambientales generados por la actividad humana, cualesquiera que sean sus variantes, se justifica al constituir una contribución positiva al mejoramiento de nuestro entorno, de nuestra calidad de vida y del conocimiento científico en general.

1.1.- Objetivos

Para el desarrollo de la presente investigación se trazaron los siguientes objetivos generales:

- (i) Estudiar el efecto de diversos parámetros de síntesis sobre las propiedades de óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 preparados vía sol-gel, con miras a obtener soportes catalíticos con las características deseadas.
- (ii) Evaluar la influencia de diversos parámetros que afectan la impregnación de Ni por vía húmeda sobre óxidos simples y mixtos de Al_2O_3 y TiO_2 . Estudiar las propiedades de los correspondientes catalizadores en fase sulfuro y metal en esquemas de hidrogenación-deshidrogenación, respectivamente.
- (iii) Esclarecer y comprender la relación existente entre las propiedades fisicoquímicas tanto de los soportes como de los catalizadores sintetizados, y sus actividades y selectividades, empleando para ello la información obtenida a través del uso de diversas técnicas de caracterización.

Objetivos particulares:

- (i) Dilucidar la influencia que ejercen diversas variables durante la síntesis vía sol-gel sobre las propiedades de los óxidos mixtos alúmina-titania. De entre los parámetros a estudiar se incluyen:

Internos

Modificación de los alcóxidos originales de Al y Ti por adición de un agente complejante.

Externos

Relación atómica Al/Ti

Tipo de catalizador utilizado (ácido o básico)

Temperatura de síntesis

Duración del periodo de añejamiento

Temperatura de calcinación

- (ii) Caracterizar detalladamente las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y superficiales (ácido-base) de los materiales preparados.
- (iii) Establecimiento de una metodología basada en la impregnación por vía húmeda adecuada a la obtención de precursores catalíticos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - TiO_2 sol-gel con una carga metálica determinada.
- (iv) Caracterizar las propiedades texturales y estructurales de los precursores impregnados. Asimismo, estudiar el efecto de diversos parámetros de síntesis (composición del soporte, carga metálica y temperatura de reducción) sobre las características de la fase metálica depositada.
- (v) Evaluar la actividad de las diversas series de catalizadores de Ni soportado empleando 2 reacciones modelo: la deshidrogenación de ciclohexano (Ni metálico) y la hidrogenación de naftaleno (Ni sulfuro).

- (vi) Interpretar la naturaleza de los diversos factores que influyen sobre las propiedades de los sólidos catalíticos y su actividad. Determinar la extensión de tales efectos y correlacionarlos con las características fisicoquímicas propias de cada preparación.

1.2.- Referencias

- 1.- Ford Foundation Report, "Energy, The Next Twenty Years", Balling Publishing Co. (1979).
- 2.- Gates B. C., Katzer J. R. y Schuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York (1979).
- 3.- Shih S. S., Katzer J. R., Kwart H. y Stiles A. B., *Prepr. ACS Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* **22** (1977) 919.
- 4.- Gates B. C., "Catalytic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York (1992).
- 5.- Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breyse M. y Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- 6.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **30** (1987) 255.

2.- Antecedentes

2.1.- Generalidades Sobre la Técnica Sol-Gel

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

Considerando que los disolventes utilizados son generalmente líquidos de baja viscosidad, es posible la obtención de un alto grado de homogeneidad a escala molecular en los óxidos finales. Por otro lado, la utilización de precursores sintéticos garantiza una muy alta pureza en las preparaciones ya que no existen las restricciones causadas por la posible presencia de contaminantes contenidos en las materias primas naturales. No obstante, durante la utilización de este método ocurren fenómenos cuyos efectos pueden ser o no benéficos, dependiendo de la aplicación particular que se desee dar al producto. Dentro de las principales desventajas de esta vía pueden citarse el encogimiento de la estructura polimérica inorgánica (proceso relacionado con la gelación y secado del gel), la necesidad de remover remanentes orgánicos indeseados (tales como restos de disolvente), el alto costo de las materias primas y la duración del proceso completo de síntesis (1). En la actualidad, el conocimiento detallado de los complejos fenómenos que están involucrados en la evolución de un sol hasta la formación de un gel partiendo de una solución de alcóxidos metálicos no es completo. En los siguientes párrafos se revisarán los aspectos fundamentales de esta metodología, tomando como referencia el actual estado del arte. Se pondrá énfasis en la descripción de cada una de las etapas de que consta la síntesis así como en los aspectos físicos y químicos involucrados en las mismas.

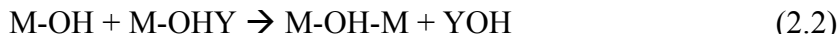
Comenzaremos esta revisión con algunas definiciones pertinentes del tema a tratar. La palabra sol define a una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Los coloides están constituidos por partículas sólidas con diámetros comprendidos entre 1 y 100 nm (2). Un gel es una red rígida interconectada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



donde M: átomo metálico
OR: radical alcóxido

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

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



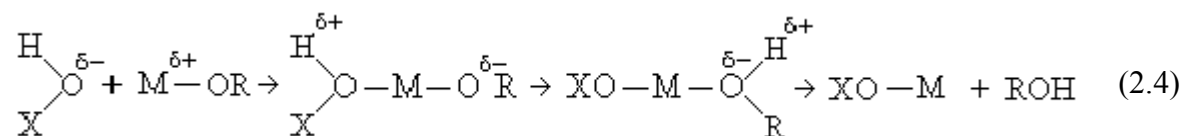
donde Y: átomo de hidrógeno o grupo alquilo

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



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

Todas las reacciones mencionadas pueden ser descritas mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica S_{N2} :



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

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

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

Naturaleza del Átomo Metálico

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

Modificación de la Estructura Molecular de los Alcóxidos Precursores

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

Variación en la Relación de Hidrólisis (h)

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

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

Tipo de Catalizador de Síntesis

La adición de ácidos inorgánicos favorece al mecanismo sol-gel al darse la protonación de ligandos alcóxido los cuales se transforman en mejores grupos salientes. Por otro lado, los catalizadores básicos aumentan la afinidad nucleofílica de las moléculas entrantes. La velocidad de las reacciones de hidrólisis se incrementa bajo condiciones ácidas, en tanto que las de condensación se aceleran en presencia de catalizadores básicos (5).

Tipo de Disolvente

Los disolventes comúnmente empleados durante la síntesis sol-gel son los alcoholes que contienen al mismo grupo alquilo que los alcóxidos a disolver. En algunos casos, la esfera de coordinación de los átomos metálicos se incrementa debido a un proceso de adición de moléculas de disolvente. Los alcóxidos metálicos entonces se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis, lo cual conduce a la formación de solvatos. La estabilidad de tales especies se incrementa con la carga positiva del metal central y con su tendencia a adquirir un número de coordinación mayor (6). Así también, pueden obtenerse precursores orgánicos modificados a través del uso de diferentes

disolventes. Reacciones de alcoholólisis (intercambio de grupos alcóxido entre el alcóxido disuelto y alcoholes con diferente grupo alquilo) también son frecuentes (7). Tales modificaciones pueden afectar severamente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación. Por lo tanto, resulta posible controlar el tiempo de gelación de acuerdo al alcohol empleado como disolvente (7). Lo que es más, dichas modificaciones pueden ejercer otras importantes influencias sobre el proceso global, inclusive afectando a la morfología y porosidad de los óxidos finales (8).

Aditivo Complejante

Una de las principales desventajas del uso de los alcóxidos de metales de transición es su alta reactividad hacia la hidrólisis. Por lo anterior, se ha ideado el uso de aditivos que permitan un mejor control de tal etapa de síntesis, con lo cual se ofrece la posibilidad de modificar las características de las preparaciones finales. Los aditivos usados más frecuentemente consisten de especies que contienen ligandos nucleofílicos en su estructura tales como ácidos orgánicos, polioles y β -dicetonas. Las reacciones directas entre dichos ligandos y las moléculas de alcóxidos metálicos son denominadas de “complejación” y siguen un mecanismo similar al ya mencionado para las de hidrólisis y condensación (S_{N2}).

En general, las etapas comprendidas durante la síntesis sol-gel incluyen al mezclado de los precursores, la formación del gel, su maduración o añejamiento, el secado del gel, su deshidratación o estabilización química (calcinación) y la densificación del mismo (importante sobre todo para aplicaciones cerámicas). Existe una gran variedad de interesantes fenómenos fisicoquímicos que se manifiestan en cada uno de estos procesos por lo que en los siguientes párrafos éstos serán descritos con mayor detenimiento. El análisis se efectuará en acuerdo a la información reportada en la excelente revisión realizada por Hench y West (9).

Mezclado de los Precursores

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

Formación del Gel

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

Maduración

Esta etapa involucra el mantener al gel completamente inmerso en el disolvente inmediatamente después de su formación. Este periodo puede prolongarse por horas o días, dependiendo de las características particulares de la síntesis. Durante la maduración, las reacciones de policondensación continúan registrándose además de los fenómenos de solubilización y reprecipitación de la red polimérica, siendo uno de sus efectos un decremento en la porosidad de la estructura por taponamiento de los poros más pequeños con la consecuente disminución en el área específica del gel. A causa de lo anterior, la resistencia mecánica del mismo aumenta conforme se prolonga el periodo de maduración.

Secado del Gel

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

Estabilización del Gel

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

Densificación del Gel

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

2.1.1.- Química de los Alóxidos de Aluminio

Los alcóxidos de aluminio a menudo se encuentran asociados formando especies oligoméricas a través de un mecanismo de alcoholación. La complejidad molecular de los alcóxidos de aluminio depende principalmente del impedimento estérico provocado por el arreglo espacial de los grupos alcóxido presentes. Cuando dichos ligandos alcóxido enlazados al átomo metálico central son ramificados y voluminosos (grupos secundarios o terciarios) existen restricciones a la conversión de los átomos de Al desde su coordinación tetraédrica a pentaédrica u octaédrica. Debido a lo anterior, se forman especies diméricas o triméricas que tienden a ser lineales. Una característica notable de los alcóxidos de aluminio consiste en que no siempre son solubles en su alcohol asociado (10). Por ello, en ocasiones deben ser disueltos en alcoholes con los que son altamente reactivos (alcoholólisis). Si se desea evitar la realización de tales reacciones resulta necesario el empleo de disolventes orgánicos de distinta naturaleza. Para el *sec*-butóxido de aluminio en particular, Kriz *et al.* (11) han reportado caracterizaciones realizadas mediante resonancia magnética del núcleo ^{27}Al , habiendo propuesto la estructura que se aprecia en la Fig. 2.1.

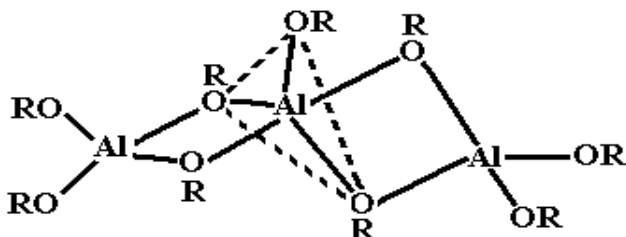


Fig. 2.1.- Estructura trimérica característica del *sec*-butóxido de aluminio.

En general, los mecanismos a través de los cuales se efectúan las reacciones de hidrólisis y condensación son análogos a los propuestos para el caso de los alcóxidos de metales de transición y que han sido previamente indicados en la ecuación (2.4). Considerando que los alcóxidos de aluminio pueden encontrarse coordinativamente insaturados y que son capaces de adoptar 3 estados de coordinación estables, estos compuestos son altamente reactivos en esquemas de adición nucleofílica (7).

2.1.2.- Química de los Alóxidos de Titanio

En general, los alcóxidos de metales de transición se caracterizan por ser capaces de expandir su esfera de coordinación. Los átomos metálicos presentes (Ti, por ejemplo) se encuentran cargados positivamente y tienden a incrementar su número de coordinación al aceptar pares electrónicos cedidos por ligandos nucleofílicos, vía solvatación u oligomerización (12). A causa de ello, la complejidad molecular de estos compuestos es variable. Generalmente, existe un equilibrio entre varias especies con distinto grado de oligomerización. La complejidad de dichas estructuras depende de factores tanto físicos (concentración, temperatura) como químicos (naturaleza del disolvente, estado de oxidación del metal e impedimento estérico provocado por la configuración espacial de los ligandos alcóxidos). Otros factores determinantes son el tamaño del átomo metálico y la diferencia entre su número de coordinación (N) y su estado de oxidación (Z). En referencia al isopropóxido de titanio, éste normalmente se encuentra como una especie monomérica (Fig. 2.2(a), (13)). Para efectos de comparación, se incluye una representación de la especie trimérica $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_3$.

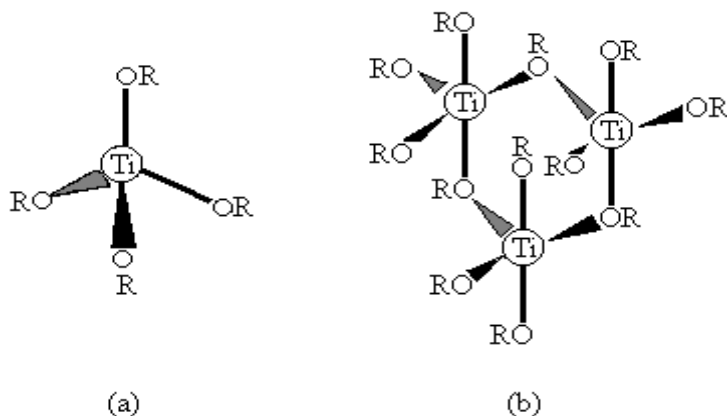


Fig. 2.2.- Estructura monomérica característica del isopropóxido de titanio (a) y trimérica del etóxido del mismo metal (b).

El $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ presenta un número de coordinación bajo por lo que es altamente reactivo a la hidrólisis. Se ha reportado la obtención de precipitados polidispersos a través de la hidrólisis controlada de este alcóxido (14, 15).

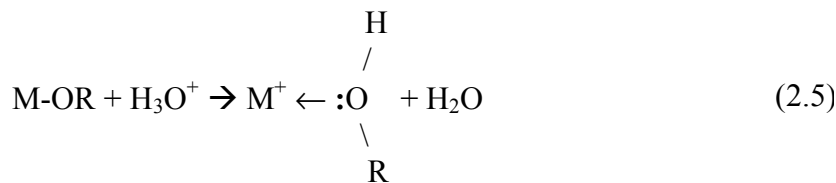
Un punto importante lo constituye la elección del disolvente. La formación de especies solvatadas es posible a través de la expansión de la esfera de coordinación del átomo metálico cuando el alcóxido es disuelto en su alcohol asociado. La estabilidad de tales solvatos se incrementa con el tamaño y el carácter electropositivo del metal (16). A temperatura ambiente, el $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ no sufre solvatación debido al impedimento estérico atribuible a la configuración espacial de los ligandos isopropóxido. Las reacciones de alcoholólisis pueden efectuarse cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes diferentes al asociado. Para alcóxidos de metales de transición estas reacciones se caracterizan por ser muy rápidas. Debido a que el grado de sustitución de los grupos alcóxido originales es variable es posible la presencia de una gran diversidad de especies híbridas. Ambos tipos de reacción (solvatación y alcoholólisis) permiten el control de las reacciones de hidrólisis y condensación, a través de modificaciones en las propiedades de los alcóxidos.

2.1.3.- Efecto del Aditivo de Síntesis

Una manera de controlar químicamente el proceso sol-gel es a través del uso de diferentes aditivos de síntesis los cuales pueden ser clasificados, de acuerdo al efecto que producen, como catalizadores de hidrólisis, catalizadores de condensación o agentes complejantes. A continuación se mencionarán los mecanismos de reacción provistos por cada uno de ellos y el cómo alteran las modificaciones efectuadas al desarrollo del proceso sol-gel.

2.1.3.1.- Catalizador de Hidrólisis

En el método sol-gel, el efecto de un catalizador ácido consiste en la protonación de los grupos alcóxido con carga negativa, produciéndose mejores grupos salientes al evitarse la etapa de transferencia protónica en el estado de transición (7):



donde M representa un átomo metálico y R es un grupo alquilo. De esta manera, las reacciones de hidrólisis se aceleran. La facilidad con que son protonados los diferentes ligandos determina el mecanismo de condensación. Tomando en cuenta que la magnitud de la carga parcial negativa de un sitio se incrementa con el número de grupos alcóxido que contiene (5), la condensación se encuentra dirigida preferencialmente hacia los extremos de las cadenas inorgánicas. Como resultado, se obtienen polímeros extendidos poco ramificados (7).

2.1.3.2.- Catalizador de Condensación

Bajo condiciones alcalinas la eliminación de un protón de los ligandos hidroxilo toma lugar tal como se representa en el siguiente esquema (7):



donde L=M o H y B representa a OH⁻ o NH₃. En este caso, la condensación se dirige hacia la parte media de las cadenas inorgánicas crecientes en lugar de hacia los extremos. El hecho anterior resulta en la obtención de una estructura con alto grado de entrecruzamiento. Otro importante efecto observado durante la adición de catalizadores básicos es el reportado por Bradley (17) quien menciona que bajo condiciones básicas la velocidad de las reacciones de hidrólisis disminuye, en comparación a la observada en medios neutros o ácidos.

2.1.3.3.- Aditivo Complejante

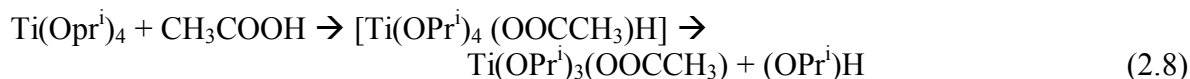
La sustitución parcial de los grupos alcóxido de los precursores originales por grupos acetato ha sido reportada por Doeuff *et al.* (18). La reacción de complejación exotérmica que se efectúa puede ser representada a través del esquema:



donde P representa al grupo CH₃CO. Esta modificación química genera cambios en la estructura, reactividad y funcionalidad del precursor (5). Los grupos acetato pueden actuar como ligandos tanto quelantes como de puenteo, cambiando el estado de coordinación de los átomos metálicos y produciéndose entonces especies oligoméricas (diméricas o triméricas). En función de la concentración relativa H₂O/CH₃COOH el tiempo de gelación de los soles puede incrementarse debido a la presencia de nuevos precursores menos reactivos. Debido a ello, puede evitarse la formación de precipitados producto de una alta velocidad de hidrólisis de los alcóxidos originales (18). Sanchez *et al.* (19) han demostrado que los grupos alcóxido son removidos durante la etapa de hidrólisis en tanto que los acetatos bidentados permanecen unidos a los átomos metálicos hasta el comienzo de las reacciones de condensación, llevándose a cabo el proceso de gelación de manera muy lenta (18). Esta resistencia de los grupos acetato a ser removidos disminuiría la funcionalidad del precursor orientando el proceso a un crecimiento lineal (anisotrópico) de las cadenas poliméricas (20).

Livage (21) ha propuesto que los grupos complejantes previenen el crecimiento de cadenas de gran longitud actuando como grupos terminales inhibidores de la polimerización. Se favorece la formación de una gran variedad de especies, siendo éstas de menor tamaño que las que se formarían mediante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos originales.

La adición de un agente complejante típico, el ácido acético, durante la síntesis sol-gel a partir de alcóxidos de titanio tiene el efecto de incrementar grandemente el tiempo de gelación (18). Los grupos acetato se comportan como ligandos nucleofílicos y reaccionan directamente con los átomos metálicos presentes (22). El esquema seguido se representa a continuación:



Los grupos acetatos forman puentes por medio de ligandos bidentados entre las moléculas modificadas de alcóxido. El número de coordinación del Ti se incrementa de 4 a 6, formándose especies oligoméricas del tipo $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OOCCH}_3)]_n$ con $n=2$ ó 3 , Fig 2.3.

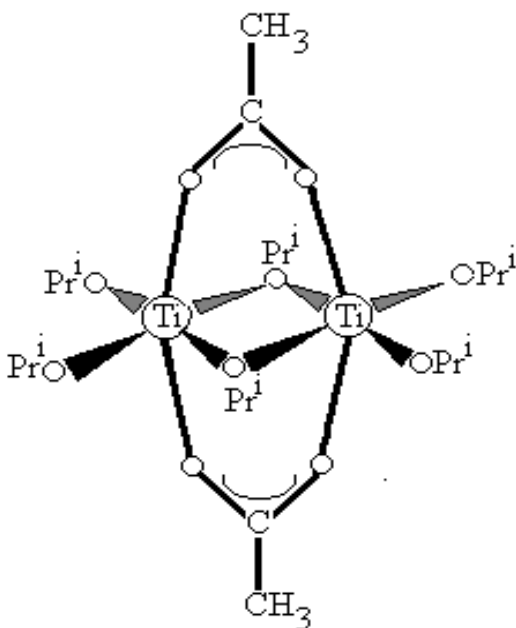


Fig. 2.3.- Estructura del oligómero $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OOCCH}_3)]_2$.

2.2.- Soportes a Base de Al_2O_3

Las alúminas de transición son los soportes catalíticos más ampliamente utilizados. Generalmente, estos óxidos son preparados por descomposición térmica de hidróxidos de aluminio. La forma cristalina a obtener depende grandemente del modo en que tal tratamiento es efectuado. Las diferentes fases de la alúmina contienen cantidades variables de agua de constitución la cual es retenida en una extensión de algunas décimas de por ciento aun luego de ser el material calcinado a 1273 K.

Las fases de Al_2O_3 de mayor interés en catálisis son la γ y la η las cuales se caracterizan por poseer área específica y estabilidad térmica altas. La diferenciación entre estas 2 fases no es fácil dado que ambas tienen una estructura espinela siendo la η la más distorsionada (23) y la más ácida de las dos. Todos los átomos de oxígeno en un arreglo tipo espinela son equivalentes formándose una arreglo cúbico compacto.

Los cationes Al^{3+} se localizan en 2 tipos de huecos: octaédricos y tetraédricos, los cuales se sitúan entre los aniones oxígeno. La proporción de átomos metálicos a átomos de oxígeno en una espinela verdadera es de 3:4 en tanto que en la alúmina es de 2:3. Por lo tanto, la γ - y la η - Al_2O_3 presentan cierta concentración de vacancias catiónicas que pueden ser ocupadas por átomos metálicos provenientes, por ejemplo, de fases activas depositadas.

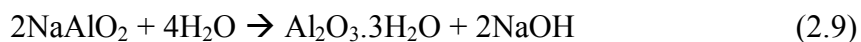
Estos óxidos desarrollan superficies específicas de alrededor de 250 y 200 m^2g^{-1} (fases η y γ , respectivamente). Dichas fases, aunque bastante semejantes en estructura, presentan diferentes capacidades adsorptivas. Por quimisorción de amoníaco se ha encontrado que su número de sitios ácidos es semejante, en tanto que la fuerza de tales centros es mayor en el caso de la η -alúmina (24). Debido a ello, la actividad catalítica tiende a ser mayor para esta última. Ambas alúminas deben ser tratadas térmicamente (573-673 K) para ser activadas, considerando que la remoción de agua fisisorbida y grupos hidroxilo superficiales resulta esencial en la formación de sitios catalíticos. Estos centros activos se situarían sobre iones coordinativamente insaturados (aniones oxígeno y cationes Al^{3+} con vacancias de oxígeno) (25).

La secuencia de transformación de fases de la alúmina es altamente dependiente de las condiciones a las que se efectúan los tratamientos. Es frecuente la obtención de mezclas de fases debido a que los procesos de transformación están regidos más por consideraciones cinéticas que por consideraciones termodinámicas. En la Fig. 2.4 se aprecia un diagrama de las distintas rutas que pueden seguirse al efectuarse la descomposición de hidróxidos de aluminio (26).

Aunque las distintas fases de óxido de aluminio tienen uso generalizado como soportes catalíticos, el empleo de la alúmina como catalizador másico se restringe a sistemas de deshidrogenación de alcoholes y al proceso Claus para la conversión de ácido sulfhídrico a azufre elemental.

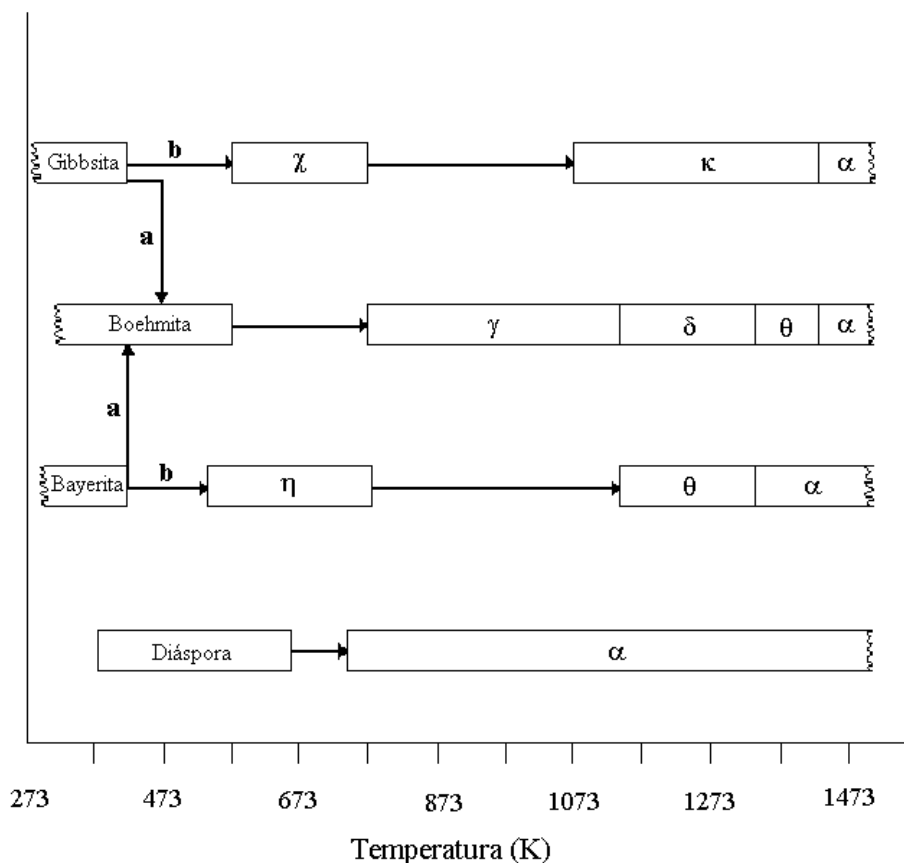
2.2.1.- Síntesis de Alúmina

Uno de los métodos de preparación de óxidos de aluminio a escala comercial utiliza aluminato de sodio como materia prima, siendo éste producido mediante el proceso Bayer de purificación de bauxitas. El mineral es disuelto en hidróxido de sodio para formar el aluminato. Luego de la separación de impurezas insolubles, la solución se diluye con agua para efectuar la hidrólisis y precipitación de la fase α -alúmina trihidratada (gibbsita):



La gibbsita puede también ser preparada mediante otros procedimientos pero siempre posee impurezas de Na_2O en un porcentaje que va desde 0.2 hasta 0.3. La

presencia de este contaminante persiste aun luego de lavados con HCl (27). Esto reviste la mayor importancia dada la influencia que puede ejercer el contenido de sodio sobre las propiedades del óxido de aluminio. Por ejemplo, Narayanan *et al.* (28) han reportado estudios evaluando la actividad de diferentes alúminas en la deshidratación de isopropanol, habiendo encontrado un importante efecto de inhibición atribuible al contenido de Na en tales óxidos.



Condiciones	Ruta a	Ruta b
Presión (atm)	> 1	1
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Vel. de calentamiento (Kmin ⁻¹)	> 1	< 1
Tamaño de partícula (micras)	> 100	< 10

Fig. 2.4.- Secuencia seguida durante la descomposición de hidróxidos de aluminio y transformaciones de fase de la alúmina (27).

Con respecto a la preparación de alúmina a escala laboratorio, se han descrito numerosos métodos en la literatura. A continuación, se detallan algunos de los más representativos.

En la búsqueda de un control de las propiedades texturales de la alúmina, Huang *et al.* (29) reportan la precipitación de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en medio básico (pH=9) utilizando soluciones acuosas de NH_4OH . Los precipitados obtenidos fueron añejados sin agitación a pH constante, filtrados, lavados, secados y finalmente calcinados. Una variante de este

método es la utilizada por Rodríguez *et al.* (30). En este caso se empleó una secuencia de pasos semejante pero partiendo de AlCl_3 como sal precursora. Rodenas *et al.* (31) por su parte mencionan el empleo de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, con la variante de efectuar una precipitación controlada por alcalinización gradual del medio reaccionante a través de la paulatina descomposición térmica de urea. Por otro lado, la utilización de otros agentes precipitantes del nitrato de aluminio (tales como el NH_4HCO_3) es también mencionada en la literatura (32).

De acuerdo a Lippens y Steggerda (27), los métodos basados en la precipitación de diversas sales de aluminio pueden conducir a la obtención de diferentes fases de los correspondientes hidróxidos en función del pH de operación. Dependiendo de las condiciones de síntesis, las fases serían las mostradas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Orden estructural de hidróxidos de aluminio preparados por precipitación a diferentes temperaturas de síntesis.

Fase cristalina	pH	T_s (K)
Hidróxido amorfo	~ 7	293
Pseudobohemita	~ 9	293
Bayerita	~ 12	293
Gibbsita	~ 12	> 353

Una de las rutas de síntesis de óxidos metálicos que más han llamado la atención en fechas recientes es la vía sol-gel. El método más comúnmente utilizado para la preparación de alúmina gel es el establecido por Yoldas (33, 34). Éste consiste en la hidrólisis de un alcóxido de aluminio (generalmente el *sec*-butóxido) en un gran exceso de agua ($h=100-200$), a una temperatura entre 353-373 K. El producto obtenido es una boehmita fibrilar la cual se peptiza con HNO_3 hasta formar un sol particulado estable. Una posterior hidrólisis con agua fría resulta en un precipitado amorfo que luego se convierte en bayerita por añejado (procesos de redisolución-recristalización). Finalmente, la gelación se logra por evaporación del disolvente.

Una interesante evaluación de las propiedades fisicoquímicas de alúminas preparadas por precipitación y por sol-gel es la publicada por Rodríguez *et al.* (30). Este grupo partió de *sec*-butóxido de aluminio disuelto en etanol. La preparación se efectuó a alta temperatura (353 K) y con HNO_3 (catalizador de hidrólisis) como aditivo de síntesis.

En cuanto a la naturaleza del precursor orgánico, se ha descrito la síntesis *in situ* de isopropóxido de aluminio, a partir de aluminio metálico y al correspondiente alcohol (35). La hidrólisis posterior del alcóxido obtenido se realizó en presencia de HCl (agente peptizante). Un estudio completo del efecto de diversos parámetros de síntesis sobre las propiedades de los óxidos finales es el reportado por Montoya (36), habiéndose evaluado las rutas de precipitación y sol-gel. En lo fundamental, la técnica sol-gel seguida en este último informe es semejante a la utilizada durante el desarrollo del presente trabajo y será detallada en la sección correspondiente.

De entre los parámetros de síntesis que han merecido mayor atención destaca la técnica de secado. La preparación y comparación de propiedades entre xerogeles y aerogeles de alúmina ha sido estudiada por Elaloui *et al.* (37). En esta investigación, el método utilizado incluyó el secado a condiciones supercríticas empleando CO₂ o metanol.

En general, la aplicación de las diferentes variantes de la técnica sol-gel redundan en la obtención de oxihidróxidos de aluminio (30, 35-37) los cuales pueden ser convertidos a bayerita a través de un proceso de redisolución-recristalización (38).

2.3.- Soportes a Base de TiO₂

El óxido de titanio es usado a escala industrial principalmente como adsorbente y pigmento. Asimismo, ha sido ampliamente estudiado en reacciones de descomposición fotocatalítica de contaminantes en corrientes tanto líquidas como gaseosas. Los resultados más sobresalientes se han obtenido con la variedad P-25 (Degussa) con el catalizador másico en suspensión o soportado sobre cerámica y vidrio (39).

Este óxido de metal de transición presenta interesantes propiedades superficiales impartidas por los electrones *d* que posee como catión de transición Ti⁴⁺. De entre éstas destacan su alta reducibilidad (formación de óxidos no estequiométricos) y su comportamiento de semiconductor tipo “*n*”. El óxido estequiométrico (TiO₂) se comporta como un material dieléctrico, cambiando sus propiedades a las de un semiconductor si la relación Ti/O= ½ es alterada.

Puede decirse que la titania ha llamado la atención para su uso como soporte catalítico a partir de los trabajos de Tauster *et al.* (40). Los primeros intentos para el uso de soportes a base de óxidos no convencionales (TiO₂, ZrO₂), se efectuaron en varios esquemas de reacción incluyendo el tratamiento de aceites pesados y el hidrocrqueo de carbón bituminoso (41). Durante la realización de tales estudios, se encontraron importantes efectos sobre la actividad hidrogenante y de hidrocrqueo del sulfuro de molibdeno soportado.

En los precursores de tales catalizadores la dispersión de especies molibdato ha sido relacionada a la distribución de grupos OH superficiales (42). Los óxidos de titanio y aluminio poseen concentraciones más o menos comparables de grupos hidroxilo superficiales, siendo la principal diferencia entre éstos la manera en que están distribuidos. En la superficie de la titania el Ti⁴⁺ se encuentra coordinado tetraédricamente y los grupos OH se distribuyen uniformemente proveyendo una superficie homogénea para la adsorción de aniones molibdato.

En el caso de la alúmina, los cationes Al³⁺ están coordinados tetraédricamente u octaédricamente y los grupos hidroxilo se localizan en filas paralelas (25). Tal arreglo preferencial requiere una configuración especial de los aniones molibdato durante la impregnación la cual conduce a la obtención de trióxido de molibdeno durante la calcinación, aun a contenidos de Mo correspondientes a submonocapa. Por otro lado, sobre la titania no se registra la formación del trióxido en tanto no se forme una monocapa definida.

El uso del óxido de titanio también influye sobre la reducibilidad de las especies soportadas, siendo esta mayor para el Mo/TiO₂ que para el Mo/Al₂O₃ (43).

La reducibilidad ejerce un importante efecto sobre los fenómenos de interacción metal-soporte fuerte (SMSI, por sus siglas en inglés) que se manifiestan cuando un metal del grupo VIII es soportado sobre el TiO₂. Estudios por quimisorción de H₂ y CO han mostrado que tales sólidos cuando son reducidos a condiciones moderadas (T_r=473 K), exhiben propiedades características de materiales con altas dispersiones metálicas. Sin embargo, al incrementarse la severidad de la operación (T_r=773 K) se registra un efecto de supresión prácticamente total en la adsorción de ambas especies, sin que exista una aglomeración metálica por sinterizado que justifique la magnitud de dicho fenómeno.

Una de las explicaciones más recurridas consiste en la descripción de efectos de encapsulamiento de las partículas metálicas por migración de especies móviles parcialmente reducidas del tipo TiO_x, donde x<2 (44). De esta manera, dicho recubrimiento provocaría que la superficie de las partículas metálicas no estuviera accesible a la adsorción de especies gaseosas. Otras teorías arguyen la formación de enlaces entre los átomos de metales nobles y átomos o cationes de titanio, produciéndose de esta manera la formación de compuestos intermetálicos (40). Hasta la fecha no existe un criterio unificado que concilie las opiniones de los diversos grupos que han estudiado estos fenómenos.

2.3.1.- Síntesis de Titania

Los métodos más utilizados para la preparación de óxidos de titanio se basan en técnicas de precipitación en medio básico de sales solubles en agua o en la técnica sol-gel. No obstante, la variedad P-25 (Degussa) de amplio uso en fotocatalisis, es producida por hidrólisis de TiCl₄, en presencia de H₂ y O₂, en flama a alta temperatura (T > 1473 K) (45). Las partículas de óxido son obtenidas mediante un proceso de coagulación de las partículas primarias que se efectúa durante el enfriamiento. La pureza del material obtenido es alta (>99.5 %) registrándose pequeñas cantidades de Al₂O₃, SiO₂ y Fe₂O₃.

En cuanto a los métodos de precipitación, Rodenas *et al.* (31) describen la preparación de titania partiendo de Ti(SO₄)₂ como sal precursora, habiendo empleado amoníaco como agente precipitante a pH básico (9.5). Asimismo, se estudió la variante de la descomposición térmica de urea para efectuar una alcalinización controlada. Los precipitados fueron añejados y filtrados para luego ser sometidos a lavados con agua desionizada para la eliminación de grupos sulfato. Finalmente, los sólidos fueron secados y calcinados a 773 K.

Al evaluar estos materiales en la deshidratación de 2-butanol, se obtuvo una proporción de *cis*-butenos/*trans*-butenos=10, independientemente del método de síntesis utilizado. Este sería un indicativo de que la reacción procede a través de un carbanión intermediario. Este grupo de investigación menciona que los sitios activos para la isomerización de buteno probablemente son iones Ti³⁺ con especies O²⁻ adyacentes, las cuales actuarían como sitios básicos. Así las cosas, se propuso un modelo similar para el caso de la deshidratación del alcohol ya mencionado.

Por su parte, Rodríguez *et al.* (30) reportan la preparación de TiO₂ con TiCl₄ como sal precursora. El precipitado se realizó por adición de NH₄OH (pH=10). Por difracción de rayos X (DRX), se determinó amorficidad estructural en los sólidos secos y la presencia de anatasa con trazas de rutilo luego de calcinarlos a 773 K.

Un estudio del efecto del tamaño de cristal de la anatasa sobre el tipo, número y fuerza de los sitios ácidos superficiales es el reportado por Nakabayashi *et al.* (46). En dicho trabajo, la titania se preparó por precipitación de isopropóxido de titanio disuelto en propanol. Se observó que las propiedades ácidas de la fase anatasa están fuertemente influenciadas por el tamaño de cristal. Existió un incremento en la fuerza de los sitios ácidos conforme el tamaño de cristal disminuye, debido a la creación de centros ácidos. Asimismo, la actividad catalítica y la energía de activación aparente para la isomerización de 1-buteno estuvieron grandemente influenciadas por las dimensiones de los cristales, registrándose mejoras (aumento y disminución, respectivamente) en ambos parámetros para el caso de los cristales de óxidos más pequeños.

Estos autores descartan que la isomerización de butenos se efectúe a través de un carbanión intermediario, mecanismo que fuera previamente propuesto por Rodenas *et al.* (31). En cambio, sostienen que la migración del doble enlace debe llevarse a cabo por medio de iones butenilo, producto de la abstracción de un ión hidruro (H⁻) de una molécula de 1-buteno adsorbida sobre un sitio ácido Lewis. Suponiendo que ésta sea la etapa limitante, la actividad sería función directa de la fuerza de los sitios ácidos presentes, lo cual concordaría con los resultados experimentales.

La vía sol-gel ha sido asimismo ampliamente utilizada para la síntesis de óxido de titanio. Bischoff y Anderson (47), por ejemplo, reportan la preparación de membranas de anatasa, habiéndose estudiado el efecto de diversos parámetros de síntesis. El alcóxido precursor fue el etóxido de titanio disuelto en etanol, efectuándose la peptización de los precipitados (formados durante la hidrólisis) mediante la adición de ácidos de distinta naturaleza (HNO₃, HCl y H₂SO₄). Se registró la obtención de titania en sus distintas fases (anatasa, rutilo y brooquita), dependiendo de las condiciones de operación utilizadas.

Un procedimiento semejante pero restringido a la adición de HNO₃ partiendo de una solución de isopropóxido de titanio en etanol, es el descrito por Rodríguez *et al.* (30). En este caso, se efectuó una evaluación acerca de la influencia del método de síntesis (precipitación *versus* sol-gel) sobre las propiedades del TiO₂. Entre otros parámetros, la influencia del tipo de disolvente utilizado sobre las características de los óxidos finales fue estudiada por Montoya *et al.* (48).

López *et al.* (49) reportaron el efecto de parámetros tales como tipo de catalizador de hidrólisis, pH y temperatura de calcinación sobre el orden estructural de óxidos de titanio obtenidos a través de la hidrólisis de etóxido de titanio disuelto en etanol. Xu y Anderson (50) presentan la variante de emplear el *ter*-amilóxido de titanio como precursor en la preparación de membranas de TiO₂. Dicho alcóxido fue sintetizado *in situ* por reacción de intercambio alcohólico (alcohólisis) entre el isopropóxido de titanio y el alcohol *ter*-amílico, ambos reactivos disueltos en benceno. La obtención de geles de titania

a partir de la hidrólisis de precursores inorgánicos (TiOCl_2) ha sido también reportada en la literatura (51).

Una representación esquemática de las etapas involucradas en los distintos procedimientos de síntesis del óxido de titanio se ilustra en la Fig. 2.5.

En general, cuando se sigue la ruta de neutralización (precipitación por alcalinización del medio reaccionante) se obtiene el hidróxido $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (ácido ortotitánico), en tanto que si se elige la de hidrólisis se genera el compuesto $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (ácido metatitánico). La calcinación de estos ácidos origina la formación de las fases anatasa o rutilo, dependiendo de la temperatura a la que se efectúe el tratamiento.

Algunos autores, sin embargo, descartan la existencia de hidróxidos de titanio reales y consideran que los precipitados obtenidos por basificación de soluciones de iones Ti^{4+} deben considerarse como TiO_2 hidratado (52). Por otra parte, la obtención directa de anatasa y rutilo a través de la hidrólisis ácida (adición de HNO_3 , HCl o H_2SO_4) de óxido de titanio también se ha reportado en literatura (47).

2.4.- Soportes a Base de Al_2O_3 - TiO_2

Como ya se ha mencionado, el óxido de titanio posee características interesantes para su uso como soporte catalítico. Sin embargo, algunas de sus propiedades fisicoquímicas intrínsecas constituyen una severa limitante para su aplicación práctica. Una alternativa que ha merecido considerable atención durante los últimos años es la síntesis de formulaciones mixtas que permitan conjugar en una sola preparación las características más sobresalientes de las especies originales. No obstante, la síntesis de tales materiales híbridos no es en forma alguna una operación directa por lo que representa una problemática digna de ser estudiada. En particular, la obtención de óxidos mixtos alúmina-titania con propiedades adecuadas para su empleo como soporte bajo diferentes esquemas de reacción ha sido objeto de numerosos trabajos realizados por diversos grupos de investigación. En todos los casos se ha determinado la existencia de una gran dependencia entre las condiciones de síntesis y las características de los sólidos finales.

La formación de óxidos mixtos reales se encuentra limitada por consideraciones termodinámicas. Todo sistema mixto tenderá a transformarse a la fase más estable, es decir, a la que presente menor energía libre. En el caso de las soluciones sólidas, cuando una especie cristaliza en presencia de otra por efecto de un tratamiento térmico, pueden darse fenómenos de segregación de fases si el arreglo en que se encuentran los diferentes átomos posee alta energía libre. Por otro lado, cuando los átomos se incorporan en un arreglo de baja energía, se forma una nueva fase cristalina. La obtención de soluciones sólidas intersticiales se presenta cuando los átomos pueden acomodarse adecuadamente dentro de la estructura mixta. En este último caso, el tamaño de la celda unitaria depende de la composición si las dimensiones de los diferentes cationes presentes son distintas. Dicho comportamiento se encuentra regido por la Ley de Vegard.

Algunos de los criterios generales más importantes que rigen la formación de soluciones sólidas (53) son:

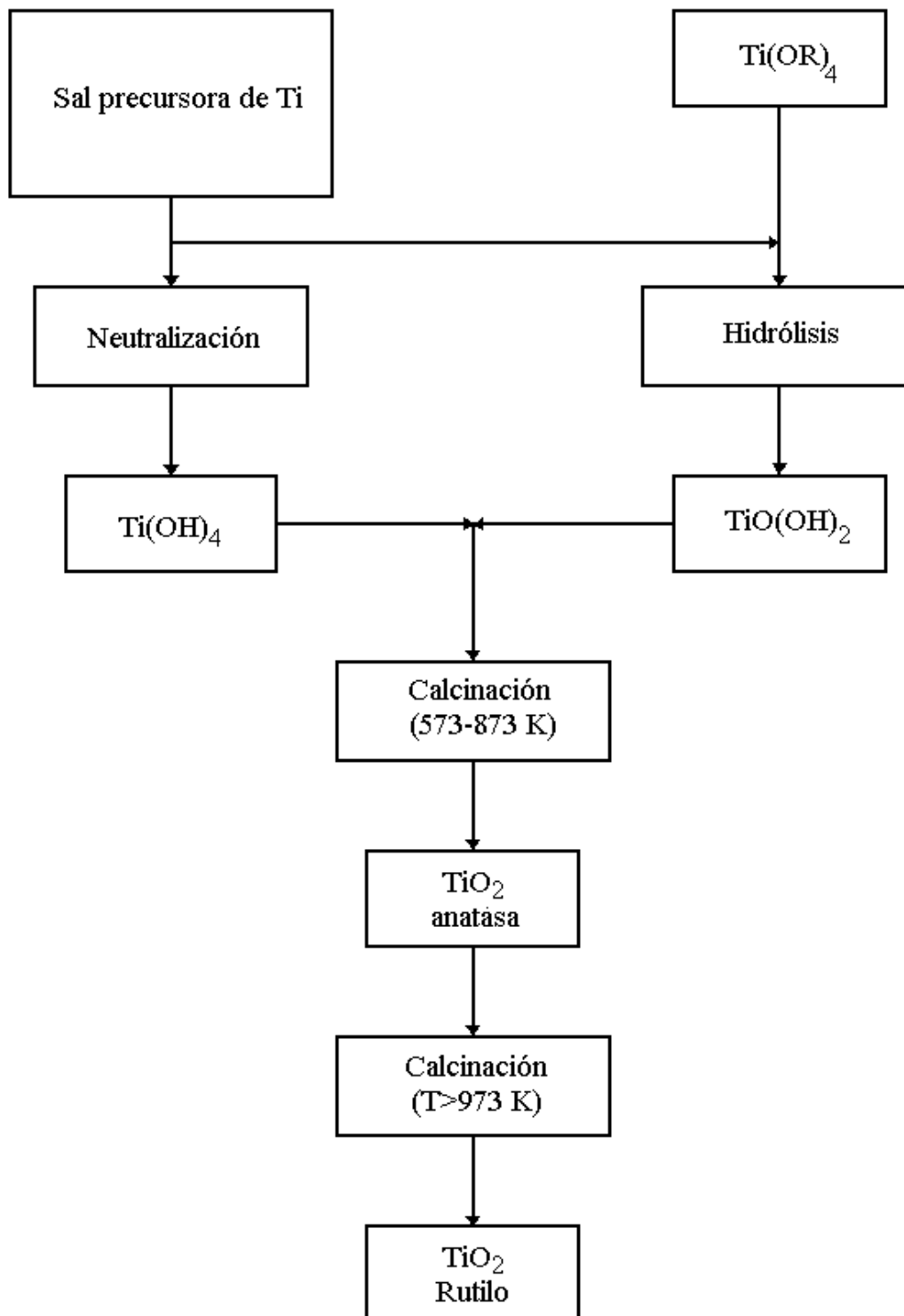


Fig. 2.5.- Etapas involucradas durante la síntesis de TiO₂ por diversas vías.

- (i) La relación de radios catiónicos entre la especie que se dispersa y la huésped no debe ser mayor de 1.15.
- (ii) Debe existir similitud entre los sistemas cristalográficos de las especies en cuestión.
- (iii) El estado de coordinación de las especies participantes debe ser semejante.
- (iv) La electronegatividad de las especies involucradas debe ser similar.

Para el sistema alúmina-titania no en toda la extensión del diagrama de fases correspondiente se cumplen dichos requerimientos por lo que, bajo ciertas condiciones, se registra la formación de fases separadas.

El grado de solubilidad de la titania en una matriz de alúmina depende grandemente de la relación catiónica Al^{3+}/Ti^{4+} y de la técnica de síntesis utilizada. No obstante, la incorporación de cationes Ti^{4+} incrementa la energía interna en la matriz mixta por lo que se tiende a la segregación de fases. Las fases termodinámicamente más estables son la α -alúmina y el rutilo para el Al_2O_3 y el TiO_2 , respectivamente. Estas especies reaccionan a alta temperatura (~ 1623 K) de acuerdo a la siguiente estequiometría:



2.4.1.- Síntesis y Propiedades del Sistema Mixto Al_2O_3 - TiO_2

Se han propuesto diversas técnicas de síntesis para la preparación de sólidos mixtos alúmina-titania clasificándose, *a grosso modo* y de acuerdo a la naturaleza de los materiales obtenidos en: (a) preparación de compósitos, (b) técnicas de coprecipitación y (c) técnicas basadas en la química sol-gel.

Por definición, los compósitos son sólidos constituidos por dos o más componentes los cuales conservan sus propiedades individuales, modificando la naturaleza del sólido híbrido como un todo. Es decir, es posible identificar microdominios en los que las especies participantes manifiestan sus características intrínsecas. En este contexto, la impregnación de TiO_2 en una matriz de alúmina utilizando precursores tanto orgánicos como inorgánicos se ha reportado frecuentemente en la literatura, mencionándose a continuación algunos de los trabajos más relevantes.

Xi-yao *et al.* (54) describen la impregnación de γ -alúmina con una solución de $Ti(SO_4)_2$. Los materiales se secaron y lavaron con solución de NH_4OH para luego ser calcinados a 823 K. Luego de estudiar varias formulaciones, este grupo determinó una actividad hidrodesulfurante 30 % mayor para catalizadores MoCo (*sic*) con 5 %p de titania en el soporte, en comparación con la misma fase soportada sobre alúmina sola. Este efecto se atribuyó a la modificación electrónica de los sitios superficiales debido a la adición de TiO_2 . Por su parte, Jianhua *et al.* (55) utilizaron una metodología de síntesis similar pero partiendo de boehmita como precursor de la alúmina. Al impregnar WO_3 sobre las muestras mixtas obtenidas (0.12 g TiO_2/g Al_2O_3), estos investigadores determinaron que este óxido puede ser dispersado hasta formar una monocapa, sin formación de la fase $Al_2(WO_4)_3$. La concentración correspondiente fue de 0.22 g $WO_3/100$ m² de soporte, coincidiendo con la de un modelo de dispersión del óxido de wolframio formando una monocapa compacta. El

uso de precursores orgánicos del óxido de titanio en la preparación de compósitos alúmina-titania ha sido estudiado por Zhaobin *et al.* (56). En este caso, los óxidos modificados se prepararon por impregnación de γ -Al₂O₃ con una solución de isopropóxido de titanio en isopropanol. Se determinó una mayor reducibilidad de los cationes Mo⁶⁺ cuando éstos son soportados sobre titania-alúmina que cuando se encuentran impregnados sobre alúmina sola. Se sugirió que los sitios tetraédricos de la matriz de alúmina fueron ocupados por el TiO₂, formándose preferencialmente especies Mo⁶⁺ poliméricas en coordinación octaédrica. Además, se demostró la formación de cristalitas pequeños de MoO₃ en tanto que se inhibió la obtención de Mo⁶⁺ tetraédrico y Al₂(MoO₄)₃.

Un interesante estudio comparativo entre métodos de preparación de compósitos titania-alúmina partiendo de la impregnación tanto de precursores orgánicos como inorgánicos es el publicado por Zhaobin *et al.* (57). En este trabajo se realizó la síntesis del sistema mixto a través de la modificación de un soporte original de γ -Al₂O₃ utilizando para ello 3 vías distintas, a saber: (a) precipitación de TiCl₄, (b) grafting (*sic*) y (c) impregnación de TiO₂. La primera de estas metodologías fue efectuada partiendo de una solución acuosa (pH=0.5-1.0) de TiCl₄ conteniendo gránulos de γ -Al₂O₃ y usando NH₄OH como agente precipitante en medio básico (pH=7.5). Los materiales obtenidos se calcinaron a 773 K. La caracterización de los sólidos mostró que solamente se obtuvo una dispersión de titania correspondiente a un 50% de la monocapa teórica. Para bajos contenidos de este óxido la distribución superficial fue eficiente en tanto que a contenidos mayores (>7.8 %p) se determinó la presencia de grandes cristales de TiO₂ detectables por difracción de rayos X. La técnica de grafting consiste en la reacción directa entre el TiCl₄ alimentado por medio de una corriente de N₂ saturado y los grupos hidroxilo superficiales de la γ -Al₂O₃. En este caso, se obtuvo una buena distribución de la titania sobre la superficie de la alúmina con una notable disminución del número de sitios ácidos en el soporte original, lo cual corrobora la reacción superficial que consume cierta cantidad de grupos OH. La preparación de compósitos por impregnación se efectuó utilizando una solución de isopropóxido de titanio en isopropanol. Para facilitar la hidrólisis del alcóxido los gránulos de γ -Al₂O₃ impregnados se expusieron al aire, luego de eliminar el exceso de disolvente. Los sólidos se calcinaron a 773 K. En general, se determinó que la impregnación resulta en el taponamiento parcial de la matriz de γ -Al₂O₃, con la consecuente disminución en el área específica de los sólidos mixtos. Se determinó que la fuerza y número de los sitios ácidos presentes sobre la superficie de la alúmina no se altera por la incorporación de titania mediante las técnicas de precipitación e impregnación.

Un enfoque distinto lo constituye la utilización de técnicas de coprecipitación de sales de aluminio y titanio solubles en agua. Viveros *et al.* (58) describen la preparación del sistema mixto en cuestión utilizando soluciones de cloruros de aluminio y titanio y NH₄OH como agente precipitante (pH=10), habiéndose estudiado el efecto de la concentración de titania. Todos los materiales secos fueron completamente amorfos, conservando esta característica aun luego de la calcinación a 773 K. Las áreas específicas de los óxidos mixtos fueron mayores que la de alúmina sola sintetizada mediante un método similar. Se observó que el número de sitios Lewis aumenta de manera proporcional al contenido de titania en los materiales. El uso de sulfatos de titanio y aluminio como precursores ha sido reportado por Rodenas *et al.* (31). En tal trabajo, se realizó una precipitación en medio

básico, efectuándose la alcalinización a través de la adición de hidróxido de amonio ($\text{pH}=9$) o por descomposición térmica de urea. Utilizando el primero de estos agentes se obtuvieron formulaciones de alta homogeneidad tanto a nivel superficial como en el volumen del sólido, independientemente del contenido de titanía en las preparaciones. Caso contrario, para las muestras sintetizadas con urea se registró un enriquecimiento de átomos de aluminio en la superficie de los óxidos mixtos. Se determinó un aumento en el número de sitios ácidos de acuerdo al contenido de titanía en los materiales mixtos sintetizados con amoníaco, detectándose un máximo para la composición $\text{Ti}/\text{Al}=1/9$. Sin embargo, el empleo de urea durante la síntesis redundó en la obtención de un material carente de propiedades ácidas. En general, existió buena correlación entre la acidez de las muestras y su actividad en la deshidratación de 2-butanol. Otro interesante estudio acerca del efecto del contenido de TiO_2 en formulaciones mixtas alúmina-titanía a varias composiciones y preparadas por coprecipitación de sales inorgánicas es el presentado por Montoya (36).

La coprecipitación de alcóxidos de titanio y aluminio constituye una ruta de síntesis del sistema mixto que ha sido ampliamente estudiada. Así por ejemplo, Nakabayashi *et al.* (59) han estudiado la relación entre el contenido de titanía y el número y fuerza de sitios ácidos Lewis superficiales presentes en estas preparaciones. En este caso, se propuso un modelo que atribuye la generación de sitios ácidos fuertes a la presencia de pequeñas partículas de titanía localizadas sobre una matriz de alúmina. Los alcóxidos precursores fueron los isopropóxidos de titanio y aluminio disueltos en isopropanol, mismos que se precipitaron por hidrólisis con exceso de agua.

Uno de los grupos que más ha investigado al sistema alúmina-titanía preparado por precipitación de alcóxidos es el formado por Ramírez *et al.* (60-64). Estos investigadores (60) impregnaron molibdeno sobre titanía-alúmina precipitada con exceso de agua, evaluando los catalizadores en la HDS de tiofeno. Se determinó la existencia de una relación directa entre la acidez Lewis de estos materiales (promovida por la adición de TiO_2) y la actividad hidrodesulfurante. Estos autores propusieron que el mayor número de sitios ácidos presentes influye positivamente sobre la dispersión de la fase MoS_2 , con la consecuente mejora en la eficiencia del catalizador. Los trabajos de Klimova *et al.* (61-64) se han enfocado principalmente a la búsqueda de diferentes mecanismos de control de las propiedades texturales de estos soportes. Se han encontrado interesantes resultados al utilizar aditivos de síntesis tales como disolventes orgánicos (61) y diversos polímeros (62). Recientemente, se ha publicado (63) el efecto de la adición de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sobre las características texturales, estructurales y superficiales de alúmina-titanía equimolar sintetizada por coprecipitación de alcóxidos. Anteriores investigaciones (64) demostraron que la adición de carbonato de amonio constituye el factor que ejerce una mayor influencia sobre las propiedades texturales (área específica, volumen acumulativo de poros y diámetro promedio de poros) de tales sistemas.

La obtención de óxidos mixtos homogéneos también ha sido intentada a través de la técnica sol-gel. Toba *et al.* (65) encontraron una relación directa entre un incremento en la acidez superficial y el mejoramiento en el grado de mezclado (homogeneidad) de muestras de titanía-alúmina preparadas por distintas técnicas. De acuerdo al método de síntesis, la acidez de los sólidos disminuyó según el orden sol-gel > coprecipitación > mezclado mecánico de hidrogeles. La tendencia señalada se atribuyó al grado de mezclado a nivel

molecular obtenible a través de cada una de tales rutas, basándose ésto en la relación entre el número de heteroenlaces (uniones químicas del tipo M-O-M¹, donde M y M¹ representan a átomos metálicos de distinta naturaleza) y la creación de nuevos sitios ácidos. La homogeneidad composicional también influyó positivamente en la obtención de mayores áreas específicas, sobre todo para muestras con bajo contenido de titania (66).

Un reciente reporte (67) compara las propiedades de óxidos mixtos equimolares titania-alúmina sintetizados siguiendo dos técnicas distintas basadas en la hidrólisis de alcóxidos. Por un lado, se ensayó un método sol-gel utilizando una solución de los isopropóxidos disueltos en isopropanol. Al alcóxido de titanio primeramente se le adicionó un agente complejante (acetilacetona) con la finalidad de disminuir su alta velocidad de hidrólisis. La síntesis se realizó a 353 K, adicionando los alcóxidos disueltos a un volumen de agua acidificada con ácido nítrico (pH=1.4). Se preparó también el sistema mixto a través de la precipitación de alcóxidos en medio básico, proveyéndose carbonato de amonio como agente alcalinizante (pH=9). Estos autores determinaron que el segundo método de síntesis descrito produjo materiales con mayores volúmenes y diámetro promedio de poros, en comparación con los obtenidos vía sol-gel. Por otra parte, no se registraron efectos importantes del método de síntesis sobre las áreas específicas de las formulaciones.

Sánchez *et al.* (68) prepararon alúmina-titania vía sol-gel evaluando el efecto del tipo de aditivo de síntesis y estudiaron la influencia de 2 ácidos inorgánicos (HNO₃ y HCl) y del amoníaco. Se determinó que la catálisis básica orientó la síntesis a la obtención de materiales con altas áreas específicas y buena estabilidad térmica, con valores de hasta 274 m²g⁻¹ para óxidos ricos en alúmina (75 %p) calcinados a 1373 K. Se relacionó un aumento en la velocidad de hidrólisis de los alcóxidos con un incremento en la electronegatividad de los aniones presentes en los ácidos utilizados (NO₃⁻ y Cl⁻).

Viveros *et al.* (69-71) constituyen uno de los grupos que más ha profundizado en el estudio de sistemas alúmina-titania preparados por sol-gel. El efecto de 2 métodos de síntesis (coprecipitación y sol-gel con HNO₃) sobre el estado y distribución del TiO₂ tanto en los hidróxidos como en los óxidos mixtos para formulaciones de bajo contenido de titania (6 %p) se describe en (69). Se encontró que los hidróxidos, inicialmente amorfos, cristalizaron a boehmita y bayerita para las preparaciones efectuadas por sol-gel y coprecipitación, respectivamente, luego de un periodo de añejamiento en el que se llevaron a cabo procesos de redisolución-recristalización. Para los materiales obtenidos por la primera vía, el TiO₂ se distribuyó de manera uniforme sobre la estructura de la boehmita sugiriendo que los iones Ti⁴⁺ se encontraban altamente dispersos en la matriz amorfa. La transformación del óxido de titanio a una mezcla anatasa-rutilo se efectuó durante la cristalización de la matriz a hidróxido de aluminio. Estos autores determinaron que en los sólidos coprecipitados, el óxido de titanio se localiza sobre la superficie de la matriz de hidróxido de aluminio (bayerita).

Un estudio comparativo entre los óxidos mixtos alúmina-titania y los correspondientes óxidos puros (70) demostró que la adición de titania altera tanto las propiedades ácidas Lewis como las básicas de la matriz original de Al₂O₃. Al evaluar los materiales en la descomposición de isopropanol se determinó que los óxidos puros presentaron mejor actividad, atribuyéndose esto a una proporción más adecuada entre sitios

ácidos y básicos en éstos materiales, en comparación a la de los sólidos híbridos. La actividad catalítica estaría en función de tal característica toda vez que se propuso un mecanismo concertado entre sitios ácidos y básicos (E2) para la realización de la reacción.

La obtención de óxidos mixtos amorfos al calcinar los materiales a temperaturas de hasta 973 K es un buen indicativo de la formación de una estructura híbrida compleja de alta estabilidad térmica. A temperaturas mayores, sin embargo, se reporta (71) segregación de fases para muestras de composición equimolar, determinándose la cristalización a rutilo (TiO_2) y corindón (α -alúmina) a 1055 y 1254 K, respectivamente.

2.5.- Catalizadores de Ni/Al₂O₃

El catalizador más utilizado en operaciones de hidrogenación de hidrocarburos a escala comercial es el níquel metálico, el cual es empleado extensivamente bajo una amplia gama de presentaciones incluyendo materiales máscicos (Ni Raney) y soportados. En general, los elementos constituyentes del grupo VIII de la clasificación periódica (incluido el Ni) poseen excelentes características hidrogenantes que han sido relacionadas con sus propiedades adsorptivas. Los enlaces H-metal formados presentan una estabilidad adecuada para efectuar el fenómeno catalítico. Por comparación, los elementos de los grupos VB y VIB, manifiestan una adsorción de H₂ demasiado fuerte (irreversible) en tanto que para los metales del IB es extremadamente débil o aun inexistente (23). La activación de una molécula gaseosa para una reacción en particular es función del grado de perturbación de su estructura electrónica por interacción química con la superficie del catalizador. Mientras mayor sea el área metálica expuesta, mayor será el número de moléculas de gas que podrán ser activadas. La necesidad de soportes catalíticos que permitan una eficiente distribución del metal impregnado ha conducido a estudios que han demostrado que el soporte no es sólo un medio de obtener altas áreas activas y de impartir resistencia al sinterizado y a la desactivación por otros mecanismos. Por el contrario, conforme a sus propiedades intrínsecas (acidez, reducibilidad, etc.) los soportes pueden modificar apreciablemente la naturaleza de la fase depositada alterando, por ejemplo, sus propiedades adsorptivas por medio de mecanismos tales como la transferencia de electrones desde un componente hacia el otro. Por lo tanto, la naturaleza del soporte utilizado resulta de fundamental importancia sobre el desempeño del sólido catalítico.

Los catalizadores de Ni soportado son materiales con gran aplicación industrial en procesos tales como la metanación de CO, la reformación de cortes petroleros en presencia de vapor y en diferentes esquemas de hidrogenación de hidrocarburos. A semejanza de otras preparaciones catalíticas, el método de síntesis influye decisivamente sobre sus características finales. Aunque las propiedades físicas y químicas de estos sólidos han sido objeto de numerosas investigaciones, algunos de los aspectos más importantes de su caracterización aún no son completamente conocidos. En las siguientes secciones se realiza una revisión bibliográfica que detalla algunos de los más importantes métodos propuestos para la preparación de estos materiales, mencionándose las características impartidas a los sólidos por las diferentes técnicas de síntesis empleadas.

2.5.1.- Síntesis, Propiedades y Actividad Catalítica de Sistemas Ni/Al₂O₃

El método más empleado para la síntesis de catalizadores de Ni/Al₂O₃ es el de humedad incipiente utilizando Ni(NO₃)₂ como sal precursora (72-74). Un estudio detallado

de los fenómenos involucrados durante el desarrollo de esta técnica es el presentado por Bartholomew y Farrauto (75). Estos autores determinaron que para maximizar el área metálica obtenida para un catalizador dado es necesario llevar a cabo una descomposición controlada del nitrato de níquel depositado, en atmósfera reductora (H_2) y sin previa calcinación. Por medio de dicho tratamiento la dispersión metálica y el grado de reducción tienden a maximizarse. Por lo tanto, se recomendó la eliminación de la etapa de calcinación del proceso de síntesis. Asimismo, se encontró un efecto benéfico sobre el área metálica y el grado de reducción por aumento de la velocidad espacial del flujo de hidrógeno. Al elevarse la temperatura de tratamiento de 573 a 773 K el porcentaje de reducción se incrementó desde un 40 hasta un 100 %.

Se ha determinado que durante la calcinación una alta proporción del Ni puede ser transformado a la fase aluminato ($NiAl_2O_4$) la cual se caracteriza por ser altamente resistente a los procesos de reducción (75), con lo cual los átomos metálicos presentes en esta fase serían no activables y, por lo tanto, inútiles en reacción. Mientras mayor sea la temperatura a la cual se efectúe la calcinación, más alta será la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción en estado sólido entre el soporte y la fase depositada. Chen y Shiue (73) encontraron que hasta un 36% del níquel se encuentra como aluminato en muestras con 15%p de contenido metálico calcinadas a 773 K. La proporción de fase metálica impregnada a soporte es de fundamental importancia debido a que mientras menor sea la carga metálica mayor será la cantidad de níquel presente como aluminato en tanto que para muestras con alto contenido metálico la mayor parte del níquel se encontrará como óxido (76).

Un interesante estudio del efecto de la naturaleza del soporte sobre las propiedades de catalizadores de níquel preparados por humedad incipiente es el reportado por Narayanan y Sreekanth (72). Estos investigadores determinaron que la reducibilidad (y, por consiguiente, parámetros tales como área, dispersión metálica y actividad catalítica) de estos materiales depende de la disponibilidad del níquel superficial la cual es a su vez función de las propiedades del soporte y del tipo y extensión de la interacción con la fase depositada. Se encontró que la reducibilidad del níquel impregnado sobre diferentes soportes disminuye según el orden $SiO_2 > TiO_2$ (rutilo) $> \gamma-Al_2O_3 > MgO$. Para el TiO_2 (anatasa) y el ZrO_2 se registraron reducibilidades comparables a las promovidas por la titania en fase rutilo. En este trabajo se propone que los grupos hidroxilo superficiales que contribuyen a la acidez Brønsted del óxido de aluminio pueden ser determinantes en lo referente al grado de interacción metal-soporte. Si esto es cierto, la extensión de tal interacción puede ser controlada por la adición de sustancias que permitan modificar los sitios ácidos Brønsted de la alúmina.

Huang y Schwarz (77-80) han investigado las propiedades fisicoquímicas y la actividad hidrogenante de catalizadores de Ni/Al_2O_3 preparados por humedad incipiente y por impregnación húmeda. Esta última técnica se refiere a una metodología donde la sal a impregnar (nitrato de níquel) se disuelve en un exceso de agua en el cual se sumergen los gránulos de soporte. El pH de la suspensión se controla mediante la adición de ácidos (HNO_3) o bases (NH_4OH). En este caso, la cantidad total de metal depositado será función de 2 contribuciones (78): una debido a las propiedades adsorptivas intrínsecas de la superficie del soporte y otra atribuible a un efecto de llenado de poros, similar al

correspondiente a la técnica de impregnación incipiente. Se encontró que la impregnación por vía húmeda produce catalizadores con cristalitas de níquel de menor tamaño que los identificados sobre materiales preparados por llenado de poros. Debido a lo anterior, la dispersión metálica de los primeros es más eficiente lo cual redundaría en una mayor actividad hidrogenante (metanación de CO), observándose además que los catalizadores sintetizados por humedad incipiente retuvieron una mayor cantidad de residuos carbonosos sobre su superficie.

Sánchez *et al.* (81) determinaron tendencias contrarias al observar que la impregnación por humedad incipiente promovió la obtención de materiales más activos en la deshidrogenación de ciclohexano. Habiéndose operado durante la impregnación húmeda a 2 valores de pH (2 y 5) se propuso que a las condiciones de síntesis, la interacción entre la fase a depositar y el soporte juega un papel preponderante, sobre todo a pH bajos. Una mayor interacción metal-soporte redundaría en una menor reducibilidad de las partículas de níquel y, por ende, en una menor actividad deshidrogenante del material.

Para obtener catalizadores de Ni de muy alta carga metálica el método de elección es el de coprecipitación. Numerosos grupos de investigación (82-85) se han dedicado al estudio de la síntesis y caracterización de estos sistemas. Doesburg *et al.* (82, 83) parten de los nitratos de aluminio y níquel como sales precursoras las cuales son precipitadas por adición de solución de carbonato de sodio a 353 K y pH=7. Esta metodología fue utilizada para la preparación de materiales de alta carga metálica (0.3 g de alúmina/g de catalizador) de gran porosidad y alta área específica (150 y 100 m²g⁻¹ para materiales calcinados y reducidos, respectivamente) (82). Para sólidos con relación Ni²⁺/Al³⁺=3, se ha determinado que no existe efecto de la temperatura de calcinación sobre la reducibilidad del metal presente (83), a diferencia de cuando la impregnación se realiza por humedad incipiente. Esto fue atribuido a la inhibición de la formación del aluminato de níquel debido a que el alto contenido de átomos metálicos evitó interacciones importantes entre éstos y el soporte. Una variante es la estudiada por Zieliński (85) quien utilizó aluminato de sodio (NaAlO₂) como precursor de la alúmina, efectuando la coprecipitación a 353 K. Para materiales con relación molar Al₂O₃/Ni entre 0.019 y 0.183 se determinó que los precursores NiO/Al₂O₃ están constituidos por 2 fases separadas: una de NiO cristalino y otra amorfa. Se observó que el parámetro de red de la fase cristalina disminuyó al aumentar el contenido de alúmina lo que indica la presencia de dicho óxido y, probablemente, de la fase aluminato, ambos disueltos en los cristales de óxido de níquel.

Además de su empleo como catalizador metálico soportado el níquel también ha sido estudiado en fase sulfuro. En general, los sulfuros metálicos soportados son sólidos activos en reacciones que son también catalizadas por metales. La principal aplicación de estas fases activas se encuentra en diversos procesos de hidrotreatmento de cortes petroleros. Bajo estos esquemas, las fases sulfuradas pueden presentarse tanto como compuestos máxicos como sulfuros adsorbidos superficialmente sobre una fase metálica. Los sulfuros con mejores propiedades catalíticas poseen actividades que generalmente son menores en varios órdenes de magnitud a las de los correspondientes metales (86). Sin embargo, si se toma en cuenta que en la mayoría de los casos estos compuestos son más resistentes a la desactivación por deposición de estructuras carbonosas, bajo condiciones prácticas un catalizador de níquel sulfurado puede poseer mayor actividad hidrogenante que

el correspondiente metal (23). Se prefiere la realización de una sulfuración bajo condiciones controladas en lugar de permitirse la formación de sulfuros a través de la reacción del precursor catalítico con las moléculas azufradas presentes en la carga a tratar, toda vez que con la primera metodología se obtienen materiales más activos.

La actividad de un sólido metálico soportado puede ser controlada mediante la adición de H₂S u otros compuestos azufrados a muy bajas concentraciones en la alimentación al reactor. De tal manera, se hace posible que metales sumamente activos (Pt o Ni) no sufran un rápida desactivación por deposición de coque, originado principalmente por reacciones de hidrogenólisis. De este modo, la actividad catalítica a tiempos de operación prolongados puede ser estabilizada a niveles mayores a los que se obtendrían sin la adición de heteromoléculas. Además, los materiales sulfurados exhiben mayor resistencia al envenenamiento por compuestos de azufre que pudieran estar presentes en la carga a tratar.

La aplicación más importante del Ni a escala comercial se restringe a su uso como promotor (especialmente de las fases Mo o W) en catalizadores de hidrotratamiento en los cuales se desea una buena función hidrogenante. Se cree que en estos materiales los iones níquel se localizan sobre las aristas de los cristales de MoS₂ lo cual sugiere que la actividad catalítica estaría asociada en mayor medida con el promotor de níquel que con los sitios de adsorción propios de iones Mo²⁺ expuestos (87). En una formulación típica NiO-MoO₃/Al₂O₃ el contenido de dichos componentes es de alrededor de 3 y 12 %p para los óxidos de níquel y molibdeno, respectivamente (88). Catalizadores de níquel metálico son sulfurados parcialmente para obtener preparaciones capaces de hidrogenar selectivamente a hidrocarburos diolefínicos a monoolefinas, utilizando gasolinas de pirólisis como materia prima. El proceso se lleva a cabo con el objeto de eliminar compuestos que podrían ser precursores de la formación de gomas o resinas. El catalizador empleado debe ser selectivo a la hidrogenación parcial tanto como sea posible debido a que la eliminación de todas las insaturaciones provocaría una disminución en el número de octano del combustible. Livingston (89) reporta el uso de catalizadores de níquel parcialmente sulfurados en hidrogenación selectiva de acetilenos en corrientes hidrocarbúricas producto de procesos de desintegración (cracking) en presencia de vapor. En estos casos se ha operado con un material a base de níquel metálico alimentando ácido sulfhídrico o algún tipo de mercaptano con la finalidad de minimizar la reacción de hidrogenación de etileno. Se registra una menor actividad catalítica la cual se ve compensada al conseguirse una alta selectividad a la hidrogenación de los alquinos indeseables.

Recientes estudios (90) han demostrado que el níquel sulfurado presenta características promisorias como catalizador en reacciones de deshidrogenación de alcanos a olefinas al mejorar sustancialmente la selectividad a estas últimas, inhibiendo la formación de productos de hidrogenólisis. Tales catalizadores mostraron asimismo una baja velocidad de formación de coque. Lo anterior resulta de fundamental importancia al tomar en cuenta que debido a limitaciones termodinámicas las condiciones de operación de estos procesos de deshidrogenación implican el uso de elevadas temperaturas para poder conseguir rendimientos razonables a olefinas. Sin embargo, son estas mismas condiciones las que propician una alta tasa de formación de depósitos carbonosos.

Con respecto a la síntesis de los materiales en cuestión, Resasco *et al.* (90) prepararon materiales (3 y 6 %p de Ni) impregnando por humedad incipiente con nitrato de níquel disuelto en acetona como sal precursora y una θ -alúmina como soporte. Este óxido fue sometido previamente a un tratamiento con solución acuosa de CsNO_3 con la finalidad de reducir su acidez superficial. Una de las muestras de alúmina a utilizar fue tratada con solución acuosa de ácido oxálico a 348 K con el objetivo de incrementar el volumen de poros en el intervalo de $20 < \Phi_p < 40$ nm. Los materiales obtenidos se redujeron en H_2 a 543 K por 2 h para luego ser tratados por 1 h a 873 K. Luego, los sólidos fueron sulfurados *in situ* por inyecciones de dimetilsulfóxido en la corriente gaseosa. La obtención de materiales activos, selectivos y de alta resistencia a la desactivación fue relacionada a las condiciones de preparación utilizadas, incluyendo una sulfuración adecuada, el ajuste de las características de la estructura porosa y la reducción de la acidez del soporte. Durante el desarrollo de los experimentos de reacción (873 K), se observó un periodo de inducción de varias horas de duración. Para explicar tal fenómeno se propusieron 2 teorías: (1) participación en el mecanismo de reacción de un complejo níquel-carbón carbúrico y (2) creación de vacancias de azufre durante el periodo inicial de deposición de carbón con incremento del número de sitios Ni-S expuestos.

De acuerdo a los datos de Scheffer *et al.* (91), aunque la transformación del NiO al respectivo sulfuro comienza a temperatura ambiente, la mayor parte del proceso se efectúa a temperaturas mayores. Mangnus *et al.* (92) describen experimentos de sulfuración a temperatura programada (TPS, por sus siglas en inglés) durante los cuales se compararon los mecanismos de sulfhidración del níquel soportado en forma oxidada y en fase metálica, utilizando una mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2/\text{Ar}$ en la proporción porcentual 3.8/22.9/73.3. El soporte empleado fue una θ -alúmina. Estos investigadores determinaron que para partículas de tamaño semejante el Ni^0 es más fácilmente sulfurable que el NiO, tanto a nivel superficial como en su volumen. La menor temperatura de sulfuración del níquel metálico se atribuyó a una mayor capacidad disociativa de moléculas de H_2S para este material que para el NiO soportado. Así también, se determinó que la tasa de sulfuración del volumen de las partículas es un proceso controlado por efectos difusivos en estado sólido. En el caso del NiO, el fenómeno se encuentra controlado por la difusión de iones O^{2-} en tanto que para las partículas metálicas la etapa lenta está determinada por la tasa de difusión de cationes $\text{Ni}^{\delta+}$ y, en un menor grado, por la de aniones $\text{S}^{\delta-}$.

Bartholomew y Pannell (93) han estudiado el efecto que ejerce la formación de la fase sulfuro sobre las propiedades adsorptivas en catalizadores de níquel soportado. Estos autores sintetizaron sus materiales partiendo de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo los sólidos posteriormente reducidos y pasivados. La sulfuración fue efectuada a 723 K y presión atmosférica, con lo cual pudieron obtenerse distintos grados de sulfuración superficial (10-100 %). La concentración del agente sulfurante se mantuvo dentro de los límites necesarios para evitar la formación de partículas másicas de la fase sulfuro. Los resultados mostraron que la cantidad de H_2 quimisorbido a temperatura ambiente (en el intervalo de 20-60 kPa) en los catalizadores disminuyó de manera proporcional al grado de recubrimiento de azufre sobre la superficie del níquel metálico. Se concluyó que la adsorción selectiva de este gas produce resultados confiables en cuanto a la determinación de las áreas metálicas de este tipo de materiales. Caso contrario, la adsorción de CO a baja temperatura (190-298 K) y

presiones moderadas (10-60 kPa) se ve seriamente alterada al experimentar un notable aumento en su magnitud debido a la presencia de especies azufradas, hecho éste aparentemente relacionado con la formación de especies sub y tetracarbonilo. Resulta evidente que esta técnica pierde validez si se desean caracterizar catalizadores de Ni que pudieran estar contaminados con azufre.

2.6.- Catalizadores de Ni/TiO₂

El sistema Ni/TiO₂ ha sido objeto de numerosos estudios enfocados a la investigación del mecanismo y efectos producidos por la llamada interacción metal-soporte fuerte (SMSI, por sus siglas en inglés), la cual se manifiesta al soportar metales del grupo VIII sobre el óxido de titanio. Una de las primeras investigaciones sistemáticas a este respecto es la publicada por Tauster *et al.* (40). Estos autores soportaron diversas sales de metales del grupo VIII sobre titanias comerciales preparadas por hidrólisis de flama del TiCl₄. Las fases impregnadas fueron Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt, todos ellos a una carga de 2%. Los resultados mostraron un importante efecto de supresión de la adsorción tanto de H₂ como de CO luego de ser los materiales reducidos a alta temperatura (773 K). Se propusieron diversas teorías para explicar la naturaleza de tales interacciones, incluyendo desde la aparición de enlaces metal noble-Ti^{δ+} hasta la formación de compuestos intermetálicos. Al parecer, la reducibilidad del óxido de titanio juega un importante papel en el fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI). Su aparición puede deberse a varios mecanismos, a saber: (a) creación de una fuerza motriz para la dispersión de las partículas metálicas soportadas, promoviéndose la formación de cristalitas bidimensionales (94), (b) transferencia de carga desde cationes Ti³⁺ hacia las partículas metálicas soportadas lo cual saturaría los orbitales *d* de los átomos metálicos superficiales e inhibiría la quimisorción de especies gaseosas (H₂ y CO) (95), (c) creación de sitios interfaciales constituidos por un átomo metálico, un catión Ti³⁺ y una vacancia aniónica arreglo el cual resultaría propicio para la adsorción de CO, incrementándose su tasa y consecuentemente la actividad en reacción de metanación (96) y (d) modificación de la movilidad ya sea de la titania o de las partículas metálicas, de modo tal que se permita la migración de especies provenientes del óxido hacia la superficie metálica (97).

Otros autores han estudiado el comportamiento del TiO₂ como soporte catalítico, incluyendo a fases activas distintas a los metales nobles mencionados. Chung *et al.* (98) constituyeron uno de los primeros grupos en investigar al sistema Ni/TiO₂. Estos autores depositaron cristales puros de Ni (plano 111) sobre TiO₂ (plano 100), habiendo estudiado su actividad en la hidrogenación de monóxido de carbono a 463 K. Alternativamente, se evaluaron formulaciones TiO_x/Ni (plano 111). Ambas series de materiales presentaron actividades similares en metanación y selectividades etileno/metano semejantes. El recubrimiento óptimo de titania para estos catalizadores fue de 8 % de la monocapa. En este caso, se propuso un modelo para los efectos de interacción metal-soporte fuerte considerando que la presencia de la titania sobre la superficie metálica (migración de especies TiO_x inducida por la reducción a alta temperatura) modifica y mantiene la actividad de los materiales soportados sobre TiO₂. Raupp y Dumesic (44) estudiaron las propiedades quimisorptivas (adsorción de H₂ y CO) de materiales preparados a través de la deposición por evaporación de níquel sobre películas de titania. Se determinó la aparición de una interacción electrónica entre partículas de níquel constituyendo una capa delgada y la titania parcialmente reducida sobre la cual la fase metálica se sitúa, cuyo principal efecto

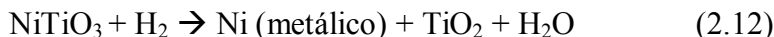
sería una disminución en la estabilidad de los enlaces formados durante la quimisorción de monóxido de carbono.

Por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), Mustard y Bartholomew (74) determinaron morfología bidimensional para partículas de níquel soportadas sobre titania. Estos autores atribuyeron a dicha morfología el alto porcentaje de error (50-75 %) que determinaron para las estimaciones del diámetro de cristalito, basándose en la metodología de la quimisorción de hidrógeno. Las discrepancias fueron relacionadas a la morfología esférica supuesta durante los cálculos correspondientes. En suma, la quimisorción de H₂ resulta inapropiada para el análisis del tamaño de cristalitos debido a los efectos de supresión en la adsorción de este gas que se manifiestan como producto ya sea de las interacciones metal-soporte o de la formación de NiTiO_x (x<2).

Narayanan y Sreekanth (72) también arguyen la formación de compuestos del tipo NiTiO_x para explicar la reducida capacidad de adsorción de hidrógeno en muestras de Ni/TiO₂ (anatasa). Sankar *et al.* (99) mencionan que el método de preparación juega un papel crucial en la aparición de fenómenos SMSI. Basados en sus resultados, estos investigadores consideran que la formación del titanato de níquel se efectúa siguiendo la estequiometría:



La posterior reducción del titanato a temperaturas superiores a 773 K produciría la siguiente transformación:



Según estos autores, estas partículas metálicas finamente divididas situadas en una matriz de rutilo serían los precursores adecuados para la aparición de las interacciones entre el níquel y la titania. Al parecer otro parámetro de síntesis que ejerce una influencia decisiva es el método de deposición de la fase metálica dado que sólo en el caso de materiales preparados por impregnación húmeda se dió la secuencia de reacciones citadas. Resultados similares son mencionados por Arunarkavalli *et al.* (100).

La selectividad es otra propiedad que también se ve alterada al utilizar soportes de óxido de titanio. En este contexto, van de Loosdrecht *et al.* (101) han estudiado el efecto de variables de síntesis tales como la carga de níquel (2-20 %p), el tipo de soporte (SiO₂ y TiO₂) y la temperatura de reducción (573-773 K). La reacción estudiada fue la síntesis Fischer-Tropsch. Se encontró que los catalizadores de Ni/TiO₂ con alta carga metálica (20% Ni) reducidos a temperatura moderada (673 K) mostraron alta selectividad hacia metano. Sin embargo, al incrementarse la temperatura de reducción (773 K), la selectividad se orientó a la producción de hidrocarburos de mayor peso molecular, independientemente de la carga de níquel. Estos investigadores también determinaron que la naturaleza del carbón sobre la superficie del catalizador difiere en materiales que conducen a la obtención de distintas selectividades. Esto se atribuyó a una probable interacción entre la fase depositada y especies del tipo TiO_x (x<2) que recubrirían parcialmente la superficie catalítica. Este óxido no estequiométrico promovería la disociación de CO, disminuyendo

la tasa de disociación de hidrógeno, lo cual influiría tanto sobre el tipo de depósitos carbonosos como en la selectividad del sistema.

Espinós *et al.* (102) caracterizaron detalladamente a las especies presentes sobre precursores basados en óxido de níquel soportado en titania preparados por intercambio iónico. Estos autores emplearon una solución de Ni^{2+} disuelto en solución de NH_4OH tamponada a $\text{pH}=9.5$. Se efectuó una suspensión de gránulos de TiO_2 anatasa y se mantuvo bajo agitación a $\text{pH}=11.5$. Se identificó la existencia de cationes Ni^{3+} , con lo cual este grupo concluyó que esta especie coexiste con iones Ni^{2+} sobre la superficie de la titania. No se descartó la formación de complejos $\text{Ni}^{3+}\text{-O}_2^n$.

2.7.- Catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

La literatura en lo concerniente al estudio de sistemas $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ no es abundante. Uno de los primeros trabajos que contempló la impregnación de Ni sobre los soportes en cuestión es el de Ramírez *et al.* (103). Sin embargo, en esta investigación el rol del níquel se restringió al de promotor de la fase sulfuro de molibdeno. No obstante, los resultados son de gran interés debido a que se determinó una buena función hidrogenante al realizar la evaluación en la hidrogenación de bifenilo a biciclohexilo. Los materiales se sintetizaron tanto por coimpregnación incipiente como sucesiva de Ni y Mo a varias relaciones, sobre soportes mixtos de composición $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)=0.95$ preparados por coprecipitación de alcóxidos con exceso de agua. Los materiales preparados por impregnación sucesiva presentaron actividad ligeramente mayor en hidrogenación y en HDS de tiofeno que las muestras coimpregnadas. A una concentración de Mo de 2.8 at.nm^{-2} , el catalizador con mejores propiedades hidrodesulfurantes fue el de relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$.

Pérez (104) investigó el comportamiento en la desactivación por deposición de coque de catalizadores de Ni soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, realizando una evaluación del efecto del método de síntesis del soporte (precipitación *versus* sol-gel) y de su composición, habiendo preparado catalizadores con diferente contenido metálico. La impregnación de la fase activa se realizó por vía húmeda. Evaluando en la hidrogenación de fenilacetileno a temperaturas entre 298 y 373 K a soportes sintetizados por coprecipitación este autor determinó que la velocidad de reacción disminuye según el orden (composición en relación atómica): $\text{Al}_2\text{O}_3>\text{TiO}_2>\text{Al}/\text{Ti}=10>\text{Al}/\text{Ti}=25$. El rendimiento a estireno fue de 100 % para el último de estos materiales. Para el soporte de óxido de titanio en particular se observó una excelente selectividad y alta resistencia a la desactivación.

Para los sólidos preparados por sol-gel, la actividad catalítica decreció de acuerdo a la secuencia: $\text{Al}/\text{Ti}=10>\text{Al}_2\text{O}_3>\text{Al}/\text{Ti}=25 >\text{TiO}_2$. El material soportado sobre el óxido $\text{Al}/\text{Ti}=25$ fue el que presentó un mejor rendimiento a estireno (producto de hidrogenación parcial). En general, la adición de titania en los soportes redundó en una disminución en la actividad que fue compensada por una mayor selectividad a estireno. Aunque el catalizador de Ni/TiO_2 sol-gel sufrió una desactivación muy pronunciada (operando a $T_R=573 \text{ K}$), la adición de titania en los soportes redundó en materiales con mayor resistencia a la desactivación. No obstante la relevancia de la información obtenida en este trabajo, debe tomarse en cuenta que podría lograrse una mejor evaluación si la concentración metálica en

los catalizadores se hubiera mantenido constante, haciendo posible descartar efectos atribuibles a la carga de fase activa.

Rodríguez *et al.* (105) estudiaron la influencia del método de preparación, de la temperatura de reducción y de la composición del soporte sobre las propiedades texturales actividad, selectividad y formación de coque en sistemas Ni-TiO₂-Al₂O₃. Los materiales se prepararon mediante la incorporación del precursor de níquel durante la etapa de síntesis de soportes de concentración equimolar. Adicionalmente, se impregnó por humedad incipiente la fase metálica en un soporte mixto alúmina-titania preparado vía sol-gel. En todos los catalizadores la concentración de Ni fue de 10 %p. A diferencia de las muestras obtenidas por impregnación, en los materiales en que el níquel se incorporó durante la gelificación no se identificó la fase NiO. La evaluación en la hidrogenación de acetileno mostró que para los sólidos reducidos a baja temperatura (573 K) la formación de depósitos carbonosos influyó sobre la selectividad a etileno, disminuyéndola para los catalizadores con Ni en su estructura. Para la muestra impregnada el efecto fue el opuesto. Para temperaturas de reducción mayores (773 K), a excepción del sólido soportado sobre titania, la deposición de coque incrementó la selectividad a la olefina. Los materiales con TiO₂ en su formulación promovieron una mayor selectividad a etileno que el catalizador de Ni/Al₂O₃.

Gamas *et al.* (106) efectuaron una evaluación semejante a la reportada por Rodríguez *et al.* (105). De manera similar, sintetizaron sólidos por adición del precursor de níquel durante la etapa de gelificación. Se usó como referencia un catalizador de níquel impregnado por vía húmeda. Nuevamente, la reacción prueba fue la hidrogenación de acetileno. Las curvas de desactivación fueron analizadas según el modelo de la Ley de Potencia Generalizada propuesto por Fuentes (107) debido a que se registró actividad residual de los catalizadores. El orden de desactivación fue función de la temperatura de reducción de los materiales, determinándose que para muestras parcialmente reducidas (573 K) y con níquel en su estructura el orden de desactivación fue de 0.65, 0.61 y 0.8 para los materiales impregnados sobre Al₂O₃, TiO₂ y óxido mixto, respectivamente. Para esta serie de sólidos, la mayor actividad residual la presentó el material preparado con alúmina-titania. A temperaturas de reducción mayores (773 K), los órdenes de desactivación se incrementaron a 1.23, 0.72 y 1.11, de acuerdo a la secuencia antes citada.

2.8.- Reacción de Descomposición de Isopropanol

Las reacciones de descomposición de alcoholes han sido ampliamente utilizadas en la caracterización de las propiedades ácido-base de diversos materiales. Los sólidos estudiados incluyen desde polímeros sulfonados hasta zeolitas y arcillas. En la actualidad, la deshidratación de alcoholes presenta aplicaciones comerciales sólo en países como Brasil donde se obtienen cantidades importantes de etanol a partir de biomasa (86). El alcohol es luego transformado a etileno sobre catalizador de γ -alúmina.

Misano *et al.* (108) analizaron el comportamiento de mezclas de óxidos de silicio y aluminio envenenando paulatinamente a los materiales con piridina y evaluando su actividad en distintas reacciones. De esta manera, pudo determinarse una secuencia que relaciona la actividad catalítica con la fuerza ácida de los sitios. De acuerdo a esta clasificación, se encontró que la deshidratación de *ter*-butanol a butenos no requiere de centros fuertes para su realización. La isomerización de isobuteno a *n*-buteno, por

comparación, sólo puede efectuarse sobre sitios de gran fuerza ácida. Por su parte, Gates (86) sostiene que la adsorción de piridina no afecta de manera importante a la descomposición de alcoholes debido a que esta molécula sólo envenena sitios ácidos Lewis (Al^{3+}), por lo cual concluye que los sitios activos deben estar mayormente relacionados con la acidez Brønsted. Este mismo autor menciona que una superficie completamente hidroxilada (la del $Al(OH)_3$, por ejemplo) es inactiva, lo cual indicaría la necesidad de la presencia de iones oxígeno superficiales (sitios básicos). Lo anterior implicaría un mecanismo concertado y no una relación directa con la acidez *per se*. Ai (109) propone que los mecanismos concertados entre centros ácidos y básicos orientarían la selectividad a la deshidrogenación en tanto que la deshidratación sería función únicamente de la acidez.

Considerando que las velocidades de reacción son proporcionales a la concentración de los sitios activos implicados se tiene que:

$$R_{Deshidratación} = k_a(\text{sitios ácidos}) \quad (2.13)$$

$$R_{Deshidrogenación} = k_b(\text{sitios básicos})(\text{sitios ácidos}) \quad (2.14)$$

$$R_{Deshidrogenación} = k_b(\text{sitios básicos})(R_{Deshidratación}/k_a) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} R_{Deshidrogenación}/R_{Deshidratación} &= (k_b/k_a)(\text{sitios básicos}) \\ &= k_c(\text{sitios básicos}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde k_a : Constante de velocidad para la reacción de deshidratación
 k_b : Constante de velocidad para la reacción de deshidrogenación

De tal manera, la relación entre las velocidades de reacción de deshidrogenación y deshidratación podría tomarse como medida de la basicidad del catalizador.

Resultados experimentales (110) conducen a pensar que la deshidratación de alcoholes puede efectuarse por 3 mecanismos distintos:

- (a) E1cB: La primera etapa de la reacción es la formación de un carbanión por rompimiento o debilitamiento de un enlace C-H. Este mecanismo ocurriría sobre sólidos altamente básicos.
- (b) E1: La primera etapa de la reacción es la formación de un ión carbonio a través de la eliminación del grupo OH^- proveniente de la molécula de alcohol. Este mecanismo se llevaría a cabo sobre sólidos con acidez fuerte (Lewis o Brønsted).
- (c) E2: Se eliminan un protón y un hidroxilo de manera simultánea debido a la acción concertada entre sitios ácidos y básicos, sin formación de un intermediario iónico. En el caso de la alúmina este mecanismo sería el más probable.

La Fig. 2.6 esquematiza los mecanismos mencionados. En este contexto, A y B representan sitios ácidos y básicos superficiales, respectivamente.

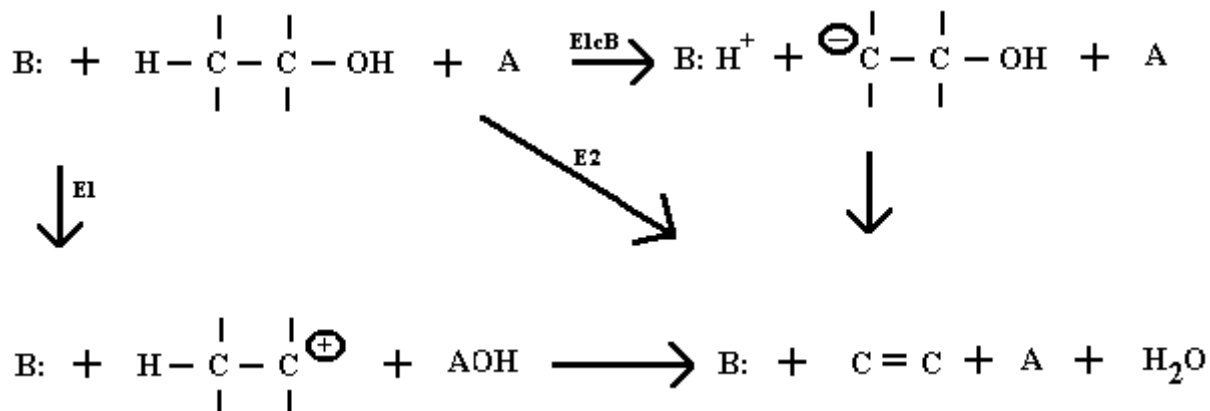


Fig. 2.6.- Diferentes mecanismos posibles para la deshidratación de alcoholes (110).

También es posible la obtención de di-isopropiléter por medio de un mecanismo de dimerización. Jain y Pillai (111) mencionan que la formación del éter se lleva a cabo por un mecanismo concertado en tanto que la producción de olefinas necesita de sitios ácidos fuertes únicamente. DeCanio *et al.* (112) reportan que los precursores del éter son alcóxidos adsorbidos formados a través de 2 rutas: (1) adsorción disociativa sobre sitios ácidos Lewis y (b) ataque nucleofílico por un óxido superficial a una molécula de alcohol activada para el rompimiento del enlace C-O. De acuerdo a estos resultados, estos autores arguyen la intervención de sitios activos de distinta naturaleza en la producción del éter.

Narayanan *et al.* (28) realizaron una interesante caracterización de varios tipos de alúmina utilizando la deshidratación de isopropanol como reacción prueba. Estos investigadores encontraron que sólidos de distinta reactividad presentaron un número equiparable de sitios adsorptivos, por lo cual propusieron que las discrepancias en reactividad se relacionaban más directamente con diferencias en la energía de activación para cada tipo de sitios. Para que la reacción se efectúe se requeriría de cierta clase de sitios defectivos desde los cuales las moléculas de producto serían capaces de desorberse. Se formaría un intermediario adsorbido sobre estos centros el cual se transformaría al producto en lo que sería la etapa controlante del proceso. Luego de caracterizar la acidez y la basicidad de óxidos mixtos alúmina-titania a varias composiciones Montoya *et al.* (70) concluyeron que la deshidratación de isopropanol a propileno se efectúa a través de un mecanismo concertado (E2), requiriéndose de pares de sitios ácido-base. Se encontró que los óxidos puros presentaron una mayor concentración y un mejor balance entre tales sitios (relación ~ 1) lo cual se correlacionaría con su mayor actividad catalítica en comparación a la de los óxidos mixtos. Por su parte, Rodenas *et al.* (31) reportan una buena correlación entre la actividad en la deshidratación de 2-butanol y la acidez Lewis de óxidos mixtos alúmina-titania de diferentes composiciones.

De todo lo anterior, se desprende que a pesar de ser una familia de reacciones extensivamente estudiada, las descomposiciones de alcoholes distan mucho de ser un tema agotado. La mayor controversia radica en los mecanismos a través de los cuales los

distintos productos son formados. Puede decirse que a estas alturas aún no existe un consenso general que unifique las variadas teorías propuestas. Por lo tanto, es menester el realizar investigaciones todavía más completas a este respecto.

Un trabajo sumamente interesante en esta dirección es el publicado por Rekoske y Barteau (113). En tal informe, se estudia la influencia de los diversos parámetros cinéticos sobre la selectividad en la descomposición de isopropanol sobre TiO_2 (anatasa). Estos autores encontraron que la selectividad de esta reacción depende no solamente de las propiedades del catalizador sino también de las condiciones de trabajo empleadas. Se determinó que la velocidad de deshidrogenación es afectada tanto por factores experimentales (temperatura de reacción, presión parcial del reactivo, naturaleza del gas acarreador) como por las características superficiales del catalizador empleado (concentración de grupos hidroxilo superficiales). Por otro lado, tales variables prácticamente no alteraron la velocidad de deshidratación. De manera contraria a lo generalmente aceptado, los resultados mostraron que los grupos hidroxilo están involucrados directamente en el mecanismo de deshidrogenación en tanto que la concentración de tales especies no ejerce un efecto apreciable sobre la deshidratación.

El establecimiento de una relación entre las propiedades ácido-base del material evaluado y la selectividad en la descomposición de isopropanol no es fácil. Por lo tanto, el uso de esta reacción como una medida directa ya sea de la acidez o de las características ácido-base de un catalizador determinado podría conducir frecuentemente a conclusiones erróneas si los resultados no se apoyan en información obtenida a través de otras técnicas de caracterización.

2.9.- Reacción de Deshidrogenación de Ciclohexano

La mayor parte del ciclohexano es obtenido a través de procesos continuos de hidrogenación de benceno en presencia de catalizadores de Pt, Pd o Ni. El $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido utilizado tanto en forma metálica (423-473 K y 30 atm) como sulfurada (723 K y 30 atm) (23) La deshidrogenación de ciclohexano es una reacción endotérmica ($\Delta H=52.9$ kcal/mol) representativa de las que suceden durante la reformación catalítica.

Esta reacción fue estudiada hace ya varios años a la luz de la teoría de la adsorción multiplética de Balandin (114). Los catalizadores evaluados fueron a base de Ni, Pd y Pt soportados sobre carbón, BaSO_4 y gel de Al_2O_3 , operándose a 573 K. Para explicar el mecanismo de la deshidrogenación se propuso la adsorción simultánea de los 6 átomos de carbono de la molécula cicloparafínica. Este modelo de adsorción se fundamentó en el hecho de que, en general, no se detectan productos de hidrogenación parcial (ciclohexeno y ciclohexadieno). Según la teoría ya citada, para que la adsorción se lleve a cabo se requiere de la existencia de una correspondencia geométrica entre la superficie catalítica y la molécula de hidrocarburo. Balandin observó que los catalizadores metálicos que cristalizan en celdas hexagonales y centradas en las caras son materiales activos en la deshidrogenación de ciclohexano. No obstante, no todos los metales que poseen este arreglo catalizan esta reacción sino sólo aquellos cuyas distancias interatómicas se sitúan en el intervalo de 0.25-0.28 nm. Este autor propuso (114) una serie de materiales (Tabla 2.2.) con la estructura cristalográfica adecuada para efectuar esta reacción.

Tabla 2.2.- Metales activos en la deshidrogenación de ciclohexano y sus parámetros de red.

Metal	Celda centrada en las caras (nm)
Pt	0.27746
Pd	0.27511
Ir	0.27140
Rh	0.26901
Cu	0.25560
Co	0.25065
Ni	0.24916
Metal	Celda hexagonal (nm)
Re	0.27410
Tc	0.27030
Os	0.26754
Ru	0.26502

El requerimiento de la adsorción hexaplete no puede generalizarse debido a que otros hidrocarburos cíclicos de diferente configuración tales como el ciclopentano y el cicloheptano pueden también ser deshidrogenados por estos metales. Por otra parte, el ciclohexano puede ser convertido a benceno sobre óxidos amorfos como el Cr_2O_3 , proceso que se realizaría a través de un mecanismo distinto.

Llama la atención la existencia de tal concordancia entre un supuesto arreglo espacial de la molécula de ciclohexano (adsorción en 6 puntos) y el propio de la estructura cristalográfica de diferentes fases metálicas activas. La teoría propone una estructura hexagonal plana para la molécula hidrocarbúrica, la cual estaría en acuerdo con la propuesta por Baeyer (115). Sin embargo, investigaciones recientes han evidenciado que tal autor se basó en consideraciones erróneas, siendo actualmente aceptado de manera universal el hecho de que el ciclohexano puede presentar arreglos espaciales distintos (de silla, de bote, etc.), ninguno de los cuales es completamente planar (115). Por lo tanto, resulta difícil imaginar una adsorción de 6 puntos para una molécula para la cual la conformación que presentaría mayor número de carbonos coplanares sería la de bote (4 puntos de adsorción), con la dificultad adicional de que esta configuración presenta bastante tensión (torsional y de Van der Waals) en sus enlaces C-C. Debido a lo anterior la conformación de bote es menos estable que la de silla ($7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), considerándosele sólo un estado de transición entre 2 confórmeros.

La mayoría de los autores coinciden en que la deshidrogenación de ciclohexano es una reacción que puede ser considerada como insensible a la estructura, según la clasificación de Boudart (116). En otras palabras, la velocidad de esta reacción (expresada por unidad de área metálica expuesta) es prácticamente independiente del tamaño de las partículas metálicas. Al variar este parámetro se altera también la estructura superficial de los catalizadores. Los experimentos de Sinfelt *et al.* (117), durante los cuales se evaluaron la hidrogenólisis de etano y la reacción en cuestión, demostraron que al adicionar Cu a catalizadores de Ni se formó una aleación (efecto de dilución de la fase activa), sin

alteraciones apreciables en la actividad catalítica en la deshidrogenación de la cicloparafina. Estos resultados indicarían que no se necesita de un arreglo atómico especial para poder efectuar la reacción. Por otra parte, para la de hidrogenólisis (reacción sensible a la estructura) se registró un notable decremento de varios órdenes de magnitud en la actividad.

Desai y Richardson (118) realizaron una interesante investigación estudiando catalizadores de Ni/SiO₂, demostrando que existe un intervalo crítico (2-4 nm) en el tamaño promedio de cristalitas. Debido a tal variación en las dimensiones de las partículas metálicas, las velocidades de reacción (por unidad de área metálica) para la deshidrogenación a benceno y la hidrogenólisis a hidrocarburos ligeros (C₁ y C₂) tanto del ciclohexano (Fig. 2.7) como del benceno manifestaron cambios importantes. Al incrementarse el tamaño de partícula la tasa de deshidrogenación y la de hidrogenólisis de benceno casi se duplicó, en tanto que, la hidrogenólisis de ciclohexano disminuyó en un factor de 5. El incremento en las primeras reacciones se atribuyó a la existencia de una etapa intermediaria semejante para ambos procesos. Tal especie de transición se encontraría adsorbida en una cara planar de la estructura cubo-octaédrica del níquel (119), (Fig. 2.8) tal como la (111) o la (100). Se consideró más probable la adsorción sobre la cara (111) debido a su estructura hexagonal compatible con una adsorción planar en 6 puntos. El decremento en la hidrogenólisis del ciclohexano se atribuyó a que la reacción se efectuaría sobre sitios situados en las aristas de los cubo-octaedros, realizándose una adsorción de 2 puntos. La concentración de sitios activos en las aristas disminuiría al incrementarse el tamaño de partícula metálica. Por su parte, el mecanismo de adsorción del ciclohexano activado a la deshidrogenación sería multiplete con lo cual al formarse el benceno, parte de este último se transformaría a hidrocarburos más ligeros. La hidrogenólisis de la cicloparafina requeriría de sólo 2 sitios de adsorción, con una configuración de bote para el ciclohexano.

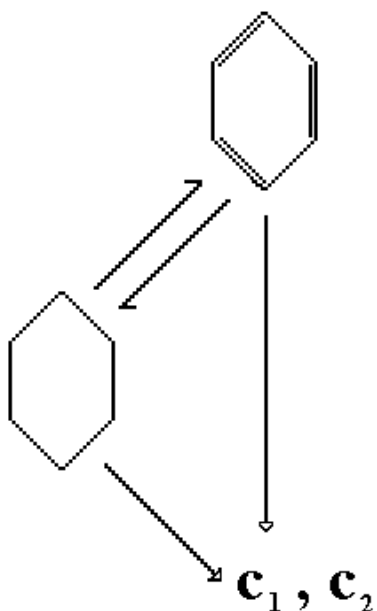


Fig. 2.7.- Diagrama de la deshidrogenación de ciclohexano sobre Ni/Al₂O₃ (118).

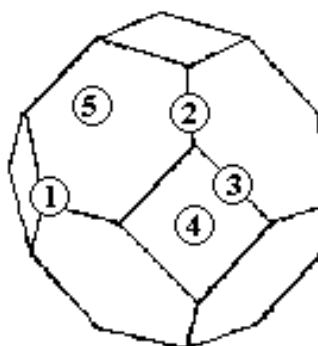


Fig. 2.8.- Sitios de adsorción en un cubo-octaedro (120). 1: Esquina, 2: Arista entre planos (111)-(111), 3: Arista entre planos (111)-(100), 4: Cara (100), 5: Cara (111).

2.10.- Reacción de Hidrogenación de Naftaleno

La hidrogenación de naftaleno es una reacción modelo representativa de las saturación de poliaromáticos que se efectúan cuando un corte petrolero pesado es hidrotratado. Koussathana *et al.* (121) han reportado que las conclusiones obtenidas a través de esta reacción son válidas al extrapolarlas al tratamiento de una carga real de carbón licuado con alto contenido de poliaromáticos (45 % de una mezcla de fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno).

La hidrogenación del primer anillo para formar tetralina se realiza con mucha mayor facilidad que la saturación del segundo anillo para la obtención de decalina (Fig. 2.9). Girgis y Gates reportan (122) que bajo condiciones de operación similares (598 K, 75 atm y con catalizador sulfurado a base de $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) la constante de velocidad para la primera reacción es de aproximadamente un orden de magnitud mayor que la de la segunda (57.8 y $2.1 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$), respectivamente). Redey y Hall (123) estudiaron estas reacciones en un sistema en flujo continuo, operando a 523 K y con catalizador reducido a base de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos investigadores encontraron que hasta un 30 % del naftaleno alimentado fue convertido a tetralina, aun a presión atmosférica, sin observarse trazas de decalina. Al incrementarse la presión hasta 30 atm el 90 % del reactivo fue hidrogenado, prevaleciendo la saturación del primer anillo (83 % de selectividad a tetralina). En ambas situaciones, la transformación al producto de hidrogenación parcial se realizó con mayor facilidad que la saturación del benceno utilizado como disolvente.

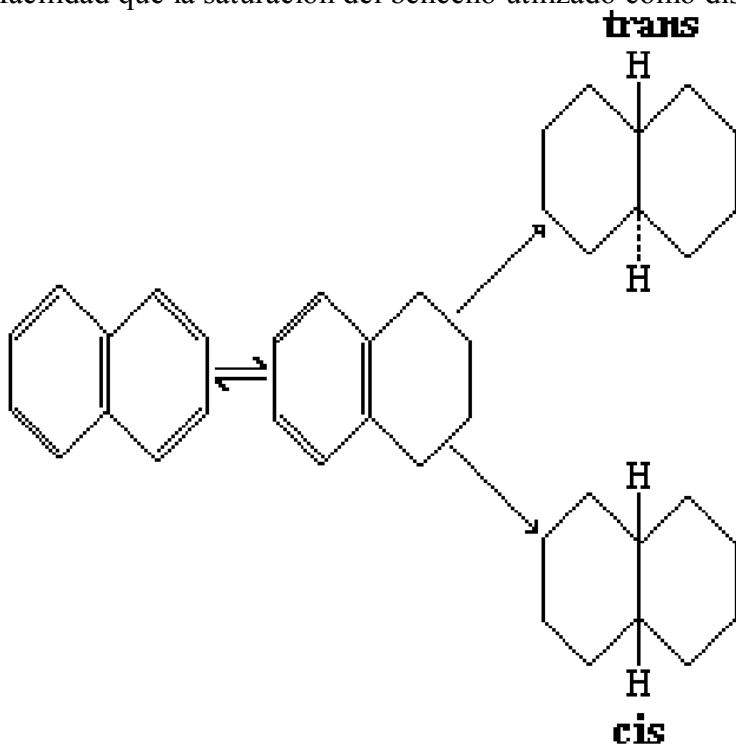


Fig. 2.9.- Secuencia de reacción durante la hidrogenación del naftaleno (86).

La formación de tetralina es una reacción reversible a las condiciones experimentales típicas (124). En contraste, la deshidrogenación de decalinas (*cis-* y *trans-*)

se realiza en un grado despreciable. Dadas las severas condiciones de trabajo empleadas regularmente durante las operaciones de hidrogenación de aromáticos, podrían registrarse reacciones de rompimiento homolítico de enlaces C-C si no se efectúa un control adecuado de la temperatura. En esta línea, Hooper *et al.* (125) han determinado que la disociación de la tetralina en presencia de hidrógeno comienza a ser observable a 623 K, llegando a constituir una contribución importante por arriba de los 773 K.

En cuanto a la naturaleza de los sitios activos capaces de efectuar las hidrogenaciones de aromáticos, Broderick *et al.* (126) mencionan que éstos deben poseer características ácidas debido a que son susceptibles al envenenamiento por adsorción de compuestos básicos (piridina, quinolina y acridina). Por otro lado, al no haber efectos de inhibición atribuibles al arreglo espacial de moléculas aromáticas complejas, este grupo concluye que la adsorción debe darse en un arreglo planar, a través de un enlace tipo π . Se ha determinado (127) que los sulfuros metálicos orientan la hidrogenación de tetralina a la obtención de *trans*-decalina en tanto que los sólidos metálicos conducen a la producción del isómero *cis*-. La formación de tales compuestos estaría regida por la manera en que el hidrógeno se adiciona al doble enlace común a los dos anillos. En el primer caso, esta especie se añadiría en lados opuestos de la molécula, a través de una quimisorción heterolítica. En el segundo, en cambio, se realizaría desde la superficie metálica a la molécula en configuración planar. Se supone que luego de formada la tetralina, la etapa lenta sería la hidrogenación del enlace anteriormente mencionado. Después, seguiría una rápida saturación completa del segundo anillo.

La presencia de heteromoléculas azufradas puede tener como efecto la inhibición de las reacciones de hidrogenación de aromáticos. Lo anterior resulta de fundamental importancia debido a que bajo las condiciones de operación se requiere la adición de H₂S para mantener al catalizador en fase sulfuro y evitar su reducción. No obstante, la influencia del ácido sulfhídrico es complicada de dilucidar toda vez que éste podría modificar la densidad de sitios ácidos Brønsted existentes sobre la superficie del catalizador, alterando así sus propiedades. Sin embargo, se ha determinado (123) que la adsorción de H₂S es más débil que la de otros compuestos organoazufrados. En lo referente a estos últimos, Lo (128) reporta que el dibenzotiofeno actúa como inhibidor de las reacciones de hidrogenación de ambos anillos naftalénicos, presentando un comportamiento semejante al de otros compuestos aromáticos.

Los compuestos nitrogenados son, por mucho, los mayores inhibidores de las reacciones de hidrogenación de aromáticos. Bhide (129), por ejemplo, encontró que la adición de quinolina (y la presencia de sus productos de hidrogenación) afecta de manera muy importante al desarrollo de la hidrogenación de naftaleno. Un decremento notable en la actividad hidrogenante se atribuyó a que, en general, las constantes de adsorción de los compuestos nitrogenados son al menos 2 órdenes de magnitud mayores que las propias del naftaleno y de sus productos de hidrogenación.

2.11.- Conclusiones del Análisis Bibliográfico

Los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presentan gran potencial como soportes catalíticos, especialmente en esquemas de hidrot ratamiento. Su acidez Lewis superficial promueve alta dispersión de fases sulfuradas impregnadas. Una de las principales desventajas que presentan, sin embargo, es la estrechez de sus distribuciones porosas las cuales se sitúan generalmente en el intervalo de $2 < \phi_p < 3$ nm, con lo que se afecta su aplicabilidad en el hidrot ratamiento de cortes intermedios (diesel). Esto ha originado esfuerzos por parte de los distintos grupos de investigación abocados a mejorar las propiedades texturales de los sistemas alúmina-titania, habiéndose estudiado diversas metodologías que van desde la adición de surfactantes durante la síntesis hasta la adición de polímeros de alto peso molecular. Aunque algunos de los resultados obtenidos pueden considerarse como buenos, aún no se han establecido técnicas de síntesis que permitan la obtención de poros de dimensiones suficientes como para garantizar la ausencia de control difusional de reactivos y/o productos durante el hidrot ratamiento de las fracciones petroleras ya mencionadas.

Por otro lado, existen algunos reportes sobre el efecto que podría tener el control químico del proceso de síntesis sobre las propiedades de los óxidos finales a través del uso de distintos agentes que modifican diferentes etapas del proceso sol-gel. Sin embargo, no existen estudios sistemáticos al respecto.

De los trabajos reportados acerca de sistemas $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se desprende que la presencia de titania en el soporte aumenta la reducibilidad del níquel y la resistencia a la desactivación por depósitos carbonosos. No obstante lo anterior, la literatura sobre este particular es muy escasa.

En tal contexto, este trabajo se enfocará a determinar metodologías de síntesis que, haciendo uso de la versatilidad de la técnica sol-gel, permitan la obtención de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con propiedades controladas. En especial se pretende realizar un estudio acerca de la posibilidad del control químico del proceso sol-gel, con miras a preparar soportes “hechos a la medida”. Esta estrategia estará basada en el uso de agentes modificantes de diferente naturaleza (catalizador de hidrólisis, catalizador de condensación y agente complejante) adicionados durante la síntesis de los alcogeles.

Existen numerosos aspectos que vale la pena estudiar en cuanto a los catalizadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ destacando entre ellos el método de impregnación utilizado, la naturaleza de las interacciones fase soportada-soporte y los efectos originados en la carga metálica de las formulaciones. Todo ello influenciará marcadamente a las propiedades de los catalizadores finales.

2.12.- Referencias

- 1.- Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 162.
- 2.- Davis J. T. y Rideal E. K., "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York (1963).
- 3.- Brinker C. J., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31.
- 4.- Sanchez C. y Livage J., *New J. Chem.* **14** (1990) 513.
- 5.- Livage J., Henry M. y Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259.
- 6.- Sanchez C., Livage J., Henry M. y Babonneau F., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 650.
- 7.- Brinker C. J. y Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- 8.- Haruta M. y Delmon B., *J. Chim. Phys.* **83** (1986) 859.
- 9.- Hench L. L. y West J. K. *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- 10.- Pajonk G. M., *Appl. Catal.* **72** (1991) 217.
- 11.- Kriz O., Casensky B., Lycka A., Fusek J. y Hermanek S., *J. Mag. Reson.* **60** (1984) 375.
- 12.- Pouxviel J. C., Boilot J. P., Beloeil J. C. y Lallemand J. Y., *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 345.
- 13.- Babonneau F., Doeuff S., Leaustic A., Sanchez C., Cartier C. y Verdagner M., *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3166.
- 14.- Barringer E. A. y Bowen H. K., *Langmuir* **1** (1985) 414.
- 15.- Barringer E. A. y Bowen H. K., *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) C-199.
- 16.- Bradley D. C., Mehrotra R. C. y Gaur D. P., "Metal Alkoxides", Academic Press, London (1978).
- 17.- Bradley D. C., *Adv. Chem. Ser.* **23** (1959) 10.
- 18.- Doeuff S., Henry M., Sanchez C. y Livage J., *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 206.
- 19.- Sanchez C., Babonneau F., Doeuff S. y Leaustic A., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", (J. D. Mackenzie y D. R. Ulrich, eds.) Wiley, New York, (1988) 77.
- 20.- Sanchez C., Nabavi M., Doeuff S. y Livage J., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", (Ulmann D. R. y Ulrich D. R., eds.), Proceedings of the IVth International Conference, Tucson, 1989.
- 21.- Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- 22.- Livage J. y Henry M., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", (Mackenzie J. D. y Hench L. L., eds.), Wiley, New York (1988) 183.
- 23.- Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, USA (1980).
- 24.- Maciver D. S., Tobin H. H. y Barth R. T., *J. Catal.* **2** (1963) 485.
- 25.- Knözinger H. y Ratnasamy P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **17** (1) (1987) 31.
- 26.- Wefers K. y Bell G. M., "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Alcoa Research Labs., E. St. Louis, Ill., (Revisión de "Alumina Properties", Tech. Paper No. 10) (1972) 43.
- 27.- Lippens B. C. y Steggerda J. J., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", (Linsen B. G., ed.), Academic Press, New York (1970) 171.
- 28.- Narayanan C. R., Srinivasan S., Datye A. K., Gorte R. y Biaglow A., *J. Catal.* **138** (1992) 659.
- 29.- Huang Y., White A., Walpole A. y Trimm D. L., *Appl. Catal.* **56** (1989) 177.

- 30.- Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M. y Viveros T., *Catal. Today* **14** (1992) 243.
- 31.- Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H. y K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- 32.- Vogel R. F., Marcelin G. y Kehl W. L., *Appl. Catal.* **12** (1984) 237.
- 33.- Yoldas B. E., *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 286.
- 34.- Yoldas B. E., *J. Mat. Sci.* **10** (1975) 1856.
- 35.- Morales J., Salmones J., Limón M. T. y Navarrete J., "Actas XIII Simp. Iberoam. Cat.", Segovia, España, **1** (1992) 123.
- 36.- Montoya J. A., "Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de $Al_2O_3-TiO_2$ ", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- 37.- Elaloui E., Pierre A. C. y Pajonk G. M., *J. Catal.* **166** (1997) 340.
- 38.- Yoldas, B. E., *J. Appl. Chem. Biotech.* **23** (1973) 803.
- 39.- Lichy N. N., DiNauro T. N. y Svrlugs R. C., U. S. Patent 4, 861, 484 (1989).
- 40.- Tauster S. J., Fung S. C. y Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1) (1978) 170.
- 41.- Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K. e Itoh H., *Fuel Process Technol.* **2** (1979) 253.
- 42.- Ng K. Y. S. y Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- 43.- Kohno T., Yokono T., Sanada Y., Yamashita K., Hattori H. y Makino K., *Appl. Catal.* **22** (1986) 201.
- 44.- Raupp G. B. y Dumesic J. A., *J. Catal.* **97** (1986) 85.
- 45.- M. Nargiello, Herz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- 46.- Nakabayashi H., Kakuta N. y Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- 47.- Bischoff B. L. y Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- 48.- Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A. y Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- 49.- López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y. y Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- 50.- Xu Q. y Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (7) (1994) 1939.
- 51.- Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G. y Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- 52.- Cotton F. A. y Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- 53.- Kingery W. D., "Introduction to Ceramics", John Wiley, 2nd. edition (1976) 81.
- 54.- Xi-yao Y., Kai Z., Luo X. y He J., *React. Kinet. Catal. Lett.* **46** (1) (1992) 179.
- 55.- Jianhua Y., Yingjun L., Linlin G. y Youqui T., *Act. Phys. Chim. Sin.* **9** (1) (1993) 13.
- 56.- Zhaobin W., Shaocon J., Qin X., Shishan S. y Guoxing X., *Catal. Lett.* **11** (1991) 365.
- 57.- Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Sham. E. L., Grange P. y Delmon B., *Appl. Catal.* **63** (1990) 305.
- 58.- Viveros T., Zárate A., López M. A., Montoya J. A., Ruiz R. y Portilla M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91**, "Preparation of Catalysts VI", (Poncelet G. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1995) 807.
- 59.- Nakabayashi H. y Tokuhiko K., *Bull. Kochi Nat. Coll. Tech.* **33** (1990) 63.

-
- 60.- Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. y Breysse M., *Appl. Catal. A General* **93** (1993) 163.
 - 61.- Klimova T. y Ramírez J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 309.
 - 62.- Klimova T., Ramírez J., Carmona E. y Castaño V., "Actas XV Simp. Iberoam. Cat.", Cór., Argentina, (Herrero E. *et al.*, eds.), **3** (1996) 1721.
 - 63.- Klimova T., González H., Hernández R. y Ramírez J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, "Preparation of Catalysts VII", (Delmon B. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) 807.
 - 64.- Ramírez J., Klimova T., Huerta Y. y Aracil J., *Appl. Catal. A General* **118** (1994) 73.
 - 65.- Toba M., Mizukami F., Niwa S., Sano T., Maeda K., Annila A. y Komppa V., *J. Molec. Catal.* **94** (1994) 85.
 - 66.- Toba M., Mizukami F., Niwa S., Kiyozumi Y., Maeda K., Annila A. y Komppa V., *J. Mater. Chem.* **4** (4) (1994) 585.
 - 67.- Chiaro S. S. X., Zotin J. L. y Faro Jr. A. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, "Preparation of Catalysts VII", (Delmon B. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) 633.
 - 68.- Sánchez J., Delgado E., Hernández H., Rosas R. y Viveros T., *Av. I. Q.* **1994** (1994) 36.
 - 69.- Montoya J. A., Lartundo L., Del Angel P., Domínguez J. M. y Viveros T., "Actas XV Simp. Iberoam. Cat.", Cor., Argentina (Herrero *et al.*, eds.), **3** (1996) 1939.
 - 70.- Montoya J. A., Viveros T., Salas P. y Navarrete J., "Actas XVI Simp. Iberoam. Cat.", Car., Colombia, (Centeno A. *et al.*, eds.), **3** (1998) 1431.
 - 71.- Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J. y Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
 - 72.- Narayanan S. y Sreekanth G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **85** (11) (1989) 3785.
 - 73.- Chen I. y Shiue D., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 429.
 - 74.- Mustard D. G. y Bartholomew C. H., *J. Catal.* **67** (1981) 186.
 - 75.- Bartholomew C. H. y Farrauto R. J., *J. Catal.* **45** (1976) 41.
 - 76.- Lo Jacono M. y Schiavello M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1**, "Preparation of Catalysts I", (Delmon B. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1975) 473.
 - 77.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **30** (1987) 239.
 - 78.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **30** (1987) 255.
 - 79.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **32** (1987) 45.
 - 80.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **32** (1987) 59.
 - 81.- Sánchez J. R., Rosas R. y Viveros T., *Av. I. Q.* **1993** (1993) 44.
 - 82.- Doesburg E. B. M., Hakvoort G., Schaper H. y van Reijen L.L., *Appl. Catal.* **7** (1983) 85.
 - 83.- Doesburg E. B. M., Korte P. H. M., Schaper H. y van Reijen L.L., *Appl. Catal.* **11** (1984) 155.
 - 84.- Lansink Rotgerink H. G. J., Bosch H., van Ommen J. G. y Ross J. R. H., *Appl. Catal.* **27** (1986) 41.
 - 85.- Zieliński J., *Appl. Catal. A General* **94** (1993) 107.
 - 86.- Gates B. C., "Catalytic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York (1992).
 - 87.- Bouwens S. M. A. M., Koningsberger D. C., De Beer V. H. J., Louwers S. P.A. y Prins R., *Catal. Lett.* **5** (1990) 273.
 - 88.- Abart J., Delgado E., Ertl G., Jeziorowski H., Knözinger H., Thiele N. y Wang X. Zh., *Appl. Catal.* **2** (1982) 155.
-

-
- 89.- Livingston J. Y., *Chem. Eng. Prog.* **69** (5) (1973) 65.
- 90.- Resasco D. E., Marcus B. K., Huang C. S. y Durante V., *J. Catal.* **146** (1994) 40.
- 91.- Scheffer B., Mangnus P. J. y Moulijn J. A., *J. Catal.* **121** (1990) 18.
- 92.- Mangnus P. J., Poels E. K., van Langeveld A. D. y Moulijn J. A., *J. Catal.* **137** (1992) 92.
- 93.- Bartholomew C. H. y Pannell R. B., *Appl. Catal.* **2** (1982) 39.
- 94.- Baker R. T. K., Prestridge E. B. y Garten R. L., *J. Catal.* **56** (1979) 390.
- 95.- Mériaudeau P., Ellestad O. H., Dufaux M. y Naccache C., *J. Catal.* **75** (1982) 243.
- 96.- Burch R. y Flambard A. R., *J. Catal.* **85** (1984) 8.
- 97.- Simoens A. J., Baker R. T. K., Dwyer D. J., Lund C. R. F. y Madon R. J., *J. Catal.* **86** (1984) 359.
- 98.- Chung Y. W., Xiong G. y Kao C. C., *J. Catal.* **85** (1984) 237.
- 99.- Sankar G., Rao C. N. R. y Rayment T., *J. Mater. Chem.* **1** (2) (1991) 299.
- 100.- Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G. y Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- 101.- van de Loosdrecht J., van der Kraan A. M., van Dillen A. J. y Geus J. W., *J. Catal.* **170** (1997) 217.
- 102.- Espinós J. P., González-Elipse A. R., Caballero A., García J. y Munuera G., *J. Catal.* **136** (1992) 415.
- 103.- Ramírez J., Harle V., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Vrinat M. y Breysse M., “Actas XIII Simp. Iberoam. Cat.”, Seg., España, **1** (1992) 151.
- 104.- Pérez G., “Actividad y Desactivación de Catalizadores de Ni Soportado en Óxidos Mixtos de Alúmina y Titania”, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México (1997).
- 105.- Rodríguez J. C., Viveros T. y Monzón A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **111**, “Catalyst Deactivation 1997”, (Bartholomew C. y Fuentes G., eds.), Elsevier, Amsterdam (1997).
- 106.- Gamas E. D., Montoya J. A. y Schifter I., “Actas XVI Simp. Iberoam. Cat.”, Car., Colombia, (Centeno A. *et al.*, eds.), **2** (1998) 941.
- 107.- Fuentes G. A., *Appl. Catal.* **15** (1985) 33.
- 108.- Misano *et al.* en Tanabe K., “Solids Acids and Bases”, Academic Press, New York (1970) 121.
- 109.- Ai M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2579.
- 110.- Tanabe K., Misono M., Ono Y. y Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**, “New Solid Acids and Bases”, (Delmon B. y Yates J. T., eds.), Elsevier, Amsterdam (1989).
- 111.- Jain J. R. y Pillai C. N., *J. Catal.* **9** (1967) 322.
- 112.- DeCanio E. C., Nero V. P. y Bruno J. W., *J. Catal.* **135** (1992) 444.
- 113.- Rekoske J. E. y Barteau M. A., *J. Catal.* **165** (1997) 57.
- 114.- Balandin A. A., “Multiplētnaya Teoria Kataliza”, T. 1, Moskva, Izd. MGU (1963), T.2, (1964).
- 115.- Morrison R. T. y Boyd R. N., “Química Orgánica”, Addison-Wesley Iberoamericana, USA (1990) 435.
- 116.- Boudart M., “Advances in Catalysis”, Academic Press, New York, **20** (1969) 153.
- 117.- Sinfelt J. H., Carter H. L. y Yates D. J. C., *J. Catal.* **24** (1972) 283.
- 118.- Desai P. H. y Richardson J. T., *J. Catal.* **98** (1986) 392.
- 119.- Van Hardeveld R. y Van Montfoort A., *Surf. Sci.* **4** (1966) 396.
- 120.- Richardson J. T., “Principles of Catalyst Development”, Plenum Press, New York (1989).

- 121.- Koussathana M., Vamvouka N. y Verykios X. E., *Appl. Catal. A General* **95** (1993) 211.
- 122.- Girgis M. J. y Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021.
- 123.- Redey A. y Hall W. K., *J. Catal.* **119** (1989) 534.
- 124.- Sapre A. V. y Gates B.C., *Ind. Eng. Proccess Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- 125.- Hooper R. J., Battaerd H. A. J., Evans D. G., *Fuel* **58** (1979) 132.
- 126.- Broderick D. H., Sapre A. V., Gates B. C., Kwart H. y Schuit G. C. A., *J. Catal.* **135** (1992) 444.
- 127.- Shabtai J., Nag N. K. y Massoth F. E., "Procc. 9th Int. Cong. Cat.", (Phillips *et al.*, eds.), Calgary, Can., **1** (1988) 1.
- 128.- Lo H. S., Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, USA (1981).
- 129.- Bhinde M. V., Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, USA (1979).

3.- Desarrollo Experimental

3.1.- Síntesis de Materiales

3.1.1.- Síntesis de Al₂O₃ y TiO₂ Sol-Gel

Para la preparación de los soportes a partir de óxidos simples alúmina (Al) y titania (Ti) se empleó la vía sol-gel basada en la técnica descrita por Montoya (1). Las relaciones molares entre reactivos fueron: ROH/alc.=65, H₂O/alc.=20 y aditivo/alc.=0.2.

Las principales etapas del proceso en cuestión se describen a continuación:

- (i) Disolución de los alcóxidos precursores. Se disolvieron *sec*-butóxido de aluminio, Al(OBu^s)₃ o isopropóxido de titanio, Ti(OPrⁱ)₄, (Aldrich), en alcohol isopropílico (Baker). Se operó bajo atmósfera de Ar y con material de vidrio (secado por toda una noche en estufa a 383 K), con la finalidad de evitar la presencia de humedad atmosférica toda vez que los compuestos utilizados son altamente reactivos a la hidrólisis, sobre todo el alcóxido de titanio. La solución obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa a la temperatura de síntesis (T_s). Se trabajó a 2 valores distintos para dicho parámetro, 278 y 348 K. Para el cumplimiento de tales condiciones se hizo uso ya sea de mantas calefactoras o de un baño frío (Cole Parmer 1268-02).
- (ii) Adición de la mezcla de hidrólisis. La mezcla de hidrólisis se preparó disolviendo el aditivo a emplear (en solución 2 M) en la correspondiente cantidad de agua desionizada (sistema Milli-Q, Millipore Corp.). La adición se efectuó por goteo lento para evitar la presencia de zonas ricas en mezcla hidrolizante y así prevenir la precipitación de hidróxidos. En la Tabla 3.1 se muestran los distintos agentes empleados así como la naturaleza de su influencia sobre las reacciones características del proceso sol-gel.
- (iii) Maduración del gel. Luego de terminada la adición de la mezcla de hidrólisis se detuvo la agitación mecánica y se dejó reposar el producto durante 24 h, a la T_s (muestras preparadas a 278 K) o a condiciones ambientales (muestras preparadas a 348 K). Para el precursor de Al₂O₃ se registró una paulatina modificación en la apariencia de los materiales preparados, observándose la evolución desde una suspensión blanquecina a la conformación de una estructura gelatinosa, la cual no llegó a completarse durante el periodo de tiempo especificado. Por otra parte, el precursor de TiO₂ presentó la apariencia típica de un gel tan pronto se finalizó la agitación mecánica. Lo anterior se atribuyó a la mayor reactividad del alcóxido de titanio en cuanto a la hidrólisis y condensación.

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

Aditivo	Función
HNO ₃	Catalizador de hidrólisis
NH ₄ OH	Catalizador de condensación
CH ₃ COOH	Aditivo complejante

- (iv) Secado del gel. La eliminación del exceso de disolvente es una operación necesaria para la completa formación del gel tanto para los precursores de la alúmina como para los óxidos mixtos. Para dilucidar el efecto de la técnica de secado sobre las propiedades de los xerogeles finales, se optó por seguir 2 rutas distintas. En la primera de ellas, el precursor obtenido se colocó en un cristizador de vidrio y se permitió la evaporación libre del disolvente bajo condiciones atmosféricas. Dicho proceso se efectuó únicamente por difusión molecular debido a lo cual la remoción del disolvente se prolongó hasta por 5-7 días, intervalo de tiempo denominado “periodo de añejamiento”. Se obtuvieron geles compactos y transparentes cuyo volumen fue función de la duración del añejado. Por otra parte, la segunda ruta consistió en la eliminación del disolvente orgánico en estufa de vacío a temperatura ambiente. No se emplearon temperaturas mayores debido a los problemas que podrían presentarse por la ebullición explosiva del alcohol. Los geles secos obtenidos (luego de aproximadamente 2 días) presentaron mayor volumen que los añejados, siendo evidente una mayor porosidad en los mismos.
- (v) Calcinación de geles secos. Los geles obtenidos se calcinaron a distintas temperaturas. Los tratamientos térmicos se realizaron en el intervalo de 373-1173 K (en incrementos de 200 K) bajo atmósfera estática de aire. Los materiales se llevaron desde temperatura ambiente hasta la de calcinación (T_c), con una velocidad de calentamiento de 3 Kmin⁻¹. Luego de alcanzadas las condiciones requeridas, éstas fueron mantenidas por 5 h. Es importante mencionar que se realizaron ensayos de calcinación bajo flujo de aire utilizando un programa de calentamiento similar. Al no encontrarse diferencias apreciables en cuanto a la textura de los sólidos en relación con la de las muestras tratadas bajo atmósfera estática, esta variante fue desechada.

3.1.2.- Síntesis de Óxidos Mixtos Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel

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

- (i) Disolución de alcóxidos. Se disolvieron en isopropanol los volúmenes de alcóxido de aluminio y titanio pertinentes a la obtención de formulaciones con relaciones atómicas Al/Ti=2 (Al₂O₃/TiO₂=1, AT2) y Al/Ti=25 (Al₂O₃/TiO₂=12.5, AT25). Así también, se utilizó la modificación en la relación agua/alcóxidos=30 propuesta por Montoya *et al.* (2) permaneciendo constantes las demás proporciones entre reactivos.

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

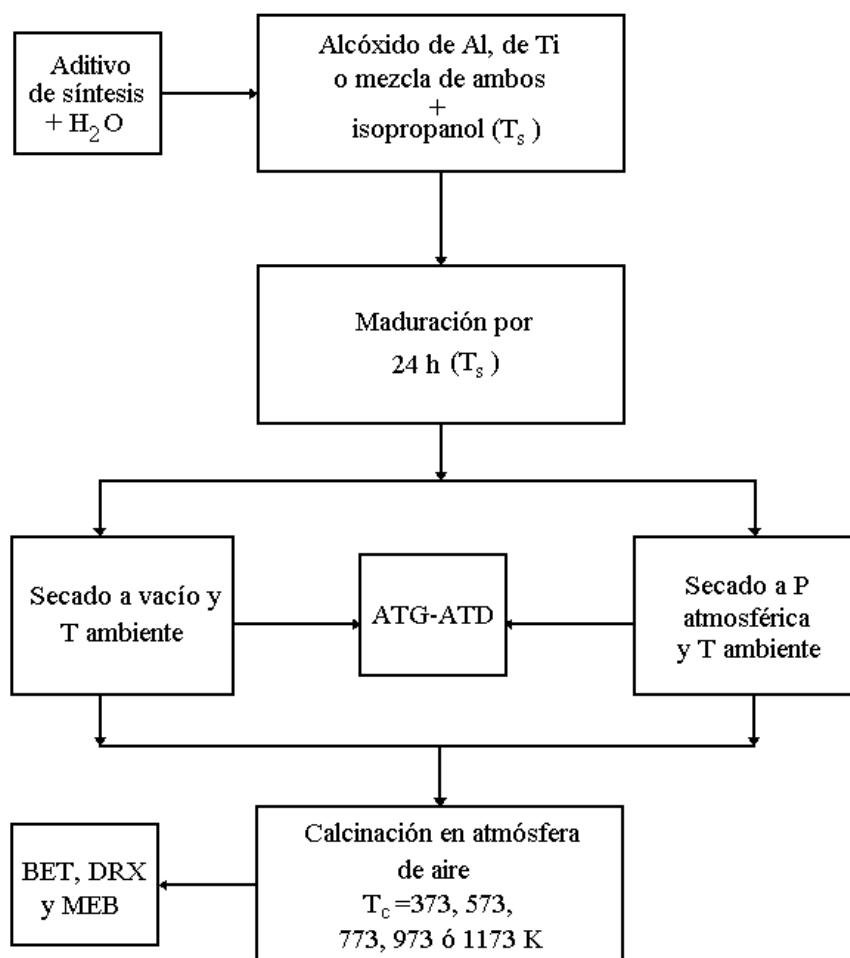
3.1.3.- Síntesis de Catalizadores de Ni Soportado Impregnados por Vía Húmeda

3.1.3.1.- Síntesis de Precursores Catalíticos

La preparación de precursores catalíticos se efectuó por impregnación por vía húmeda al equilibrio (“wet impregnation”), según la metodología de Huang y Schwarz (3). La serie de soportes impregnados se sintetizó a 278 K y sin añejamiento. Información relevante a este respecto se proporciona en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Características de los soportes de Al_2O_3 , TiO_2 y óxidos mixtos a ser impregnados por vía húmeda.

Soporte	Aditivo	T_c (K)
A	CH_3COOH	973
AT25	CH_3COOH	973
AT2	CH_3COOH	973
T	HNO_3	673

**Fig. 3.1.-** Diagrama de flujo de la preparación de soportes catalíticos por el método sol-gel.

Los materiales con alúmina en su formulación fueron tratados a 973 K con la finalidad de producir sólidos con áreas moderadas ($220\text{-}350\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), considerando que un soporte con un área específica (S_g) excesivamente grande contribuiría a la obtención de una fase metálica muy dispersa, con formación de cristalitas muy pequeños. Estos podrían orientar la selectividad de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (una de las reacciones prueba estudiadas) hacia la hidrogenólisis, produciéndose principalmente especies C_1 y C_2 , en detrimento del rendimiento a benceno (4).

Debido a problemas de retención de residuos orgánicos carbonizados sobre la superficie del TiO_2 preparado con ácido acético (aun luego de ser éste tratado a 773 K bajo flujo de aire) se decidió la utilización de un soporte alterno a base de titania sintetizada con HNO_3 . No se intentó el empleo de tratamientos más severos toda vez que la baja estabilidad térmica del TiO_2 limitaría la obtención de sólidos con propiedades texturales adecuadas como soportes catalíticos. El soporte sintetizado con HNO_3 se calcinó aplicando el método propuesto por G. Pérez (5), mismo que comprende las siguientes etapas: (a) calentamiento de temperatura ambiente a 423 K y estadía a esta temperatura por 3 h, (b) calentamiento de 423 a 673 K permaneciéndose a estas condiciones por un término de 10 h. Ambos tratamientos se efectuaron con rampas de 1 Kmin^{-1} y flujo de aire de 60 mlmin^{-1} . El criterio de elección de la T_c se basó en un compromiso entre varias limitantes: (a) obtención de un óxido estable a las condiciones requeridas por los esquemas de reacción ($T_R \leq 623 \text{ K}$), (b) obtención de muestras de soporte libres de residuos orgánicos carbonizados y (c) preservación de propiedades texturales. Es importante recordar que a tratamientos severos ($T_c > 773 \text{ K}$) el TiO_2 muestra un colapso prácticamente total en su estructura porosa, y, por ende, en el valor de su S_g .

Basados en el modelo de impregnación húmeda (3), la cantidad total de metal depositado será función de dos contribuciones, a saber, una contribución debido a la adsorción (X) y la otra al llenado de poros (Y). La capacidad de intercambio iónico de la superficie de un soporte se relaciona íntimamente con su naturaleza ácido-base (tipo, número y fuerza de sitios) de modo tal que ésta influiría sobre sus propiedades adsorptivas. Se establecería así un equilibrio entre la concentración de las especies iónicas en solución y la correspondiente a la superficie del sólido a impregnar. Por otra parte, la contribución del llenado de poros es función directa de las propiedades texturales del soporte (volumen de poros) y de la concentración final de la solución impregnante.

La relación funcional entre las 2 contribuciones mencionadas y la cantidad total de Ni depositado puede expresarse a través de la siguiente fórmula:

$$X_{NiT} = \frac{X + Y}{W_s + X + Y} \quad (3.1)$$

donde: X_{NiT} : Fracción de Ni en el sólido ($\text{g}_{\text{Ni}}\text{g}_{\text{sól.}}^{-1}$)
 W_s : Masa de soporte (g)
 X : Contribución de la adsorción (g_{Ni})
 Y : Contribución del llenado de poros (g_{Ni})

Entre las ventajas inherentes a la técnica por vía húmeda al equilibrio destacan la obtención de una mejor dispersión de la fase activa y una mayor resistencia a la desactivación por deposición de coque, en comparación al método tradicional de impregnación por humedad incipiente (6).

Los detalles de la técnica utilizada se dan a continuación:

- (i) Preparación de soluciones. Se prepararon soluciones de concentración conocida del metal a depositar disolviendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) en agua desionizada (Milli-Q,

- Millipore Corp.). Para efectuar el control del pH se preparó solución ácida (HNO_3 , Baker) y básica (NH_4OH , Baker), ambas diluidas en agua desionizada.
- (ii) Impregnación. Se colocó una muestra (1 g) del soporte a impregnar en un vaso de precipitados y se adicionó la solución de Ni^{2+} . El sistema se mantuvo bajo agitación magnética y se determinó el pH inicial (CONDUCTRONIC pH 20). Luego, se ajustó a 5 el valor de este parámetro, utilizándose solución ácida de HNO_3 o NH_4OH , según los requerimientos. Se permaneció a estas condiciones por un periodo de 1 h. El valor del pH fue elegido basándose en que a valores más bajos se propicia la substitución isomórfica de níquel en los sitios octaédricos (y quizá también tetraédricos) de la matriz del soporte, favoreciéndose la formación de NiAl_2O_4 , especie no activable por reducción a las condiciones ensayadas en este trabajo (7).
 - (iii) Secado. Se eliminó el exceso de solución por filtrado a vacío. Posteriormente, las muestras se secaron por 3 h en estufa a 373 K.
 - (iv) Calcinación. Esta operación encaminada a la obtención de formas oxidadas del níquel soportado y a la eliminación de remanentes indeseables (nitratos, amoníaco, etc.), se llevó a cabo bajo flujo de aire (LINDE) mediante el siguiente programa: de temperatura ambiente a 373 K y velocidad de calentamiento de $3\text{-}4\text{ Kmin}^{-1}$, permaneciéndose a este valor por 1 h. Luego se elevó la temperatura a 673 K, condiciones las cuales se mantuvieron por 10 h.

En la Fig. 3.2 se muestra un diagrama de flujo que presenta esquemáticamente las etapas de síntesis anteriormente descritas.

3.1.3.2.- Activación de Precursores Catalíticos

Los precursores impregnados y calcinados se activaron para su evaluación catalítica bajo dos diferentes esquemas:

- (i) Reducción. Se obtuvo la fase Ni^0 soportado tratando bajo atmósfera de H_2 (PRAXAIR) a los precursores calcinados. El flujo de operación fue de 20 mlmin^{-1} . Se ensayaron diferentes temperaturas de reducción ($T_r=573\text{-}773\text{ K}$) con la finalidad de determinar su efecto tanto sobre las propiedades de los materiales (área metálica, tamaño de partícula, etc.) como sobre su actividad catalítica. Luego de haber sido estudiados los catalizadores reducidos a 673 K, fueron re-oxidados bajo flujo de aire (30 mlmin^{-1}) por 2 h a la misma temperatura. Posteriormente, se les redujo a 773 K. De acuerdo a Bartholomew y Farrauto (7) existe un periodo crítico durante la transformación del NiO a Ni^0 , el cual se manifiesta alrededor de 503 K. Aproximadamente a tal temperatura se registra la formación de H_2O como subproducto de la reducción del NiO . La presencia de tal compuesto contribuiría al transporte y crecimiento de los cristalitas de Ni^0 , con la consecuente disminución en el área metálica. Además, una atmósfera rica en vapor de agua podría afectar negativamente las propiedades texturales del soporte si éste no posee una buena estabilidad hidrotérmica. Resulta necesaria la eliminación del agua formada a condiciones que afecten lo menos posible las propiedades del catalizador final. Se considera que operando a bajas velocidades de calentamiento ($<5\text{ Kmin}^{-1}$) y permitiendo una estadía de por lo menos 1 h a 503 K se consigue la minimización de los efectos del sinterizado, al ser transportada el agua formada por efecto convectivo del flujo de H_2 alimentado. Se decidió emplear una velocidad de

calentamiento de 3 Kmin^{-1} , dividiéndose el programa en dos etapas. Primeramente, se calentó desde temperatura ambiente hasta 503 K permaneciéndose a estas condiciones por 1 h . Posteriormente, la temperatura se incrementó hasta su valor final ($573\text{-}773 \text{ K}$) para mantenerse por un periodo de 12 h . Los materiales así obtenidos fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (fase gas).

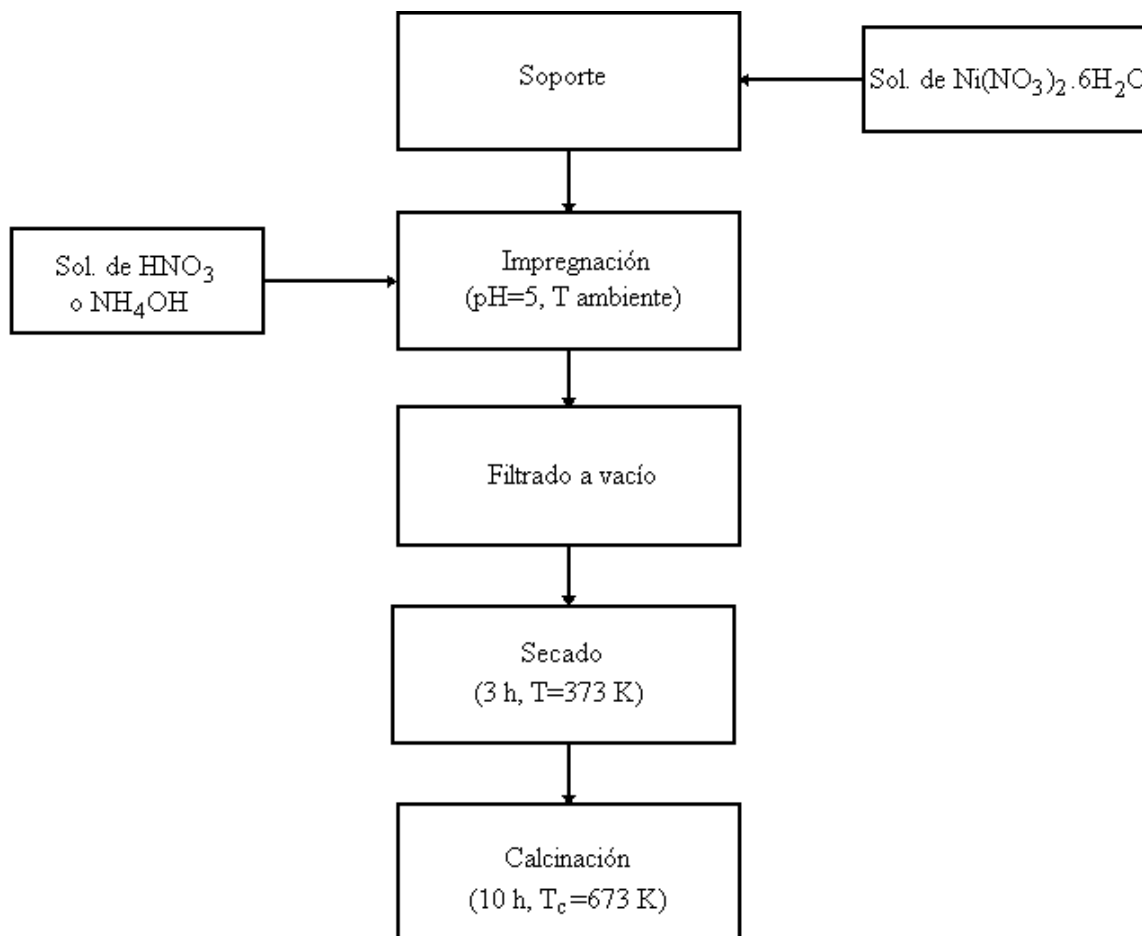


Fig. 3.2.- Diagrama de flujo de la preparación de precursores catalíticos utilizando impregnación por vía húmeda al equilibrio.

- (ii) Sulfuración. Los materiales fueron sulfurados bajo un flujo de 4 lt h^{-1} de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 13% (AGA), por un periodo de 1 h a 673 K (rampa de 10 Kmin^{-1}). Se permitió el enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente bajo atmósfera de ácido sulfhídrico y luego se practicó un barrido con N_2 (LINDE). Se tomaron las precauciones pertinentes para evitar en lo posible el contacto del catalizador con la atmósfera ambiente toda vez que la fase NiS_x obtenida reacciona espontáneamente con el O_2 del aire. El compuesto formado dependerá de la fase sulfuro obtenida. Así por ejemplo, el NiS se oxida para formar Ni(OH)S (8). Los catalizadores en fase sulfuro se evaluaron en la reacción de hidrogenación de naftaleno (fase líquida).

Un diagrama esquemático que muestra los procesos de activación utilizados así como las reacciones prueba empleadas para cada sistema puede observarse en la Fig. 3.3.

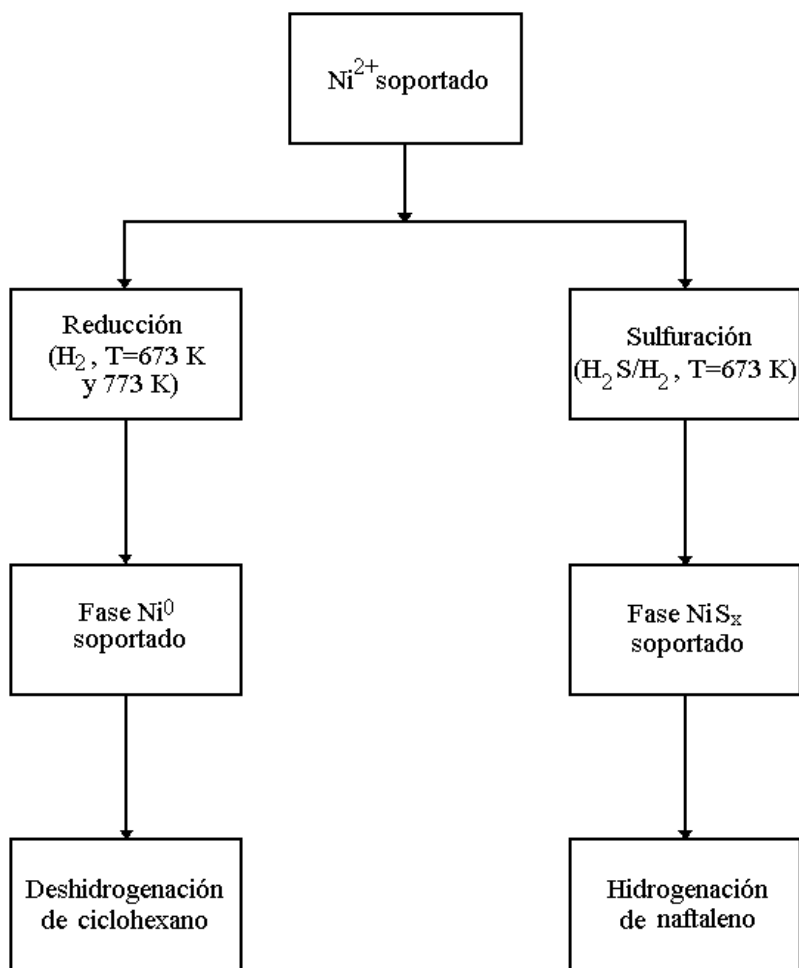


Fig. 3.3.- Procesos de activación de los precursores calcinados y reacciones prueba empleadas.

3.2.- Caracterización de Materiales

3.2.1.- Caracterización de Soportes

3.2.1.1.- Fisisorción de N₂

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes sintetizados se llevó a cabo por adsorción física de N₂ (LINDE) a 75 K, habiéndose utilizado para ello 2 diferentes equipos. Para el cálculo de las S_g se empleó el método estándar BET, partiendo de los datos obtenidos mediante un equipo Micromeritics Accusorb 2100E. Por otra parte, se efectuaron análisis texturales más detallados de las muestras estudiadas (determinación de isothermas de adsorción-desorción, distribución de poros, etc.) por medio de un aparato AUTOSORB-1 (QUANTACHROME).

3.2.1.2.- Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D-500. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación la correspondiente a la transición $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda=0.15406$ nm. Para obtener información acerca de la microestructura de los soportes microcristalinos a impregnar con Ni se realizaron estudios de función de distribución radial (FDR). Esta técnica permite el cálculo de la distribución promedio de átomos vecinos, a través del análisis de Fourier de la información obtenida a partir de un difractograma de rayos X (9). Los patrones de difracción se determinaron en el intervalo de 2θ desde 4 hasta 120 grados. Los datos pertinentes se alimentaron al programa de cómputo que para este fin diseñaron Magini y Cabrini (10).

3.2.1.3.- Análisis Térmico (ATG y ATD)

Los termogramas correspondientes a los análisis termogravimétricos (ATG) y a los análisis térmicos diferenciales (ATD) se determinaron en un instrumento Netzsch Thermische Analyse, STA 409 EP. Se operó bajo atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde temperatura ambiente hasta 1273 K, con una velocidad de calentamiento de 10 Kmin^{-1} . Se analizaron muestras de aproximadamente 50 mg de gel seco.

3.2.1.4.- Microscopía Electrónica de Barrido

Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los soportes sintetizados bajo diferentes condiciones y calcinados a distintas temperaturas se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 940 A. Se empleó la técnica de recubrimiento por “sputtering” con Au para evitar los problemas derivados de la acumulación de cargas estáticas que pudieran originarse por las características de los materiales estudiados.

3.2.1.5.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

El estado de coordinación de los átomos de Al y los cambios inducidos atribuibles a la presencia de átomos de Ti en las formulaciones, a la T_c de la muestra y al efecto del aditivo de síntesis fueron estudiados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Se empleó un equipo ASX300 BRUKER NMR spectrometer. Los espectros de resonancia magnética a ángulo mágico del núcleo ^{27}Al se determinaron a temperatura ambiente a una frecuencia de la fuente de 78.21 MHz y con una velocidad de giro de 12 kHz.

3.2.2.- Caracterización de Precursores Calcinados

3.2.2.1.- Espectrofotometría de Absorción Atómica

Con la finalidad de cuantificar la concentración de Ni en los precursores impregnados, se realizaron análisis por espectrofotometría de absorción atómica a las muestras previamente calcinadas a 673 K. Para ello, se empleó un equipo Varian SpectrAA 20 y soluciones patrón (Sigma) de diferentes concentraciones del metal en cuestión.

3.2.2.2.- Isotermas de Adsorción de Ni

Un inconveniente implícito en el uso de la técnica de impregnación por vía húmeda al equilibrio radica en la imposibilidad de conocer *a priori* la cantidad de fase metálica que efectivamente se depositará al utilizar una solución de determinada concentración. Resulta necesario el establecimiento de “curvas de impregnación” que relacionen la concentración de iones metálicos en la solución inicial con la concentración final en el precursor impregnado.

Se estableció una metodología a través de la cual pudieran determinarse las curvas de impregnación requeridas. Los detalles del procedimiento se dan a continuación:

- (i) Impregnaciones a diferente carga metálica. Para un soporte dado, se efectuaron impregnaciones variando la concentración de las soluciones de níquel (C_{Ni}) Se ensayó en el intervalo de 15, 000-170, 000 ppm del agente a depositar.
- (ii) Determinación de la carga metálica. Luego de secar y calcinar a los precursores, se cuantificó la cantidad de Ni depositado. Lo anterior se llevó a cabo por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

La metodología previamente descrita, permitió la cuantificación de las contribuciones por adsorción (X) y por llenado de poros (Y), según se detalla en el apéndice 8.1.

Finalmente, las isotermas de adsorción determinadas se expresaron tanto sobre una base másica unitaria de soporte como por unidad de S_g del mismo. Esto último se realizó con la finalidad de evaluar las diferencias en cuanto a la capacidad de fijación de Ni de los distintos soportes.

3.2.2.3.- Fisorción de N_2

Las propiedades texturales de los precursores calcinados se estudiaron a través de la técnica de fisorción de N_2 a 75 K, utilizando un aparato AUTOSORB-1 (QUANTACHROME).

3.2.2.4.- Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas para las muestras impregnadas y calcinadas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X. El equipo empleado fue un difractor SIEMENS D-500, provisto con ánodo de Cu. La radiación fue la correspondiente a la transición $Cu_{K\alpha}$ con $\lambda=0.15406$ nm.

3.2.2.5.- Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras de precursor catalítico con diferentes cargas metálicas se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-Vis-NIR, provisto con el aditamento “praying mantis”, útil en el análisis de polvos. Se analizó la región de 200-800 nm (ultravioleta-visible). Se aplicó la función de Kubelká-Munk a los espectros pertenecientes tanto a los soportes sin impregnar como a los precursores catalíticos. Las señales correspondientes al Ni oxidado en diferentes estados de coordinación (tetraédrica y octaédrica) se hicieron evidentes al restar los primeros de los segundos.

3.2.3.- Caracterización de Catalizadores de Ni⁰ Soportado

3.2.3.1.- Quimisorción de H₂

La quimisorción de hidrógeno es una técnica de adsorción selectiva útil en la caracterización de una fase metálica soportada, pudiéndose obtener información concerniente al % dispersión (%D), diámetro de cristalito ($\bar{O}_{part.}$) y área metálica (S_M). La determinación de dichos parámetros es posible a través del conocimiento de la cantidad de gas adsorbido en monocapa sobre una superficie metálica dispersa, por extrapolación al eje de las ordenadas de la parte lineal de las isotermas correspondientes. El equipo utilizado fue un aparato Micromeritics Accusorb 2100E especialmente acondicionado para tal técnica. Los detalles de los análisis y de los cálculos correspondientes se dan en el apéndice 8.2.

3.3.- Evaluación Catalítica de Materiales

3.3.1- Evaluación Catalítica de Óxidos Simples y Mixtos en la Deshidratación de Isopropanol

Aunque generalmente se considera a los soportes como materiales dispersantes de la fase activa e inertes en reacción, sus propiedades superficiales pueden influir decisivamente sobre el comportamiento de un catalizador determinado. De entre las características fisicoquímicas que imparten mejores propiedades a un material para su uso como soporte destacan su acidez y/o su basicidad. A manera de ejemplo, se ha reportado que existe una relación directa entre el número de sitios ácidos Lewis superficiales presentes en formulaciones de óxidos mixtos de titania-alúmina y la dispersión de la fase MoS₂. Esta dispersión mejorada redundaba en mejor actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración (11).

En el caso que nos atañe, se consideró que la medición indirecta de la acidez superficial podría proporcionar información relevante acerca de las propiedades de los soportes, tratando de correlacionar éstas con las de los catalizadores finales. Se eligió al isopropanol como molécula sonda, tomando en cuenta que su descomposición por diferentes vías (deshidratación, deshidrogenación, etc.) podría arrojar luz en lo concerniente a las modificaciones superficiales que se manifiestan a causa de las diversas condiciones de preparación y tratamientos a que se sometieron los sólidos sintetizados. Tales cambios superficiales podrían incidir de manera importante sobre la naturaleza de los sitios activos presentes. La deshidratación de alcoholes no requiere de sitios ácidos fuertes por lo que se le correlaciona con el número total de sitios ácidos y no con su fuerza (12).

El procedimiento experimental seguido puede ser dividido en las siguientes etapas:

- (i) Acondicionamiento de materiales. Los sólidos a estudiar fueron molidos y tamizados entre 80-100 mallas (Tyler, abertura de malla: 178 y 150 μ m, respectivamente) con la finalidad de obtener un tamaño de partícula catalítica que garantizara la ausencia de efectos de transporte (difusión interna) tanto de productos como de reactivos (13, 14). Se colocaron aproximadamente 50 mg de material en un reactor tubular de vidrio Pyrex de $\bar{O}_i = \frac{1}{2}$ plg (diámetro interno), para luego activar la muestra mediante un tratamiento a 573 K por 1 h bajo flujo de N₂ para la eliminación de impurezas adsorbidas.

- (ii) Reacción. Se operó al reactor tubular ya mencionado bajo régimen permanente y diferencial. Se alimentó al reactor una corriente de N₂ (LINDE) saturado con alcohol isopropílico (Baker) a temperatura ambiente, proveyéndose condiciones adecuadas a la eliminación de problemas de difusión externa. Se trabajó a presión atmosférica en tanto que la temperatura de reacción fue variada en el intervalo de $423 < T_R < 513$ K con el objetivo de disponer de los datos requeridos para el cálculo de las energías de activación aparentes. En la totalidad de los casos, la selectividad se orientó a la producción de propileno (deshidratación), registrándose solo ínfimas cantidades de acetona (deshidrogenación) e isopropil éter (dimerización). No se observó desactivación de las muestras estudiadas. El cálculo de las velocidades de producción de propileno se realizó suponiendo un comportamiento de reactor tubular con flujo tapón, cuya ecuación basada en el balance de masa resulta (15):

$$\frac{W_c}{F} = \int \frac{dx}{R_{AM}} \quad (3.2)$$

- donde: R_{AM} : Velocidad total de formación de propileno por unidad de masa de catalizador ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 W_c : masa de catalizador (g)
 F : velocidad de alimentación del reactante (mols^{-1})
 x : conversión del reactante

Rearreglando e integrando luego de asumir que a bajas conversiones (régimen diferencial) la velocidad es constante e independiente de las demás variables, se obtiene:

$$R_{AM} = \frac{Fx}{W_c} \quad (3.3)$$

- (iii) Análisis de reactivos y productos. La identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas involucradas en la reacción se efectuó por cromatografía de gases empleando un equipo Gow-Mac Series 750, provisto de un detector de ionización de flama (DIF). Se dispuso de una columna empacada con Porapak Q, de 1/8 plg de diámetro y 3 m de largo.

Un diagrama del sistema de reacción utilizado puede apreciarse en la Fig. 3.4.

3.3.2.- Actividad Catalítica Deshidrogenante del Ni⁰ Soportado

La función deshidrogenante de los catalizadores de níquel metálico soportado se evaluó en la conversión de ciclohexano a benceno en fase gas. El procedimiento seguido para la realización de tales pruebas se desglosa en los siguientes apartados.

- (i) Preparación de la muestra. Se pesaron aproximadamente 50 mg de precursor catalítico, previamente tamizados a un tamaño de partícula adecuado para evitar problemas difusivos (80-100 mallas Tyler). Dicha muestra fue colocada en un

reactor tubular de vidrio Pyrex de $\varnothing_i=1/2$ plg. Los materiales fueron reducidos *in situ* bajo el procedimiento previamente descrito en el apartado 3.1.3.2, (i).

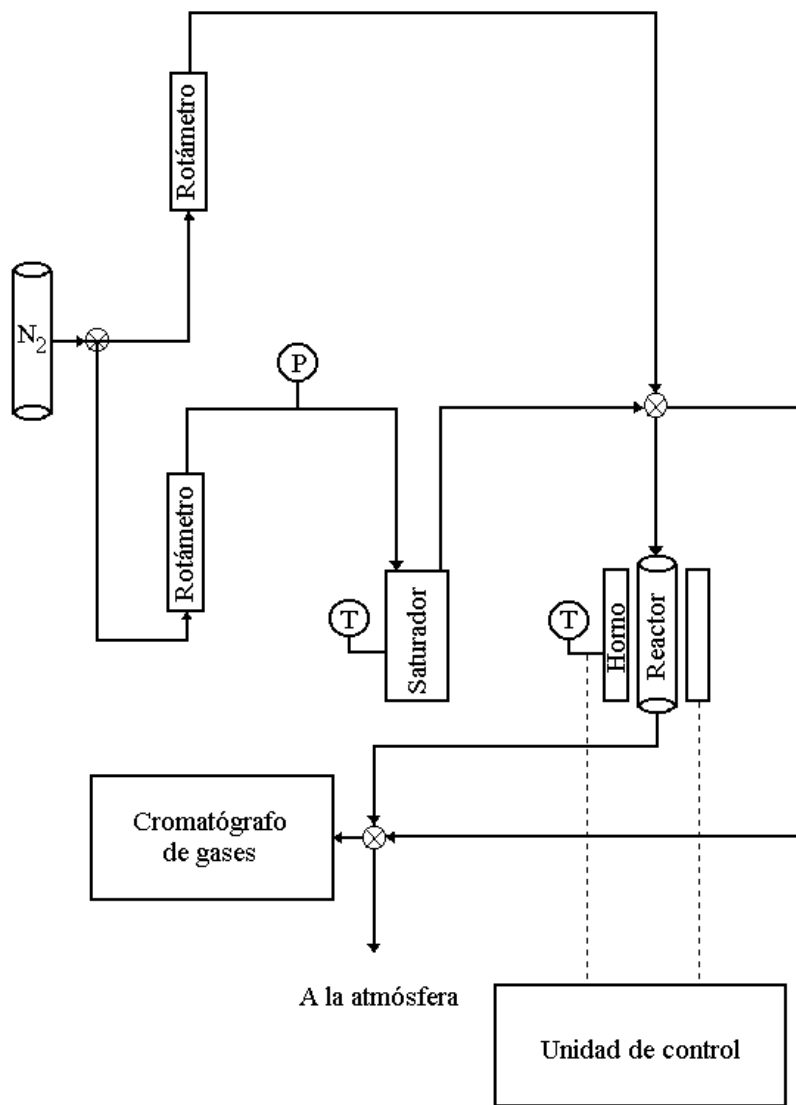


Fig. 3.4.- Sistema de reacción utilizado durante la caracterización de soportes catalíticos (descomposición de isopropanol).

- (ii) Reacción. Se operó el sistema en régimen diferencial y permanente. La alimentación de reactivo se llevó a cabo saturando una corriente de hidrógeno (PRAXAIR) con ciclohexano (Aldrich) a temperatura ambiente. Se trabajó a temperaturas en el intervalo $503 < T_R < 603$ K y a presión atmosférica. Los análisis de los efluentes se efectuaron luego de un periodo de estabilización de aproximadamente 4 h, dado que se observó un incremento en la conversión con respecto al tiempo, para condiciones fijas de operación. La selectividad fue prácticamente de un 100% a benceno registrándose la formación de metano (hidrogenólisis), en cantidades despreciables, sólo para temperaturas en el extremo

superior del intervalo estudiado ($T_R > 573$ K). La actividad de los diferentes catalizadores se comparó basándose en las velocidades de reacción calculadas según el razonamiento ya mencionado para reactores tubulares bajo flujo tapón (Sección 3.3.1).

- (iii) Análisis de reactivos y productos. La identificación y cuantificación tanto de reactivos como de productos se realizó por cromatografía de gases. Se empleó un equipo Hewlett Packard 5790 A, con detector de conductividad térmica (DCT) y provisto con una columna empacada con Carbowax 20 M al 10 %p/Chromosorb W-HP 80-100 y $\phi_i = 1/8$ plg.

Una representación esquemática del sistema de reacción utilizado puede observarse en la Fig. 3.5.

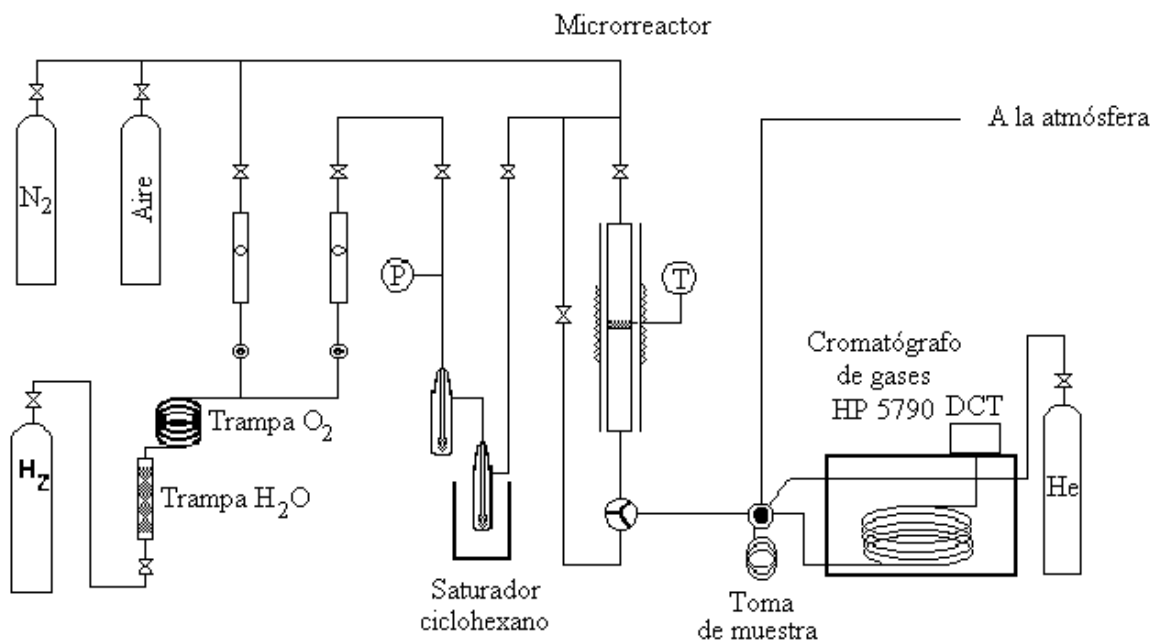


Fig. 3.5.- Esquema del sistema de reacción empleado para la evaluación de catalizadores de Ni^0 soportado en la deshidrogenación de ciclohexano (16).

3.3.3.- Actividad Catalítica Hidrogenante del NiS_x Soportado

Los catalizadores de NiS_x soportado fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de naftaleno en fase líquida. Los detalles del procedimiento seguido se dan a continuación:

- (i) Carga del reactor. Se operó en un reactor trifásico por lotes tipo autoclave Macstir (NITTO KOATSU CO, LTD.). La mezcla de reacción se conformó disolviendo aproximadamente 0.5 g de naftaleno (Baker) en 100 ml de ciclohexano. El catalizador (200 mg) se adicionó bajo atmósfera inerte de argón para evitar en lo posible la sulfatación del mismo. Finalmente, se adicionaron 0.2 ml de CS_2 (Aldrich). Según Sapre y Gates (15), a la condiciones de trabajo (alta temperatura y presión) la tiomolécula se descompone casi instantáneamente ($k_{descomposición} \sim 4$ órdenes de magnitud mayor que $k_{hidrogenación}$) a H_2S y metano, con lo cual se asegura

la permanencia del níquel en su forma sulfuro al proveerse una atmósfera rica en azufre.

La composición molar de la mezcla de reacción se proporciona en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.- Composición molar de las mezclas de alimentación al reactor por lotes (a condiciones de reacción).

Componente	% mol
Ciclohexano	98.5
Naftaleno	0.42
H ₂ S	0.70
Metano	0.35

- (ii) Reacción. Una vez cargado el reactor, se procedió a presurizar al sistema con N₂ (LINDE) para arrastrar al aire presente. Luego, se ajustó la presión de H₂ a 82 ± 3 kgfcm⁻² absolutos y la T_R a 623 ± 5 K. Después de alcanzadas las condiciones de trabajo, se proveyó agitación mecánica vigorosa (1500 RPM) para descartar la presencia de efectos de difusión interfásica. La selectividad se orientó a la obtención de tetralina, producto de hidrogenación del primer anillo aromático. La hidrogenación de los dos anillos se efectuó sólo en cantidades ínfimas, al registrarse únicamente trazas de decalina. La evaluación de la actividad catalítica se efectuó considerando un modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo reactante y de orden cero con respecto al H₂, suposición válida toda vez que se alimentó un gran exceso de este último reactivo:

$$-R_{AN} = kC_{naf}. \quad (3.4)$$

donde: R_{AN} : Velocidad de desaparición del naftaleno ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 k : constante de velocidad de pseudo primer orden (s^{-1})
 C_{naf} : concentración de naftaleno en un instante determinado (mol l^{-1})

La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor por lotes con volumen de reacción constante es (15):

$$-R_{AN} = \int \frac{dC_{naf}}{dt} \quad (3.5)$$

donde: t : tiempo

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

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{t} \quad (3.6)$$

Las constantes de velocidad k se determinaron mediante una rutina de regresión lineal por mínimos cuadrados considerando sólo los datos a baja conversión, debido a que conforme la concentración del reactivo limitante disminuye la etapa controlante del proceso podría verse fuertemente influenciada por fenómenos difusivos. Los valores determinados fueron expresados en $\text{m}^3\text{kg}_{\text{cat.}}^{-1}\text{s}^{-1}$, unidades sugeridas por Sapre y Gates (14).

- (iii) Análisis de reactivos y productos. Para el seguimiento de la conversión a productos de hidrogenación, se tomaron muestras periódicamente las cuales se analizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Series II 5890, equipado con detector de ionización de flama (DIF) y una columna capilar impregnada con Carbowax 20 M. Para la obtención de los tiempos de retención de los productos de interés, se inyectaron muestras puras de tetralina y decalina (Aldrich).

En la Fig. 3.6 se observa un diagrama del sistema de reacción utilizado.

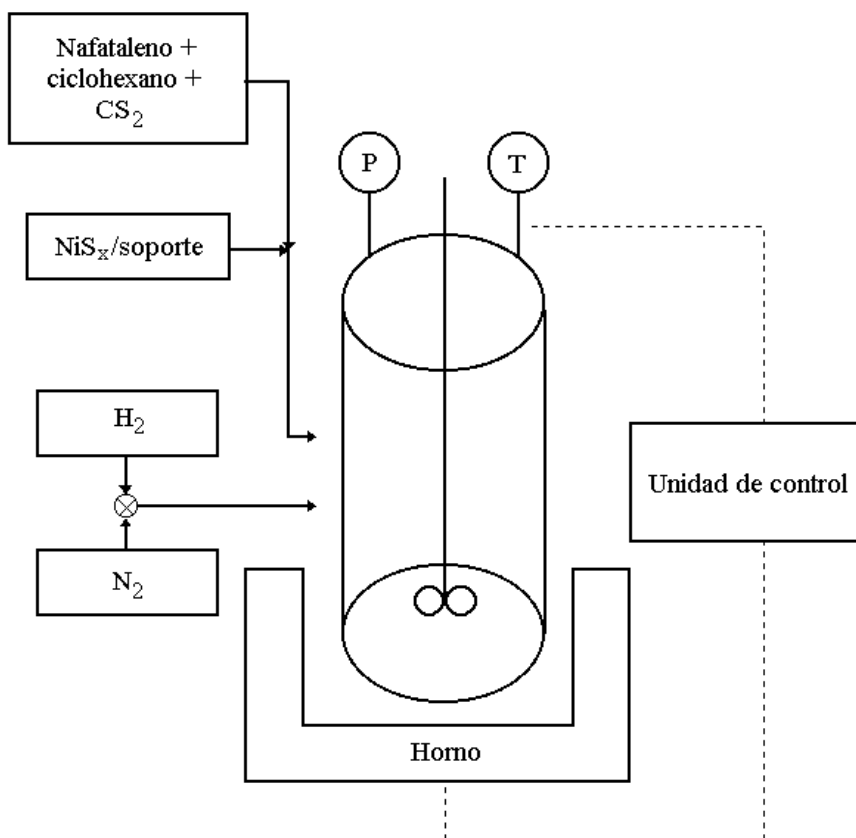


Fig. 3.6.- Diagrama del sistema de reacción por lotes empleado durante las pruebas de actividad en la hidrogenación de naftaleno de catalizadores de NiS_x soportado.

3.4.- Referencias

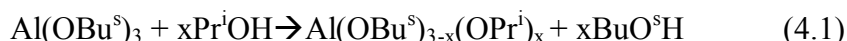
- 1.- Montoya J. A., “Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 ”, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- 2.- Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J. y Schiffer I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- 3.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **30** (1987) 255.
- 4.- Desai P. H. y Richardson J. T., *J. Catal.* **98** (1986) 392.
- 5.- Pérez G., comunicación personal (1997).
- 6.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **32** (1987) 59.
- 7.- Bartholomew C. H. y Farrauto R. J., *J. Catal.* **45** (1976) 41.
- 8.- Cotton F. A. y Wilkinson G., “Química Inorgánica Avanzada”, Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- 9.- Klug H. P. y Alexander L. E., “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”, Wiley-Interscience, New York (1974).
- 10.- Magini M. y Cabrini A., *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 14.
- 11.- Ramírez J., Ruíz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. y Breyse M., *Appl. Catal. A General* **93** (1993) 163.
- 12.- Narayanan C. R., Srinivasan S., Datye A. K., Gorte R. y Biaglow A., *J. Catal.* **138** (1992) 659.
- 13.- Lindfors L. P., Salmi T. y Smeds S., *Chem. Eng. Sci.* **48** (22) (1993) 3813.
- 14.- Sapre A. V. y Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- 15.- Smith J. M., “Ingeniería de la Cinética Química”, CECSA, México (1993).
- 16.- Pérez G., “Actividad y Desactivación de Catalizadores de Ni Soportado en Óxidos Mixtos de Alúmina y Titania”, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México (1997).

4.- Caracterización de Soportes Preparados Vía Sol-Gel

4.1.- Al₂O₃ Sol-Gel

Las propiedades fisicoquímicas del Al₂O₃ dependen directamente de las condiciones utilizadas durante su preparación (1). Debido a ello es necesario realizar un estudio detallado del efecto de diversos parámetros que podrían incidir sobre sus características, en sólidos sintetizados vía sol-gel.

El *sec*-butóxido de aluminio puede sufrir alcoholólisis al ser disuelto en isopropanol de acuerdo a la reacción:



Este efecto no fue estudiado al emplearse un solo tipo de alcohol como disolvente. No obstante, debe considerarse que las propiedades de los óxidos finales podrían ser distintas a las que se obtendrían al emplearse el alcohol asociado (*sec*-butanol).

La identificación de muestras se basó en las siguientes convenciones:

Al: Al₂O₃; a: añejado, sa: sin añejamiento; Temperatura de síntesis (*T_s*), *t*=278 K, *T*=348 K. La clave *AlsaT* designa a la alúmina preparada sin añejamiento a 348 K.

4.1.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

De los difractogramas de alúmina sol-gel preparada con HNO₃ a 348 K (Fig. 4.1 y 4.2) el material añejado presenta ligero incremento en el orden estructural, identificándose un arreglo tipo boehmita (γ -AlOOH) en muestras secas sin calcinar. Al eliminarse el añejado se obtienen sólidos con menor ordenamiento cristalino, aunque este efecto podría considerarse marginal. La estructura del gel seco permanece sin cambios importantes luego de la calcinación a 773 K, Fig. 4.2. La formación de γ -alúmina (transición que generalmente se efectúa a \sim 773 K (1)) se retarda para ambas muestras.

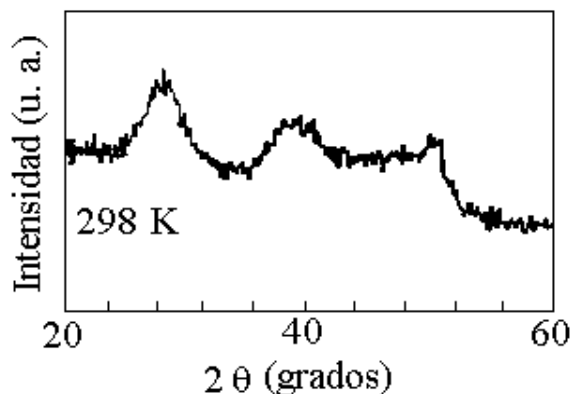


Fig. 4.1.- Difractograma del precursor de Al₂O₃ sol-gel secado a 298 K preparado con HNO₃ a 348 K y con añejamiento.

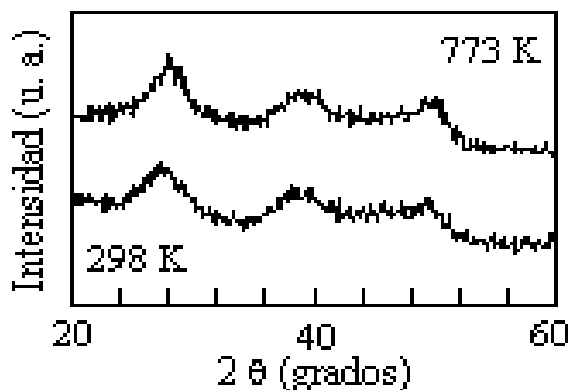


Fig. 4.2.- Difractogramas del precursor de Al₂O₃ sol-gel preparado con HNO₃ (298 K) y calcinado a 773 K.

En la Fig. 4.3 se aprecia que el sólido añejado no presentó pérdidas de peso importantes debido a la eliminación de agua fisisorbida y restos de disolvente ($T < 453$ K). Por otra parte, el material sin añejar retuvo cantidades apreciables de tales especies. Aparentemente, la evaporación a condiciones atmosféricas por un periodo prolongado de tiempo asegura la eliminación de prácticamente la totalidad de remanentes de disolvente. La eliminación de grupos hidroxilo superficiales y estructurales en el sólido AlsaT se relacionó a una ancha banda endotérmica a temperaturas de hasta 573 K.

La aparición de una exotermicidad a 473 K puede atribuirse a la combustión de residuos orgánicos ocluidos en la matriz del óxido AlaT (2). Esto podría indicar que el gel añejado es más compacto, dándose la posibilidad de que una cierta cantidad de residuos orgánicos queden atrapados. En contraste, tal señal exotérmica estuvo ausente en el óxido AlsaT, probablemente debido a que la cantidad de remanentes orgánicos retenidos por esta muestra fue menor. Para este material no se observó la formación de γ -alúmina (proceso endotérmico) a 773 K, lo cual concordaría con los resultados encontrados por DRX (Fig. 4.2). Tal transformación aparentemente se manifiesta a 733 K para el óxido añejado (Fig. 4.3). Las pérdidas de peso totales fueron semejantes para ambos materiales ($\sim 45\%$).

La T_s no afecta significativamente al comportamiento de las curvas ATG y ATD (Fig. 4.4). La única diferencia apreciable se observa en la cantidad de especies fisisorbidas la cual es mayor para el sólido AlsaT, reflejándose esto en un porcentaje mayor de pérdida de peso.

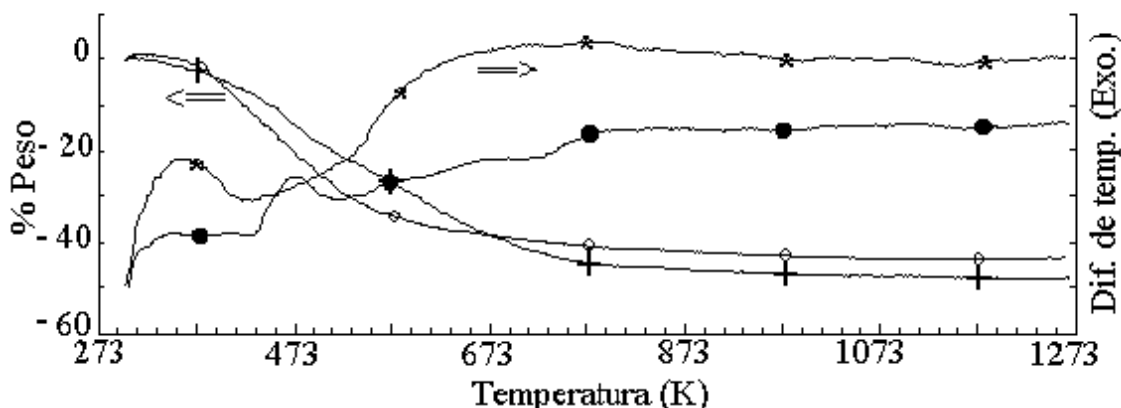
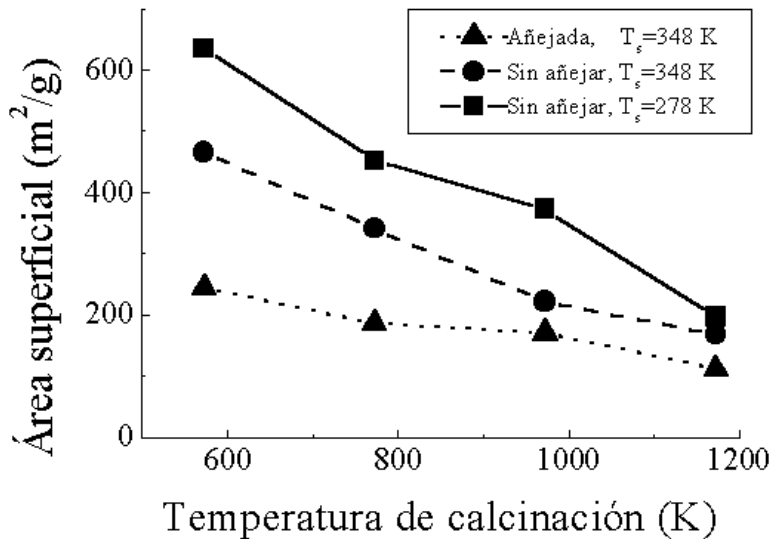
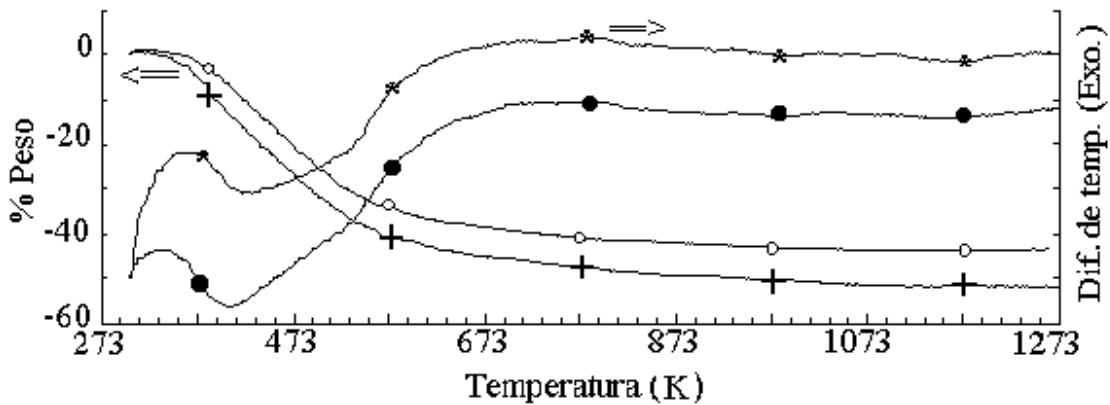


Fig. 4.3.- Efecto del añejado sobre el comportamiento térmico del precursor de Al_2O_3 sol-gel preparado a 348 K y con HNO_3 . Añejado: + ATG, • ATD; sin añejar: o ATG, * ATD.

Las propiedades texturales del óxido de aluminio se alteran marcadamente debido a la influencia de los parámetros bajo estudio. En la Fig. 4.5 puede apreciarse la variación en el área específica (S_g) para la alúmina con respecto a la T_s , el añejado y la temperatura de calcinación (T_c). En primera instancia, se observa que al preparar los materiales a temperatura baja (278 K) se obtienen S_g mayores, con valores de hasta $372 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en

muestras con $T_c=973$ K. No obstante, esta alúmina presenta baja estabilidad térmica a tratamientos más severos. El sólido AlsaT fue más resistente al sinterizado, con una pérdida de 24% en el parámetro estudiado en el intervalo de 973-1173 K. En contraste, la muestra Alsat exhibió una reducción del 47% luego de ser sometida a un tratamiento similar. Ambos materiales presentaron S_g semejantes luego de ser tratados a 1173 K (~ 180 m²g⁻¹). Las áreas de los materiales preparados sin añejamiento y calcinados 773 K son mayores que las correspondientes a alúminas comerciales (<300 m²g⁻¹) (3).



La muestra sintetizada a 348 K y con añejamiento (AlaT) se caracteriza por poseer valores de S_g mucho menores que las del resto de los sólidos. Sin embargo, su textura

posee una notable resistencia térmica, permaneciendo prácticamente inalterada al incrementarse la T_c de 773 a 973 K.

Considerando los resultados encontrados y que uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de soportes catalíticos con propiedades texturales mejoradas, se optó por operar a una temperatura de síntesis de 278 K y eliminar la etapa de añejado. Debido a esto, todos los materiales a base de alúmina estudiados de aquí en adelante se prepararon bajo tales condiciones.

4.1.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis

En este apartado, la identificación de muestras se realizará de la siguiente manera:

Al: Al_2O_3 ; Aditivo de síntesis, A: HNO_3 , C: CH_3COOH ; Temperatura de calcinación (T_c), 7: 773 K, 9: 973K, 11:1173 K. La clave AIC9 designa a la alúmina preparada con ácido acético y calcinada a 973 K.

En la Fig. 4.6 se observa la evolución cristalina con la T_c para el sólido AIC. El material permanece amorfo hasta $T_c \leq 773$ K y sólo muestra microcristalización incipiente a 973 K. La cristalización a γ -alúmina (JCPDS-ICDD 10-425) se observa claramente a 1173 K. Este comportamiento es similar al determinado por Montoya (4) para muestras preparadas a 298 K y con ácido nítrico, salvo que en nuestro caso los sólidos calcinados a temperatura moderada son más amorfos. Aparentemente, la T_s juega un papel más importante que el tipo de aditivo en el ordenamiento cristalino del Al_2O_3 sol-gel.

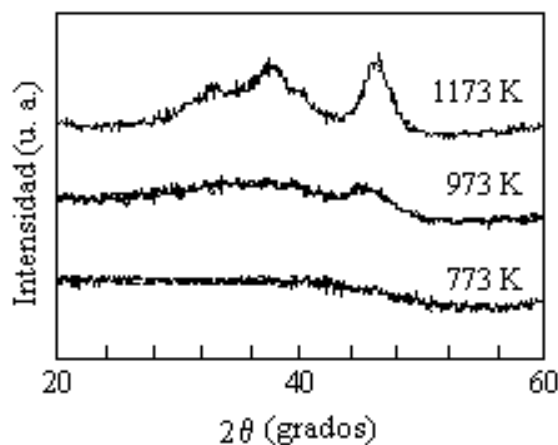


Fig. 4.6.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre el orden estructural del precursor de Al_2O_3 sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH .

En la Fig. 4.7 se observa la eliminación de especies fisisorbidas y grupos hidroxilo (superficiales y estructurales), relacionándoseles con una endotermicidad en el intervalo 298-533 K. Se registró una ligera inflexión exotérmica centrada a 573 K, atribuible a la combustión de remanentes orgánicos. El proceso exotérmico de combustión de ligandos acetato enlazados a los átomos de aluminio (5) se identificó a 693 K. La eliminación de acetatos también se registró en la curva TG en el correspondiente intervalo de temperaturas.

La pérdida de peso total de AIC (~ 35%) fue menor que la de AIA (~ 45%). Si se consideran la magnitud de las pérdidas luego de la eliminación de especies fisisorbidas (~ 25%) y la naturaleza de la evolución de fases cristalinas con la temperatura (formación de γ -alúmina) puede concluirse que el precursor está constituido por boehmita amorfa. El que la deshidroxilación de AIC se efectúe a menor temperatura que la de AIA podría indicar que en el primer caso la boehmita es más amorfa. Se ha reportado (4) que estos fenómenos de deshidroxilación se ven afectados por el tamaño de partícula, facilitándose el proceso conforme disminuye el tamaño de cristal del oxihidróxido.

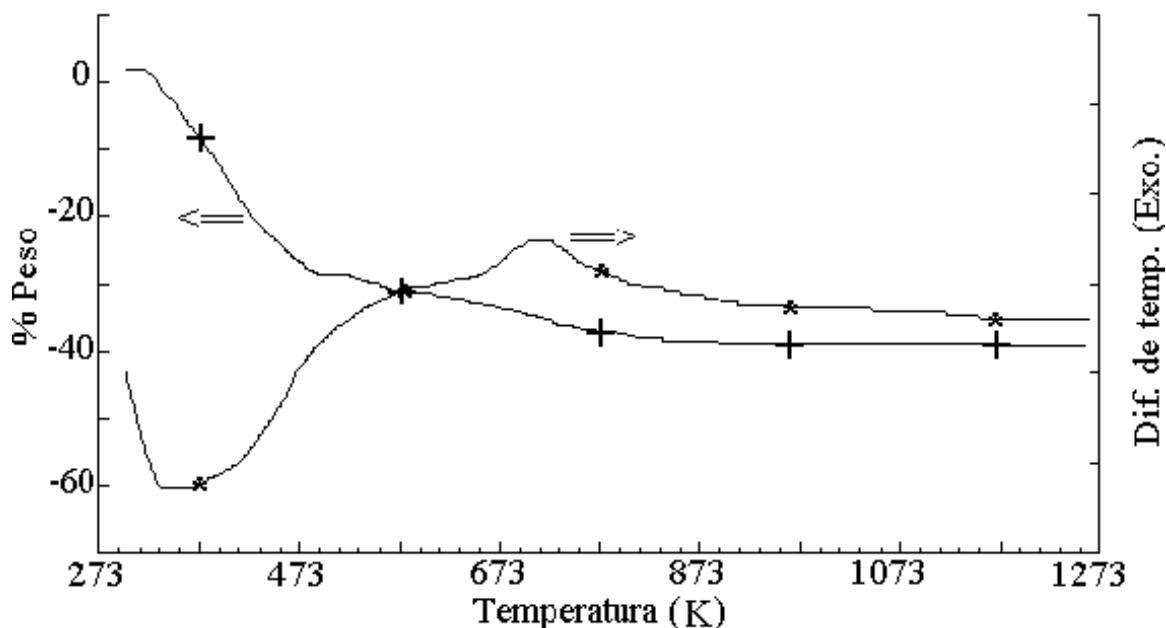


Fig. 4.7.- Termogramas correspondientes al precursor de Al_2O_3 sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . + ATG, * ATD.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los óxidos AIA9 y AIC9 (Fig. 4.8) se asemejan a las del tipo II de la clasificación de BDDT (6), aunque con la presencia de histéresis. La contribución de los microporos al volumen total de gas adsorbido por ambos materiales es marginal. El material AIA9 adsorbe mayor cantidad de gas, principalmente en la región correspondiente a la condensación en mesoporos (7). Por lo tanto, debe poseer una mayor cantidad de poros en el intervalo de $2.5 \text{ nm} < \Phi_p < 50 \text{ nm}$ (8). El volumen poroso (V_p) de AIA9 debe ser ligeramente mayor que el de AIC9.

El efecto del aditivo sobre el comportamiento de las S_g con respecto a la T_c se muestra en la Fig. 4.9. Las tendencias encontradas sugieren que la naturaleza del aditivo de síntesis no ejerce gran influencia sobre la textura de los materiales estudiados, ni sobre su resistencia al sinterizado.

Las gráficas de distribución de poros (Fig. 4.10) para los materiales AIA9 y AIC9 fueron obtenidas utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (9). Ambos materiales poseen poros en un amplio intervalo de diámetros con máximos en la región mesoporosa (~ 8 y ~ 30 nm). Asimismo, se registra una considerable cantidad de poros

con $\Phi_p \sim 30$ nm. AlA9 es el sólido que posee mayor V_p . Se presenta la posibilidad de preparar un soporte capaz de combinar un alto valor de S_g con poros de gran diámetro.

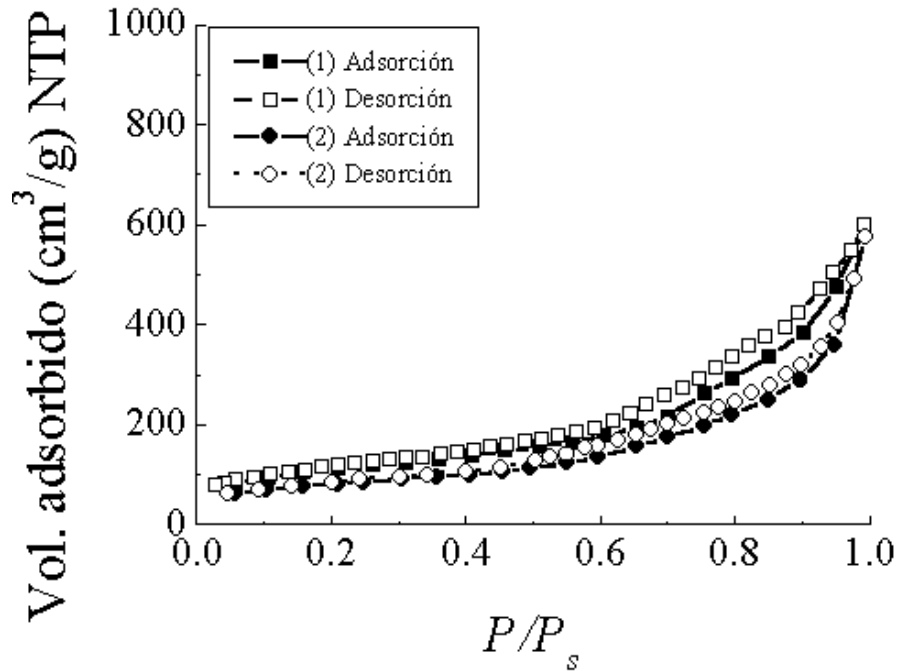


Fig. 4.8.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del Al_2O_3 sol-gel preparado a 278 K con diferentes aditivos y calcinado a 973 K. (1) AlA9 y (2) AlC9.

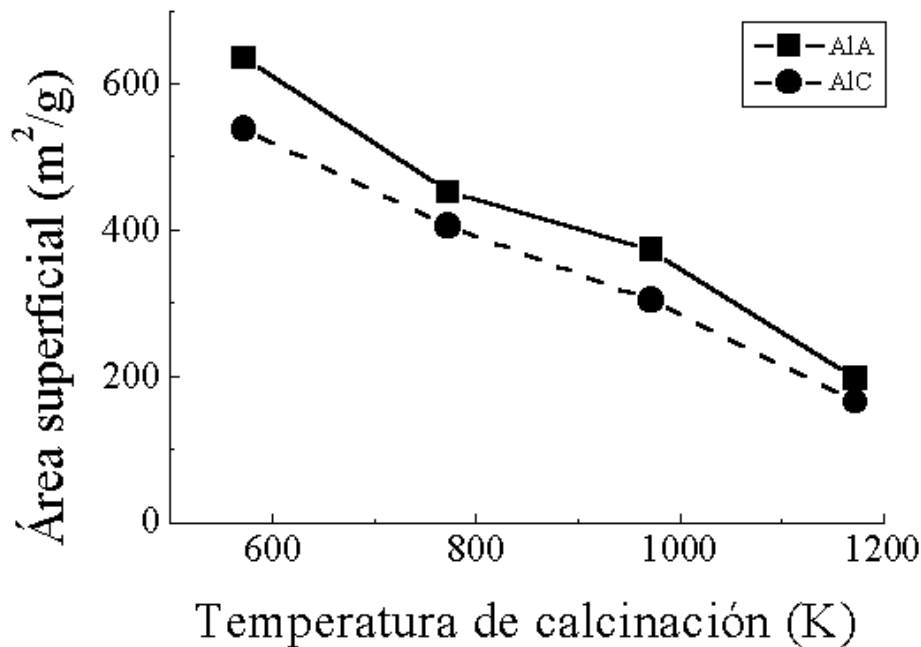


Fig. 4.9.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área específica de Al_2O_3 sol-gel preparado a 278 K y con diferentes aditivos.

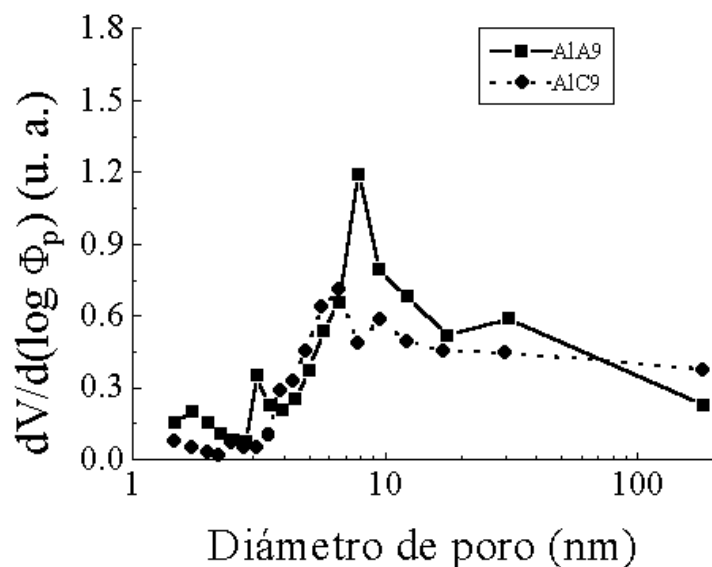


Fig. 4.10.- Distribución de poros del Al₂O₃ sol-gel preparado a 278 K con diferentes aditivos y calcinado a 973 K.

Los cambios en la coordinación del ²⁷Al con respecto a la naturaleza del aditivo de síntesis y la T_c se analizaron por espectroscopía de RMN. En las Fig. 4.11 y 4.12 pueden observarse las señales características al Al tetraédrico y octaédrico a valores del desplazamiento químico de 54.6-58.0 y 2.8-3.3 ppm, respectivamente. Asimismo, se identificó al Al pentaédrico, relacionándose con señales a 29.0-33.6 ppm (10).

La fracción de aluminio octaédrico presente en estos materiales (Tablas 4.1 y 4.2) se determinó por deconvolución y posterior integración de los picos de los espectros correspondientes. Los valores encontrados son semejantes a los correspondientes a la boehmita ($\sim 0.94 \pm 0.04$), estando muy alejados de los propios de las alúminas de transición (0.75 ± 0.04 y 0.65 ± 0.04 , para γ y η -Al₂O₃, respectivamente (11)).

Así también, los valores para las proporciones entre Al tetraédrico y octaédrico de las muestras AIA y AIC calcinadas a 773 y 973 K (Tabla 4.3) son bastante diferentes a los de la espinela distorsionada, arreglo característico de la γ -alúmina (rel. $[Al]_t/[Al]_o \sim 0.33$) (11). Aparentemente, los materiales muestran tendencia a conservar el arreglo atómico original del oxihidróxido precursor, retardándose la transformación de las matrices a las típicas de las alúminas de transición.

Otros autores han relacionado los sitios defectivos asociados a los átomos metálicos en coordinación pentaédrica a la obtención de sólidos con una acidez Lewis incrementada y al retardo de la transición de γ a α -alúmina (12). Se registró un aumento en la concentración de aluminio tetraédrico a expensas de los pentaédricos al incrementarse la T_c de 773 a 973 K (AIA9 y AIC9). Asimismo, existen similitudes entre la proporción de las distintas especies de Al, en las muestras AIA y AIC calcinadas a temperaturas semejantes.

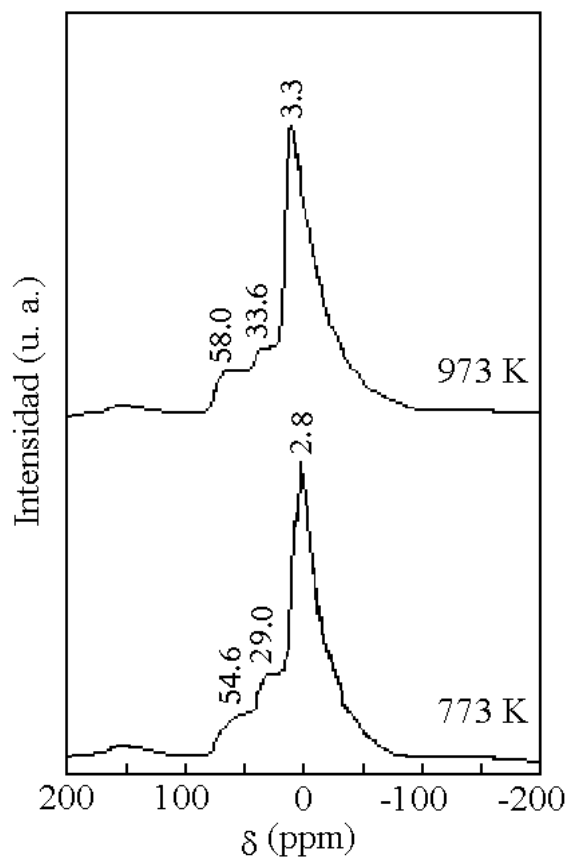


Fig. 4.11.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre el estado de coordinación del Al en Al₂O₃ sol-gel preparado a 278 K con HNO₃.

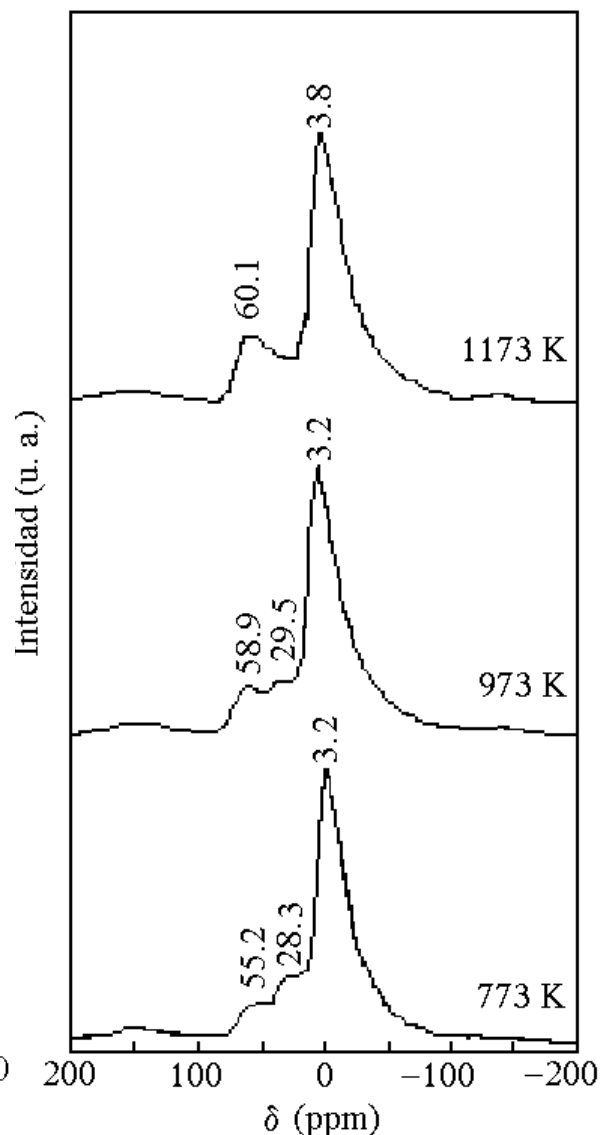


Fig. 4.12.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la coordinación del Al en Al₂O₃ sol-gel preparado a 278 K con CH₃COOH.

Tabla 4.1.- Estado de coordinación del ²⁷Al en el Al₂O₃ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y calcinado a diferentes temperaturas.

% Al	773 (K)	973 (K)
Tetraédrico	3.97	5.55
Pentaédrico	2.94	1.16
Octaédrico	93.09	93.29

Tabla 4.2.- Estado de coordinación del ^{27}Al en el Al_2O_3 sol-gel preparado a 278 K, con CH_3COOH y calcinado a diferentes temperaturas.

% Al	773 (K)	973 (K)	1173 (K)
Tetraédrico	3.71	5.33	14.93
Pentaédrico	2.30	0.43	0.00
Octaédrico	93.99	94.24	85.07

Adicionalmente, el sólido AIC fue sometido a un tratamiento a condiciones más severas (1173 K), determinándose la completa desaparición de la configuración pentaédrica, con una tendencia a obtener la proporción correspondiente a un arreglo tipo espinela, Tabla 4.3.

Tabla 4.3.- Relaciones $[\text{Al}]_i/[\text{Al}]_o$ para los sólidos AIA y AIC calcinados a distintas temperaturas.

Sólido	773 (K)	973 (K)	1173 (K)
AIA	0.043	0.059	na
AIC	0.040	0.057	0.18

na: no analizado

4.1.3.- Discusión de Resultados

Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

Bajo la denominación de “periodo de añejamiento” se ha designado al tiempo que transcurre desde el término de la etapa de maduración hasta la eliminación del disolvente por secado a condiciones atmosféricas. En estas circunstancias el líquido presente se evapora mediante una lenta difusión molecular, con lo cual se permite que el gel permanezca sumergido en disolvente. Hench y West (13) consideran que cuando un gel es mantenido con líquido en sus poros su estructura y propiedades sufren un cambio paulatino, aun después de haberse verificado la gelificación. Dentro de los procesos que pueden tener lugar de manera simple o simultánea, se incluyen reacciones de policondensación, además de fenómenos de sinéresis, de engrosamiento (coarsening, Ostwald ripening) y de cambios de fase. En general, puede decirse que no se tiene a la fecha un conocimiento detallado de los mecanismos que siguen estos fenómenos y que los trabajos realizados en esta dirección son más bien escasos.

En particular, la continuación de las reacciones de policondensación y los efectos del proceso de engrosamiento serían los responsables de la obtención de estructuras más compactas de menor S_g , conforme se prolonga el añejado. Por ejemplo, al estudiar geles de óxido de silicio por RMN del núcleo ^{29}Si , Vega y Scherer (14) determinaron que el número de átomos de Si enlazados entre sí aumenta notablemente, según transcurre el periodo de añejado. Al crearse nuevos enlaces la estructura polimérica se va reforzando, manifestando un paulatino incremento en su rigidez.

En nuestro caso, fenómenos similares a los anteriores serían probablemente la causa del orden cristalino más definido (Fig 4. 1) y de la muy alta resistencia al sinterizado que presentó el material añejado (Fig. 4.5). En este caso, la condensación probablemente sería influenciada por las contribuciones de la oxolación y la olación. Este último mecanismo se favorecería dado que el Al presenta sólo un estado de oxidación ($Z=3$) en tanto que es susceptible de adoptar las coordinaciones tetraédrica ($N=4$) y octaédrica ($N=6$) (4), cumpliéndose la condición de $N-Z > 0$. Por otra parte, la alta T_s y la presencia de un catalizador ácido harían poco probable la existencia de grupos alcóxido sin hidrolizar, necesarios para llevar a cabo la condensación por el mecanismo de alcoxlación.

Por otro lado, el proceso de engrosamiento consiste de etapas de redisolución-reprecipitación originadas por diferencias en solubilidades (15). Mientras más pequeñas son las partículas, mayor es su solubilidad de modo tal que se disuelven y luego precipitan como agregados de mayor tamaño. El material se acumula en los espacios interpartícula, llenándose los espacios vacíos y disminuyendo la microporosidad del material, con la consecuente pérdida en S_g . Un efecto adicional es un engrosamiento en la estructura del gel. Tal como lo muestran nuestros resultados, ambos efectos (S_g disminuida y reforzamiento de la estructura) se manifestaron luego del añejamiento (Fig. 4.5).

La T_s juega un papel preponderante sobre las características del oxihidróxido a obtener durante la síntesis de alúmina sol-gel. Montoya (4) reporta la preparación de alúmina sol-gel bajo condiciones similares a las aquí utilizadas, salvo que él empleó diferente T_s (298 K). Este investigador determinó amorficidad en los geles secos, mientras que los materiales calcinados a 773 K sólo mostraron bandas anchas en las zonas correspondientes a las señales de la γ -alúmina. La cristalización se observó luego del tratamiento de los materiales a 1173 K.

Yoldas (16) obtuvo boehmita fibrilar mediante hidrólisis a alta temperatura (353-373 K) de *sec*-butóxido de aluminio, en tanto que la hidrólisis con agua fría resultó en un material amorfo. Nazar y Klein (17) y Olson y Bauer (18) determinaron por RMN del núcleo ^{27}Al que durante la hidrólisis bajo condiciones ácidas (HNO_3) y alta temperatura (363 K) del alcóxido todos los átomos de aluminio presentes en el sol se encuentran en coordinación octaédrica, mientras que si la operación se efectúa a 293 K el Al posee una coordinación exclusivamente tetraédrica. En el primer caso la formación del oxihidróxido se favorecería, considerando que en éste los átomos metálicos presentan una coordinación exclusivamente octaédrica (19). En acuerdo con lo anterior, se observó la formación de boehmita en los alcogeles preparados a 348 K (Fig. 4.1 y 4.2), determinándose cristalinidad ligeramente mayor para la muestra añejada.

Efecto del Aditivo Complejante

Durante la síntesis sol-gel la contribución relativa y los mecanismos de las etapas de hidrólisis y condensación pueden afectar las características texturales, estructurales y superficiales de los sólidos finales. Asimismo, la adición de sustancias de distinta naturaleza podría influenciar directamente la forma, tamaño y estado de agregación de las

partículas formadas. Los diferentes ambientes químicos también influyen sobre la funcionalidad de los precursores, designándose con tal término al número de enlaces que un monómero puede formar bajo las condiciones de reacción de la polimerización inorgánica (15).

Como consecuencia de las modificaciones en la estructura química de los precursores originales, los mecanismos de hidrólisis y condensación se alteran también. Los cambios en la funcionalidad determinarían el tipo de estructuras formadas (cadenas lineales, anillos, estructuras poliméricas con gran entrecruzamiento, etc.). Por lo tanto, puede considerarse que el control de la cantidad y naturaleza de los aditivos añadidos constituye una herramienta poderosa en la obtención de materiales “hechos a la medida”. En nuestro caso particular, se esperaría que la adición de HNO_3 (catalizador de hidrólisis) o CH_3COOH (agente complejante) redundara en sólidos con distintas propiedades texturales y estructurales. El estado de coordinación del Al también podría verse afectado.

De acuerdo a los resultados encontrados, sin embargo, no se registran cambios apreciables en las características del Al_2O_3 sol-gel preparado con distintos agentes. En la misma línea, Balakrishnan y Gonzalez (20) encontraron que las propiedades texturales del Al_2O_3 sol-gel no experimentan variaciones importantes al utilizarse aditivos ácidos (HCl) o básicos (NH_4OH). Generalmente se considera que los mecanismos de reacción inducidos por estas especies difieren entre sí al actuar ya sea como catalizadores de hidrólisis (ácidos) o de condensación (bases) (15). Si aun la adición de un compuesto complejante no altera apreciablemente las propiedades de estos sólidos se tendría un material cuyo mecanismo de síntesis estaría mayormente influenciado por las variables de operación (T_s y duración del añejado) que por las modificaciones químicas estudiadas.

La evolución cristalina del sólido AIC (Fig. 4.6) es semejante a la reportada por Montoya (4) para alúmina sol-gel preparada con HNO_3 . Esto indicaría que la manera en que las partículas primarias se ordenan en ambos materiales es parecida. Suh *et al.* (21) también reportan la preparación de Al_2O_3 sol-gel con un orden cristalino similar al aquí encontrado, para óxidos sintetizados con ácido nítrico y a temperatura ambiente.

Al preparar aerogel de Al_2O_3 empleando agentes complejantes (ácido acético y etilacetoacetato) Elaloui *et al.* (22) obtuvieron precursores amorfos los cuales cristalizaron a κ' - Al_2O_3 luego de ser calcinados a 1173 K. Las discrepancias observadas con el presente trabajo pueden explicarse si se toma en cuenta que las propiedades estructurales de los materiales preparados vía sol-gel son altamente sensibles al procedimiento de secado empleado (23), en particular cuando el proceso se realiza bajo condiciones supercríticas (22).

Por otra parte, Rezgui *et al.* (24) han reportado que las propiedades estructurales de la alúmina sol-gel dependen de la relación $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{alcóxido}$, lo cual aparentemente estaría en contradicción con nuestros resultados al determinarse que inclusive variando la naturaleza del aditivo el orden estructural permanece prácticamente inalterado.

Las diferencias observadas tanto en la extensión como en la estabilidad térmica de las S_g de los materiales A1A y A1C ($T_c \geq 773$ K, Fig. 4.9) no son muy notables por lo que podría concluirse que la morfología y tamaño de las partículas no se ve afectada por la naturaleza de los aditivos utilizados. Las S_g de nuestros xerogeles son mayores que las reportadas por otros autores (Elaloui *et al.* (22) y Rezgui *et al.* (24)) para Al_2O_3 preparado vía sol-gel.

La combinación de S_g alta y amplias distribuciones porosas de las muestras A1A9 y A1C9 (Fig. 4.10) no se encuentra previamente reportada en literatura. Los poros son mucho mayores que los encontrados en xerogeles de óxido de aluminio preparados por otros autores (20, 21), para materiales sometidos a tratamientos semejantes. Balakrishnan y Gonzalez (20) han estudiado el efecto de la relación molar $H_2O/alcóxido$, encontrando que conforme se incrementa a valores muy por arriba de la estequiométrica (3 para el *sec*-butóxido de aluminio) se obtienen materiales con estructuras porosas más abiertas, llegándose a valores de $\Phi_p \sim 7$ nm para una relación $H_2O/alcóxido=15$. En acuerdo con lo anterior, al emplearse una relación superior ($H_2O/alcóxido=20$) se obtuvieron poros de dimensiones aún mayores (Fig. 4.10).

En cuanto al Al_2O_3 preparado por otros métodos, nuestros materiales presentan mejores propiedades texturales (S_g , V_p y Φ_p) que las de sólidos sintetizados por técnicas de precipitación orientadas a la optimización de tales características (25, 26).

Finalmente, del análisis de los resultados obtenidos a través de distintas caracterizaciones puede concluirse que para el Al_2O_3 sol-gel no se presentaron efectos importantes al variar el tipo de aditivo de síntesis, en contraste a lo reportado por otros autores (24). Según esta última referencia, la relación $CH_3COOH/alcóxido < 2$ usada debería conducir el proceso a la producción de materiales de muy baja S_g . Sin embargo, los resultados encontrados indican que otras variables de síntesis (T_s , duración del periodo de añejado) podrían ejercer una influencia aún mayor que las modificaciones en los mecanismos de reacción inducidos por la adición de diferentes agentes.

4.2.- TiO_2 Sol-Gel

Se preparó TiO_2 sol-gel a diferentes condiciones con la finalidad de evaluar el efecto de diversos parámetros de síntesis. El isopropóxido de titanio fue disuelto en su alcohol asociado (isopropanol) por lo que no existió ningún efecto derivado de reacciones de alcoholólisis.

La identificación de muestras se basó en las siguientes convenciones:

Ti: TiO_2 ; a: añejado, sa: sin añejamiento; Temperatura de síntesis (T_s), t=278 K, T=348 K. La clave TisaT designaría a la titania preparada sin añejado a 348 K.

4.2.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

En el difractograma de la Fig. 4.13 se aprecia la fase anatasa (JCPDS-ICDD 21-1272) en el sólido TiaT secado a temperatura ambiente. Luego de la calcinación a 773 K, los cristales de anatasa aumentan de tamaño, observándose señales de difracción más

angostas. Se registra la presencia de rutilo en una proporción importante aunque esta fase (estable a alta temperatura) generalmente aparece a T_c mayor (2, 27).

En el caso del material preparado sin añejamiento (TisaT, Fig. 4.14) el precursor seco consiste de anatasa microcristalina, manteniéndose prácticamente sin cambios luego del tratamiento a 373 K. La cristalinidad de la anatasa se incrementa con la T_c hasta 773 K. A temperaturas mayores, el TiO_2 se transforma a rutilo (JCPDS-ICDD: 21-1276). Al comparar los difractogramas de los geles secos (298 K) TiaT y TisaT es evidente que el añejado promueve la obtención de sólidos de mayor orden tridimensional (Fig. 4.13 y 4.14).

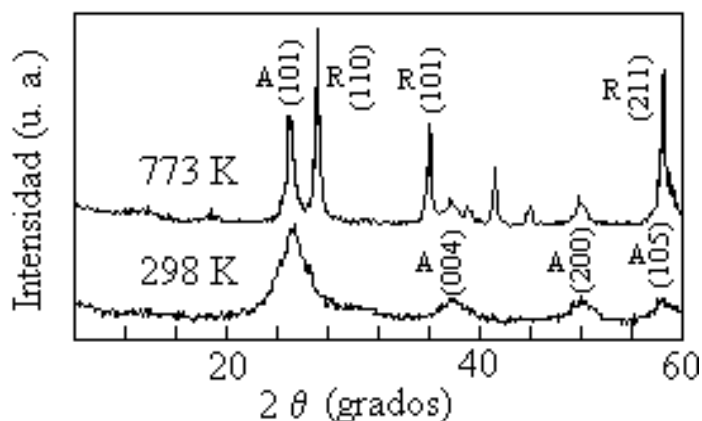


Fig. 4.13.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el TiO_2 sol-gel preparado a 348 K, con HNO_3 y añejado. A: anatasa, R: rutilo.

Similarmente al caso del Al_2O_3 , el añejado redundará en la obtención de materiales más compactos (Tabla 4.4).

Tabla 4.4.- Efecto del periodo de añejamiento sobre el área específica de TiO_2 sol-gel preparado a 348 K, con HNO_3 y calcinado a 773 K.

Soporte	S_g (m^2g^{-1})
TiaT	15
TisaT	52

El efecto de la T_c sobre la cristalinidad de la muestra TisaT se observa en la Fig. 4.15. El precursor seco (373 K) fue amorfo con indicios de una incipiente formación de microcristales de anatasa, los cuales crecen debido al tratamiento térmico a 573 K. A 773 K se efectúan 2 fenómenos distintos: (a) un notable crecimiento de los cristales de anatasa y (b) transformación anatasa-rutilo, identificándose las señales correspondientes a las caras (110), (211) y (101). La proporción de anatasa es inesperadamente baja, considerando la T_c empleada (773 K). Este resultado difiere de los determinados en otras investigaciones (2, 27) en las que se reportan proporciones anatasa/rutilo inversas a las aquí encontradas. Los materiales TisaT tratados a $T_c \leq 573$ K mostraron depósitos carbonosos, cambiando su coloración desde un tono parduzco hasta una tonalidad negra,

dependiendo de la severidad del tratamiento térmico. Se registraron trazas de anatasa a temperaturas de hasta 973 K. A temperaturas mayores la transformación a rutilo es completa.

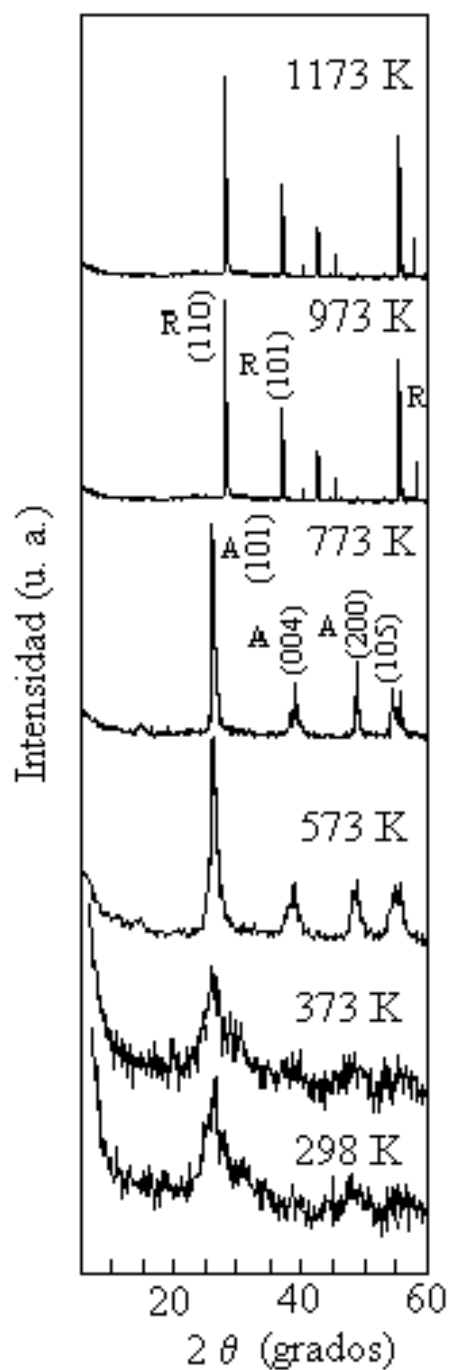


Fig. 4.14.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el TiO₂ sol-gel preparado a 348 K, con HNO₃ y sin añejamiento. A: anatasa, R: rutilo.

De los análisis térmicos de Tisat y TisaT (Fig. 4.16) se observa que los procesos exotérmicos de combustión empiezan a muy baja temperatura (413 K). Sin embargo, la endotermicidad de los procesos de eliminación de especies fisisorbidas (disolvente y agua) y la eliminación de hidroxilos superficiales y estructurales producen un decremento en la temperatura de las muestras. Para ambos sólidos se manifiesta una exotermicidad a 523 K atribuible a la combustión de residuos orgánicos fuertemente retenidos. La aparición de fenómenos de combustión en un amplio intervalo de temperaturas para el TiO_2 sol-gel ha sido también reportada por Xu y Anderson (28). Para Tisat se determinó otra importante exotermicidad a 673 K, probablemente originada en la cristalización a anatasa partiendo de un material altamente microcristalino (Fig. 4.15). En TisaT esta señal presentó un corrimiento a temperaturas menores lo cual correspondería a una cristalización más temprana (confirmada por DRX, Fig. 4.14). Se observó que la muestra con menor orden cristalino (Tisat) exhibió una señal exotérmica de cristalización más intensa y definida.

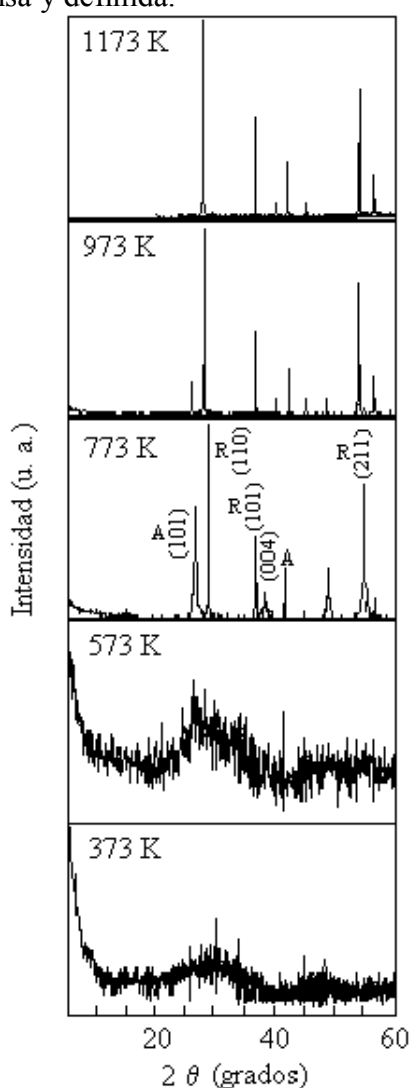


Fig. 4.15.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el precursor de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K con HNO_3 y sin añejamiento. A: anatasa, R: rutilo.

La preparación realizada a 348 K (TisaT) mostró una pérdida de peso menor en acuerdo con lo reportado por Montoya *et al.* (27), probablemente debido a que Tisat retuvo más disolvente y residuos orgánicos proveniente de la síntesis. No se detectó ninguna exothermicidad relacionada a la transformación anatasa-rutilo, contrariamente a lo reportado por Rao y Rao (29).

La pérdida de peso por combustión (523 K) de remanentes orgánicos que no reaccionaron (y que impedirían la formación de enlaces Ti-O-Ti) coincide con una incipiente formación de microcristales de la fase anatasa, en sólidos calcinados a 573 K (Fig. 4.15).

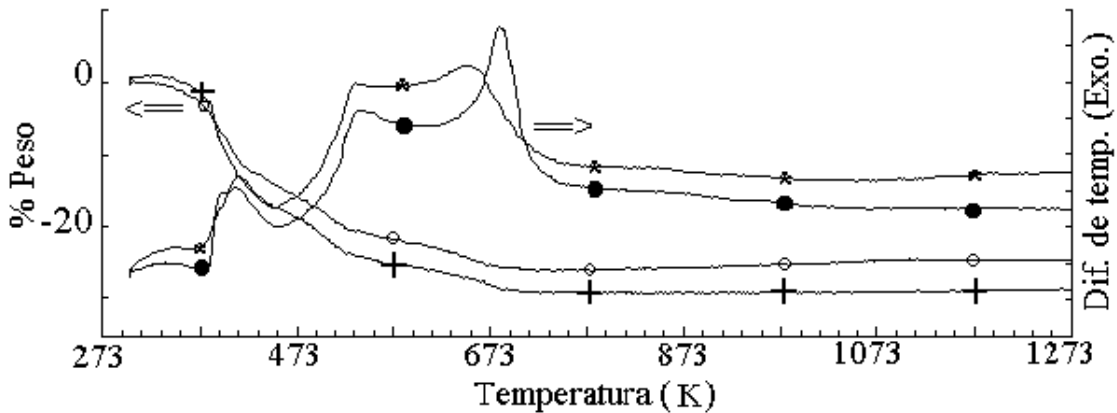


Fig. 4.16.- Efecto de la temperatura de síntesis sobre el comportamiento térmico del precursor del TiO₂ sol-gel preparado con HNO₃. Tisat: + ATG, • ATD; TisaT: o ATG, * ATD.

De acuerdo a la Tabla 4.5 al operar a baja temperatura de síntesis se obtienen sólidos de alta S_g (materiales con $T_c \leq 573$ K). No obstante, Tisat posee una estabilidad térmica muy baja, manifestando importantes pérdidas de área bajo condiciones más severas, conservando apenas $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a una $T_c = 773$ K. A temperaturas superiores la transición anatasa-rutilo produce un colapso total en el área del óxido. El sólido TisaT presenta un S_g a 573 K sensiblemente menor que la propia de Tisat, aunque su estabilidad térmica es superior.

Tabla 4.5.- Efecto de la temperatura de síntesis sobre el área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) de TiO₂ sol-gel, con HNO₃ y sin añejamiento.

Sólido	573 (K)	673 (K)	773 (K)	973 (K)
Tisat	402	120	31	~0
TisaT	215	na	52	~0

na: no analizado

Para Tisat calcinado a 673 K se observa una isoterma de adsorción de N_2 del tipo IV (6), con cierta proporción de microporos, Fig. 4.17. El material posee bajo V_p del que la contribución microporosa (calculada según Dubinin (30)) representaría hasta 40% del total. De los datos del brazo de desorción se obtuvo la distribución de poros (método BJH, (9)) identificándose 2 máximos, Fig. 4.18. El primero ($3 < \Phi_p < 4$ nm) coincide con los resultados de Montoya (4), en tanto que el segundo (centrado a 100 nm) podría relacionarse con espacios interpartícula en la frontera de grano.

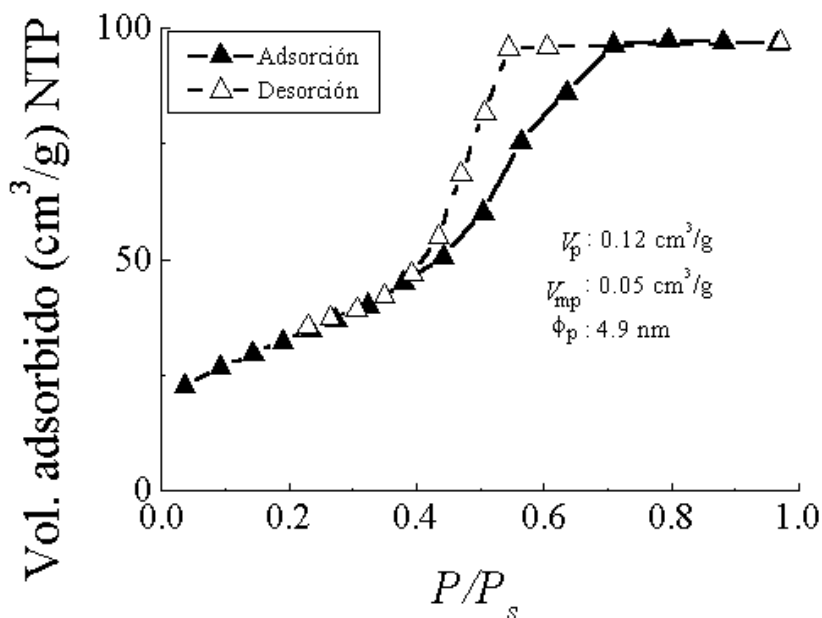


Fig. 4.17.- Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el TiO_2 sol-gel preparado a 278 K, con HNO_3 y calcinado a 673 K. V_{mp} : volumen microporoso.

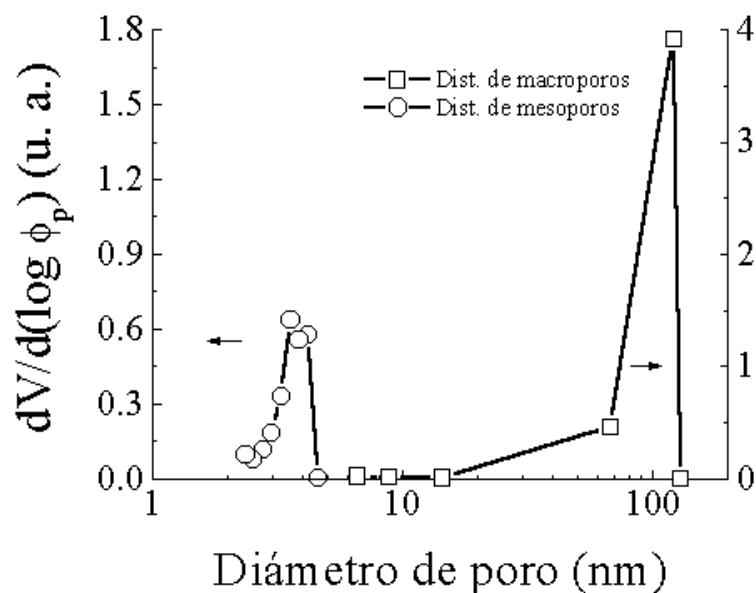


Fig. 4.18.- Distribución de poros del TiO_2 sol-gel preparado a 278 K, con HNO_3 y calcinado a 673 K.

El efecto de la T_c sobre la morfología de las partículas constituyentes del material Tisat se muestra en las Fig. 4.19 a 4.25. El incipiente ordenamiento cristalino a microcristales de anatasa (Fig. 4.15) se aprecia ya en la muestra Tisat secada a 373 K (Fig. 4.19). Empiezan a observarse tanto las estrías características del óxido de titanio (31) como la presencia de caras facetadas. Cuando la T_c se incrementa a 573 K (Fig. 4.20) se registra una cristalización más definida, con la formación de estructuras aparentemente constituidas por placas bidimensionales apiladas (Fig. 4.20). Se observan numerosas partículas con dimensiones $<6 \mu\text{m}$ las cuales imparten porosidad al material.

A 773 K (Fig. 4.21) la morfología corresponde a un material perfectamente cristalino (mezcla anatasa-rutilo, Fig. 4.15), el cual conserva cierta porosidad. La pérdida de área por sinterizado se relaciona con un crecimiento de partículas. Aparentemente, el crecimiento es anisotrópico, orientando el proceso a la obtención de estructuras planares bidimensionales.

La microporosidad propia de la muestra Tisat calcinada a 673 K (Fig. 4.18) podría relacionarse con los pequeños espacios vacíos en los bordes de las láminas, en tanto que los macroporos serían originados por los espacios entre las estructuras planares. La Fig. 4.22 muestra un mayor detalle de la muestra observándose un orden cristalino definido con la presencia de caras facetadas en partículas de pequeñas dimensiones ($\sim 2 \mu\text{m}$). La formación de estructuras planares parece encontrarse favorecida.

A temperaturas superiores (Fig. 4.23 y 4.24) se observan cristales de gran tamaño, observándose surcos más profundos. La apariencia del TiO_2 calcinado a alta temperatura corresponde a un material no poroso con baja S_g . A mayores aumentos ($30\ 000\times$), Fig. 4.25, se presenta un material carente de porosidad, tal como corresponde a la fase cristalina rutilo. Las partículas brillantes observables sobre la superficie del rutilo muy probablemente estén constituidas por Au proveniente de la preparación de la muestra (“sputtering”).

Considerando que la prolongación del añejado afecta la S_g del TiO_2 sol-gel se optó por eliminar esta etapa efectuando una rápida eliminación de disolvente (secado a vacío). Por lo tanto, los materiales de TiO_2 presentados en adelante se prepararon sin añejamiento y a baja T_s (298 K).

4.2.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis

Se realizó un estudio sobre el efecto de la adición de ácido acético sobre las propiedades de óxidos de titanio preparados vía sol-gel.

La identificación de muestras se realizará de la siguiente manera, según el aditivo de síntesis utilizado y la T_c empleada:

Ti: TiO_2 ; Aditivo de síntesis, A: HNO_3 , C: CH_3COOH ; Temperatura de calcinación (T_c), 7: 773 K, 9: 973 K. La clave TiC7 designa a la titania preparada con ácido acético y calcinada a 773 K.

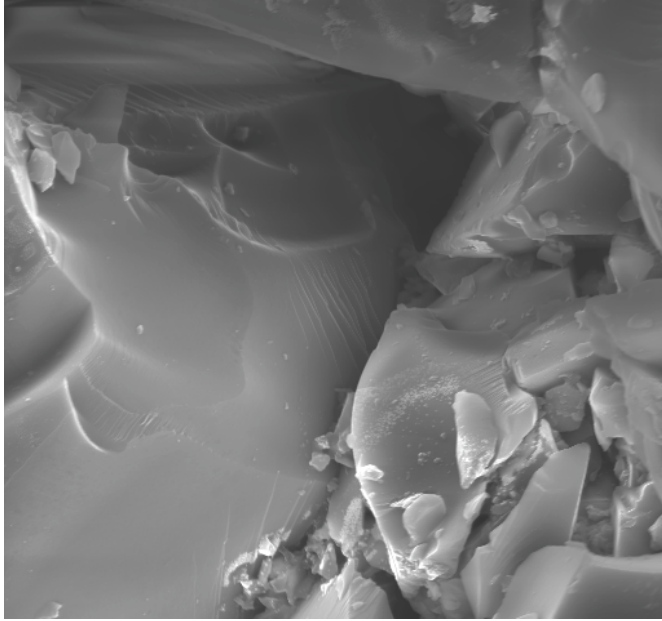


Fig. 4.19.- Micrografía de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K, con HNO_3 y sin añejamiento. Material secado a 373 K (1000 \times).

—|—|—
20 μm

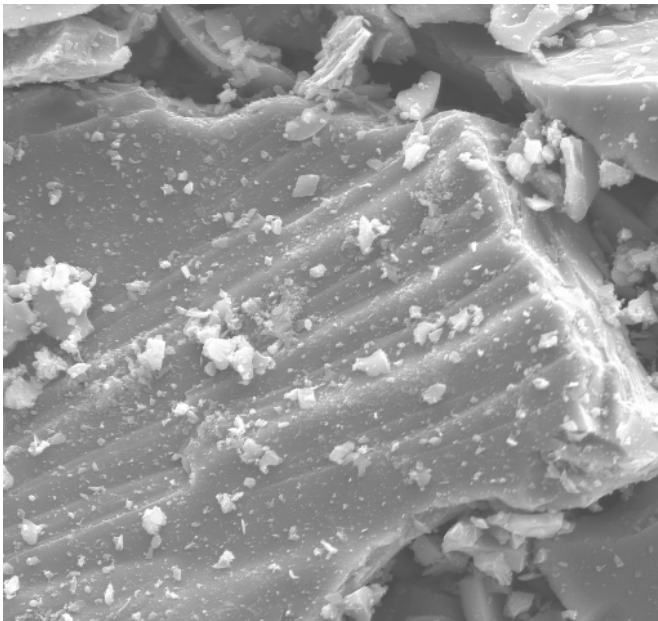


Fig. 4.20.- Micrografía de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K, con HNO_3 y sin añejamiento. $T_c=573$ K (1000 \times).

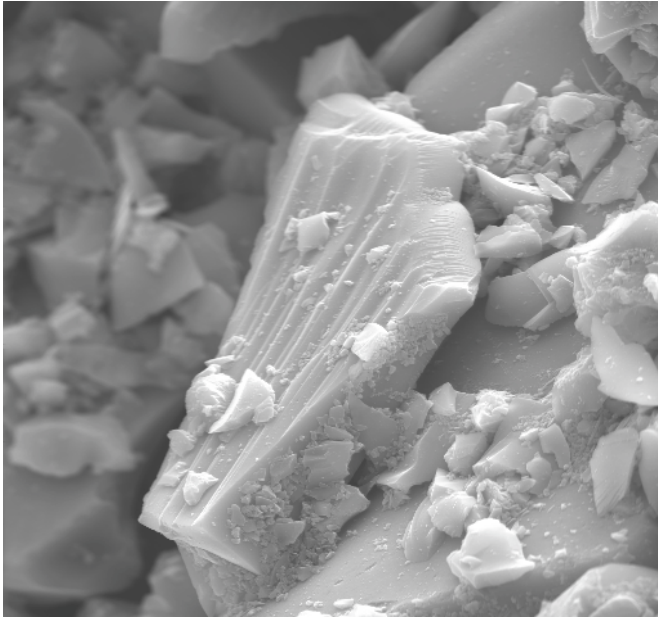


Fig. 4.21.- Micrografía de TiO₂ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y sin añejamiento.
 $T_c=773$ K (1000×).

20 μm

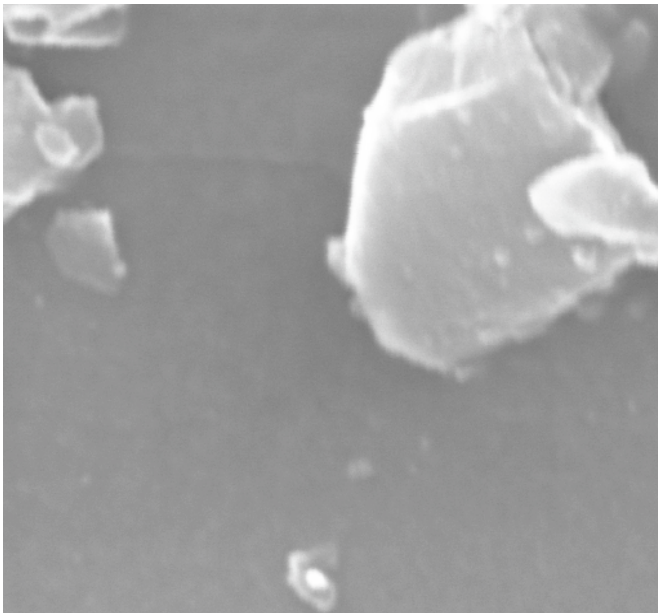


Fig. 4.22.- Micrografía de TiO₂ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y sin añejamiento.
 $T_c=773$ K (30 000×).

700 nm

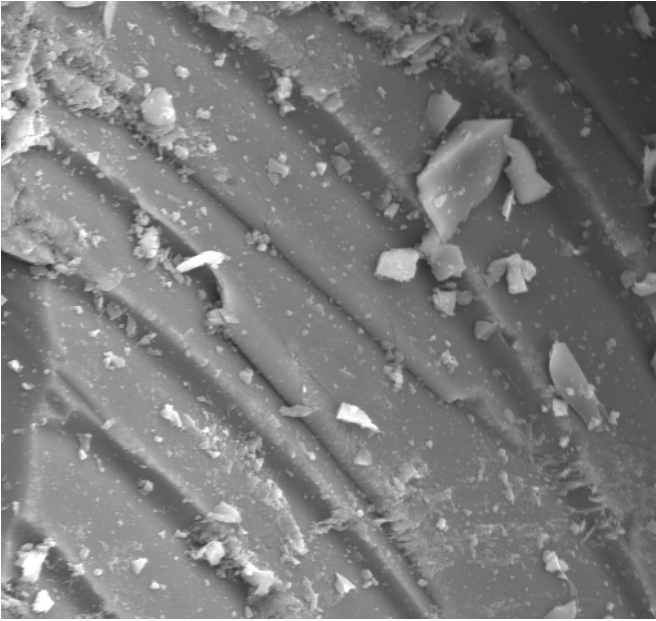


Fig. 4.23.- Micrografía de TiO₂ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y sin añejamiento.
 $T_c=973$ K (1000×).

20 μm

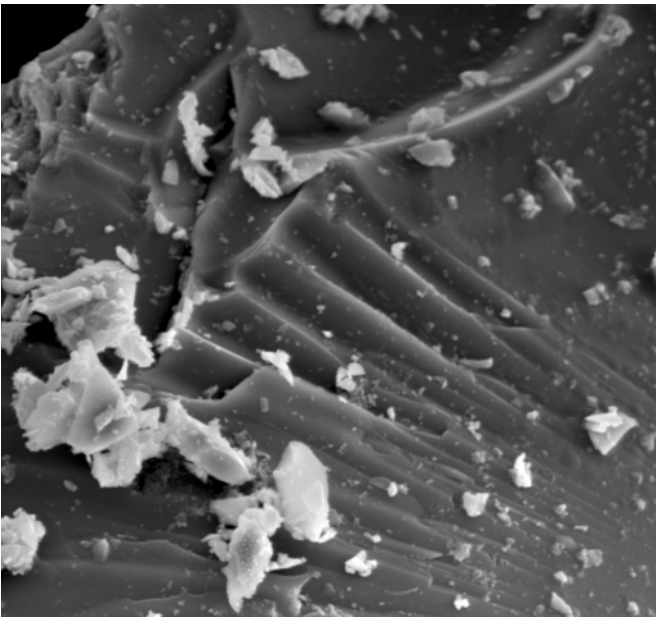


Fig. 4.24.- Micrografía de TiO₂ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y sin añejamiento.
 $T_c=1173$ K (1000×).

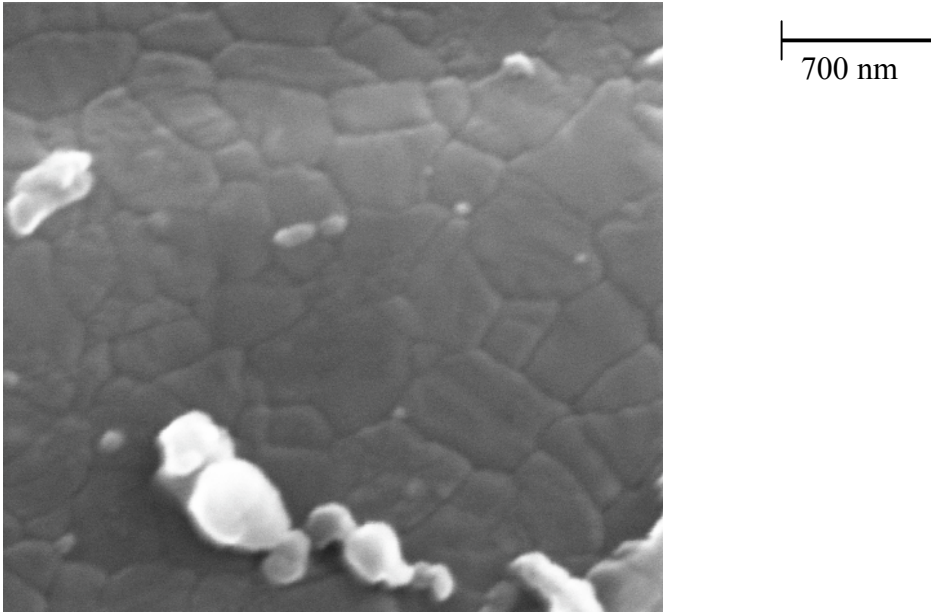


Fig. 4.25.- Micrografía de TiO₂ sol-gel preparado a 278 K, con HNO₃ y sin añejamiento.
 $T_c=1173$ K (30 000×).

A diferencia de los materiales sintetizados con HNO_3 , el sólido TiC permanece completamente amorfo a T_c de hasta 573 K (Fig. 4.26). La cristalización a anatasa se efectúa en un intervalo de temperatura estrecho. La transformación a rutilo se observó en TiC_9 , registrándose trazas de anatasa la cual desaparece totalmente luego de tratamientos más severos (no mostrada).

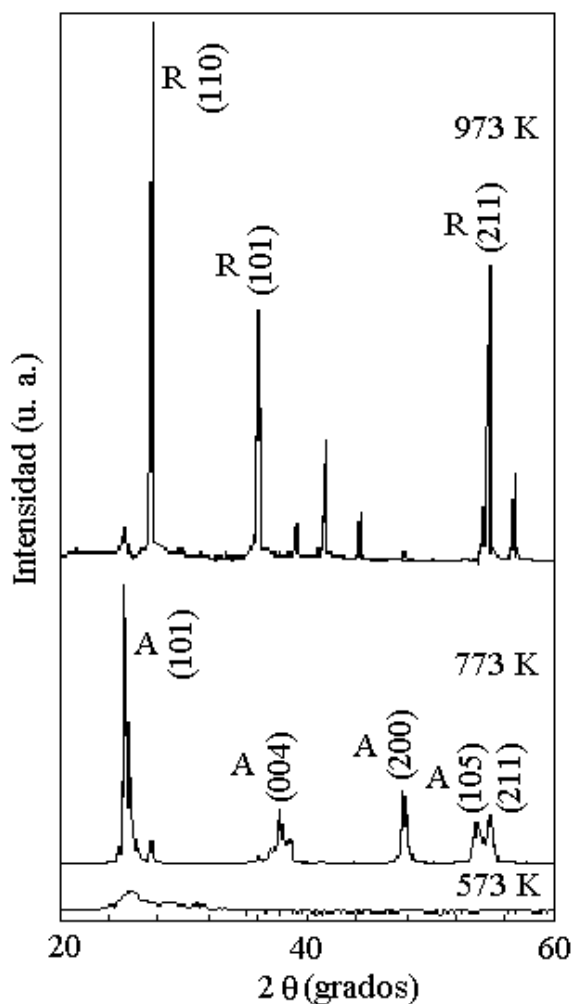


Fig. 4.26.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el precursor de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . A: Anatasa, R: Rutilo.

En los termogramas de la muestra TiC (Fig. 4.27) se identifican las zonas de pérdidas de peso originadas por la eliminación de especies fisisorbidas y grupos hidroxilo a $T < 513$ K. Posteriormente, se registra la combustión de remanentes orgánicos (523–573 K). La oxidación de grupos acetato complejantes puede relacionarse con una endotermicidad centrada a 623 K. Tanto la intensidad de la señal como la magnitud de la pérdida de peso asociada (~ 7 veces mayor que la del quemado de remanentes orgánicos) indican que la complejación se efectuó en gran extensión.

A 673 K se identifica otra exotermicidad intensa y definida que corresponde a la cristalización a anatasa en un estrecho intervalo de temperatura, coincidentemente con lo determinado por DRX (Fig. 4.26). El efecto de los acetatos enlazados aparentemente consiste en un impedimento para la cristalización del TiO_2 . Al desaparecer por combustión estos radicales orgánicos la cristalización a anatasa se efectúa súbitamente y no de modo gradual como es el caso de las titanias preparadas con HNO_3 . Nuevamente, no se detectó ninguna exotermicidad atribuible al cambio de fase anatasa-rutilo.

Si se comparan las temperaturas de combustión de los enlaces Al-acetato y Ti-acetato (693 y 623 K, respectivamente, Fig. 4.7 y 4.26) se aprecia que la primera es mayor. Si la presencia de estos radicales enlazados contribuye a un retardo en la cristalización de los correspondientes óxidos, el Al_2O_3 debería permanecer amorfo a temperaturas aún mayores que las encontradas para el TiO_2 (cristalización a 673 K), tal como efectivamente se determinó por DRX (Fig. 4.6). Para la alúmina no se registró en ningún momento cristalización a boehmita sino microcristalización incipiente a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 973 K (Fig. 4.6). Tampoco en este caso se determinó una paulatina evolución de fases sino más bien una cristalización en un estrecho intervalo de temperaturas.

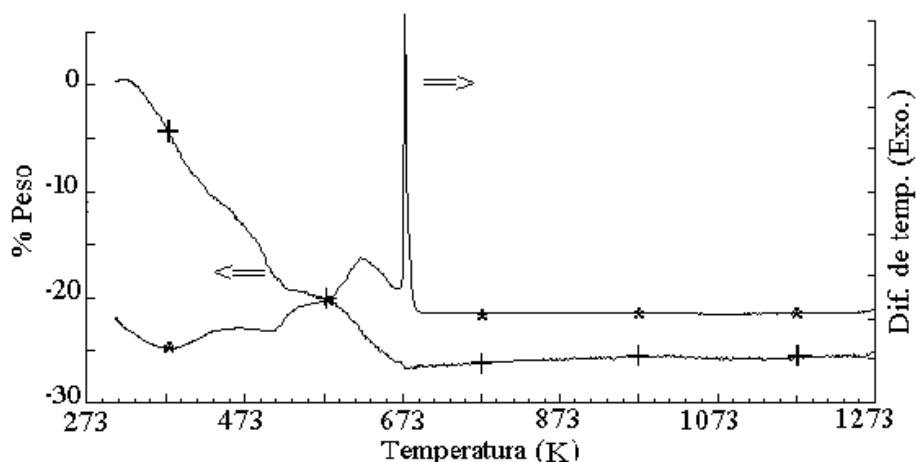


Fig. 4.27.- Termogramas correspondientes al precursor de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . + ATG, * ATD.

En la Tabla 4.6. pueden apreciarse las S_g de titanias preparadas a baja temperatura y con diferentes aditivos de síntesis. Los valores son muy semejantes a temperaturas de tratamiento bajas (TiA5 y TiC5). A tratamientos más severos (773 K) se colapsa la textura del sólido preparado con aditivo complejante. Durante los tratamientos de calcinación se determinó que al sufrir combustión la gran cantidad de materia orgánica retenida por este material (residuos ocluidos, grupos alcóxido no reaccionados y grupos acetato complejantes) la temperatura del material se eleva desmesuradamente. Esto se comprobó experimentalmente con la instalación de un termopar con indicador.

Tabla 4.6.- Efecto del aditivo de síntesis y de la temperatura de calcinación sobre el área específica (m^2g^{-1}) de TiO_2 sol-gel preparado a 278 K y sin añejamiento.

Sólido	573 (K)	673 (K)	773 (K)	973 (K)
TiA	402	120	31	~ 0
TiC	381	75	3	~ 0

Así pues, aunque la calcinación se efectuó a una temperatura nominal de 773 K sobre la superficie del sólido las condiciones fueron notablemente más severas, originándose un sinterizado masivo con la consecuente pérdida total de propiedades texturales. El óxido preparado con ácido nítrico mostró mejor estabilidad térmica al registrarse un área 10 veces mayor para TiA7 en relación a la de TiC7.

4.2.3.- Discusión de Resultados

Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

A semejanza del caso de la alúmina, la prolongación del añejado conduce a la obtención de TiO_2 sol-gel de estructura más compacta (Tabla 4.4). Lo anterior se atribuye a la continuación de las reacciones de policondensación, a la sinéresis y al engrosamiento (13). Al proseguir la condensación durante el añejado se forma un mayor número de enlaces Ti-O-Ti lo cual redonda en la formación de cristales de anatasa de un tamaño suficiente para ser detectados por DRX, Fig. 4.13. Similarmente a lo encontrado para el Al_2O_3 , el proceso de engrosamiento (Ostwald ripening) ocasiona que el material TiAT presente un área disminuida con relación a la del óxido no añejado.

El efecto de una mayor T_s consiste en favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación. Al efectuarse la hidrólisis del alcóxido en una mayor extensión que cuando la síntesis se efectúa a baja temperatura (278 K), no habrían grupos alcóxido remanentes enlazados al átomo metálico y durante la condensación podrían formarse más fácilmente los enlaces Ti-O-Ti. Esto se reflejaría en una mayor cristalinidad de la muestra preparada a 348 K, tal como se observa al compararse las Fig. 4.14 y 4.15.

Cuando los materiales Tisat son sometidos a tratamientos térmicos su coloración va oscureciéndose paulatinamente, variando su tonalidad desde una parda hasta convertirse a completamente negra. Probablemente esto se deba a una mayor retención de especies orgánicas originada en una baja velocidad de hidrólisis de los ligandos isopropóxido. Consecuentemente, algunos de ellos permanecerían sin reaccionar. Durante la calcinación de los sólidos, se formarían depósitos carbonosos los cuales sufrirían combustión (proceso exotérmico). De esta manera, la elevada temperatura local proveería las condiciones termodinámicas adecuadas para la formación de rutilo. Ello explica la aparición de una alta proporción de esta fase a condiciones moderadas (773 K), Fig. 4.15. La presencia de grupos alcóxido que no reaccionaron también podría explicar la amorficidad del sólido secado a 373 K dado que bajo tales circunstancias el número de enlaces Ti-O-Ti sería limitado y, consecuentemente, no podría darse un orden a largo alcance. Debido a la presencia tanto de grupos hidroxilo sustituyentes como de una apreciable cantidad de ligandos orgánicos enlazados, la condensación se efectuaría principalmente por oxolación y alcoxolación (4).

De acuerdo a las pérdidas de peso ($\sim 25\%$) de las muestras Tisat y TisaT (Fig. 4.16) puede concluirse que el producto de la condensación consiste de óxido de titanio y no de algún tipo de hidróxido. Si este último estuviera presente las pérdidas observadas (incluyendo las correspondientes a sustancias fisisorbidas y combustión de residuos orgánicos) serían mayores. Por lo tanto, se apoya la teoría de que el precursor está conformado por TiO_2 hidratado, estando en acuerdo la información obtenida por DRX (Fig. 4.14 y 4.15).

Dos de los factores que podrían influenciar fuertemente la estabilidad térmica del TiO_2 sol-gel son su alta S_g inicial y la transición anatasa-rutilo. La S_g de un sólido aumenta conforme las dimensiones de sus partículas constituyentes disminuyen. Por otra parte, la velocidad de sinterizado es aproximadamente proporcional al recíproco del tamaño de grano (32).

Shannon y Pask (33) han mostrado que el rutilo nuclea sobre la superficie de las partículas de anatasa y que la energía de activación del cambio de fase disminuye sensiblemente debido a la presencia de vacancias de oxígeno, mismas que también favorecen una acelerada transferencia de masa durante los fenómenos de sinterizado (34). Las vacancias de oxígeno se presentan generalmente en partículas con alta energía de superficie, específicamente en el área de contacto entre granos. En general, el TiO_2 en fase anatasa preparado vía sol-gel es un sólido de alta S_g constituido inicialmente por nanopartículas con gran número de puntos de contacto entre ellas en las que se situarían numerosas vacancias de oxígeno. Debido a ello, los fenómenos de sinterizado y cambio de fase sería altamente favorecidos. Esto también podría contribuir a la aparición temprana de rutilo a T_c moderada (muestra Tisat, Fig. 4.15) en sólidos de alta S_g inicial.

Considerando que la presencia de un catalizador ácido promueve la hidrólisis de alcóxidos ésta podría efectuarse de manera completa, sobre todo en el caso de la síntesis efectuada a alta temperatura. Por su configuración monomérica (35) el isopropóxido de titanio es un compuesto fácilmente hidrolizable por lo que deben formarse especies $\text{Ti}(\text{OH})_4$ durante las primeras etapas del proceso. Posteriormente, se efectuaría la condensación a partir de moléculas del hidróxido a través de un mecanismo de oxolación (4). El mecanismo de olación (con eliminación de moléculas de agua) también sería posible dado que para el hidróxido en cuestión se cumple que $N-Z > 0$ (donde $N=6$ es el número de coordinación del Ti en el correspondiente óxido y $Z=4$ su número de oxidación) (4). El producto final sería un TiO_2 hidratado (en este caso, microcristales de anatasa hidratada).

La isoterma de adsorción de N_2 de Tisat calcinado a 673 K (Fig. 4.17) corresponde perfectamente a la determinada por Hackley y Anderson (32) para titanía sol-gel preparada con HNO_3 a las mismas condiciones. La isoterma pertenece al tipo IV con histéresis tipo H2 (IUPAC). Según la clasificación de de Boer (36) la histéresis sería intermedia entre las del tipo C y E, perteneciendo a matrices sólidas con poros en rendija o a poros de sección no uniforme (botella de tinta). Esto correspondería a la morfología determinada por MEB (Fig. 4.19-4.25) en donde se observó un aparente apilamiento de estructuras planares con surcos en su superficie. El empaquetamiento de tales estructuras

produce un arreglo poroso con espacios vacíos de sección variable (debido a los surcos presentes) y con forma de hendeduras (debido a la conformación planar de los agregados de partículas).

La morfología del material Tisat tratado a 373 K es semejante a la determinada por López *et al.* (37) para TiO₂ sol-gel preparado con HCl. A semejanza de nuestro caso, este grupo reporta la presencia de partículas de ~ 50 µm con caras facetadas (cristales de anatasa por DRX) acompañadas de partículas menores situadas sobre las de mayor tamaño. Similarmente, se registró una aglomeración de las partículas menores formándose agregados de mayores dimensiones, conforme la T_c fue incrementada paulatinamente hasta 1173 K.

Efecto del Aditivo Complejante

Los resultados encontrados durante el estudio del efecto del aditivo complejante sobre las propiedades del TiO₂ sol-gel difieren marcadamente de los presentados por otros autores (37).

En nuestro caso, se encontró que la ausencia de orden cristalino en la muestra TiC tratada a $T_c \leq 573$ K (Fig. 4.26) podría atribuirse al efecto de la reacción de complejación. Es sabido que los ligandos acetato permanecen enlazados a los átomos metálicos luego de la etapa de hidrólisis (38), disminuyendo así la funcionalidad del alcóxido original. Por lo tanto, la formación de estructuras con alto grado de entrecruzamiento se encuentra impedida. Debido a la estabilidad de estos ligandos (quelantes o de puentes) cuando se sitúan en los extremos de las cadenas poliméricas, su difícil remoción evita un crecimiento longitudinal indiscriminado de las mismas, formándose sólo especies de pequeñas dimensiones (35). De acuerdo a los análisis térmicos, las pérdidas atribuibles a la eliminación de ligandos acetato en el caso del TiO₂ (Fig. 4.27) son considerablemente mayores que las registradas para el Al₂O₃ preparado en medio complejante (Fig. 4.7), siendo los porcentajes correspondientes de ~7 y ~4%, respectivamente. Esto indicaría que en el primer caso la complejación se efectuó en mayor extensión.

La presencia de grupos acetato enlazados a los átomos metálicos impide la formación de enlaces Ti-O-Ti por lo cual no se registra un orden definido a largo alcance. Por lo tanto, el material presenta características amorfas (Fig. 4.26). El tratamiento térmico a alta temperatura permite la remoción por combustión de los ligandos aún presentes, pudiendo obtenerse así una estructura con mayor ordenamiento y, por ende, con mayor cristalinidad.

López *et al.* (37) identifican la fase anatasa en muestras de TiO₂ sol-gel preparado con ácido acético y calcinado a 573 K. Si se considera que la reacción de complejación entre los grupos acetato y los átomos metálicos disminuye la funcionalidad (y, por lo tanto, inhibe las reacciones de condensación) de las especies formadas resulta difícil entender la obtención de una matriz sólida con un ordenamiento cristalino definido a condiciones de tratamiento moderadas. Las discrepancias observadas entre nuestros resultados y la información reportada por estos autores (37) pueden ser resueltas al considerarse que durante sus experimentos la complejación no se efectuó en extensión

apreciable. La complejación entre los grupos acetato y los átomos metálicos forma enlaces lo suficientemente estables como para no ser alterados durante las etapas de hidrólisis y condensación, por lo que no es posible que los acetatos sean eliminados por evaporación a baja temperatura, tal como se reporta en (37). Doeuff *et al.* (5) han estudiado el efecto de la adición de CH₃COOH durante la síntesis de titania sol-gel y reportan que los grupos acetato que actúan como ligandos quelantes son de difícil remoción, necesiándose para ello de un tratamiento a 573 K.

En contraste a lo reportado por López *et al.* (37), la adición de CH₃COOH como aditivo complejante (y no como catalizador de hidrólisis como se menciona en la citada referencia) afecta notablemente a la síntesis de óxido de titanio alterando sobre todo el tiempo de gelación y el orden a largo alcance de los sólidos obtenidos.

Siendo el CH₃COOH un ácido débil, a las condiciones utilizadas (concentración molar <1), su porcentaje de ionización es de ~0.43% (39) con lo cual su influencia como catalizador de hidrólisis es insignificante. Por otra parte, aunque la disociación del ácido genera tanto protones como grupos acetato, la influencia de los primeros sobre el mecanismo de reacción parece no ser importante. Esto podría deberse a que a las condiciones estudiadas la reacción de complejación se efectúa más rápidamente que la protonación de los grupos alcóxido presentes.

El tiempo de gelación puede determinarse mediante la fórmula propuesta por Stockmayer (40):

$$t_g = [C_0 k (f^2 - 2f)]^{-1} \quad (4.2)$$

donde: t_g : Tiempo de gelación
 C_0 : Concentración inicial
 k : Constante de velocidad de polimerización bimolecular
 f : Funcionalidad

En los sistemas que involucran a alcóxidos, “ k ” se convierte en la constante de velocidad y “ f ” en la funcionalidad aparente, es decir en el número de ligandos que pueden ser removidos durante la síntesis (15). Dicha funcionalidad disminuye al ser sustituidos los grupos alcóxido por acetatos que forman enlaces más estables con el metal. En tal caso y de acuerdo a la fórmula (4.2), el tiempo de gelación aumentará.

4.3.- Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel

El criterio de elección de los alcóxidos de Al (*sec*-butóxido) y Ti (isopropóxido) utilizados para la síntesis de óxidos mixtos se basó en el conocimiento de las propiedades texturales y estructurales de los óxidos simples obtenidos a partir de ellos (Secciones 4.1 y 4.2).

La identificación de muestras se basó en las siguientes convenciones:

AT25: óxido mixto con relación atómica Al/Ti=25; AT2: óxido mixto con relación atómica Al/Ti=2; a: añejado, sa: sin añejamiento; Temperatura de síntesis (T_s), $t=278$ K, $T=348$ K.

La clave AT2saT designa al material a base de Al_2O_3 - TiO_2 equimolar preparado sin añejamiento a 348 K.

4.3.1.- Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

De los análisis por rayos X de muestras preparadas a diferentes condiciones (con y sin añejado, alta o baja T_s) se determinó amorficidad en materiales secos a temperatura ambiente. Esta característica se mantuvo a temperaturas de hasta 773 K. Dado que no se pudo extraer mayor información de los correspondientes difractogramas su inclusión en el presente trabajo no se consideró relevante.

El efecto del añejamiento sobre las S_g de los sistemas mixtos se muestra en la Tabla 4.7 ($T_c=773$ K). Al igual que para los óxidos originales, la prolongación del añejado resulta en matrices sólidas más compactas, siendo esto más notorio en el caso de la formulación equimolar. Sin embargo, la pérdida de área por añejado es mucho menor que la registrada para los óxidos simples (Fig. 4.5 y Tabla 4.4). Se observa que la adición de titanía a tal concentración es benéfica para la obtención de sólidos de alta S_g (material no añejado). En comparación, la alúmina sola presenta una S_g de $340 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Fig. 4.5), similar a la del óxido mixto AT25saT. Ambas formulaciones presentan áreas superiores a la del Al_2O_3 preparado con la misma metodología ($185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Tabla 4.7.- Efecto del periodo de añejamiento sobre las áreas específicas de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 preparados con HNO_3 a 348 K y calcinados a 773 K.

Sólido	S_g (m^2g^{-1})
AT25aT	249
AT25saT	340
AT2aT	265
AT2saT	406

Las isotermas de adsorción de N_2 para las muestras AT25aT y AT2aT calcinadas a 773 K se exhiben en la Fig. 4.28. Luego del añejado ambas formulaciones presentan características texturales muy similares, asemejándose ambas curvas a las del tipo II de la clasificación BDDT (6), aunque con ligeras histéresis. La adsorción en la región mesoporosa ($0.1 < P/P_s < 0.9$ (7)) es baja, observándose mayor contribución en el intervalo de macroporos.

Las distribuciones de poros de estos materiales (Fig. 4.29) también son muy semejantes entre sí. Se registra un mayor número de poros pequeños ($\Phi_p \sim 3.5$ nm) para el óxido mixto AT25aT, en tanto que la cantidad de mesoporos es parecida en ambas muestras.

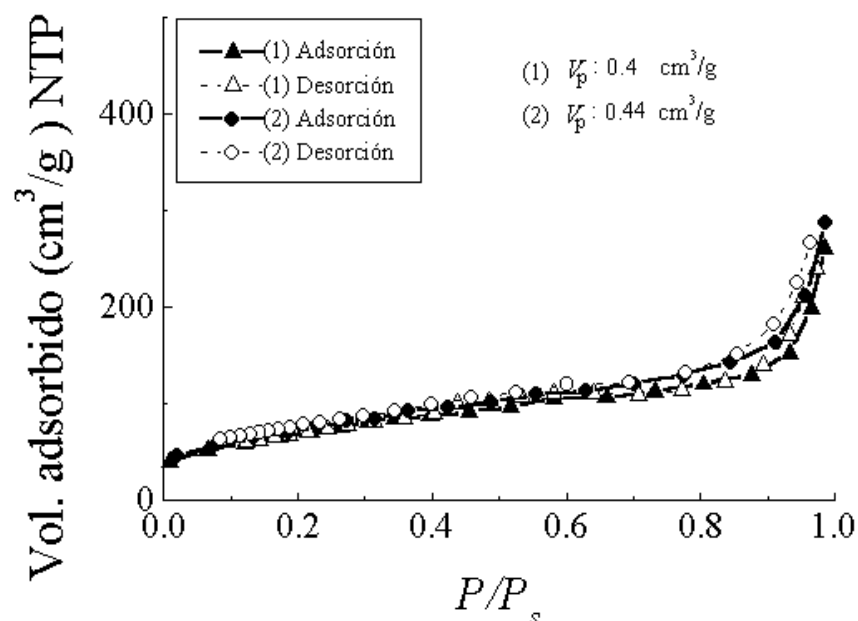


Fig. 4.28.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de $Al_2O_3-TiO_2$ preparado a 348 K, con HNO_3 , añejado y calcinado a 773 K. (1) AT25aT y (2) AT2aT.

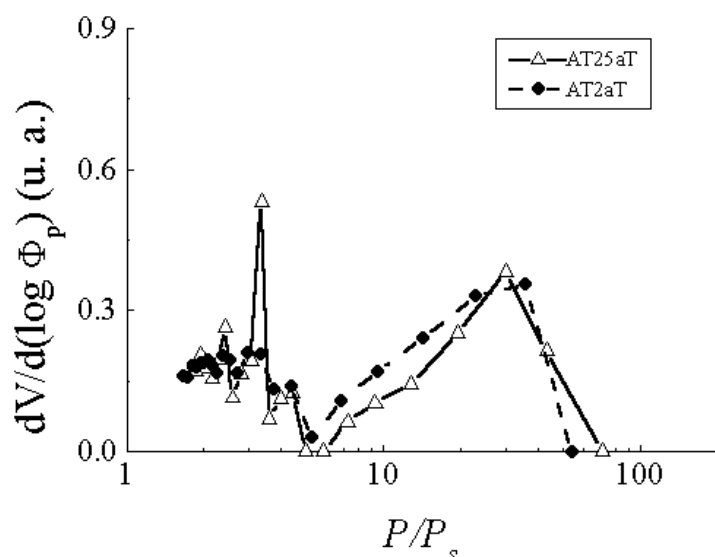


Fig. 4.29.- Distribuciones de poros de $Al_2O_3-TiO_2$ preparado a 348 K, con HNO_3 , añejado y calcinado a 773 K.

La Fig. 4.30 muestra difractogramas de rayos X para los óxidos mixtos AT25sat y AT2sat calcinados a alta temperatura. Los materiales presentaron amorficidad luego de la calcinación a $T_c \leq 973$ K. Al no identificarse fases separadas de los óxidos originales es dable pensar que la titania posee una alta dispersión sobre la matriz de alúmina. Asimismo, la ausencia de señales de anatasa se considera como un indicativo de un alto

grado de interacción entre los óxidos de aluminio y titanio (41). Ambas formulaciones forman óxidos mixtos de alta estabilidad térmica.

La evolución cristalina con la T_c para estos óxidos se resume en la Fig. 4.30. Para el óxido mixto AT25sat calcinado a 1173 K (Fig. 4.30a) sólo se identificaron picos difusos (γ - Al_2O_3 microcristalina). Para AT2sat (Fig. 4.30b) se determinó segregación de fases, registrándose la presencia de rutilo (JCPDS-ICDD 21-1276) y corindón (JCPDS-ICDD 10-173). Se evitó la formación de anatasa y la temperatura de cristalización de la α - Al_2O_3 fue bastante menor que el valor comúnmente reportado (~ 1423 K) (1).

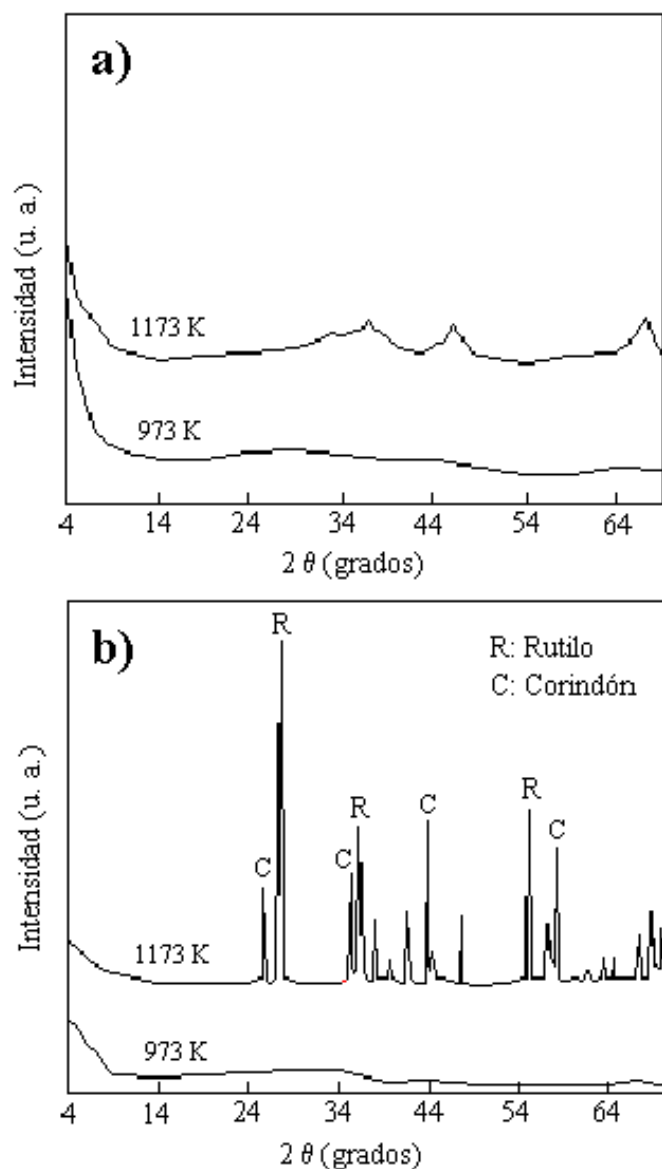


Fig. 4.30.- Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 preparados a 278 K, con HNO_3 y sin añejamiento. a) AT25sat y b) AT2sat.

El efecto de la T_s sobre el comportamiento térmico de los óxidos mixtos se aprecia en la Fig. 4.31. Las pérdidas de peso a temperaturas menores a ~ 423 K pueden ser atribuidas a la remoción de especies fisisorbidas (agua y disolvente) (42). Se observaron pérdidas de peso adicionales a ~ 473 y ~ 450 K para AT25sat y AT2sat, respectivamente, atribuibles a la combustión a baja temperatura de materia orgánica residual (27). AT25saT fue la excepción ya que no mostró pérdidas importantes a tales temperaturas. Al aumentar la temperatura se registra la transformación del hidróxido mixto a óxido mixto, con la correspondiente eliminación de hidroxilos superficiales y estructurales. Los sólidos se estabilizaron a temperaturas superiores a ~ 713 K. Los materiales AT25 presentaron pérdidas totales mayores que las propias de los AT2 (50 y 40%, respectivamente). Un mayor valor para T_s (348 K) resulta en menor pérdida de peso para los materiales AT25 en tanto que tal parámetro no afecta el comportamiento térmico de las muestras AT2.

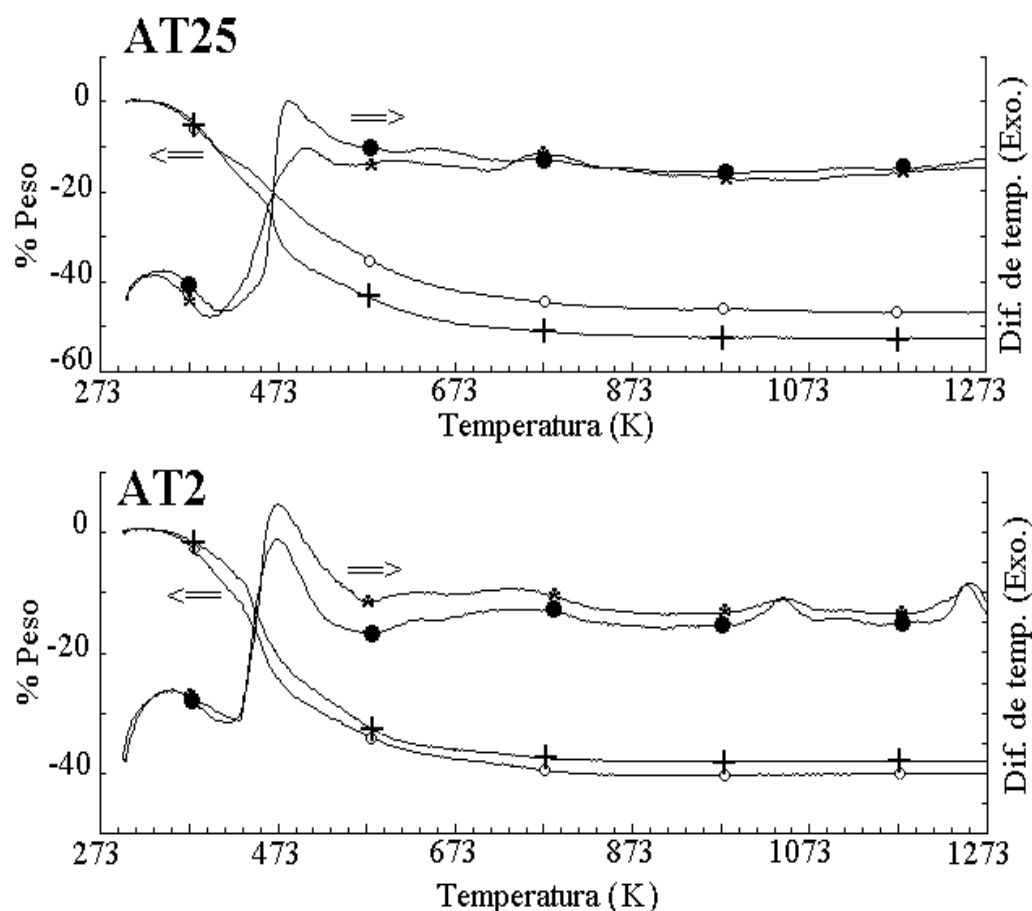


Fig. 4.31.- Efecto de la temperatura de síntesis sobre el comportamiento térmico de los precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparado a 278 K, con HNO_3 y sin añejamiento.

278 K (t): + ATG, • ATD; 348 K (T): o ATG, * ATD.

En la Fig. 4.31 se observan procesos endotérmicos que incluyen la evaporación de agua y disolvente. La exotermicidad a baja temperatura (~ 473 K) confirma la combustión de remanentes orgánicos, siendo esta señal más intensa para AT2sa que para AT25sa. La

eliminación de hidroxilos superficiales y estructurales se centró a ~ 573 K. Para AT2sat y AT2saT se registraron 2 exotermicidades a alta temperatura (~ 1033 y ~ 1243 K), correspondientes a las cristalizaciones a rutilo (TiO_2) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente (42). Estos picos fueron más intensos para el material preparado a baja temperatura (AT2sat).

El efecto de la T_s sobre las S_g de los sólidos AT25sa y AT2sa se muestra en las Fig. 4.32 y 4.33. Para los primeros (Fig. 4.32) los valores de área específica son muy semejantes en prácticamente todo el intervalo de temperaturas, con la sola excepción del material preparado a 298 K y calcinado a 573 K. Se aprecia una mayor estabilidad térmica en estos materiales en comparación con los equimolares (Fig. 4.32). El óxido AT25saT calcinado a 1173 K, por ejemplo, conserva $\sim 40\%$ de los $417 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ que presenta cuando ha sido tratado a 573 K.

Para AT2sa (Fig. 4.33) una T_s alta redundaba en una mayor S_g a tratamientos térmicos moderados ($T_c < 773$ K). Es evidente el efecto del alto contenido de TiO_2 en estas formulaciones ($\sim 44\%$ peso) al observarse una drástica caída en S_g conforme se incrementa la T_c . Como ejemplo, AT2saT conserva sólo $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ luego de calcinada a 1173 K, los cuales representan $\sim 5\%$ de los $558 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ que posee a 573 K.

Un alto contenido de TiO_2 es benéfico para la obtención de S_g mayores ($\sim 17\%$), en comparación con las propias de las muestras de alto contenido de Al_2O_3 . Sin embargo, esta tendencia sólo se mantiene a tratamientos térmicos moderados ($T_c < 773$ K) dado que la baja resistencia al sinterizado del TiO_2 conduce a un colapso prácticamente total en la textura de los materiales AT2 sometidos a tratamientos más drásticos.

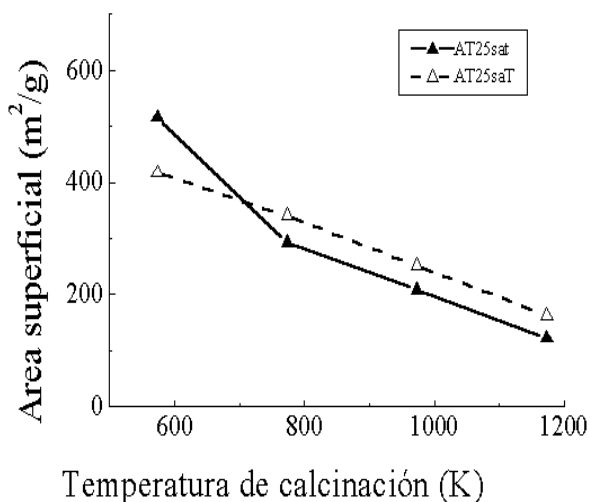


Fig. 4.32.- Efecto de la temperatura de síntesis sobre el área específica de los óxidos mixtos AT25 preparados con HNO_3 , sin añejamiento y calcinados a diferentes temperaturas.

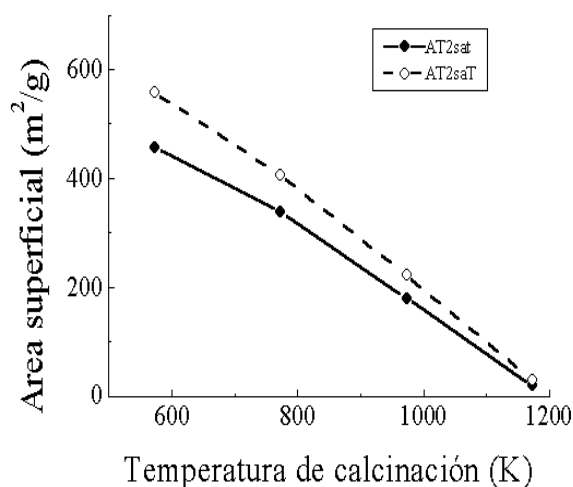


Fig. 4.33.- Efecto de la temperatura de síntesis sobre el área específica de los óxidos mixtos AT2 preparados con HNO_3 , sin añejamiento y calcinados a diferentes temperaturas.

4.3.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis

Se estudió el efecto de diversos aditivos de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos alúmina-titania preparados a 278 K vía sol-gel sin añejado. Los agentes utilizados fueron los siguientes:

HNO₃: catalizador de hidrólisis

NH₄OH: catalizador de condensación

CH₃COOH: aditivo complejante

La identificación de muestras se basó en las siguientes convenciones:

AT25: óxido mixto con rel. atómica Al/Ti=25, AT2: óxido mixto con rel. atómica Al/Ti=2; Aditivos de síntesis, A: HNO₃, B: NH₄OH, C: CH₃COOH; Temperatura de calcinación (T_c), 3: 373 K,..., 11:1173 K. La clave AT2A9 designa al Al₂O₃-TiO₂ equimolar preparado con ácido nítrico y calcinado a 973 K.

Por difracción de rayos X se determinó que todos los materiales fueron amorfos, aun luego de ser calcinados a 973 K. Tratamientos a temperaturas superiores (1173 K) produjeron los fenómenos previamente descritos para las muestras AT2sat y AT25sat (Fig. 4.30). Por lo tanto, se concluye que el empleo de diferentes aditivos durante la síntesis sol-gel no afecta apreciablemente el orden estructural de las muestras resultantes.

Con respecto a las pérdidas de peso, las muestras sintetizadas con hidróxido de amonio o ácido acético, (Fig. 4.34 y 4.35) registran un comportamiento similar a $T \sim 573$ K. Para los precursores preparados con catalizador alcalino, las pérdidas totales fueron menores, en comparación a las de las muestras sintetizadas con HNO₃ o CH₃COOH. Para estas últimas, la eliminación por combustión de los ligandos acetato aún enlazados a los átomos metálicos se observó en el intervalo de 593-773 K.

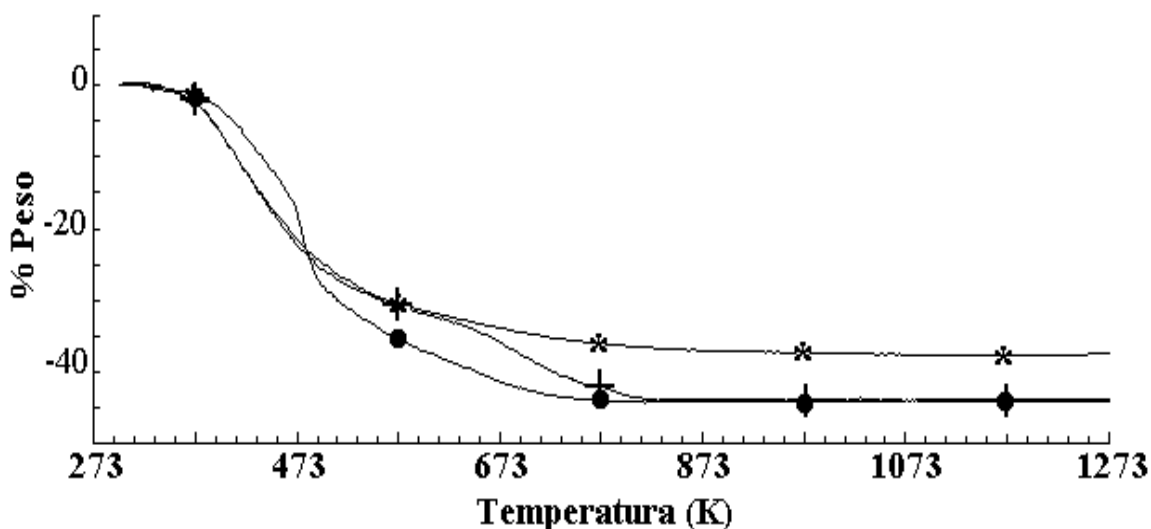


Fig. 4. 34.- Análisis termogravimétrico de los precursores de los óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ (AT25) preparados a 278 K con diferentes aditivos. •: AT25A, *: NH₄OH y +: CH₃COOH.

Para los sólidos preparados con NH_4OH o CH_3COOH las señales endotérmicas de los procesos de evaporación de residuos fisisorbidos y eliminación de hidroxilos fueron muy anchas (Fig. 4.36 y 4.37). El quemado de residuos orgánicos se efectuó a temperaturas mayores que las observadas para AT2A y AT25A. Para muestras de similar composición, la temperatura de combustión siguió el orden $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{NH}_4\text{OH} > \text{HNO}_3$. Esto indica que la combustión de los ligandos acetato se efectuó a mayores temperaturas que las de los otros tipos de residuos orgánicos (derivados de grupos alcóxido).

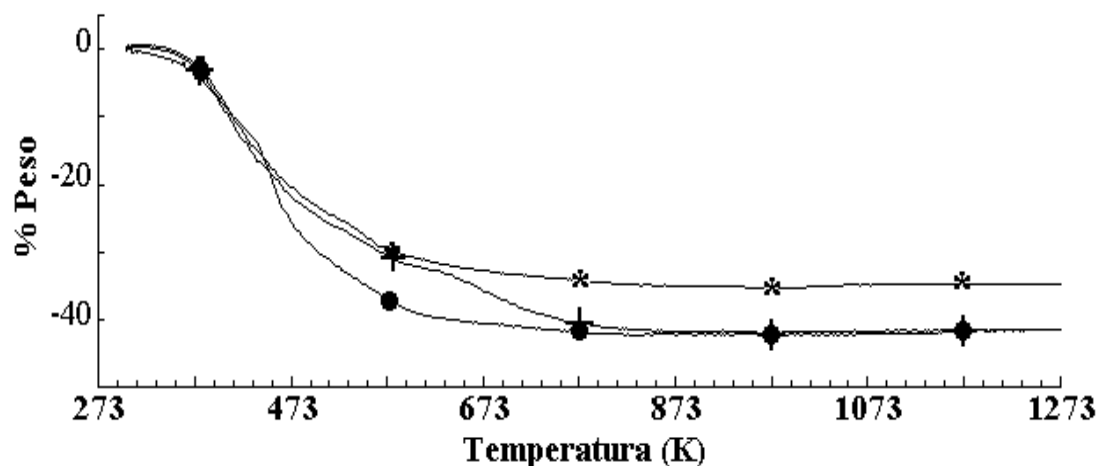


Fig. 4.35.- Análisis termogravimétricos de los precursores de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 (AT2) preparados a 278 K con diferentes aditivos. ●: AT2A, *: AT2B y + : AT2C.

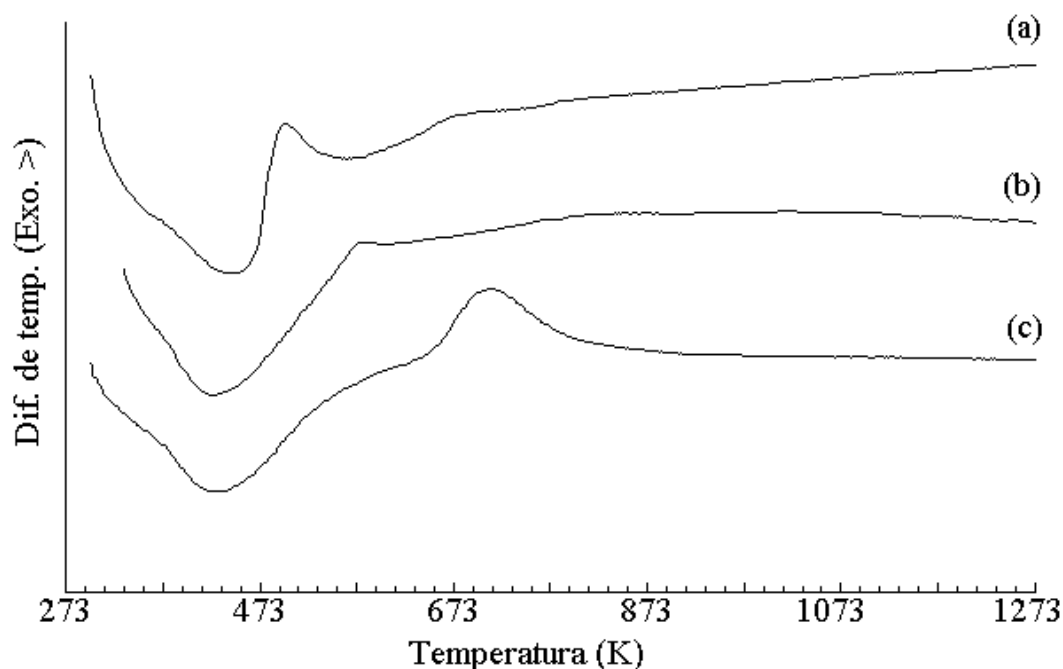


Fig. 4.36.- Análisis térmico diferencial de los precursores de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 (AT25) preparados a 278 K con diferentes aditivos. (a): AT25A, (b): AT25B y (c): AT25C.

Al igual que para los materiales AT2A, para el resto de materiales equimolares preparados con otros aditivos se identificaron 2 picos de cristalización (exotérmicos) a alta temperatura (Fig. 4.37) atribuibles a la formación de rutilo (~ 1033 K) y corindón (~ 1243 K).

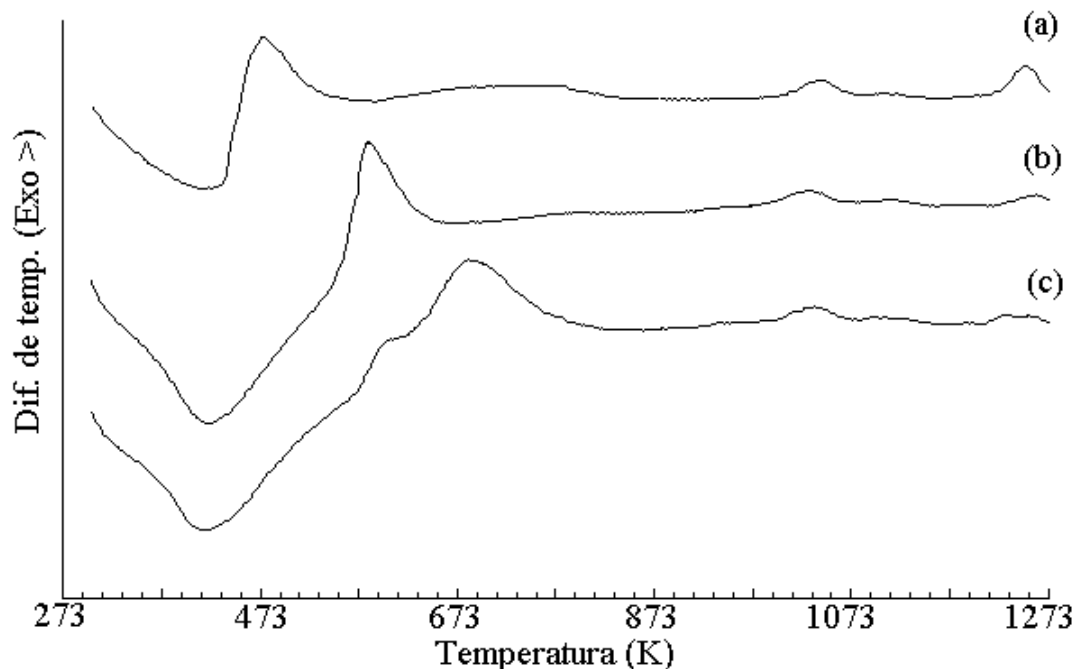


Fig. 4.37.- Análisis térmico diferencial de los precursores de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 (AT2) preparados a 278 K con diferentes aditivos. (a): AT2A, (b): AT2B y (c): AT2C.

Las isotermas de adsorción de N_2 para AT259 y AT29 preparados con diferentes aditivos se muestran en la Fig. 4.38. Las isotermas de adsorción de las muestras AT259 (Fig. 4.38) pertenecen al tipo II (6) con ligeras histéresis. El material AT25A9 adsorbe una cantidad sensiblemente menor de N_2 que las otras preparaciones. El incremento en la adsorción de gas para el sólido AT25B9 en el intervalo $0.8 < P/P_s < 0.9$ es especialmente notable, siendo además el material con la histéresis más pronunciada. Las isotermas correspondientes a los óxidos equimolares (Fig. 4.39) también pertenecen al tipo II (6) aunque presentan histéresis. El óxido mixto AT2B9 es el que posee mayor V_p , y la forma de su isoterma es muy semejante a la de AT2C9. En la primera se observa la adsorción de mayor cantidad de gas en la región de $0.6 < P/P_s < 0.9$. El material preparado con HNO_3 adsorbe una cantidad sensiblemente menor que el resto de los sólidos equimolares. Para las 2 composiciones, la adición de los agentes básico y complejante produce un incremento en $\sim 100\%$ en el V_p con respecto a los de las muestras preparadas con HNO_3 , (Tabla 4.8). Asimismo, un alto contenido de titania en los óxidos se refleja en la obtención de muestras de menor porosidad.

El efecto de la naturaleza del aditivo sobre las áreas específicas de los materiales mixtos se aprecia en la Tabla 4.9.

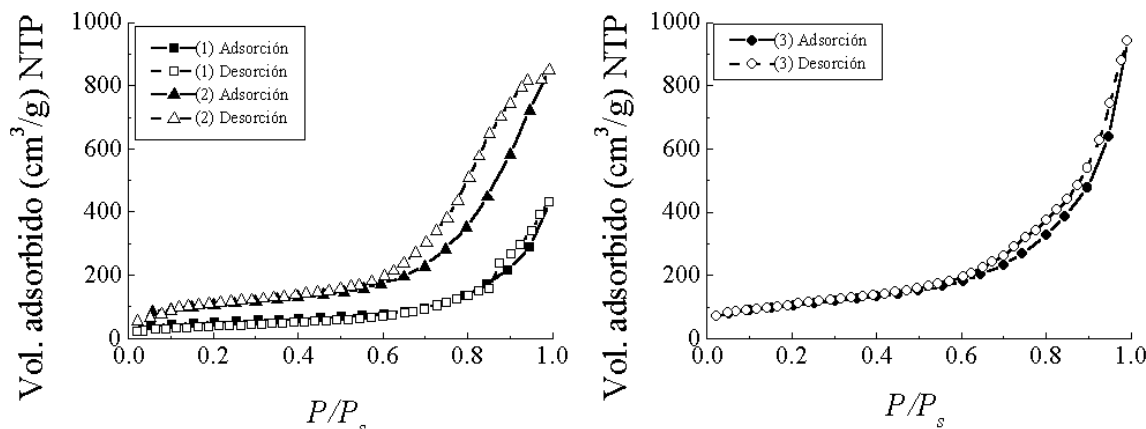


Fig. 4.38.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de óxidos mixtos $Al_2O_3-TiO_2$ (AT25) sol-gel preparados a 278 K, con diferentes aditivos y calcinados a 973 K. (1) AT25A9, (2) AT25B9 y (3) AT25C9.

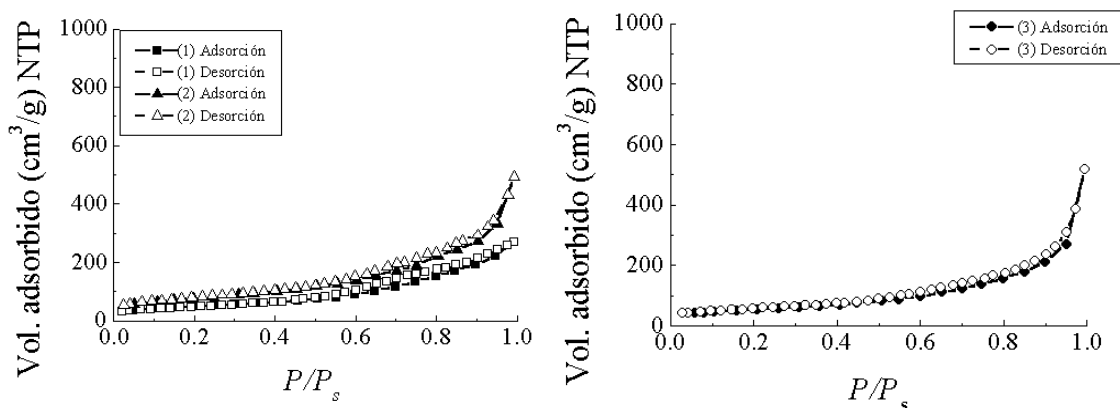


Fig. 4.39.- Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de óxidos mixtos $Al_2O_3-TiO_2$ (AT2) sol-gel preparados a 278 K, con diferentes aditivos y calcinados a 973 K. (1) AT2A9, (2) AT2B9 y (3) AT2C9.

Para la misma composición y tratamientos de calcinación similares, la adición de HNO_3 resulta en S_g menores que las correspondientes al resto de los sólidos. El agente que promueve la obtención de áreas mayores es el ácido orgánico. Por otra parte, el empleo de un catalizador básico imparte gran estabilidad térmica a los óxidos sintetizados. La pérdida de área en el intervalo 573–973 K es pequeña para muestras preparadas con NH_4OH y alta para los sintetizados con CH_3COOH . El efecto de la concentración de titania es notable, sobre todo a altas temperaturas de tratamiento.

Las S_g de los materiales AT2 disminuyen drásticamente luego de ser calcinados a 1173 K, en tanto que las muestras ricas en alúmina preparadas con agente básico o complejante poseen $\sim 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a la misma temperatura de tratamiento. Las distribuciones de poros obtenidos del brazo de adsorción de las correspondientes isothermas se muestran en la Fig. 4.40 y 4.41. Los cálculos se efectuaron empleando el método de Barrett, Joyner y Hallenda (9).

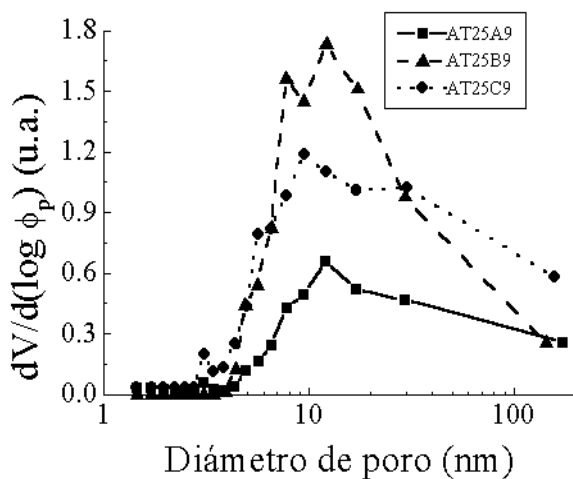
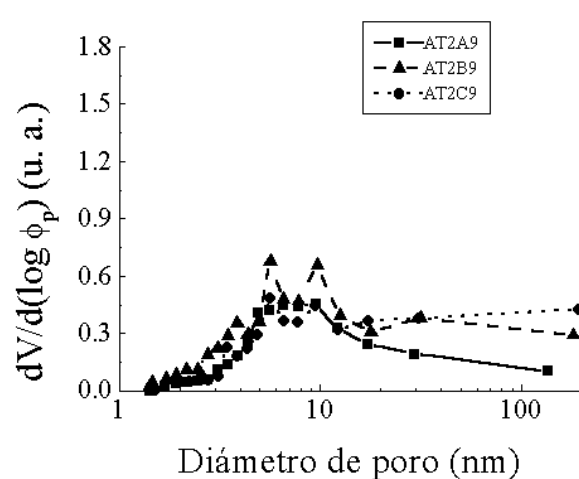
Tabla 4.8.- Volumen de poro y diámetro de poros de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparados a 278 K, con diferentes aditivos y calcinados a 973 K.

Sólido	V_p (cm^3g^{-1})	Φ_p (nm)
AT25A9	0.67	12.9
AT25B9	1.31	14.8
AT25C9	1.46	16.7
AT2A9	0.42	9.0
AT2B9	0.76	11.8
AT2C9	0.80	14.5

Tabla 4.9.- Efecto del aditivo de síntesis sobre el área específica de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparados a 278 K y calcinados a diferentes temperaturas.

T_c (K)	AT2A	AT2B	AT2C	AT25A	AT25B	AT25C
573	457	585	709	516	499	727
773	339	443	520	293	408	529
973	187	258	220	207	355	349
1173	19	28	39	122	201	196

El efecto de los diferentes aditivos es más notorio para las muestras ricas en alúmina (AT25), Fig. 4.40. En este caso, los V_p se encuentran notablemente incrementados debido al uso de NH_4OH o CH_3COOH . Un bajo contenido de titania en las formulaciones AT25 se refleja como un corrimiento del máximo a mayores diámetros, en comparación al observado para AT2. Mediante la adición de CH_3COOH y NH_4OH se obtienen óxidos equimolares con distribuciones de poros ligeramente más amplias que las de los catalizados con HNO_3 (Fig. 4.41) Estos sólidos presentaron una alta proporción de poros con $\Phi_p > 30$ nm.


Fig. 4.40.- Distribuciones de poros de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=25) sintetizados con diferentes aditivos y calcinados a 973 K.

Fig. 4.41.- Distribuciones de poros de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2) sintetizados con diferentes aditivos y calcinados a 973 K.

El efecto de la composición sobre la coordinación del ^{27}Al en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados a 278 K con CH_3COOH y calcinados a 973 K se muestra en la Fig. 4.42. La información relevante se resume en la Tabla 4.10.

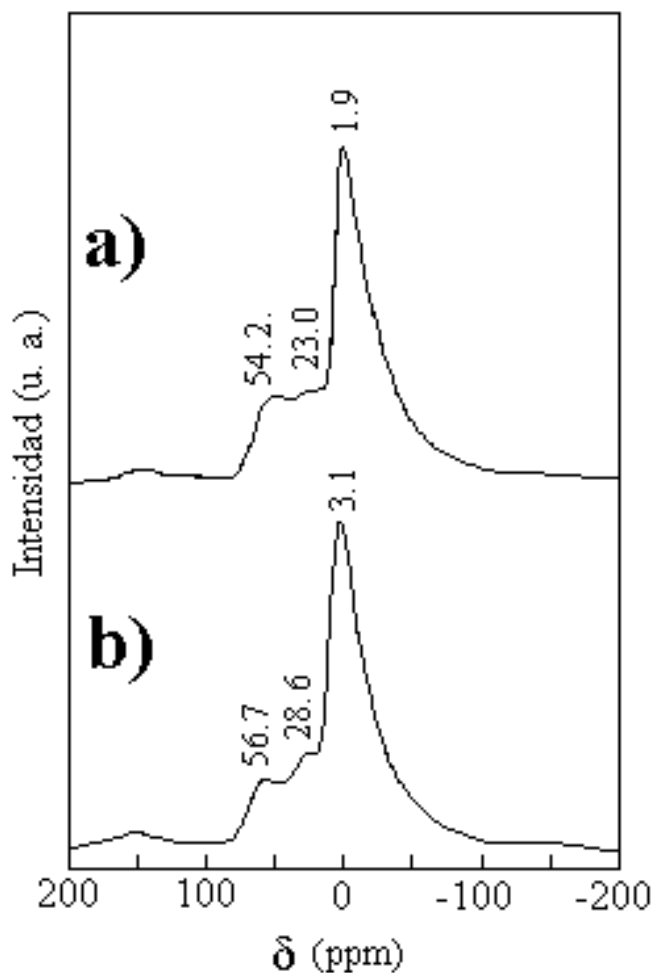


Fig. 4.42.- Efecto de la composición sobre el estado de coordinación del Al en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sol-gel preparado a 278 K con ácido acético y calcinado a 973 K. a) AT2C9, b) AT25C9.

Tabla 4.10.- Estado de coordinación del ^{27}Al en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sol-gel preparados a 278 K, con CH_3COOH y calcinado a 973 K.

% Al	AIC9	AT25C9	AT2C9
Tetraédrico	5.33	6.18	9.83
Pentaédrico	0.43	1.55	5.41
Octaédrico	94.24	92.27	84.76

La adición de TiO_2 se refleja en un aumento en la concentración de aluminio tetraédrico y pentaédrico, a expensas del octaédrico. El efecto es más pronunciado conforme la cantidad de TiO_2 aumenta. En la Tabla 4.11 se comparan las proporciones $[\text{Al}]_t/[\text{Al}]_o$ y $[\text{Al}]_p/[\text{Al}]_o$ para los diferentes sólidos estudiados.

Es notoria la influencia del contenido de titanio sobre la coordinación del ^{27}Al , cuadruplicándose la concentración de la especie pentaédrica con cada adición sucesiva de TiO_2 .

Tabla 4.11.- Relaciones $[\text{Al}]_t/[\text{Al}]_o$ y $[\text{Al}]_p/[\text{Al}]_o$ para Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sol-gel preparados a 278 K, con CH_3COOH y calcinados a 973 K.

Sólido	$[\text{Al}]_t/[\text{Al}]_o$	$[\text{Al}]_p/[\text{Al}]_o * 10^3$
AC9	0.057	4.6
AT25C9	0.067	16.8
AT2C9	0.12	63.8

La morfología de las partículas de los óxidos equimolares (AT2) calcinados a 573 K preparados con HNO_3 , NH_4OH y CH_3COOH se muestra en las Fig. 4.43, 4.44 y 4.45. AT2A5 (Fig. 4.43) está constituido por agregados irregulares de apariencia bidimensional ($150 \text{ nm} < \text{diámetro} < 500 \text{ nm}$), producidos por la aglomeración de partículas de diferentes tamaños. Los aglomerados del material AT2B5 sugieren la unión de partículas ordenadas en una estructura de apariencia porosa (Fig. 4.44). Los agregados de AT2C5 (Fig. 4.45) fueron similares a los de la muestra AT2B5.

Los cambios morfológicos del sólido AT2A cuando su T_c se incrementa desde 573 a 973 K se observan en las Fig. 4.46 y 4.47. A 773 K (Fig. 4.46) se evidencia una matriz porosa constituida por aglomerados originados en la unión de las partículas primarias, provocándose una pérdida de área de $\sim 25\%$. El sinterizado puede relacionarse a cambios drásticos en textura originados por la acumulación de las estructuras lamelares primarias (Fig. 4.43) para producir partículas de mayor tamaño (Fig. 4.47). El proceso consistiría en el crecimiento de partículas con alta energía superficial, concordando con la pérdida de S_g registrada en tal intervalo de temperatura (Tabla 4.9). Los aglomerados que conforman a la muestra AT2B5 (Fig. 4.44) se fusionan entre sí durante la calcinación del óxido mixto a 973 K. A 1173 K se observa sinterizado masivo por crecimiento de partícula (Fig. 4.48).

El sinterizado a alta temperatura de AT2C parece seguir un mecanismo diferente. En este caso, se observó una pérdida importante en la porosidad del material cuando la T_c se elevó a 973 K (Fig. 4.49). Al parecer la estructura porosa se colapsa parcialmente. Luego de un tratamiento a 1173 K, se forma una matriz más compacta y aún de menor porosidad, aparentemente sin crecimiento notable de partícula (Fig. 4.50).

En las Fig. 4.51-4.53 se muestran micrografías de los sólidos AT25A5, AT25B5 y AT25C5. Para esta composición no se registraron diferencias importantes entre la morfología de las partículas de AT25A y AT25B, estando ambos materiales constituidos por grandes aglomerados de tamaño no uniforme (Fig. 4.51 y 4.52). Su apariencia sugiere la presencia de grandes espacios vacíos interpartícula, en acuerdo con su alto V_p (Tabla 4.8). Para AT25C (Fig. 4.53) se determinó una estructura altamente porosa formada por la aglomeración de partículas esféricas de tamaño uniforme (ca. 220 nm) lo cual puede ser relacionado a su muy alta S_g ($728 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Tabla 4.9).

El incremento en la T_c desde 573 hasta 773 K afecta la morfología de las partículas de AT25A, según se aprecia en la Fig. 4.54. Es de esperarse que el sinterizado provoque una pérdida de área importante, tal como se confirma al comparar los valores mostrados en la Tabla 4.9 (~ 43% de pérdida). A T_c mayores (973 K) la matriz sólida posee muy baja porosidad (Fig. 4.55).

AT25B mostró cambios moderados cuando su T_c se incrementó desde 573 K a 973 K. En la Fig. 4.56 se observa la evolución de su morfología luego del tratamiento a 773 K. El material se conserva prácticamente intacto registrándose gran porosidad. El efecto de crecimiento de partícula ocasionado por el sinterizado no es apreciable. Por lo tanto, el S_g debe ser semejante al compararse las muestras AT25B5 y AT25B7. De la Tabla 4.9 se observa que, efectivamente, se conservan 408 de los 499 m^2g^{-1} propios de la muestra original (AT25A5). Aun cuando la T_c es incrementada a 973 K no se observan diferencias importantes en las partículas, aunque el proceso de sinterizado del sólido ya es incipiente (Fig. 4.57). Este efecto está en acuerdo con la elevada S_g retenida por este sólido bajo tales condiciones (355 m^2g^{-1}). A 1173 K el proceso de sinterizado se relacionó con un notable crecimiento de partícula (Fig. 4.58).

El óxido AT25C9 (Fig. 4.59) muestra un sinterizado acelerado con una pérdida de área específica de ~ 52%, con respecto a la de AT25C5 (Tabla 4.9). En el intervalo 573-973 K la disminución del S_g parece ser producida por fusión de partículas con lo cual se obtiene una matriz compacta de baja porosidad. A temperaturas mayores, se manifiesta más claramente el sinterizado con crecimiento de partícula (Fig. 4.60).

En general, se encontró que conforme se incrementó el contenido de titanía se obtuvieron materiales formados por partículas con menor homogeneidad en cuanto a su distribución de formas y tamaños.

4.3.3.-Propiedades Texturales y Microestructurales de los Soportes a Impregnar

Los soportes de Al_2O_3 y mixtos impregnados fueron los sintetizados con CH_3COOH calcinados a 973 K (apartado 3.1.3.1). En el caso del TiO_2 , se prefirió el material preparado con HNO_3 calcinado a 673 K (TiA6) por razones que ya se mencionaron anteriormente (Sección 3.1.3.1). Las propiedades texturales de los soportes empleados se dan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12.- Propiedades texturales de los soportes impregnados.

Soporte	Aditivo	S_g (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	Φ_p (nm)
AlC9	CH_3COOH	283	0.70	9.9
AT25C9	CH_3COOH	355	1.1	12.4
AT2C9	CH_3COOH	216	0.70	13.0
TiA6	HNO_3	120	0.12	4.9

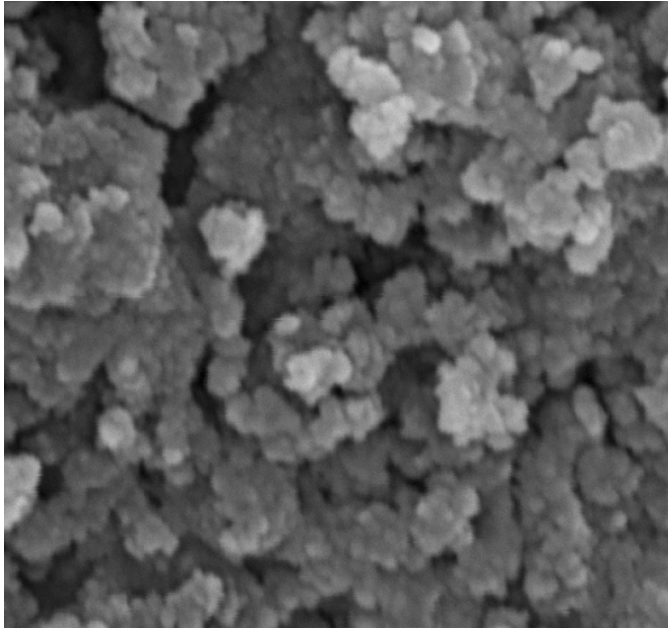


Fig. 4.43.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con HNO_3 .
 $T_c=573$ K (30 000 \times).

700 nm

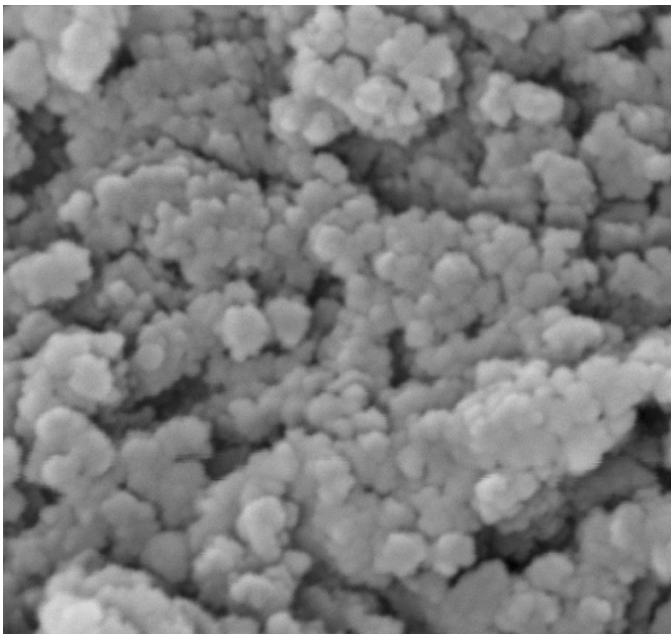


Fig. 4.44.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con NH_4OH .
 $T_c=573$ K (30 000 \times).

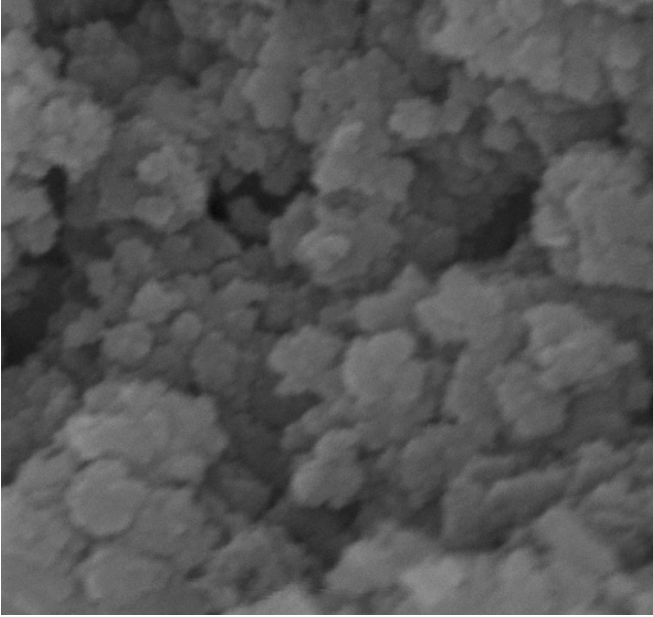


Fig. 4.45.- Micrografía de Al₂O₃-TiO₂ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con CH₃COOH. $T_c=573$ K (30 000×).

700 nm

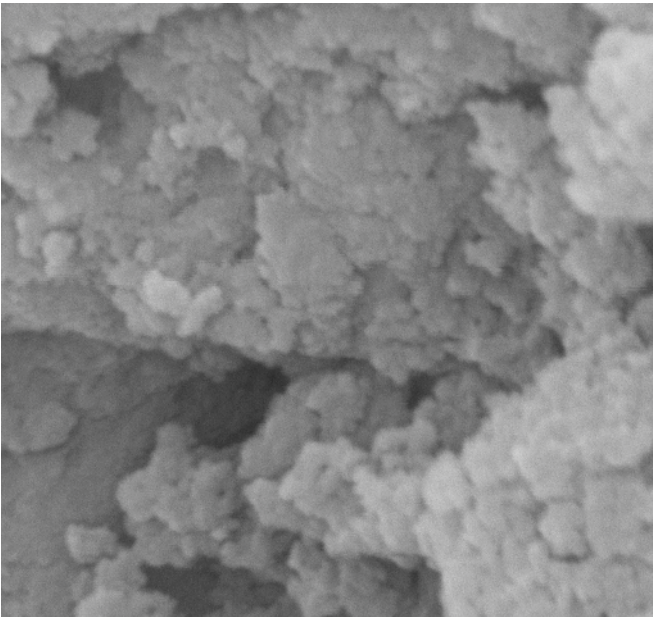


Fig. 4.46.- Micrografía de Al₂O₃-TiO₂ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con HNO₃. $T_c=773$ K (30 000×).

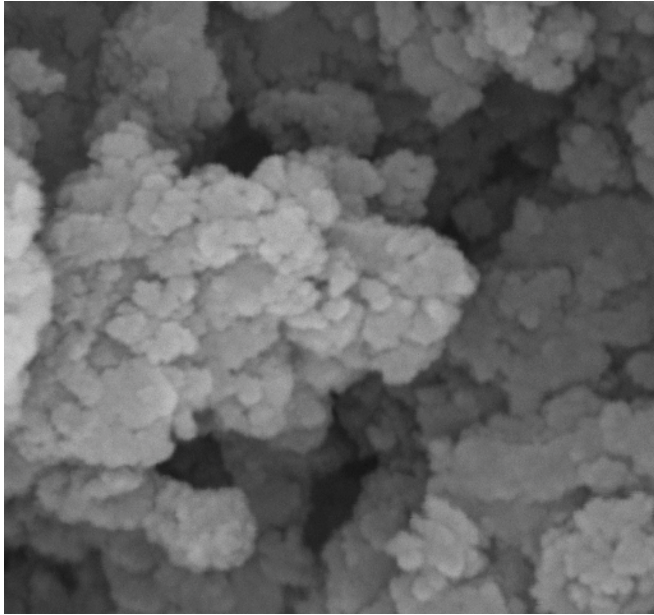


Fig. 4.47.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con HNO_3 .
 $T_c=973$ K (30 000 \times).

|—————|
700 nm

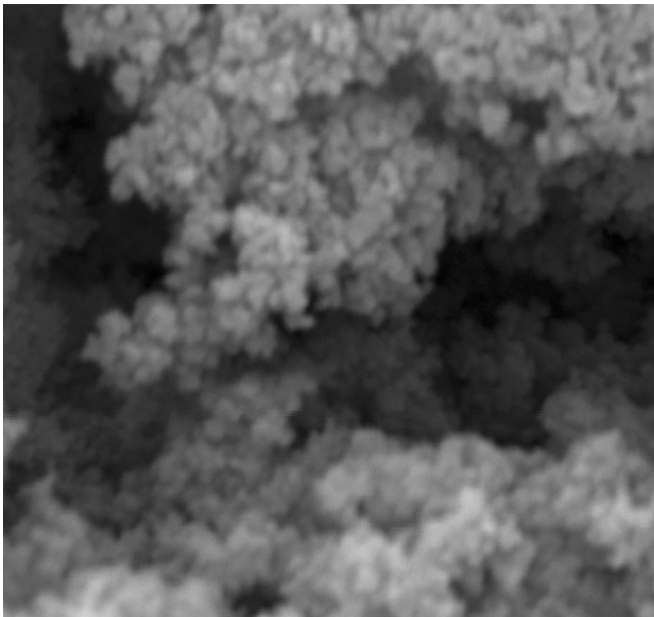


Fig. 4.48.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con NH_4OH .
 $T_c=1173$ K (30 000 \times).

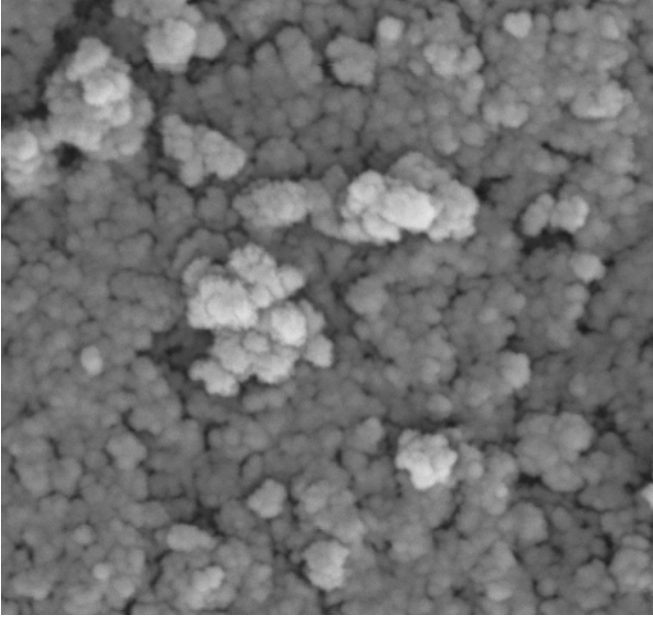


Fig. 4.49.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . $T_c=973$ K (30 000 \times).

|—————|
700 nm

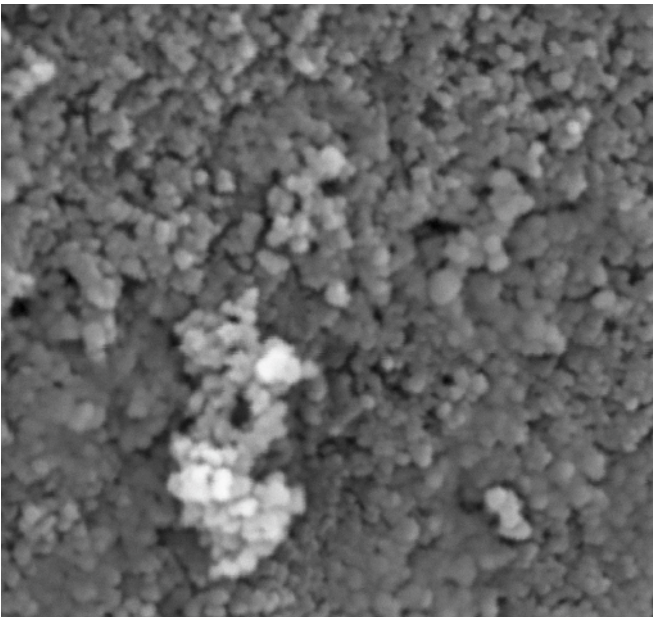


Fig. 4.50.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . $T_c=1173$ K (30 000 \times).

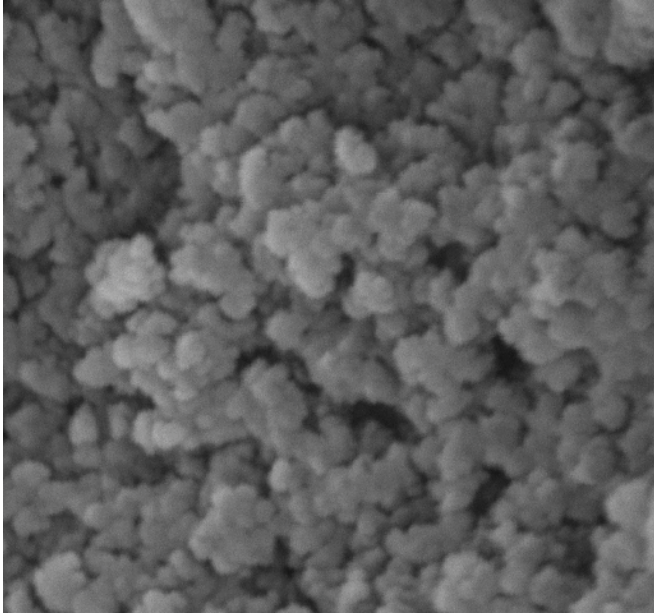


Fig. 4.51.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con HNO_3 .
 $T_c=573$ K (30 000 \times).

|—————|
700 nm

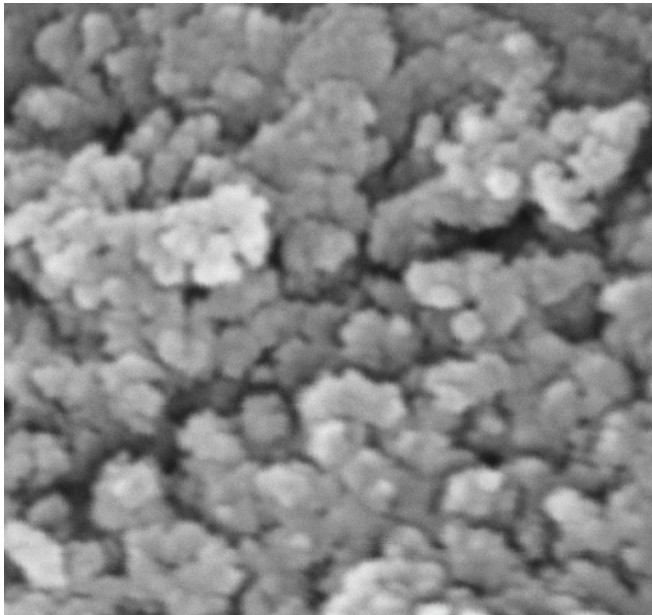


Fig. 4.52.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K con NH_4OH .
 $T_c=573$ K (30 000 \times).

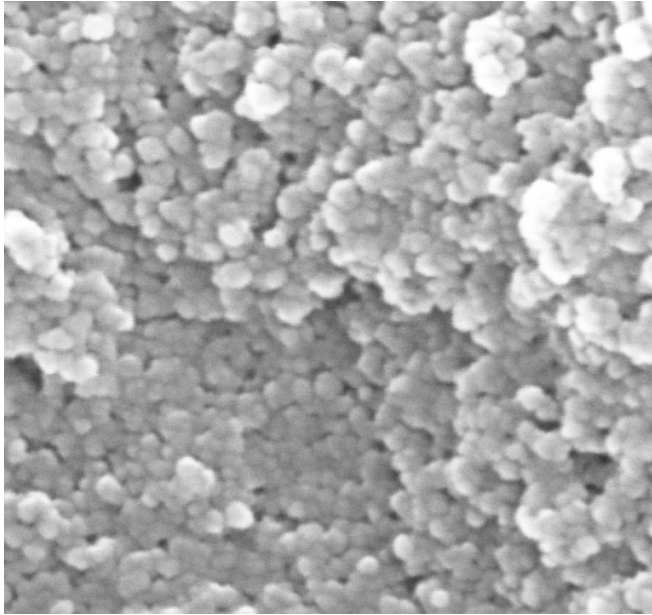


Fig. 4.53.- Micrografía de Al₂O₃-TiO₂ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con CH₃COOH. $T_c=573$ K (30 000×).

700 nm

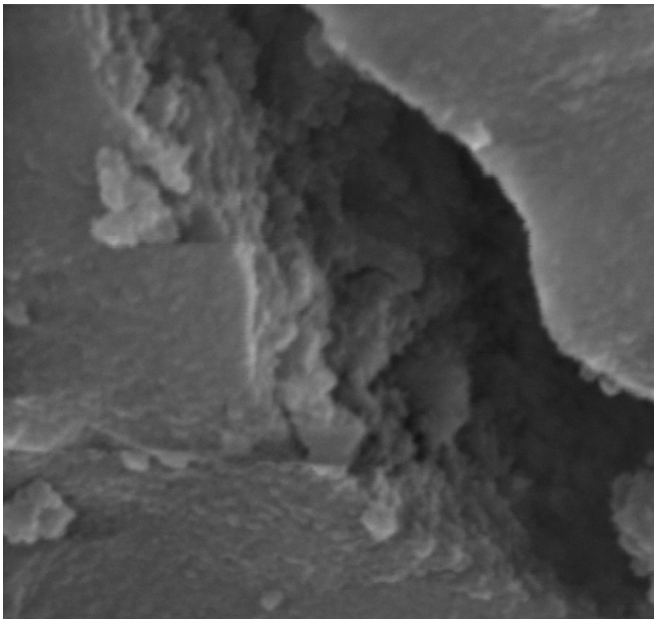


Fig. 4.54.- Micrografía de Al₂O₃-TiO₂ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con HNO₃. $T_c=773$ K (30 000×).

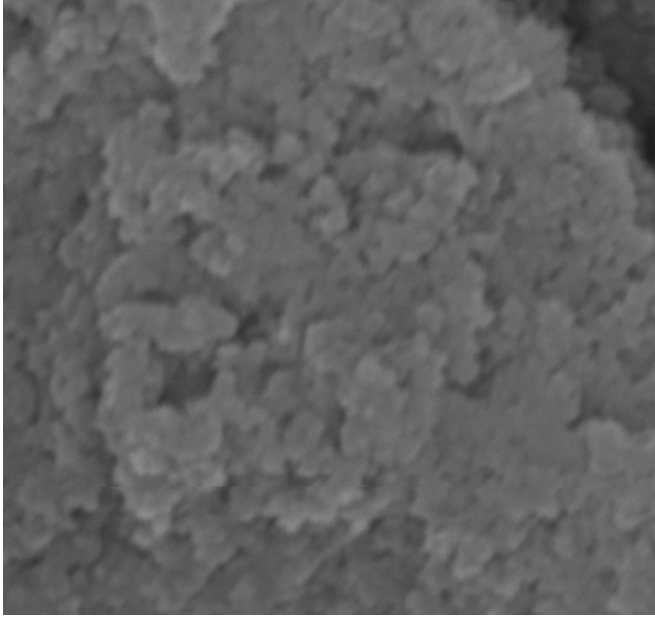


Fig. 4.55.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con HNO_3 .
 $T_c=973$ K (30 000 \times).

|—————|
700 nm

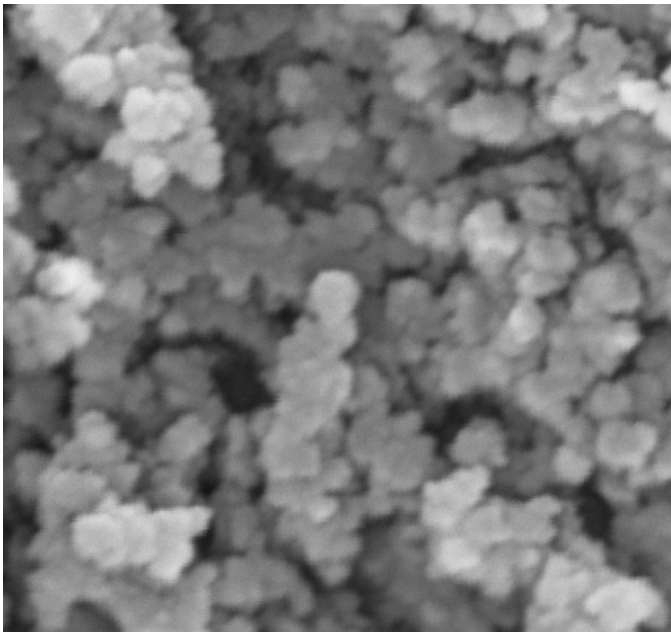


Fig. 4.56.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con NH_4OH .
 $T_c=773$ K (30 000 \times).

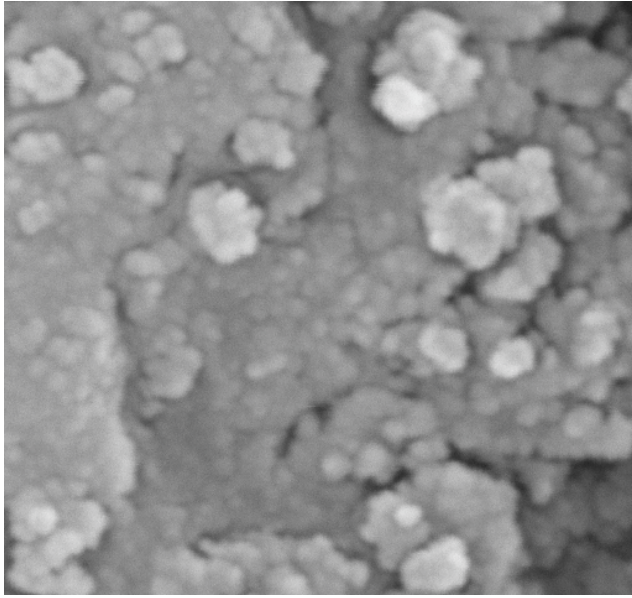


Fig. 4.57- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K con NH_4OH .
 $T_c=973$ K (30 000 \times).

|—————|
700 nm

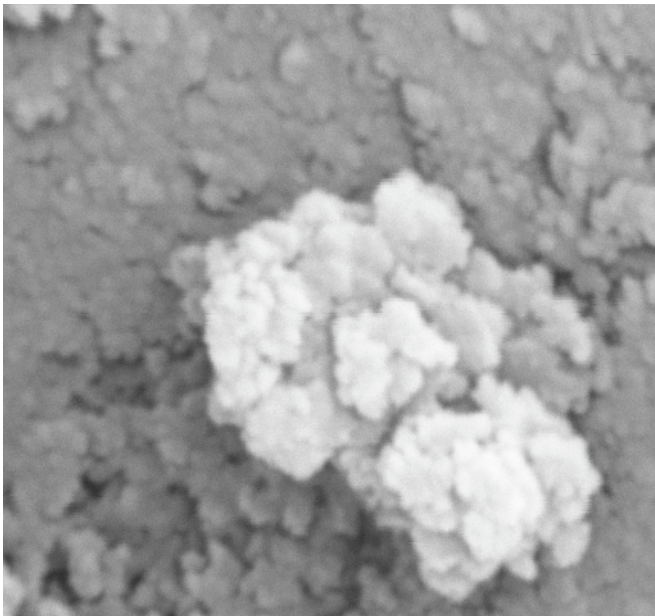


Fig. 4.58.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con NH_4OH .
 $T_c=1173$ K (30 000 \times).

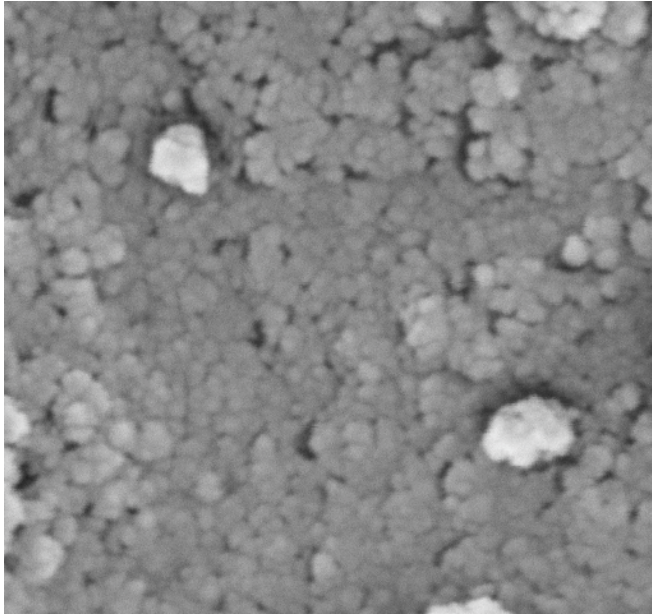


Fig. 4.59.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . $T_c=973$ K (30 000 \times).

700 nm

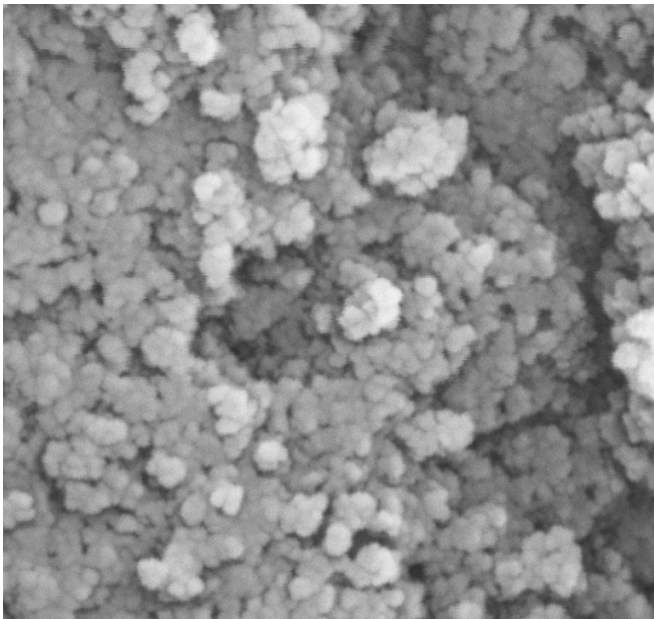


Fig. 4.60.- Micrografía de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT25) sol-gel preparado a 278 K y con CH_3COOH . $T_c=1173$ K (30 000 \times).

Se realizaron estudios para determinar si los soportes a impregnar presentan o no microporosidad para, en su caso, considerar el efecto que ésta tendría durante la deposición de Ni por vía húmeda. Se obtuvieron las gráficas del espesor de la capa de N₂ adsorbida (calculada según la fórmula de de Boer, (43)) *versus* volumen de gas adsorbido (“*t*-plot”). La información correspondiente se muestra en las Fig. 4.61-4.64.

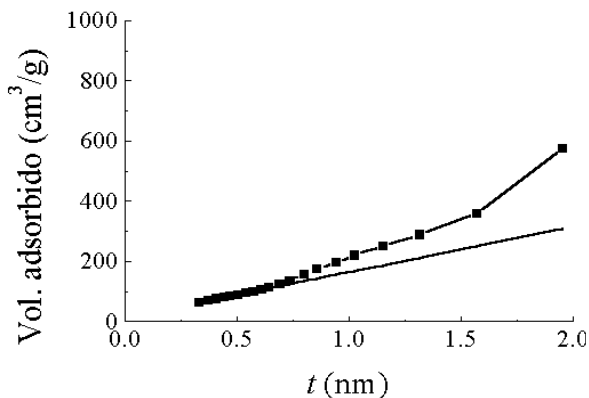


Fig. 4.61.- Diagrama *t* del Al₂O₃ sol-gel preparado con CH₃COOH a 278 K y calcinado a 973 K.

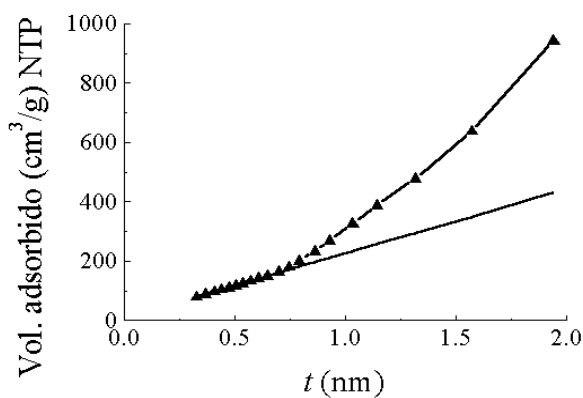


Fig. 4.62.- Diagrama *t* del Al₂O₃-TiO₂ AT25 sol-gel preparado con CH₃COOH a 278 K y calcinado a 973 K.

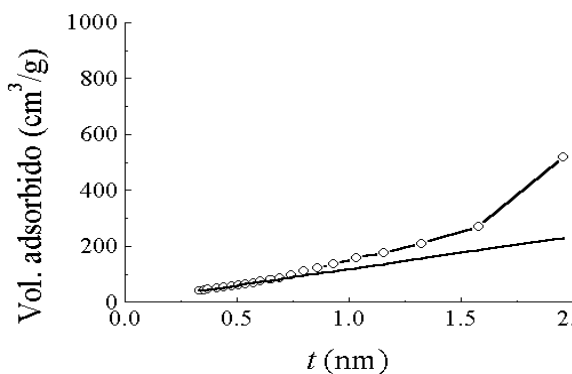


Fig. 4.63.- Diagrama *t* del Al₂O₃-TiO₂ AT2 sol-gel preparado con CH₃COOH a 278 K y calcinado a 973 K.

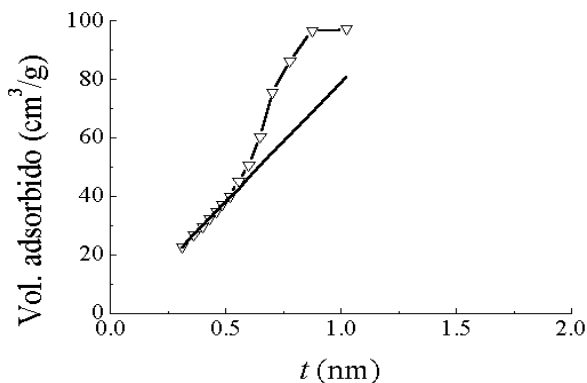


Fig. 4.64.- Diagrama *t* del TiO₂ sol-gel preparado con HNO₃ a 278 K y calcinado a 673 K.

La desviación del comportamiento lineal de la curva de volumen adsorbido para todas las muestras, caracterizada por una inflexión hacia arriba, se relaciona a la condensación de N₂ en meso y macroporos (43).

Por otra parte, la ordenada al origen de las curvas proporciona el volumen de gas adsorbido en microporos, habiéndose determinado los valores presentados en la Tabla 4.13. Resulta evidente ahora que la contribución microporosa al volumen total es despreciable por lo que pueden descartarse efectos debidos a esta propiedad textural durante la impregnación de níquel.

Tabla 4.13.- Contribución microporosa al volumen total de N₂ adsorbido sobre los soportes a impregnar.

*: Volúmenes de N₂ adsorbido (NTP)

Soporte	V_{mp}^*	V_p^*	$V_{mp}/V_p \times 10^2$
AIC9	13.8	574.0	2.40
AT25C9	8.6	940.9	0.91
AT2C9	2.4	518.4	0.46
TiA6	2.7	96.5	2.80

Para poder explicar algunos de los efectos encontrados durante el estudio de los precursores y catalizadores de Ni soportado se investigó acerca de las propiedades microestructurales de los soportes mixtos. A AIC y AT2C se les determinó la función de distribución electrónica radial (FDR) a partir de los datos obtenidos por DRX.

Montoya (4) ha reportado que la microestructura de los soportes AT25 es semejante a la del Al₂O₃ (sólidos calcinados a 973 K) no registrándose las distancias interatómicas características del TiO₂ (anatasa o rutilo), probablemente debido a su bajo contenido o a que los iones Ti⁴⁺ ocuparían sitios octaédricos vacantes en los microcristales de alúmina sin alterar su ordenamiento. Con base en lo anterior, sólo se profundizó en la evolución del orden microestructural de los soportes AIC y AT2C con respecto a la T_c.

Para AIC9 (Fig. 4.65) existió un ordenamiento atómico apreciable al registrarse picos de intensidad considerable en todo el intervalo de distancias analizado. La asignación de distancias interatómicas se muestra en la Tabla 4.14.

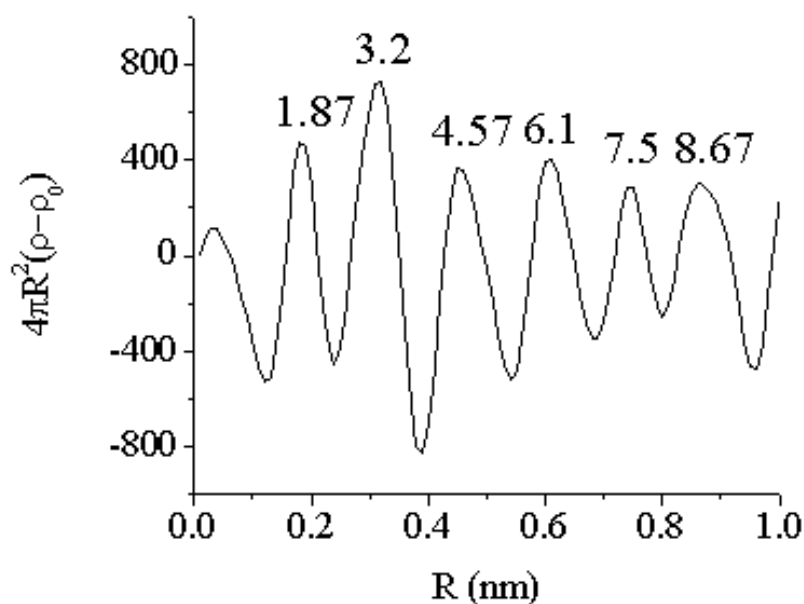


Fig. 4.65.- Orden microestructural del Al₂O₃ sol-gel preparado con CH₃COOH y calcinado a 973 K.

La posición e intensidad (área bajo la curva) de los picos se relacionan a la longitud de los enlaces y al número de éstos, respectivamente (44). Esto implicaría un ordenamiento cristalino considerable en el sólido en cuestión el cual, sin embargo, no se aprecia en el difractograma de la misma muestra (Fig. 4.6).

Klug y Alexander (44) definen como “cristalinos” a materiales que presentan una periodicidad tridimensional sobre distancias apreciables (6 o más órdenes de traslación). Aunque el material AIC9 muestra picos bien definidos a distancias mayores a 8 Å su intensidad va en disminución conforme se incrementa el valor de R. Eso podría deberse a un alto grado de distorsión de la red del Al₂O₃, lo cual generaría un patrón de difracción difuso (Fig. 4.6).

Las asignaciones mostradas en la Tabla 4.14 se basan en la información reportada por Montoya (4) partiendo de un arreglo atómico tipo espinela. La periodicidad tridimensional de AIC9 es mucho mayor que la determinada previamente para alúmina preparada con HNO₃ y calcinada a 973 K (4). Esto podría deberse a la gran exotermicidad que se manifiesta durante el tratamiento térmico (T~ 693 K) de geles preparados con CH₃COOH (Fig. 4.7). Debido a que la mayor parte de la deshidroxilación (superficial y estructural) ya ha tomado lugar, esta evolución de energía redundaría sobre el grado de microcristalinidad de la muestra. En contraste, la alúmina sintetizada por Montoya (4) muestra procesos de combustión a temperaturas tales que el calor generado se emplea en gran proporción en la remoción de grupos OH. El origen de estas diferencias en la evolución térmica es claramente función del aditivo de síntesis.

Tabla 4.14.- Asignación de distancias atómicas para el Al₂O₃ sol-gel preparado con CH₃COOH y calcinado a 973 K.

td: tetraédrico, oh: octaédrico

*: segundos vecinos, **: terceros vecinos

Tipo de enlace	Longitud de enlace (nm)
Al-O _{td} , Al-O _{oh} ,	0.187
O-O, Al-Al*	0.32
O-O**	0.457
O-O	0.61
O-O	0.75
O-O	0.867

En la Fig. 4.66 puede observarse la evolución microestructural con la T_c así como la asignación de señales para la muestra AT2C. El orden a largo alcance del óxido equimolar se ve afectado por la incorporación de TiO₂. La intensidad de los picos disminuye notablemente al incrementarse R, lo que sugiere que el TiO₂ interacciona fuertemente con el Al₂O₃, impidiendo que los microcristales crezcan (4). Básicamente no se observan diferencias entre los patrones conforme se incrementa la severidad de la calcinación.

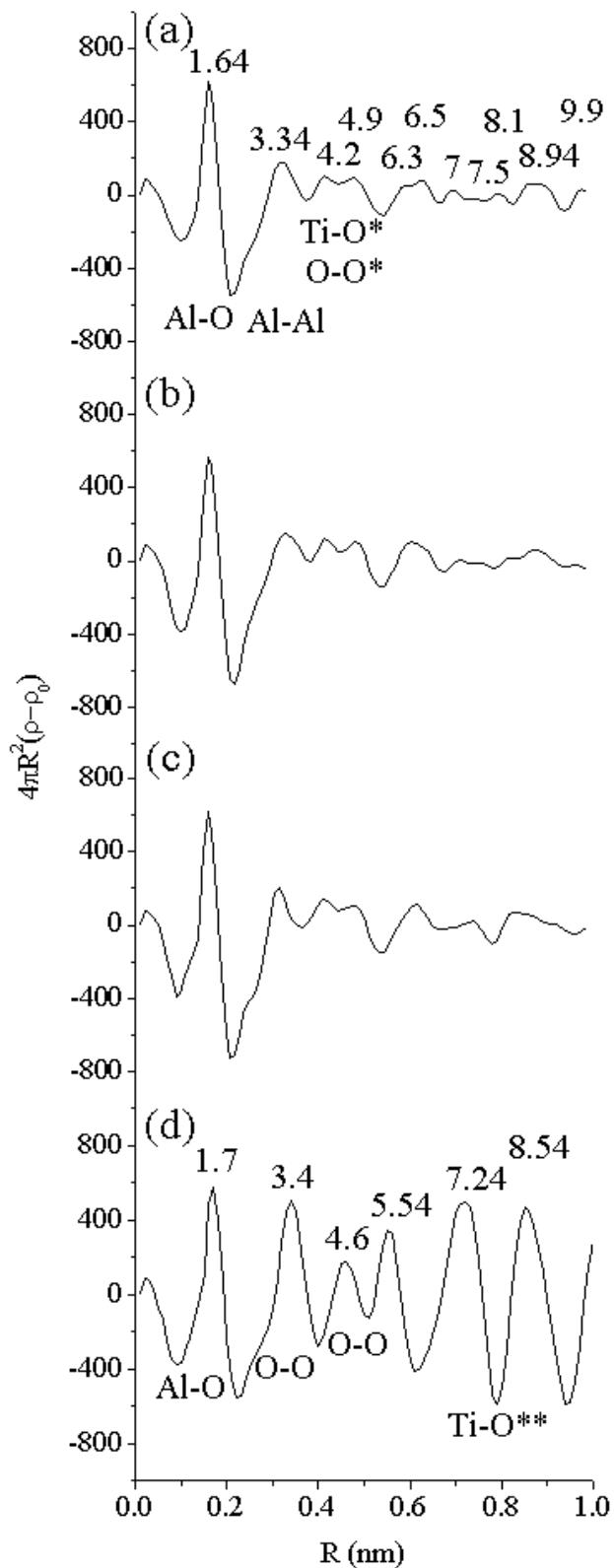


Fig. 4.66.- Evolución del orden microestructural de Al₂O₃-TiO₂ sol-gel equimolar calcinado a: (a) 573 K, (b) 773 K, (c) 973 K y (d) 1173 K. *Anatasa, **Rutilo.

Notablemente, se registra anatasa luego del tratamiento a baja temperatura (573 K), lo que difiere de los resultados reportados previamente (4) para este tipo de sistemas. Análogamente a AIC, este fenómeno podría relacionarse con la combustión de residuos orgánicos (grupos alcóxido no reaccionados y acetatos complejantes, Fig. 4.37). De todas las muestras sintetizadas, ésta es la que manifiesta la mayor evolución de energía originada en el quemado de residuos orgánicos la cual proveería condiciones favorables a la segregación de fases, toda vez que la temperatura del sólido sería mucho mayor que la nominal de calcinación. Se desprende que existe algún grado de segregación de fases (dominios en los que prevalece el óxido de titanio) en AT2C al evidenciarse enlaces Ti-O aun en muestras tratadas a condiciones moderadas ($T_c < 773$ K). Para AT2C11 se observa una alta periodicidad en el arreglo tridimensional (picos intensos y definidos a valores de R grandes, Fig. 4.66d) originados en la completa separación de fases rutilo-corindón (Fig. 4.30b).

4.3.4.- Discusión de Resultados

Efecto del Periodo de Añejamiento y de la Temperatura de Síntesis

En general, puede decirse que para las preparaciones mixtas el efecto del añejado es similar al reportado para los óxidos puros, al observarse una disminución en S_g conforme éste se prolonga (Tabla 4.7). No obstante, el decremento no es tan notable como en los óxidos solos. Para AT25T y AT2T la pérdida es de ~ 27 y $\sim 35\%$, respectivamente, luego de un añejado de 5 días de duración. Por comparación, la disminución en el S_g de la alúmina sola bajo similares condiciones es de 46% (Fig. 4.5). Esto sugeriría que los geles mixtos presentan propiedades diferentes a los precursores de Al_2O_3 y TiO_2 de modo tal que los fenómenos involucrados durante el añejado (Ostwald ripening, engrosamiento, etc.) podrían ser distintos también. Esto podría ser un indicativo de la obtención de una matriz con características diferentes a las de una simple mezcla mecánica, debido al íntimo contacto entre las especies presentes durante la síntesis sol-gel. La mayor pérdida de área por añejado para AT2 quizá podría relacionarse a su mayor contenido de TiO_2 ya que este óxido es el que se ve mayormente afectado por el tratamiento en cuestión (Tabla 4.4).

Independientemente de la composición los óxidos mixtos añejados y calcinados a 773 K presentan valores de S_g de igual magnitud (Tabla 4.7). Los perfiles tanto de las isotermas de adsorción de N_2 como de las distribuciones de poros de las preparaciones mixtas añejadas son muy similares entre sí (Fig. 4.28 y 4.29). Para ambas muestras se observan distribuciones bimodales con máximos en las zonas de $3 < \Phi_p < 4$ y $20 < \Phi_p < 30$ nm, correspondiendo la mayor proporción del V_p a la última de estas regiones. El perfil de la distribución de poros es semejante al de la alúmina-titania equimolar obtenida por Klimova *et al.* (45) habiendo usado poliacrilamida de alto peso molecular. Sin embargo, el S_g y el V_p de nuestras muestras (~ 250 m²g⁻¹ y ~ 0.4 cm³g⁻¹, respectivamente) son sensiblemente menores.

El orden cristalino de los sólidos no se alteró al variarse la duración del periodo de añejado y la temperatura de síntesis (Fig. 4.30). Independientemente de la composición las muestras conservaron amorficidad a $T_c \leq 973$ K. La influencia del contenido de titania sólo se evidenció luego de tratamientos más severos (1173 K), al observarse segregación

de fases rutilo (TiO_2) y corindón (α -alúmina) para las muestras AT2. A las mismas condiciones, los materiales AT25 sólo mostraron microcristales de γ -alúmina sin observarse señales de cristalización de titanía. Esto podría relacionarse a la alta interacción entre los óxidos componentes y a una distribución altamente homogénea de la titanía en la matriz de alúmina. Una discusión más amplia acerca de los efectos de la composición se hace en un apartado posterior.

Aparentemente, la prolongación del añejado afecta moderadamente la morfología y tamaño de las partículas de los óxidos mixtos sintetizados formados, sin afectar mayormente a su estado de agregación. Esto se deriva de que las primeras propiedades se relacionan con la extensión del S_g , en tanto que la última lo hace con la estructura porosa y el ordenamiento cristalino.

Los termogramas de las muestras de diferente composición y sintetizadas a varias temperaturas (Fig. 4.31) muestran que la cantidad de remanentes orgánicos retenidos es mayor en los óxidos equimolares al observarse una combustión más intensa. Para las preparaciones AT25 no se identificaron mayores variantes en el comportamiento térmico atribuibles al efecto de la T_s .

La T_s ejerció un efecto importante sobre la textura de los materiales sólo para muestras calcinadas a baja temperatura (573 K) (Fig. 4.32 y 4.33). A condiciones más severas, su influencia fue mínima. Lo anterior contrasta con lo encontrado para alúmina y titanía solas. Esto indica que las características de los sólidos mixtos no son una función lineal de acuerdo al contenido de Al_2O_3 y TiO_2 , tal como correspondería a una mezcla mecánica.

Efecto del Aditivo de Síntesis

De los resultados obtenidos resulta evidente que el uso de distintos agentes permite modular las propiedades texturales de estos materiales por medio de un control químico de la síntesis. Por otro lado, el orden estructural de los sólidos a una composición dada no se alteró por la adición de diferentes sustancias. Los diferentes mecanismos de reacción inducidos en ambientes ácidos, básicos o complejantes ejercen una influencia directa sobre el tamaño, forma y estado de agregación de las partículas formadas.

Las reacciones de condensación se efectúan más rápidamente que las de hidrólisis cuando la preparación se efectúa en un medio básico (46). Exactamente lo contrario ocurre en un medio ácido (15). Además, la reactividad y funcionalidad de los alcóxidos originales pueden ser modificadas a través del uso de agentes complejantes. Consecuentemente, la forma y tamaño de las estructuras poliméricas formadas será diferente en cada caso.

* Efecto de la Adición de HNO_3

Cuando se emplea ácido nítrico como aditivo es de esperarse que la hidrólisis de los alcóxidos sea rápida y completa (proveyendo una temperatura de operación adecuada), toda vez que los ácidos inorgánicos fuertes son considerados como catalizadores de hidrólisis (apartado 2.1.3.1).

La ocurrencia de una hidrólisis completa durante la síntesis ácida de los óxidos mixtos podría relacionarse con una exotermicidad a baja temperatura atribuible a la combustión de residuos orgánicos (Fig. 4.36 y 4.37) atrapados en la matriz sólida. Esta interacción física explicaría su baja temperatura de combustión (~ 473 K). En la misma línea, Montoya *et al.* (27) estudiaron la síntesis ácida de TiO_2 sol-gel habiendo encontrado corrimientos a temperaturas menores para los picos de combustión, con relación a los registrados en muestras preparadas sin catalizador.

El isopropóxido de titanio presente en la solución alcohólica es un monómero tetraédrico no solvatado fácilmente hidrolizable (47), pudiendo ésta efectuarse en su totalidad antes del comienzo de la policondensación. Las especies hidroxiladas se encontrarían altamente dispersas en el medio reaccionante y la formación del gel tomaría lugar durante la concentración del sol por secado, tal como lo reportan Chiaro *et al.* (23). El bajo grado de entrecruzamiento interpartícula conduciría a la obtención de una estructura compacta con remanentes orgánicos atrapados.

El *sec*-butóxido de aluminio adopta un arreglo trimérico (Fig. 2.1) por lo que su velocidad de hidrólisis debe ser menor que la del alcóxido de Ti. Se esperaría entonces que AT25A presentara una mayor proporción de cadenas poliméricas interconectadas que la muestra equimolar, obteniéndose una estructura más abierta y de mayor porosidad. Debido a ello, la cantidad de residuos orgánicos retenidos por AT2A debe ser mayor, tal como se aprecia al comparar las intensidades de las exotermicidades registradas para estos sólidos (Fig. 4.36 y 4.37).

La morfología de las partículas puede ser afectada por los mecanismos de reacción que se efectúan en un ambiente ácido. La presencia de estructuras de apariencia bidimensional con bajo grado de entrecruzamiento se registra para AT2A5 (Fig. 4.43). Los aglomerados lamelares de este sólido serían producto del crecimiento de estructuras planares de menores dimensiones.

Cuando el proceso sol-gel se realiza bajo condiciones ácidas el crecimiento de las cadenas por condensación se efectúa principalmente hacia sus extremos en lugar de hacia la parte media (15). Esto resulta en la obtención de polímeros extendidos de baja ramificación. Parece ser que la alta concentración de titanio en la solución precursora y la adición de un catalizador de hidrólisis promueven una condensación orientada al crecimiento bidimensional de partículas.

Las partículas planares observadas para AT2A5 (Fig. 4.43) podrían formar un arreglo compacto de baja área y los datos de la Tabla 4.9 estarían en acuerdo al observarse que los sólidos AT2A son los de menor S_g (materiales calcinados a temperaturas similares). Además, un V_p pequeño para AT2A9 ($0.42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, Tabla 4.8) corrobora la existencia de un arreglo de baja porosidad.

Para esta muestra, se observó un notable crecimiento de partícula originado por un incremento en la T_c desde 573 a 973 K (Fig. 4.47). La conformación planar favorece este fenómeno al tenerse numerosos puntos de contacto entre las partículas (32). La formación

de aglomerados de gran tamaño se relacionaría con una alta pérdida de área (~60%) en este intervalo de temperatura.

Para AT25A5 y AT25B5 (Fig. 4.51 y 4.52, respectivamente) la morfología correspondió a grandes aglomerados de forma y tamaño irregular. Esta morfología conduciría a una matriz sólida más abierta y con valores mayores de S_g y V_p que los de la muestra equimolar (Tablas 4.9 y 4.8, respectivamente). No obstante, un incremento en la T_c (973 K) afecta severamente la extensión del S_g del sólido AT25A, registrándose una pérdida comparable a la de los materiales equimolares calcinados a condiciones similares (Tabla 4.9). Aunque los valores de S_g de los sólidos AT25A9 y AT2A9 no son muy diferentes entre sí, el primero mostró volumen de mesoporos incrementado en la región comprendida entre 10 y 30 nm (Fig. 4.40 y 4.41).

* Efecto de la Adición de NH_4OH

Para los materiales preparados con NH_4OH , los resultados de ATD (Fig. 4.36 y 4.37) mostraron que la interacción entre las matrices sólidas y los residuos orgánicos fue mayor que la determinada para muestras sintetizadas con HNO_3 . Probablemente, alguna interacción química podría explicar este fenómeno. Si se considera que la velocidad de hidrólisis disminuyó por varios factores incluyendo la baja T_s (278 K) y la presencia de un aditivo alcalino (48), podría ser que algunos ligandos orgánicos permanecieran enlazados a los átomos metálicos debido a una hidrólisis incompleta. Por otro lado, el mecanismo de condensación en medio básico (con un crecimiento de cadenas dirigido a la parte media en lugar de hacia los extremos (15) contribuiría a que algunos ligandos permanecieran sin reaccionar, no efectuándose la condensación por alcoxolación. La temperatura de combustión de los residuos sería función de la estabilidad de la interacción química entre los átomos metálicos y los ligandos orgánicos. Debido a la adición del agente básico pueden crearse especies fuertemente nucleofílicas que promueven las reacciones de policondensación inorgánica (15). Consecuentemente, las partículas obtenidas presentan un alto grado de entrecruzamiento.

La morfología de las partículas de AT25B5 (Fig. 4.52) mostró agregados irregulares. Esto sería consecuencia del crecimiento de cadenas dirigido hacia la parte media y no hacia los extremos (15). La cantidad de agua empleada durante la síntesis (relación molar $H_2O/alcóxido=30$), también contribuiría a la obtención de materiales desordenados con alto grado de entrecruzamiento, con la presencia de partículas formadas por agregación controlada de bloques oligoméricos menores (15).

A partir de los datos de la Tabla 4.9 se aprecia que el hidróxido de amonio es un aditivo adecuado para la obtención de óxidos ricos en alúmina de muy alta estabilidad térmica. Este efecto es especialmente notable para AT25B con $355\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ luego de una calcinación a 973 K. Esto representa una pérdida de 29% en el S_g original del sólido tratado a 373 K. En comparación, AT25A presentó un decremento de 59% en ese parámetro, luego de un tratamiento similar. Evidentemente, la resistencia al sinterizado también es función de la composición. En general, la estabilidad térmica de las muestras fue inversamente proporcional a su contenido de titanía.

Aunque el sinterizado de la muestra AT25B produjo aglomerados por fusión de las partículas primarias al incrementarse la T_c de 573 a 973 K, aún se identificaron agregados pequeños (Fig. 4.57). Esto concuerda con el alto valor de S_g retenido por el material bajo tales condiciones (Tabla 4.9). El bajo número de puntos de contacto entre las partículas que forman al óxido (debido a su alto grado de entrecruzamiento y alta porosidad) provoca baja interacción entre ellas, retardando el sinterizado. Además, el arreglo tridimensional impide un empaque compacto de los aglomerados por lo cual el material preserva una alta porosidad luego de tratamientos térmicos severos (Tabla 4.8). Esta capacidad de retener un alto V_p en xerogeles sintetizados con NH_4OH ha sido también reportada por otros autores (49). La mejoría en la resistencia al sinterizado para AT25B podría indicar una composición altamente homogénea, tal como han reportado Tanabe y col. (50) para sistemas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Los aglomerados de AT25B (Fig. 4.44) parecieran estar formados por la unión de partículas en un arreglo con cierto grado de entrecruzamiento. A pesar de su alta concentración de TiO_2 , el efecto de la adición del agente alcalino se refleja en un mejoramiento en la estabilidad térmica, en comparación a la del resto de los sólidos equimolares (Tabla 4.9).

El efecto del aditivo alcalino sobre el V_p de los sólidos ricos en alúmina calcinados a 973 K es dramático en el intervalo $7 < \Phi_p < 30$ nm. Aun cuando las distribuciones porosas de los materiales AT25 mostraron perfiles similares (Fig. 4.40), el número de espacios vacíos fue aproximadamente 3 veces mayor que el de la muestra preparada con ácido nítrico. Sin embargo, el uso de NH_4OH no alteró significativamente ni la distribución de poros ni los V_p de las formulaciones equimolares (Fig. 4.41). El principal efecto fue un incremento en la cantidad de poros con $\Phi_p > 30$ nm (región meso-macroporosa).

Las características texturales de estos óxidos mixtos son particularmente interesantes debido a que la combinación de altas S_g con poros de gran tamaño rara vez ha sido reportada en literatura. El mejoramiento en estas propiedades es evidente si se recuerda que, en general, la alúmina-titania muestran distribuciones de poros estrechas en el intervalo $2 < \Phi_p < 3$ nm (51).

Klimova *et al.* (52) han propuesto distintas metodologías encaminadas a mejorar las propiedades texturales de la alúmina-titania equimolar preparados por coprecipitación de alcóxidos. Este grupo ha demostrado que al realizar lavados de los precipitados con alcoholes de alto peso molecular ($n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$) los Φ_p se incrementan desde 3 a 12.5 nm (muestras calcinadas a 773 K). Para estos sólidos se ha determinado S_g de hasta $393 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor es semejante al encontrados para la formulación equimolar preparada con HNO_3 y calcinada a 773 K (Tabla 4.9). Chiaro *et al.* (23) han reportado la preparación de titania-alúmina equimolar con poros en el intervalo $3.5 < \Phi_p < 8$ nm, habiendo operado bajo condiciones ácidas ($\text{pH}=1.4$) y básicas ($\text{pH}=9$). Las S_g determinadas fueron sensiblemente menores que las de nuestras preparaciones sintetizadas con hidróxido de amonio.

* Efecto del Aditivo Complejante

De los análisis térmicos se determinó que los grupos acetato fueron más fuertemente retenidos que los residuos orgánicos retenidos por los materiales preparados con agentes ácidos o básicos (Fig. 4.36 y 4.37). Este hecho se relacionaría con la estabilidad del enlace M-acetato. La señal exotérmica atribuible a la combustión de residuos originados en ligandos alcóxido no reaccionados ($T \sim 573$ K) observable para las muestras AT2C y AT25C disminuyó en intensidad, en comparación a las de las muestras preparadas sin agente complejante. Esto sugiere que una gran proporción de los grupos alcóxido enlazados a los átomos de Ti y Al fueron reemplazados por radicales acetato a través del mecanismo de complejación (5).

Sanchez *et al.* (38) han reportado que los grupos alcóxido son removidos durante la hidrólisis mientras que los acetatos bidentados permanecen enlazados a los átomos metálicos hasta el comienzo de la condensación. La funcionalidad de las especies crecientes es modificada, previniéndose la formación de estructuras de alto grado de entrecruzamiento. Los mecanismos de reacción provistos por la adición de CH_3COOH , evitan la formación de cadenas largas (35) y afectan significativamente la morfología de las partículas del óxido final.

Para la formulación AT25C5 se obtienen partículas con una distribución de tamaños uniforme (Fig. 4.53). Aparentemente, se evitó la formación de aglomerados de gran tamaño. El material parece estar constituido por el agregado de pequeñas partículas esféricas las cuales conservan su individualidad luego del tratamiento térmico a condiciones moderadas. Esta morfología se refleja en la muy alta S_g de estos materiales, Tabla 4.9. Por otro lado, la formulación equimolar AT2C5 presentó partículas irregulares con cierto grado de entrecruzamiento (Fig. 4.45). La funcionalidad de los alcóxidos metálicos se altera por la adición de un agente complejante, conduciendo el proceso de síntesis a la producción de cadenas cortas. Al impedirse la formación de estructuras altamente interconectadas la presencia de partículas pequeñas se favorece.

La alta porosidad del material AT25C9 (Tabla 4.8) indica que luego del tratamiento a 973 K se retiene una matriz abierta. Para la formulación AT25C9 la cantidad de poros en el intervalo $8 < \Phi_p < 30$ nm se incrementó a más del doble, en relación a los de AT25A9 (Fig. 4.40 y 4.41). La influencia del aditivo complejante no fue muy marcada para el material equimolar. Los perfiles de las distribuciones de poros mostrados por los sólidos AT25B9 y AT25C9 fueron muy similares entre sí.

El aumento en la concentración del aluminio en coordinación pentaédrica (Tabla 4.10) puede ser indicativo del grado de interacción entre los átomos metálicos que participan en heteroenlaces Al-O-Ti (53). Los cationes Ti^{4+} estarían substituyendo isomórficamente a iones Al^{3+} , originándose un exceso de carga el cual se compensaría por la presencia de especies de aluminio con esfera de coordinación incompleta (Al_p).

La presencia de un alto contenido de TiO_2 en AT2C contribuye a una alta velocidad de sinterizado (Fig. 4.49) al incrementarse la T_c de 573 a 973 K. Para los óxidos mixtos preparados con agentes básicos o complejantes, la composición parece

jugar un rol más importante sobre la estabilidad térmica que la naturaleza del aditivo de síntesis.

La muy alta S_g de la alúmina-titania preparada con ácido orgánico es especialmente notable (Tabla 4.9). Estos materiales poseen los mayores valores en este parámetro, en comparación con los preparados con otros aditivos. Este efecto es más pronunciado en muestras sometidas a tratamientos moderados ($T_c \leq 773$ K), registrándose un valor de $520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, independientemente de la composición. La combinación de alta S_g a tratamientos moderados y poca resistencia al sinterizado de los sólidos preparados en medio complejante podría relacionarse a la baja homogeneidad composicional de la muestra mixta (50).

Efecto de la Composición Química

Probablemente, el mayor efecto del contenido de titania en los materiales preparados sea la relación con su estabilidad térmica. Con excepción de las muestras AT2B, el resto de los sólidos equimolares registraron baja resistencia al sinterizado al ser sometidas a tratamientos severos (Tabla 4.9). La secuencia de fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el intervalo de temperaturas estudiado (573-1173 K) puede dividirse en 3 regiones diferenciadas: (i) deshidroxilación, (ii) sinterizado y (iii) sinterizado y segregación de fases.

La primera toma lugar entre 573 y 773 K y se relaciona con las transformaciones químicas que conducen a la obtención de una matriz de óxido mixto, partiendo de un gel seco formado mayormente por hidróxidos. En esta etapa podría incluirse la eliminación de residuos orgánicos por combustión la cual contribuiría a una deshidroxilación acelerada al localizarse zonas de la superficie de la muestra cuya temperatura es mayor que la nominal de tratamiento. La segunda comprende el intervalo de temperaturas de 773 a 973 K y consiste fundamentalmente de fenómenos de sinterizado. Finalmente, a condiciones más severas, la tercera involucra tanto a la continuación de los procesos de sinterizado como a segregaciones de fases. La estabilidad térmica de los materiales estaría en función de la importancia relativa de las 2 últimas etapas.

A partir de los análisis térmicos (Fig. 4.34 y 4.35), la pérdida de peso final de los sólidos preparados con ácido nítrico y acético fue de ~40%. Para los sintetizados con catalizador básico las pérdidas fueron aún menores. Estos datos sugieren que los precursores están constituidos por algún tipo de oxihidróxidos mixtos debido a que la pérdida esperada para la transformación de un hidróxido mixto (incluyendo agua, solvente, grupos hidroxilo y eliminación de residuos orgánicos) sería mayor. Las señales de cristalización de AT2511 (Fig. 4.30) apoyan la existencia de un precursor de boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) dado que su deshidroxilación produciría la γ -alúmina identificada (1).

El alto contenido de titania juega un importante rol en la separación de fases observada para las formulaciones AT2 (Fig. 4.30). Montoya (4) ha sugerido que la segregación de Ti^{4+} de la matriz de alúmina microcristalina podría generar sitios cargados negativamente, responsables de la difusión acelerada de cationes Al^{3+} a posiciones octaédricas. Esto se reflejaría en una baja temperatura de cristalización de la fase

corindón. Esta separación de fases se encuentra dictada por la termodinámica del sistema mixto. Todos estos materiales mostraron similares fenómenos de segregado, no obstante haber sido sintetizadas bajo condiciones muy distintas. La segregación se lleva a cabo debido a que los iones Ti^{4+} incrementan la energía libre de los microcristales mixtos, tendiéndose a la separación del material en sus componentes puros (4). La formación directa de rutilo sin pasar por la fase anatasa indicaría un alto grado de interacción entre los óxidos originales (41). La segregación de fases a alta temperatura en los óxidos equimolares es la responsable de la elevada pérdida en S_g (hasta $\sim 90\%$ en el intervalo 973-1173 K, Tabla 4.9) ya que las fases formadas se caracterizan por sus pobres propiedades texturales. Para alúmina-titania equimolar (preparada por precipitación de alcóxidos), Nakabayashi y Tokuhiro (54) también han reportado pérdida acelerada de área por crecimiento rápido de partícula, conforme se eleva la T_c . De acuerdo a lo anterior, el sinterizado acelerado estaría directamente relacionado al contenido de titania y no al método de preparación de la formulación. En contraste, los sólidos ricos en alúmina retuvieron $\sim 58\%$ de sus valores originales de S_g luego de tratamientos similares (Tabla 4.9).

Independientemente del aditivo de síntesis, las distribuciones de poros de las formulaciones $Al_2O_3-TiO_2$ preparadas (Fig. 4.40 y 4.41) son básicamente unimodales, aunque los sólidos AT29 mostraron un corrimiento a menores Φ_p . Esto difiere de las distribuciones presentadas por Klimova *et al.* (45, 52) en donde con el uso de polímeros de alto peso molecular y alcoholes se altera el perfil de monomodal a bimodal. Estos autores reportan incrementos importantes en la cantidad de mesoporos con $\Phi_p > 3$ nm, siendo menor el efecto sobre los poros más pequeños ($\Phi_p \leq 3$ nm). Los mejores resultados (en sólidos equimolares) se obtuvieron empleando poliacrilamida con peso molecular de 200, 000 (45). En el presente trabajo, se obtuvieron óxidos mixtos con poros de gran tamaño y distribuciones porosas muy amplias, centrándose el máximo en la región $5 < \Phi_p < 10$ nm. Más aún, para los óxidos AT25B7 y AT25C7 estas distribuciones cubrieron un amplio intervalo (5-30 nm), con un máximo a 10 nm. Adicionalmente, los V_p son notablemente mayores que los reportados por otros autores (45, 52). Ambas series de materiales calcinados a 973 K producen óxidos mixtos alúmina-titania que combinan una alta S_g , un V_p incrementado y una buena proporción de poros de gran tamaño (Tabla 4.8).

Para muestras calcinadas a 973 K, los V_p de los óxidos ricos en alúmina son mucho mayores que los de los materiales AT2 (Tabla 4.8). Al parecer, la naturaleza de los diferentes aditivos influencia mayormente a los mecanismos de reacción (hidrólisis y condensación) que involucran al alcóxido de aluminio. Las propiedades texturales de las muestras AT25 mejoraron sensiblemente siguiendo el orden: agente complejante > catalizador de condensación >> catalizador de hidrólisis. Tal tendencia no es evidente para los sólidos AT2. Probablemente la baja temperatura empleada (278 K) durante la preparación de los materiales afectó más severamente a la cinética de las reacciones del alcóxido de titanio, siendo su comportamiento principalmente influenciado por esta variable y no por la naturaleza del aditivo empleado.

Por RMN del núcleo ^{27}Al se identificaron las coordinaciones tetraédrica, pentaédrica y octaédrica para alúmina-titania (ambas composiciones) preparada con ácido acético (Fig. 4.42). Otros autores (23, 55) también han determinado la existencia de estas 3 especies de aluminio en muestras de concentración equimolar.

La adición de Ti provocó un fuerte cambio en la coordinación del aluminio. El aumento en la proporción de especies pentaédricas es especialmente pronunciado. La cantidad de aluminio octaédrico del óxido AT2C9 es bastante mayor que la registrada por otros autores (23), para muestras preparadas con aditivos ácidos o básicos. Esto podría relacionarse tanto con una temperatura de tratamiento distinta (200 K mayor en nuestro caso) como a la utilización de un aditivo complejante ya que su empleo promueve la conversión de especies desordenadas a una coordinación octaédrica (56). Este efecto, sin embargo, no fue apreciable para muestras de Al_2O_3 sola (Tabla 4.3).

4.4.- Evaluación Catalítica de Soportes (Deshidratación de Isopropanol)

4.4.1.- Efecto de la Composición y de la Temperatura de Calcinación

Los materiales evaluados en la deshidratación de isopropanol fueron AIC, AT25C, AT2C y TiC utilizados como soportes (con excepción del último) para los catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación.

En la Fig. 4.67 se observan gráficas de velocidad de reacción específica (R_{AM}) versus temperatura de calcinación (T_c) para los óxidos puros y mixtos. El único producto detectado en cantidades mensurables fue el propileno por lo que las R_{AM} son de deshidratación. Los datos reportados se obtuvieron a una temperatura de reacción (T_R) de 473 K. Para óxidos con baja T_c (573 K), el mejor material es el TiO_2 (TiC), situándose el Al_2O_3 (AIC) en tercer lugar. El óxido mixto equimolar (AT2C) resulta ser el menos activo. A tratamientos más severos ($T_c=773$ K) las tendencias cambian notablemente mostrando AIC una actividad deshidratante ~ 3 y ~ 12 veces mayor que las de sus más cercanos competidores (AT25C y AT2C, respectivamente). El desempeño de este último sólo mejora marginalmente al incrementarse su T_c , en tanto que AT25C manifiesta un mínimo a 973 K. El soporte AIC9 muestra un decremento semejante aunque mucho más pronunciado. El sólido TiC, inicialmente el de mayor actividad, pierde sus propiedades deshidratantes debido al drástico decremento en su área superficial consecuencia del sinterizado masivo que sufre al elevarse T_c (Tabla 4.6).

Una idea más clara de las propiedades deshidratantes de las superficies puede obtenerse al comparar las velocidades de reacción intrínsecas (R_{AS}), Fig. 4.68. La baja R_{AM} de TiC se debe a que su área expuesta es mínima, ya que su R_{AS} es mucho mayor que la del resto de materiales evaluados, mostrando un notable aumento según se incrementa T_c . Para los demás sólidos estudiados las tendencias de R_{AS} son semejantes a las determinadas para las correspondientes R_{AM} . De acuerdo a los resultados de DRX (Fig. 4.30), ambas formulaciones mixtas son amorfas luego de tratamientos a temperaturas de hasta 973 K. Bajo tales condiciones, la actividad deshidratante de estos sólidos es sumamente baja (Fig. 4.67 y 4.68). Al calcinarse las muestras a 1173 K se dan fenómenos

de cristalización que al parecer inciden sobre su actividad catalítica. La actividad de AIC se incrementa conforme su T_c aumenta de 573 a 773 K. No obstante, a tratamientos más severos ($T_c=973$ K) se presenta una disminución en R_A (tanto específica como intrínseca). Un fenómeno similar también se observa aunque en mucho menor magnitud para el sólido AT25C (Fig. 4.68). Para materiales calcinados a 773 K, el orden de reactividades encontrado ($TiC > AIC > AT25C > AT2C$) coincide con el previamente reportado por Montoya (4) para una serie similar preparada con HNO_3 .

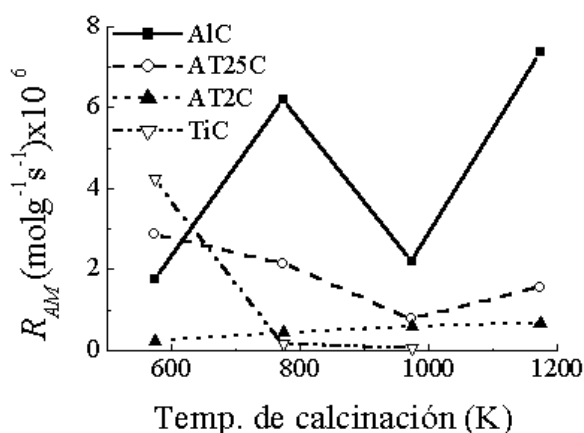


Fig. 4.67.- Actividad específica en la deshidratación de isopropanol (a 473 K) de los soportes preparados con CH_3COOH .

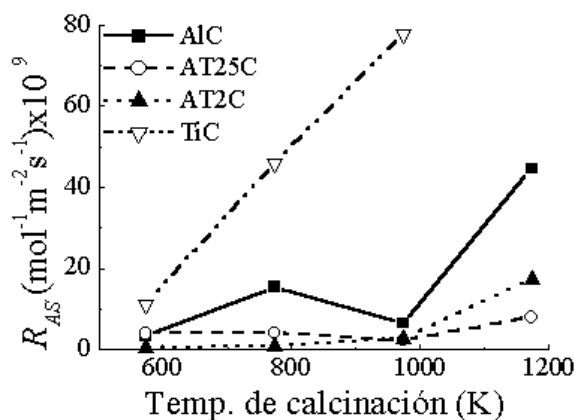


Fig. 4.68.- Actividad intrínseca en la deshidratación de isopropanol (a 473 K) de los soportes preparados con CH_3COOH .

Las gráficas del logaritmo natural del factor de frecuencia aparente (A) vs. energía de activación aparente (E_a) presentaron “efectos compensatorios” (E. C.) (57). Las correspondientes gráficas de Constable (58) puede apreciarse en las Fig. 4.69 y 4.70.

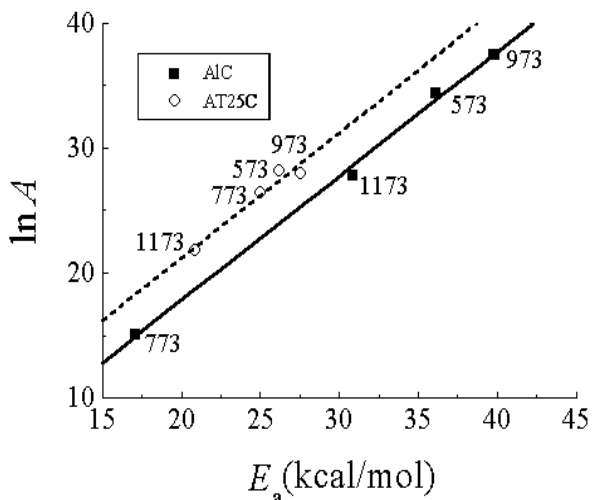


Fig. 4.69.- Efecto compensatorio en Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$ ($Al/Ti=25$) preparados con CH_3COOH . Los números representan la T_c (K) de las muestras.

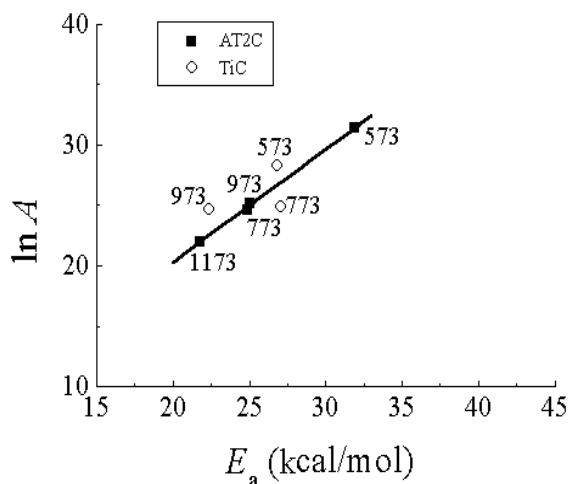


Fig. 4.70.- Efecto compensatorio en $Al_2O_3-TiO_2$ ($Al/Ti=2$) y TiO_2 preparado con CH_3COOH . Los números representan la T_c (K) de las muestras.

Para todos los materiales, los valores de E_a confirman la operación en régimen cinético (3). Se registran tendencias lineales para las series AIC y AT25C. Para el óxido equimolar también se aprecia un perfil lineal en tanto que para TiC no se registró una tendencia definida. Los valores de E_a (17-40 kcalmol⁻¹) para AIC cubren un intervalo mucho más amplio que los reportados por otros autores (25-33 kcalmol⁻¹) (57) durante la evaluación de distintas alúminas (γ , δ y α) en la descomposición de isopropanol. No se observaron patrones definidos en el comportamiento de los sólidos con respecto a la T_c . La adición de una pequeña cantidad de titanio (~6 %peso) altera de manera importante las propiedades superficiales de la alúmina al registrarse para AT25C valores de E_a menores (21-27 kcalmol⁻¹) que los de AIC. En general, este parámetro decrece conforme se incrementa la T_c de las muestras AT25C.

Para AT2C también se aprecia una disminución en las E_a con respecto a las de la serie AIC, aunque el intervalo de valores es mayor que el de la serie AT25C (Fig. 4.69 y 4.70). El descenso en E_a observado debe originarse por la TiO₂ en las formulaciones ya que este óxido presenta valores mucho menores que los determinados para alúmina sola. La diferencia entre la E_a de la muestra AT2C11 (~22 kcalmol⁻¹) y la de TiC9 (rutilo cristalino, Fig. 4.26), se encuentra dentro del margen de error de la determinación (~5%), por lo que pueden considerarse iguales. Esto indicaría que las propiedades superficiales del óxido mixto (compuesto de fases segregadas rutilo y corindón, Fig. 4.30) están dictadas por el TiO₂, sin que aparentemente intervenga la α -Al₂O₃ en el mecanismo de deshidratación.

A excepción de la muestra TiC, el resto de los materiales calcinados a 773 K muestran valores de E_a menores que los reportados previamente (4) para óxidos de composición similar preparados con HNO₃, en donde el caso más notable es el de la alúmina al registrarse un valor 50% menor que el determinado en esa referencia.

Para que exista un efecto compensatorio (E. C.) real la relación entre A y E_a debe satisfacer una ecuación de la forma (3):

$$\ln A = \alpha + \beta E_a \quad (4.3)$$

De ser así, existe una temperatura para la cual coinciden los valores de la constante de velocidad k para los distintos sólidos. Para poder corroborar si la linealidad de las distribuciones de datos se debe a la existencia de E. C. real y no a una correlación falsa se construyeron gráficas de Arrhenius para las series de muestras estudiadas. Los resultados pueden apreciarse en las Fig. 4.71 y 4.72.

Para la serie AIC (Fig. 4.71) se registra un polo de intersección de las gráficas de Arrhenius para las muestras tratadas a 573, 773 y 973 K. AIC11 se desvía de tal comportamiento. El polo determinado representa la “temperatura isocinética” o “temperatura θ ” (T_θ) a la cual todos los sólidos presentan el mismo valor de constante de velocidad k (3). La existencia de tal polo (a $T_\theta=508$ K) indicaría que los centros activos de las muestras AIC5, AIC7 y AIC9 poseen propiedades electrónicas y geométricas similares (59).

Las gráficas de Arrhenius para los materiales AT25C (Fig. 4.72) mostraron un patrón muy similar al de las alúminas (Fig. 4.71) aunque la T_θ fue bastante mayor (581 K) y la desviación del polo de intersección del óxido calcinado a 1173 K fue menor que la de AlC11 con respecto del polo de la serie AlC. El cruce de las líneas de los materiales AT25C7 y AT25C11 sólo representa un fenómeno fortuito (“falsa temperatura isocinética”, t_θ). Para el óxido equimolar el panorama fue distinto. En la Fig. 4.73 se evidencian 2 polos, uno para las muestras tratadas a T_c moderada (AT2C5 y AT2C7) y otro para las calcinadas a mayor severidad (AT2C9 y AT2C11). Esto implicaría que el ordenamiento lineal de los correspondientes datos de $\ln A$ versus E_a (Fig. 4.70) es fortuito y que la correspondencia se da, de manera estricta, sólo para las muestras que coinciden en un polo determinado.

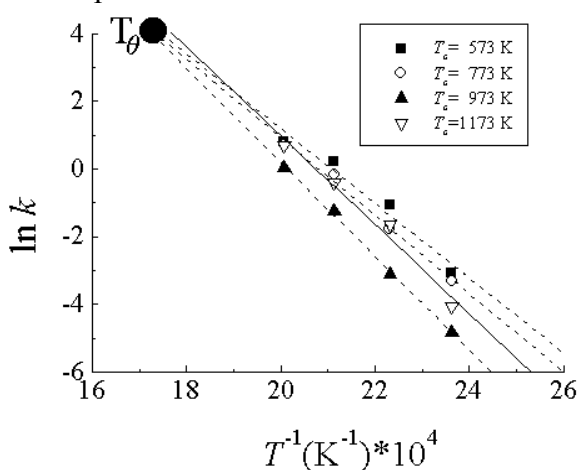


Fig. 4.71.- Gráficas de Arrhenius, (deshidratación de isopropanol) para Al_2O_3 preparado con CH_3COOH . T_θ : Temp. isocinética de deshidratación.

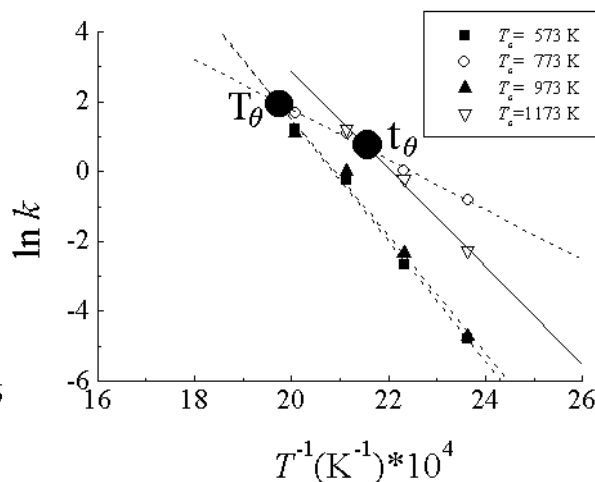


Fig. 4.72.- Gráficas de Arrhenius, (deshidratación de isopropanol) para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=25) preparado con CH_3COOH . T_θ : Temp. isocinética de deshidratación.

Aun cuando no se observó un E. C. definido para la serie TiC se realizó una comparación de los perfiles de las correspondientes gráficas de Arrhenius, Fig. 4.74.

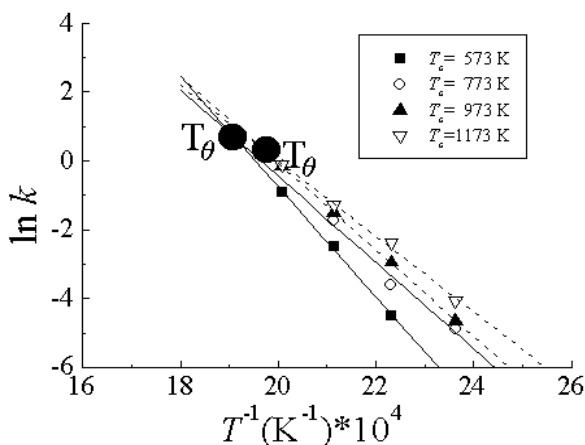


Fig. 4.73.- Gráficas de Arrhenius para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2) preparado con CH_3COOH . T_θ : Temp. Isocinética.

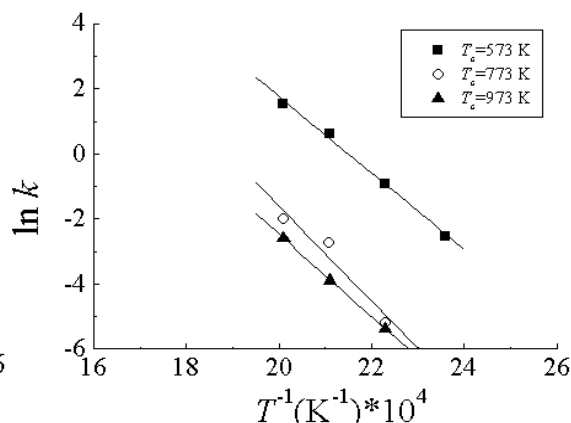


Fig. 4.74.- Gráficas de Arrhenius, (deshidratación de isopropanol) para TiO_2 preparado con CH_3COOH .

Al no encontrarse ningún polo de intersección se corrobora que este tipo de análisis efectivamente contribuye a dilucidar la existencia de un E. C. real. Aunque las rectas de TiC7 y TiC9 coincidan a una temperatura menor que la mínima utilizada durante los experimentos carece de relevancia dado que a tales condiciones ambos sólidos no presentan actividad deshidratante. Los valores de T_θ para los materiales estudiados se resumen en la Tabla 4.15

4.4.2.- Efecto del Aditivo de Síntesis

Para dilucidar si el decremento en la actividad deshidratante en el intervalo de T_c de 773 a 973 K observado para AIC se registra también en alúmina sintetizada con HNO_3 , se evaluó al sólido AIA tratado a distintas temperaturas en la deshidratación de isopropanol. En las Fig. 4.75 y 4.76 se comparan los comportamientos de los sólidos AIC y AIA calcinados a varias temperaturas.

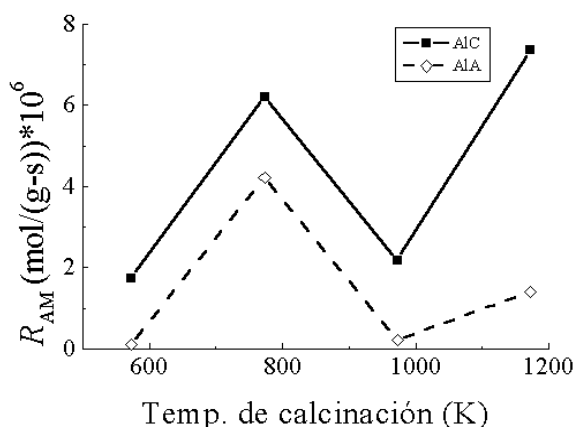


Fig. 4.75.- Actividad específica en la deshidratación de isopropanol (a 473 K) del Al_2O_3 preparado con diferentes aditivos.

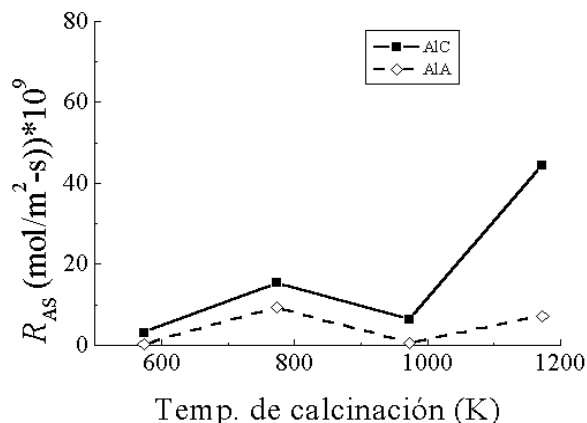


Fig. 4.76.- Actividad intrínseca en la deshidratación de isopropanol (a 473 K) del Al_2O_3 preparado con diferentes aditivos.

Las tendencias tanto para R_{AM} como para R_{AS} son muy semejantes para ambas series de óxidos, independientemente del aditivo de síntesis. Los materiales AIA resultan menos activos que los AIC a T_c semejante. La única diferencia apreciable se da en las muestras calcinadas a 1173 K, en donde la R_{AM} y R_{AS} de la muestra AIC11 son mucho mayores (~ 5 y ~ 6 veces, respectivamente) que las de AIA11.

En apartados anteriores de este Capítulo IV se ha demostrado que el tipo de aditivo de síntesis permite orientar al proceso sol-gel a la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas y texturales distintas. Es de esperarse que también se modifiquen las características superficiales (ácido-base) de los sólidos preparados. Para estudiar este efecto se evaluaron en la reacción en cuestión los óxidos mixtos AT25 y AT2 preparados con diferentes agentes (ácido, básico y complejante) y calcinados a 973 K. Los resultados se resumen en las Fig. 4.77 y 4.78. Para todos los materiales la selectividad fue 100% a propileno.

La comparación de las R_{AM} muestra cambios drásticos en las propiedades superficiales de los óxidos equimolares, siendo AT2A9 y AT2B9 los más activos ($R_{AM} \sim 7$ y ~ 4 veces mayor que la de AT2C9, respectivamente). En contraste, la muestra AT25 preparada con catalizador de hidrólisis (HNO_3) fue mucho menos activa (~ 4 veces) que el resto de los materiales ricos en alúmina. El efecto de la adición de titania sobre las propiedades ácido-base es función del medio (ácido, básico o complejante) de síntesis de los materiales. Un análisis más objetivo puede realizarse cotejando las correspondientes R_{AS} (Fig. 4.78). Las tendencias son semejantes a las registradas para las R_{AM} (Fig. 4.77). En este contexto, la actividad deshidratante de AT2A9 es ~ 17 veces mayor que la de AT25A9. Para las muestras preparadas en medio alcalino, la actividad de la rica en alúmina fue $\sim 25\%$ de la propia de la equimolar. La R_{AS} de los sólidos sintetizados con aditivo complejante fue similar para las 2 formulaciones, independientemente del contenido de TiO_2 .

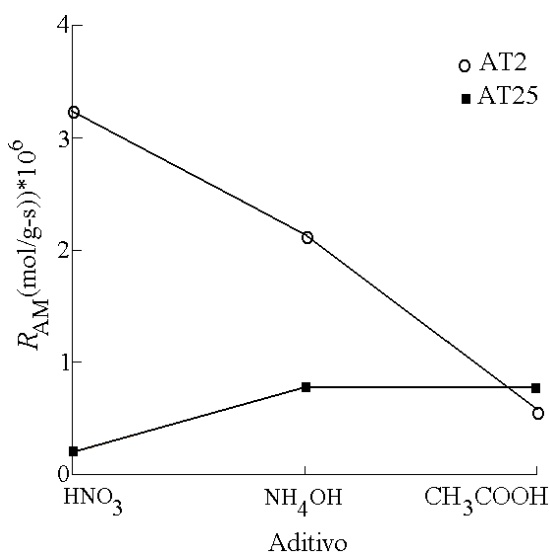


Fig. 4.77.- Efecto del aditivo de síntesis sobre la actividad específica deshidratante (a 473 K) de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinado a 973 K.

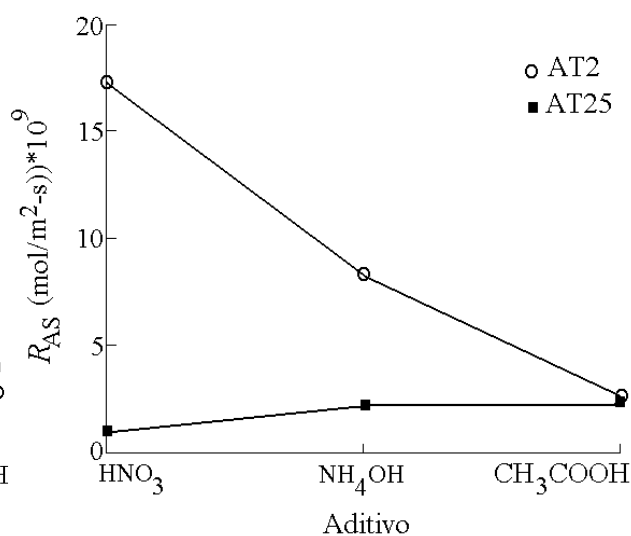


Fig. 4.78.- Efecto del aditivo de síntesis sobre la actividad intrínseca deshidratante (a 473 K) de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinado a 973 K.

El desempeño de los óxidos mixtos AT25B9 y AT25C9 mostró tendencias semejantes en la descomposición de isopropanol, tanto en base mática como por unidad de superficie (R_{AM} y R_{AS} , respectivamente). Para AT25A9 se observó una $R_{AS} \sim 50\%$ menor que la de los sólidos anteriores. En suma, las propiedades superficiales ácido-base (evaluadas en la reacción en cuestión) de las formulaciones ricas en alúmina sufrieron alteraciones mínimas en función del aditivo de síntesis. Caso contrario, el óxido equimolar AT2A9 presentó $R_{AS} \sim 5$ veces mayor que la de AT2C9. Se concluye que la formulación equimolar es la más susceptible de sufrir modificaciones en sus propiedades al ser preparada en medio ácido, básico o complejante.

Al construirse gráficas de Constable para los distintos óxidos se observó tendencia lineal sólo para la serie AT25, Fig. 4.79. Para los materiales equimolares no se determinó linealidad.

Soporte	T_c (K)	T_θ (K)
AIC	573, 773, 973	508
AT25C	573, 773, 973	581
AT2C	573, 773 973, 1173	518 513

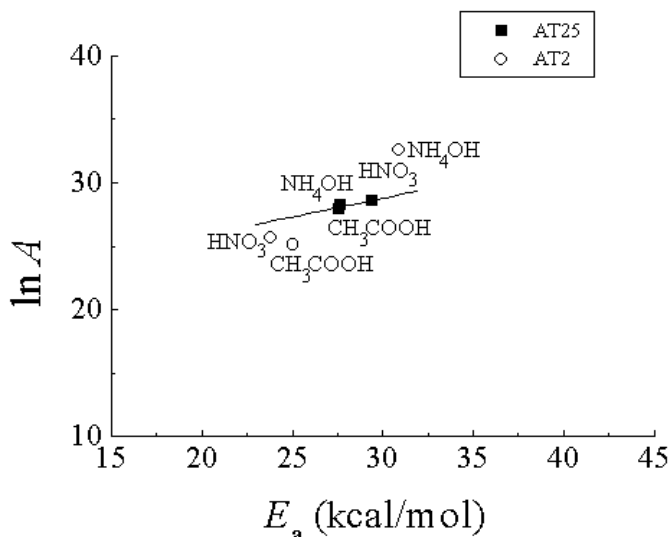


Tabla 4.15.- Temperatura isocinética de deshidratación para las series de soportes estudiados.

Fig. 4.79.- Efecto compensatorio en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparado con distintos aditivos ($T_c=973$ K).

De la Fig. 4.80 se observa que no existe polo de intersección entre las gráficas de Arrhenius para los sólidos AT25 por lo que no hay ninguna correlación significativa entre ellos. Satterfield (3) menciona que si una intersección entre gráficas de Arrhenius se localiza en la parte media del intervalo de temperaturas estudiado experimentalmente el “efecto compensatorio” no es real. Debido a ello, el polo de T_θ siempre debe situarse ya sea a la izquierda (temperatura mayor) o a la derecha (temperatura menor) del intervalo cubierto por los datos experimentales. El cruce entre las líneas de los materiales preparados en medio básico y complejante (AT25B9 y AT25C9, Fig. 4.80) se ha denominado “falsa temperatura isocinética”, t_θ .

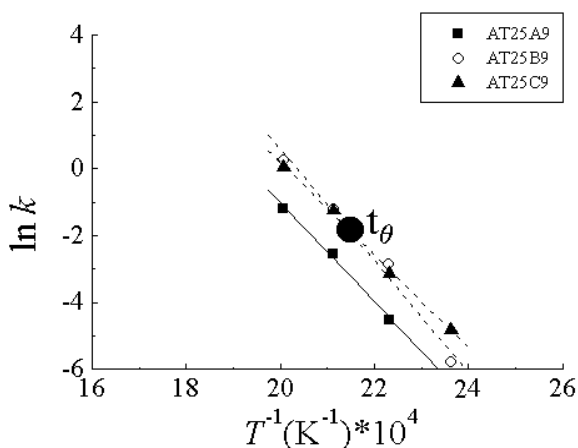


Fig. 4.80.- Gráficas de Arrhenius, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=25, $T_c=973$ K) preparado con diferentes aditivos. t_θ : Falsa temp. isocinética de deshidratación.

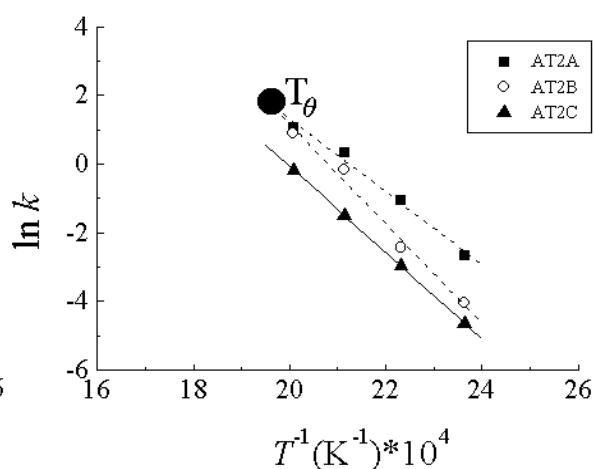


Fig. 4.81.- Gráficas de Arrhenius, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2, $T_c=973$ K) preparado con diferentes aditivos. T_θ : Temp. isocinética de deshidratación.

Los xerogeles equimolares AT2A9 y AT2B9 mostraron un polo con $T_{\theta}=510$ K, Fig. 4.81. AT2C9 no intercepta el polo por lo que sus centros activos son de diferente naturaleza que los de las muestras anteriores. Los puntos correspondientes a las 2 primeras formarían una línea recta (no trazada) en la Fig. 4.79.

4.4.3.- **Discusión de Resultados**

Efecto de la Composición y de la Temperatura de Calcinación

De acuerdo a los resultados de las Fig. 4.67 y 4.68 las propiedades superficiales de los sólidos mixtos difieren notablemente de las de los óxidos simples. Si se considera que la deshidratación de isopropanol es una medida del número total de sitios ácidos de un sólido (57), el que ambos óxidos mixtos presenten actividad menor que los óxidos simples aparentemente contradiría la hipótesis de Tanabe (60). De acuerdo a ella, la formación del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ redundaría en la generación de nuevos sitios ácidos Lewis, en relación a los presentes en los óxidos simples (Apéndice III).

Los resultados reportados por Montoya (4) muestran que, en general, la adición de titanía a la alúmina resulta en un incremento en la acidez total de los sólidos mixtos (determinada por termodesorción de NH_3). Sin embargo, las tendencias encontradas no son lineales registrándose un máximo para la formulación AT25 y un mínimo para la AT2, ambos materiales preparados vía sol-gel en presencia de HNO_3 . La acidez de la muestra equimolar fue menor que la de alúmina sola, en tanto que el material con mayor densidad de sitios fue el TiO_2 .

En un trabajo alterno, Montoya *et al.* (61) reportaron que el desempeño de óxidos mixtos alúmina-titanía en la descomposición de isopropanol está mayormente relacionado al balance entre el número de sitios ácidos y básicos superficiales (determinados por termodesorción de NH_3 y CO_2 , respectivamente) que a la acidez *per se*. Estos autores propusieron que la deshidratación se efectúa a través de un mecanismo concertado (E2, Fig. 2.6). Para la realización del mismo sería necesaria la presencia de centros básicos adyacentes a sitios ácidos. Por lo tanto, una mayor densidad de sitios ácidos incidiría sobre la actividad deshidratante en la medida en que se conserve un balance adecuado con el número de centros básicos. En nuestro caso y tratándose de los mismos sistemas, las conclusiones anteriores deben también ser válidas ya que se estudiaron los mismos sistemas aunque no se realizaron determinaciones directas de acidez y basicidad de los sólidos.

La acidez del Al_2O_3 depende marcadamente de la temperatura de calcinación. En esta línea, Ito *et al.* (62) han reportado grandes cambios en la acidez Lewis (número y fuerza de sitios) del Al_2O_3 obtenido a partir de isopropóxido de aluminio, al variar T_c . Este efecto se atribuyó a los cambios de fase y a los diferentes grados de cristalinidad de las alúminas de transición. De acuerdo a estos autores, la fase η de baja cristalinidad ($T_c=723\text{-}773$ K) es intrínsecamente más ácida que la η cristalina ($T_c=873$ K), observándose un decremento en el número de sitios ácidos al crecer los cristales de óxido. El tratamiento a condiciones más severas ($T_c=1073$ K) produce una mezcla de fases $\eta + \theta$ con acidez comparable a la de la η de baja cristalinidad. Finalmente, se obtiene corindón ($T_c=1273$ K) caracterizado por un mínimo de acidez.

Los resultados obtenidos para AIC podrían explicarse en términos semejantes (Fig. 4.67 y 4.68). Sin embargo, la amorficidad de los sólidos hasta $T_c=973$ K (Fig. 4.6) impidió determinar fenómenos de cambios de fases. A partir de los resultados de FDR para la muestra AIC9 (Fig. 4.65) se observó un ordenamiento cristalino apreciable a una distancia de hasta ~ 6 Å. La muestra de mayor orden cristalino (AIC11) posee actividad deshidratante mayor que la calcinada a 973 K. Una mayor acidez para las muestras de mayor cristalinidad contrastaría con lo reportado por Ito *et al.* (62).

Sin embargo, nuestros resultados coinciden con los de Mohammed *et al.* (63) quienes señalan que la acidez total y la fuerza de los centros ácidos del Al_2O_3 amorfo es menor que la del óxido cristalino, afectándose especialmente la proporción de sitios fuertes. Según este grupo, al variar esta última la selectividad también cambia, toda vez que la formación de propileno se efectuaría a través de un intermediario (alcóxido superficial) adsorbido sobre sitios fuertes. Los sitios ácidos débiles se asociarían con la producción de éter isopropílico. En contraste, Narayanan *et al.* (57), proponen que la deshidratación se relaciona mayormente con el número total de sitios ácidos y no con su fuerza. La reacción bimolecular de formación del éter sería función de la temperatura de operación dado que requiere de precursores adsorbidos sobre sitios adyacentes cuya concentración superficial aumenta a temperatura baja.

La complejidad de la reacción queda de manifiesto en el estudio de Lahousse *et al.* (64) acerca de óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos autores encontraron una correlación entre la actividad deshidratante y el número de sitios fuertes para $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, la actividad se incrementó con el contenido de TiO_2 en las muestras mixtas, aun cuando el número de sitios permaneció prácticamente inalterado. Quizá la cuantificación que realizaron del número de centros ácidos (por adsorción de piridina, $\text{pK}_a=5.2$) no fuera la más adecuada, siendo preferible una molécula más básica (e. g. NH_3 , $\text{pK}_a=9.2$) la cual interacciona inclusive con los centros más débiles (65). Un reciente reporte (66) también menciona una correlación entre la fuerza de los sitios ácidos y la actividad deshidratante de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

El papel preponderante de los fenómenos de cristalización sobre la actividad deshidratante es particularmente notable para el sólido TiC. Partiendo de una muestra amorfa ($T_c=573$ K) de alta S_g ($381 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y de actividad moderada, se pasa a una anatasa cristalina de baja S_g ($3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), cuadruplicándose la actividad deshidratante (Fig. 4.68). La fase rutilo bien cristalizada ($T_c=973$ K, Fig. 4.26) con un área superficial prácticamente indetectable por el método BET presenta un desempeño maximizado.

Para las formulaciones mixtas también se registra una relación entre la actividad deshidratante y la cristalinidad de las muestras. Para el sólido AT25C la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1173 K (Fig. 4.30) induce una leve aumento en su desempeño, en tanto que para el óxido equimolar la segregación de fases (rutilo+corindón) (a la misma T_c) provoca una mejora más marcada (Fig. 4.68). La actividad debe atribuirse exclusivamente a la fase rutilo toda vez que la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es prácticamente inerte en la descomposición de alcoholes (57). Los valores de E_a determinados para las muestra TiC9 y AT2C11 (25 y $22.5 \text{ kcalmol}^{-1}$, respectivamente) corroboran que la superficie activa posee propiedades

semejantes en ambos sólidos. Sin embargo, las notables diferencias de actividad (R_{AS}) para el rutilo solo (TiC9) y para la muestra AT2C11 (Fig. 4.68) indican que la superficie de esta última debe estar constituida mayormente por corindón (fase inerte) con una pequeña contribución del TiO_2 sobre el que se efectuaría la deshidratación.

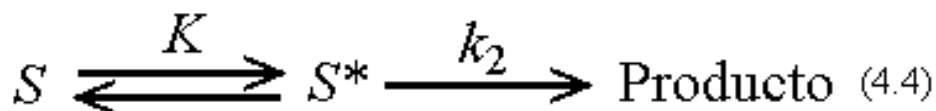
Aunque la discusión anterior establece una correlación entre la actividad deshidratante y la cristalinidad del TiO_2 no puede afirmarse con certeza que los centros activos se correspondan con los sitios ácidos del óxido. Nakabayashi *et al.* (67) han reportado que la acidez Lewis (número y fuerza de sitios) del TiO_2 se incrementa al disminuir el tamaño de partícula. Un gel de anatasa con tamaño de cristalito de 7.5 nm podría poseer centros con H_0 de hasta -3.0 en tanto que el TiO_2 comercial (partículas de 150-230 nm de diámetro) presenta centros mucho más débiles ($H_0=4.8$). La creación de sitios de mayor fuerza en partículas de menor tamaño podría atribuirse al incremento en el número de vacancias de átomos metálicos o de oxígeno, según disminuyen las dimensiones de los cristalitos. Específicamente, este grupo relacionó la mayor acidez de los cristalitos menores con vacancias de cationes Ti^{4+} sobre la superficie de la anatasa. La densidad y fuerza de centros ácidos entonces disminuiría al elevarse el orden cristalino (crecimiento de cristalitos). En consecuencia, una anatasa con alto orden estructural (muestra TiC7) sería menos ácida que una amorfa (TiC5). No obstante, nuestros resultados registran un aumento en la actividad deshidratante al elevarse el orden cristalino de los sólidos TiC (Fig. 4.68) lo cual resulta difícil de conciliar con la hipótesis de que los sitios activos se corresponden con centros ácidos.

La selectividad promovida por diferentes óxidos en la descomposición de isopropanol también es un tema de controversia. Navio *et al.* (68) mencionan que la anatasa (TiO_2) favorece la producción de acetona (deshidrogenación) en tanto que sobre rutilo se obtiene propileno preferentemente. En nuestro caso, el sólido TiC promovió la producción de propileno, independientemente de su fase cristalográfica (anatasa o rutilo). Podría ser que las condiciones de operación empleadas también afectaran de manera importante los comportamientos observados. Los trabajos de Rekoske *et al.* (69) con catalizadores de titania han demostrado la gran dependencia de la selectividad de la descomposición de isopropanol (sobre todo a la formación de acetona) en relación a las condiciones experimentales empleadas. Los parámetros más relevantes parecen ser la temperatura de reacción, la presión parcial del alcohol, la naturaleza del gas acarreador (oxidante o no) y la cantidad de grupos hidroxilo superficiales. De esta manera, para poder emitir juicios objetivos sólo deben compararse resultados obtenidos bajo condiciones similares.

La aparición de efectos compensatorios (aumento o disminución en el factor de frecuencia aparente A , compensado por una correspondiente variación en la energía de activación aparente (E_a)) es común en catalizadores obtenidos por calcinación de un material a distintas temperaturas (3). Este fenómeno se presenta claramente en AIC y AT25C (Fig. 4.69). El desplazamiento de la recta para el último material con relación a la del primero sugiere una modificación en los sitios activos por la incorporación de TiO_2 . La muestra más activa de Al_2O_3 (AIC7) presenta una E_a de sólo $\sim 17 \text{ kcalmol}^{-1}$, menos de la mitad de la de AIC9. Si se considera que el valor del factor de frecuencia (A) para una

reacción heterogénea es proporcional al número de sitios activos (3), esta E_a aparente es lo suficientemente baja como para que el material sea el de mejor desempeño no obstante su reducido número de centros activos. Para explicar las diferencias entre las E_a de deshidratación para los materiales estudiados se pueden proponer 2 alternativas: (a) la descomposición del 2-propóxido adsorbido se efectúa en sitios de distinta naturaleza en cada catalizador o (b) la reacción se realiza a través de distintos intermediarios. La existencia de un polo de temperatura isocinética (Fig. 4.71) indicaría que sobre AIC calcinado en el intervalo 573-973 K los centros activos son similares, por lo que la explicación más posible sería la segunda.

Narayanan *et al.* (57) sostienen que las variaciones en la E_a de deshidratación de isopropanol para distintas alúminas se deben a que el mecanismo de reacción puede involucrar sitios defectivos cuyas energías de activación de adsorción diferirían según la fase del Al_2O_3 estudiado. El mecanismo sería semejante al propuesto por Gorte y Schmidt (70) para la desorción de un producto a partir de un precursor adsorbido:



donde: S : Molécula de alcohol adsorbida
 S^* : Molécula de alcohol adsorbida sobre un sitio defectivo
 K : Constante de equilibrio entre las especies anteriores
 k_2 : Constante de reacción de la etapa limitante

S y S^* se encontrarían en equilibrio siendo la etapa limitante la transformación al producto. La E_a estaría dada por:

$$E_a = \Delta H + E_a^* \quad (4.5)$$

donde: ΔH : Calor de adsorción de la etapa $S \leftrightarrow S^*$
 E_a^* : Energía de activación intrínseca de la etapa $S^* \rightarrow \text{Producto}$

Los valores de ΔH , función del tipo de alúmina y del calor de adsorción del alcohol, influenciarían marcadamente la energía de activación aparente.

Lo anterior explicaría las discrepancias entre las E_a de los sólidos calcinados a 773 K (AIC7, AT25C7, AT2C7 y TiC7) y las reportadas por Montoya (4) para materiales preparados con HNO_3 . Invariablemente, las últimas son bastante mayores para formulaciones de composición similar. Estas diferencias deben ser inducidas por el tipo de aditivo utilizado durante la síntesis y los cambios microestructurales y superficiales que su uso provoca.

A excepción de AT2C5, el resto de las muestras mixtas presentaron E_a menores que la de los óxidos simples (Fig. 4.69 y 4.70). Los valores de E_a para las muestras mixtas a una T_c dada fueron semejantes, no obstante la gran diferencia en composición.

Resulta notable el grado en que las propiedades superficiales de la alúmina son modificadas por la adición de una pequeña cantidad de titania (~6% en peso).

Aunque se aprecia una tendencia lineal bien definida para la serie AIC (Fig. 4.69), la Fig. 4.71 demuestra que AIC11 posee sitios activos distintos a los del resto de la serie al no coincidir en el polo de T_θ . Una situación similar pero menos diferenciada se da para AT25C11 (Fig. 4.72). Ambos materiales (AIC y AT25C) son amorfos hasta una $T_c=973$ K. Luego del tratamiento a 1173 K cristalizan a γ -alúmina (Fig. 4.6 y 4.30). Probablemente, el cambio en la naturaleza de los sitios activos se relacione de alguna manera con fenómenos de cristalización y/o cambio de fase.

El que puedan identificarse 2 polos de T_θ para AT2C (Fig. 4.73) sugeriría que las muestras calcinadas a condiciones moderadas (AT2C5 y AT2C7) presentan centros activos similares que se modifican al incrementarse la severidad del tratamiento (AT2C9 y ATC11). La superficie de la formulación AT2C11 se encuentra formada por una combinación de rutilo y corindón (Fig. 4.30) por lo que en AT2C9 también podrían coexistir estas especies. Sin embargo, la información determinada por FDR (Fig. 4.66) no evidencia lo anterior. Para la serie TiC no existe ninguna correlación entre los valores de $\ln A$ y E_a (Fig. 4.70 y 4.74) lo cual sería consecuencia de los drásticos cambios que sufre en textura y estructura en el intervalo de T_c ensayado. Partiendo de un material completamente amorfo (TiC5), se pasa por una anatasa bien cristalizada (TiC7) para luego transformarse en rutilo a condiciones más severas (TiC9) (Fig. 4.26). Es dable pensar que los centros activos presentes en cada caso poseen propiedades muy distintas entre sí. Aparentemente, existen menos diferencias entre los sitios de las muestras cristalinas (TiC7 y TiC9) que entre éstos y los del sólido amorfo (TiC5).

Es importante tratar de dilucidar la naturaleza de los sitios activos involucrados en la reacción y su relación con las especies de Al^{3+} presentes. Narayanan *et al.* (57) consideran que el aluminio tetraédrico (Al_t) es el responsable de la actividad deshidratante en alúminas de transición, siendo la especie octaédrica (Al_o) prácticamente inerte. Nuestros resultados muestran que al incrementar la T_c de la muestra AIC (de 773 a 973 K) se registra un aumento en la concentración del Al_t (Tabla 4.2). Sin embargo, las tendencias de actividad del óxido no corresponden con lo anterior (Fig. 4.67). Así también, aunque la proporción de Al_t en AT2C9 es casi 2 veces la de AIC9 (Tabla 4.10) este último óxido presenta mucho mayor actividad deshidratante.

Parece existir alguna relación entre la notable disminución en la concentración de aluminio pentaédrico (Al_p) al incrementarse la T_c de AIC en el intervalo 773-973 K (Tabla 4.2) y su decremento en actividad deshidratante. No obstante, la gráfica de Constable de la Fig. 4.69 muestra que la disminución en la actividad no se debe a un decremento en el número de sitios (el cual es proporcional a $\ln A$) sino más a bien a que su E_a es muy elevada, haciendo más difícil la realización de la transformación de alcohol a olefina. En la muestra AIC11 toda la actividad deshidratante puede atribuirse a Al_t al desaparecer completamente el aluminio pentaédrico (Tabla 4.2).

Los datos de la Tabla 4.10 registran un notable incremento en la proporción de Al_p conforme el contenido de TiO_2 en los óxidos se incrementa según el orden $AIC9 < AT25C9 < AT2C9$. Sin embargo, las tendencias en actividad deshidratante son completamente contrarias (Fig. 4.67). Por lo tanto, no hay correlación significativa con la cantidad de la especie pentaédrica presente.

Se ha reportado (71) que la presencia de Al_p puede correlacionarse a una mayor acidez Lewis en alúminas de transición. Asimismo, Wang *et al.* (72) mencionan que la especie pentaédrica se asocia con iones aluminio insaturados adyacentes a vacancias de oxígeno en simetría octaédrica. De acuerdo a nuestros resultados, se concluiría que una mayor acidez Lewis (dada por una mayor concentración de Al_p) no determina *per se* la actividad en la deshidratación de isopropanol. Knözinger y Ratnasamy (73) sostienen que para la formación de propileno en óxidos anfóteros (como los estudiados en este trabajo) el mecanismo concertado E2 (Fig. 2.6) es el más probable. De este modo, la cuantificación directa de la acidez y basicidad de los materiales resultaría necesaria para poder llegar a conclusiones mejor fundamentadas.

Efecto del Aditivo de Síntesis

De las Fig. 4.75 y 4.76 queda claro que la disminución en la actividad deshidratante del Al_2O_3 al incrementarse T_c en el intervalo 773-973 K no es función del aditivo de síntesis. Al igual que para la muestra AIC, un decremento notable en la concentración de Al_p en tal intervalo de T_c para AIA (Tabla 4.1) parecería estar relacionado de alguna manera con la pérdida de actividad.

De entre los sólidos mixtos, los sólidos equimolares son los que sufren mayores modificaciones en sus propiedades superficiales (ácido-base) al variar el aditivo de síntesis (Fig. 4.77 y 4.78). Esto contrasta con el hecho de que sus propiedades texturales (especialmente la distribución de poros, Fig. 4.41) no se afectan mayormente por el agregado de diferentes agentes. Por el contrario, la textura de los óxidos ricos en alúmina es notablemente alterada al añadirse HNO_3 , NH_4OH o CH_3COOH (Tabla 4.9 y Fig. 4.40), en tanto que sus propiedades ácido-base sólo se modifican ligeramente. Al parecer, el principal efecto del uso de distintos aditivos durante la síntesis de las formulaciones mixtas equimolares sería la obtención de matrices con mayor o menor homogeneidad en la distribución de átomos metálicos (Al^{3+} y Ti^{4+}), estando esta propiedad íntimamente relacionada con las propiedades ácido-base de los sólidos (74). El grado de interacción entre los óxidos componentes, estaría estrechamente relacionado con los mecanismos de reacción seguidos durante la síntesis en los distintos ambientes ensayados (ácido, básico o complejante) (75).

Los diferentes mecanismos a través de los cuales se forma la matriz influyen mayormente las propiedades ácido-base de los materiales con alto contenido de titanio. Esto sugeriría que las etapas de complejación, hidrólisis y condensación en las que participa el alcóxido de titanio son las que se alteran en un mayor grado debido a la adición de distintos agentes. De este modo, podría ser que la homogeneidad de las muestras AT2 se alterara de manera importante según el tipo de aditivo empleado. También debe tomarse en cuenta que los tratamientos de calcinación a que son sometidas

las muestras pueden afectar su evolución microestructural y, por ende, sus propiedades superficiales.

Los cambios en la naturaleza de las especies precursoras de los óxidos AT25 parecen no afectar sus propiedades superficiales ácido-base. Esto indicaría que aunque los intermediarios originados por la hidrólisis, condensación y/o complejación del alcóxido de aluminio en distintos medios conforman geles con partículas de morfología y estados de agregación distintos (apartado 4.3.2.), sus características microestructurales (las cuales determinan en buena parte su actividad catalítica) son semejantes.

Los fenómenos de segregación de fases podrían ejercer una influencia decisiva sobre las tendencias de actividad observadas (Fig. 4.77 y 4.78). Podría ser que la distribución de los óxidos constituyentes de AT2A9 fuera originalmente menos homogénea que la de AT2B y AT2C. Esto se originaría en un menor grado de interacción entre los óxidos componentes debido a la gran diferencia entre las velocidades de hidrólisis de los alcóxidos de aluminio y titanio empleados durante la síntesis. La homogeneidad de la muestra AT2A sería menor que, por ejemplo, la de AT2B. La adición de un agente básico podría orientar el proceso a la producción de sólidos de estabilidad térmica ligeramente mayor (Tabla 4.9) y quizá más resistentes a la segregación de fases. A escala macroscópica, sin embargo, no es posible inferir lo anterior a partir de los resultados de las caracterizaciones realizadas.

De entre los materiales estudiados, el TiO_2 es el material con mayor actividad intrínseca en la deshidratación de isopropanol, tanto en el caso de muestras preparadas en medio ácido (4) como complejante (Fig. 4.68). A 973 K (temperatura a la cual se calcinaron las muestras mixtas evaluadas) es posible que ya empiecen a darse los fenómenos de segregación de fases, existiendo microdominios en los que se manifiesten las propiedades de los óxidos simples componentes. De este modo, la alta actividad deshidratante de la titania influiría marcadamente sobre el desempeño de los óxidos equimolares, impartiendo mejores propiedades que las de los óxidos ricos en alúmina.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se ha reportado (71) una posible correlación entre la concentración de aluminio en coordinación pentaédrica (Al_p) en alúmina y una mayor acidez Lewis superficial. En la Tabla 4.10 se aprecia que la proporción de tal especie es ~3.5 mayor para AT2C9 que para AT25C9. A pesar de ello, la actividad de ambos sólidos es semejante. Podrían considerarse al menos 2 posibilidades: (a) no existe una relación directa entre la acidez Lewis de los óxidos mixtos estudiados y su concentración de Al_p , o bien (b) en estos materiales no existe correspondencia entre la cantidad de esta especie presente en el volumen del sólido y la localizada sobre su superficie. Según lo reportado por Narayanan y col. (57), el material con mayor relación $[\text{Al}_t]/[\text{Al}_o]$ debería poseer mejor actividad deshidratante. Nuevamente, los resultados son contradictorios. El sólido equimolar, con un valor para tal relación 1.8 veces mayor que la del óxido rico en alúmina (Tabla 4.11), es ligeramente menos activo. Por supuesto, no debe dejarse de lado el efecto que ejerce el TiO_2 en las formulaciones.

Al analizar las E_a de deshidratación de los sólidos AT25C9 y AT2C9 (27.5 y 25 kcalmol⁻¹, respectivamente) se concluye que sus centros activos son semejantes lo que explicaría la coincidencia entre sus valores de R_{AM} y R_{AS} (Fig. 4.77 y 4.78).

Conforme a la Fig. 4.79, podría ser que se presentaran efectos compensatorios para los sólidos preparados con distintos aditivos. Sin embargo, las pruebas no son concluyentes dado que en la Fig. 4.80 se aprecia un polo de T_θ que se presenta dentro del intervalo de temperaturas cubierto durante las evaluaciones por lo cual podría deberse a la distribución de los datos experimentales (3). No obstante, parece lógico que los sitios activos de los materiales cuyas gráficas de Arrhenius se intersectan fueran similares toda vez que su desempeño a las condiciones ensayadas es igual (Fig. 4.77 y 4.78). Para 2 de las muestras de la serie AT2 sí se registra un polo de T_θ bien definido (Fig. 4.81) con lo que las muestras AT2A9 y AT2B9 deben tener centros activos semejantes.

Los valores de E_a aparente comprenden un intervalo muy pequeño para la serie AT25 (~25.5-27.5 kcalmol⁻¹) en tanto que para los óxidos equimolares las variaciones son mucho mayores (~24-31 kcalmol⁻¹). Esto confirmaría que las propiedades ácido-base de los primeros prácticamente no se alteran al variarse la naturaleza del aditivo de síntesis. Por el contrario, para los óxidos AT2 los centros activos involucrados en la deshidratación sufren modificaciones importantes por el uso de los agentes ácido, básico o complejante.

4.5.- Conclusiones

De acuerdo a los resultados de los estudios realizados se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- (1) La prolongación del periodo de añejamiento produce una disminución en el área específica de los materiales preparados, siendo este efecto más importante en los óxidos simples que en los mixtos. Los sólidos obtenidos luego de un añejado prolongado muestran alta estabilidad bajo tratamientos térmicos severos.
- (2) En general, una temperatura de síntesis baja (278 K) promueve la obtención de mejores propiedades texturales, sobre todo en el caso de los óxidos puros de alúmina y titania. La estabilidad térmica de los óxidos mixtos preparados a estas condiciones fue semejante a la de los sintetizados a mayor temperatura (348 K).
- (3) El patrón de comportamiento de los óxidos mixtos con respecto a los parámetros de síntesis estudiados difiere marcadamente del de los óxidos simples. Esto sugiere que en los primeros los óxidos componentes presentan alta interacción química, producto del íntimo contacto entre precursores que se logra a través de la técnica sol-gel. Esta interacción les imparte propiedades particulares, distintas de las de la alúmina y de la titania.
- (4) La adición de diferentes agentes (HNO_3 , NH_4OH o CH_3COOH) hace posible un control químico del proceso sol-gel que permite modificar notablemente las propiedades texturales de los óxidos mixtos de alúmina-titania. Su influencia puede resumirse de la siguiente manera:
 - a) El uso de ácido nítrico como catalizador de hidrólisis redundaba en sólidos con área específica moderada y bajo volumen de poro.
 - b) La utilización de NH_4OH (catalizador de condensación) conduce a la obtención de matrices mesoporosas con volúmenes porosos altos. Las formulaciones preparadas en medio básico presentan buena estabilidad térmica. En particular, las muestras ricas en alúmina poseen una notable resistencia al sinterizado. La síntesis básica ofrece la posibilidad de obtener preparaciones con potenciales aplicaciones en reacciones que requieran sólidos de alta S_g , alto V_p y amplias distribuciones de poros a condiciones severas de operación.
 - c) La reacción de complejación que ocurre cuando se adiciona ácido acético durante la síntesis de alúmina-titania resulta en sólidos con área específica mucho mayor que las obtenidas mediante el empleo de otros aditivos. La porosidad de los sólidos también se incrementa notablemente. Sin embargo, estos óxidos no presentan buena estabilidad bajo tratamientos térmicos severos. Estos óxidos podrían tener usos potenciales como soportes catalíticos capaces de lograr muy alta dispersión de las fases depositadas, en aplicaciones que no demanden condiciones severas de operación.

- (5) Un alto contenido de titania (Al/Ti=2) ejerce un efecto nocivo sobre las resistencia al sinterizado de los óxidos mixtos, independientemente del tipo de aditivo de síntesis utilizado. Al incrementarse el contenido de TiO_2 en las preparaciones se producen materiales con menor volumen poroso.
- (6) Las propiedades ácido-base de la alúmina se alteran significativamente por la adición de titania, disminuyendo su actividad en la deshidratación de isopropanol. Aunque el TiO_2 es el material que posee mejores propiedades deshidratantes, su reducida área específica afecta marcadamente su eficiencia. Ambos óxidos mixtos presentan baja actividad en la reacción en cuestión.
- (7) La presencia de TiO_2 , aun en baja concentración, altera la naturaleza electrónica y geométrica de los centros activos deshidratantes de la alúmina. Estas modificaciones son función del contenido de titania, aunque no de manera lineal.
- (8) Se observaron efectos compensatorios en la deshidratación de isopropanol para los óxidos producto de la calcinación de la alúmina y de los óxidos mixtos a distintas temperaturas. Sin embargo, éstos fueron menos evidentes conforme se incrementó el contenido de titania en las formulaciones, sugiriendo nuevamente la modificación de las propiedades de los sitios activos. Para el TiO_2 no se registraron efectos compensatorios debido a los drásticos cambios que sufre en sus características fisicoquímicas al someterse a tratamientos a distintas temperaturas.
- (9) La adición de HNO_3 durante la síntesis de óxidos equimolares resulta en la obtención de materiales de alta actividad deshidratante, en tanto que con el agente complejante la actividad de los materiales disminuye. Aparentemente, la estabilidad térmica de los óxidos mixtos (relacionada con la interacción entre los componentes) juega un papel decisivo en este comportamiento.
- (10) Finalmente, de acuerdo a la composición de los sólidos el uso de aditivos de distinta naturaleza permite orientar la síntesis de óxidos mixtos alúmina-titania a la producción de sólidos de área específica maximizada (CH_3COOH), alta estabilidad térmica (NH_4OH) o con mejores propiedades deshidratantes (HNO_3).

4.6.- Referencias

- 1.- Wefers K. y Bell G. M., "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Alcoa Research Labs., E. St. Louis, Ill., (Revisión de "Alumina Properties", Tech. Paper No. 10) (1972) 43.
- 2.- Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M. y Viveros T., *Catal. Today* **14** (1992) 243.
- 3.- Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company, USA (1980).
- 4.- Montoya J. A., "Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de $Al_2O_3-TiO_2$ ", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- 5.- Doeuff S., Henry M., Sanchez C. y Livage J., *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 206.
- 6.- Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- 7.- Richardson J. T., "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York (1989).
- 8.- Bering B. P., Dubinin M. M. y Serpinsky V. V., *J. Colloid Interface Sci.* **21** (1966) 378.
- 9.- Barret E. P., Joyner L. G. y Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- 10.- Pacheco G., *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 1264.
- 11.- John C. S., Alma N. C. M. y Hays G., *Appl. Catal.* **6** (1983) 341.
- 12.- Weissman J. G., de Canio E. C. y Edwards J. C., *Catal. Lett.* **24** (1994) 113.
- 13.- Hench L. L. y West J. K., *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- 14.- Vega A. J. y Scherer G. W., *J. Non-Cryst. Solids* **111** [2, 3] (1989) 153.
- 15.- Brinker C. J. y Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- 16.- Yoldas B. E., *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 286.
- 17.- Nazar F. L. y Klein L. C., *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C85-C87.
- 18.- Olson W. L. y Bauer L. J., "Better Ceramics Through Chemistry II", (Brinker C. J., Clark D. E. y Ulrich D. R., eds.), Proc. Mat. Res. Soc. Symposia, Pittsburgh, Pa., 73 (1986) 49.
- 19.- Lippens B. C., "Structure and Texture of Aluminas", Tesis Doctoral, Technical University of Delft, The Netherlands (1961).
- 20.- Balakrishnan K. y Gonzalez R. D., *J. Catal.* **144** (1993) 395.
- 21.- Suh D. J., Park T. J., Kim J. H. y Kim K. L., *Chem. Mater.* **9** (9) (1997) 1905.
- 22.- Elaloui E., Pierre A. C. y Pajonk G. M., *J. Catal.* **166** (1997) 340.
- 23.- Chiaro S. S. X., Zotin J. L. y Faro Jr. A. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, "Preparation of Catalysts VII", (Delmon B. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) 633.
- 24.- Rezgui S., Gates B. C., Burkett S. L. y Davis M. E., *Chem. Mater.* **6** (1994) 2390.
- 25.- Huang Y., White A., Walpole A. y Trimm D. L., *Appl. Catal.* **56** (1989) 177.
- 26.- Vogel R. F., Marcelin G. y Kehl W. L., *Appl. Catal.* **12** (1984) 237.
- 27.- Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A. y Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- 28.- Xu Q. y Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (7) (1994) 1939.

- 29.- Rao C. N. R. y Subba Rao G. V., "Transition Metal Oxides", Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stan., USA, **49** (1974) 75.
- 30.- Dubinin M. M., *Chem. Rev.* **60** (1960) 235.
- 31.- Pérez G., "Actividad y Desactivación de Catalizadores de Ni Soportado en Óxidos Mixtos de Alumina y Titania", Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México (1997).
- 32.- Hackley V. A. y Anderson M. A., *J. Mater. Res.* **7** (9) (1992) 2555.
- 33.- Shannon R. D. y Pask J. A., *Am. Mineralogist* **49** (1964) 1707.
- 34.- Coble R. L. y Burke J. E., "Progress in Ceramic Science", (Burke J. E., ed.) (1963) 197.
- 35.- Livage J., *Materials Science Forum* **152-153** (1994) 43.
- 36.- de Boer J. H., Linsen B. G., van der Plas Th. y Zondervan G. J., *J. Catal.* **4** (1965) 643.
- 37.- López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y. y Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- 38.- Sanchez C., Babonneau F., Doeuff S. y Leautic A., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", (Mackenzie J. D. y Ulrich D. R., eds.) Wiley, New York, (1988) 77.
- 39.- Ayres G. H., "Análisis Químico Cuantitativo", Harla 2ª. ed., México (1991).
- 40.- Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.* **11** (1943) 45.
- 41.- Brugger P. A. y Mocellin A., *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 4431.
- 42.- Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J. y Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- 43.- Lowell S. and Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, Great Britain (1991).
- 44.- Klug H. P. y Alexander L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley-Interscience, New York (1974).
- 45.- Klimova T., Ramírez J., Carmona E. y Castaño V., "Actas XV Simp. Iberoam. Cat.", Cór., Argentina, (Herrero E. *et al.*, eds.), **3** (1996) 1721.
- 46.- Livage J., Henry M. y Sánchez C., "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Alkoxides", *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259.
- 47.- Sanchez C. y Livage J., *New J. Chem.* **14** (1990) 513.
- 48.- Bradley D. C., *Adv. Chem. Ser.* **23** (1959) 10.
- 49.- Colby M. W., Osaka A., y Mackenzie J. D., *J. Non. Cryst. Solids* **82** (1986) 37.
- 50.- Tanabe K, Itoh M., Murshige K. y Hattori H., "Preparation of Catalysts" (Delmon B., Jacobs P. A. y Poncelet G., eds.), Elsevier, Amsterdam (1976) 65.
- 51.- Ramírez J., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. y Breyse M., *Appl. Catal.* **93** (1993) 163.
- 52.- Klimova T. E. y Solís J. R., *Materials Science Forum* **152-153** (1994) 309.
- 53.- Chiaro S. S. X., Menezes S. M. C., Zotin J. L. y Faro Jr. A. C., "Actas XV Simp. Iberoam. Cat.", Cór., Argentina, (Herrero E. *et al.*, eds.), **3** (1996) 1897.
- 54.- Nakabayashi H. y Tokuhiro K., *Bull. Kochi Nat. Coll. Tech.* **33** (1990) 63.
- 55.- Klimova T., González H., Hernández R. y Ramírez J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118**, "Preparation of Catalysts VII", (Delmon B. *et al.*, eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) 807.

-
- 56.- Engelhardt G. y Michel D., "High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons, New York (1987).
- 57.- Narayanan C. R., Srinivasan S., Datye A. K., Gorte R. y Biaglow A., *J. Catal.* **138** (1992) 659.
- 58.- Bond G. C., *Appl. Catal. A General* **191** (2000) 23.
- 59.- Bond G. C., Rajaram R. R. y Burch R., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4877.
- 60.- Tanabe K., Misono M., Ono Y. y Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**, "New Solid Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam (1989).
- 61.- Montoya J. A., Viveros T., Salas P. y Navarrete J., "Actas XVI Simp. Iberoam. Cat.", Car., Col. (Centeno A. *et al.*, eds.) **3** (1998) 1431.
- 62.- Ito *et al.* en Tanabe K., "Solid Acids and Bases", Academic Press New York (1970).
- 63.- Mohammed Saad A. B., Ivanov V. A., Lavalley J. C., Nortier P. y Luck F., *Appl. Catal. A General* **94** (1993) 71.
- 64.- Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J. y Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **84** (1993) 283.
- 65.- Busca G., *Catal. Today* **41** (1998) 191.
- 66.- Domínguez J. M., Hernández J. L. y Sandoval G., *Appl. Catal. A General* **197** (2000) 119.
- 67.- Nakabayashi H., Kakuta N. y Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- 68.- Navio J. A., Macías M., González-Catalán M., Marinas J. M. y Campelo J. M., "Actas XIII Simp. Iberoam. Cat.", Seg., Esp., **1** (1992) 491.
- 69.- Rekoske J. E. y Barteau M. A., *J. Catal.* **165** (1997) 57.
- 70.- Gorte R. y Schmidt L. D., *Surf. Sci.* **76** (1978) 559.
- 71.- Chen F. R., Davis J. G. y Fripiat J. J., *J. Catal.* **133** (1992) 263.
- 72.- Wang J. A., Bokhimi X., Morales A. y Novaro O., *J. Phys. Chem. B* **103** (2) (1999) 299.
- 73.- Knözinger H. y Ratnasamy P., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** (1978) 3731.
- 74.- Miller J. B. y Ko E. I., *Catal. Today* **35** (1997) 269.
- 75.- Escobar J., De Los Reyes J. A. y Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.

5.- Caracterización de Precursores y Catalizadores de Ni Soportado

5.1.-Precursores Catalíticos

Se designará con el término “precursores catalíticos” a los materiales obtenidos por impregnación de Ni sobre los soportes utilizados.

Los soportes de Al_2O_3 y mixtos utilizados fueron los sintetizados con CH_3COOH y calcinados a 973 K. En el caso del TiO_2 , se prefirió el material preparado con HNO_3 calcinado a 673 K por las razones que se mencionan en la sección 3.1.3.1.

La identificación de muestras se basa en las siguientes convenciones: NA: precursor soportado sobre Al_2O_3 , NAT25: precursor soportado sobre óxido mixto AT25, NAT2: precursor soportado sobre óxido mixto AT2, NT: precursor soportado sobre TiO_2 . Carga metálica (%Ni): L: baja (~10 %p), H: alta (~20 %p). La clave NAL designa al precursor con baja carga de Ni soportado sobre alúmina.

5.1.1.- “Curvas de Impregnación” e Isotermas de Adsorción de Níquel

Probablemente la mayor desventaja que implica la impregnación por vía húmeda al equilibrio radica en la imposibilidad de conocer *a priori* la cantidad de metal depositado sobre un soporte determinado ya que esta variable depende de numerosos parámetros, incluyendo la concentración de la solución impregnante, así como las características superficiales (densidad de grupos OH, acidez-basicidad, número de defectos de la matriz sólida, etc.) y texturales (S_g y V_p) del soporte.

No se disponía de ninguna información previa sobre la capacidad de fijación de níquel de los soportes empleados. Pérez (1) resaltó la importancia de realizar estudios en esta dirección, aunque durante sus investigaciones con catalizadores de Ni soportado no profundizó a este respecto. Por lo tanto, se realizó un estudio sistemático obteniéndose “curvas de impregnación” que relacionan la concentración de níquel de la solución impregnante (C_{Ni}) con el contenido metálico final en los precursores. Asimismo, se obtuvieron las isotermas de adsorción correspondientes.

Durante las primeras experiencias realizadas (2) se determinó la magnitud de la contribución de la adsorción (X) en relación a la de llenado de poros (Y) (Apéndice 8.1). Para ello, se impregnaron óxidos mixtos AT25 y AT2 empleando soluciones con la C_{Ni} requerida para depositar 10 %p Ni, si la impregnación se realizara por humedad incipiente. Los resultados correspondientes se aprecian en la Tabla 5.1. Se observa que la cantidad total de Ni depositado sobre ambos soportes excedió en un ~250% a la planeada. En la misma línea, Sánchez *et al.* (3) prepararon precursores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación incipiente y por vía húmeda al equilibrio, empleando en ambos casos soluciones de C_{Ni} similar. Estos autores también determinaron una mayor concentración de Ni (~ 30 % de incremento) en los materiales sintetizados por el segundo método, atribuyendo este fenómeno a la magnitud de la contribución de la adsorción (X).

A partir de experimentos semejantes, Huang *et al.* (4) determinaron que para precursores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el total de fase depositada por impregnación incipiente raramente

coincide con el planeado. Estos autores mencionan que la contribución X puede llegar a ser de mayor magnitud que Y , en función de la C_{Ni} de la solución impregnante y del pH de síntesis. En nuestro caso, para NATH el valor de X fue casi 3 veces mayor que el de Y .

Tabla 5. 1.- Contribuciones de la adsorción (X) y del llenado de poros (Y) para precursores de Ni/Al₂O₃-TiO₂.

Precursor	X (g _{Ni})	Y (g _{Ni})	$X_{NiT} \times 100$ (g _{Ni})
NAT25H	0.196	0.105	23.1
NAT2H	0.215	0.116	24.8

De acuerdo a lo anterior, la preparación de precursores con un contenido metálico dado requiere de una metodología que permita controlar la cantidad total de metal depositado, partiendo únicamente del conocimiento de la C_{Ni} de la solución impregnante.

En la Fig. 5.1 se aprecian las “curvas de impregnación” características de cada material al graficarse la C_{Ni} de la solución impregnante *versus* la cantidad de metal depositado. Por medio de esta información es posible estimar *a priori* y con bastante exactitud el contenido metálico de una muestra dada. Luego de repetidas pruebas, se determinó alta reproducibilidad en preparaciones con una concentración de Ni determinada.

A una $C_{Ni} \sim 120\ 000$ ppm (2 M) todos los materiales parecen aproximarse a la saturación por el Ni retenido. El soporte que retiene más fase impregnada es la alúmina. Para soluciones con $C_{Ni} \sim 125\ 000$ ppm (~ 2.1 M) la cantidad de metal depositado casi sextuplicó la correspondiente a la titania. Los óxidos mixtos presentaron comportamiento intermedio entre los del Al₂O₃ y del TiO₂ el cual prácticamente no fue alterado por el contenido de titania. Es notable el que la adición de cantidades pequeñas de TiO₂ (sólido AT25, ~ 6 % p de titania) altere significativamente las propiedades del Al₂O₃ original.

A partir de las “curvas de impregnación” se obtuvieron las isotermas de adsorción (Fig. 5.2), graficándose la C_{Ni} en solución en equilibrio con la fase adsorbida *versus* la magnitud X . Los cálculos correspondientes se efectuaron según el modelo de Huang y Schwarz (1) (Apéndice I).

Las tendencias son parecidas a las observadas en la Fig. 5.1 aunque la diferencia entre los óxidos simples se acentúa aún más. La alúmina fija 9 veces más níquel que la titania para concentraciones acuosas en equilibrio similares ($\sim 100\ 000$ ppm, 1.7 M). Entre otros factores, la extensión del S_g del Al₂O₃ (~ 2.5 veces mayor que la de TiO₂) influye sobre este comportamiento. De entre las formulaciones mixtas, AT2 posee mayor capacidad de retención de Ni a pesar de su S_g bastante menor que la de AT25 (Tabla 4.12). Para los precursores NA parece no alcanzarse la saturación en el intervalo de concentraciones estudiado.

Se puede efectuar una mejor comparación entre las propiedades adsorptivas de los soportes si las isotermas se expresan por unidad de área, Fig. 5.3.

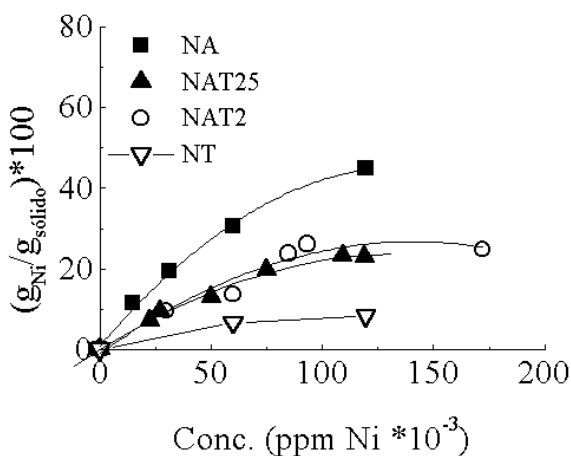


Fig. 5.1.- Curvas de impregnación de Ni para los diferentes precursores impregnados.

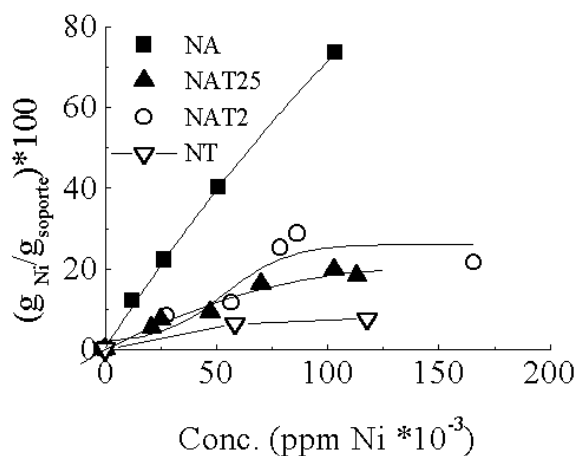


Fig. 5.2.- Isotermas (298 K) de adsorción de Ni/g_{soporte} para los diferentes precursores impregnados.

Nuevamente el Al₂O₃ aparece como el material con mejores propiedades, adsorbiendo (por unidad de área) 4 veces más níquel que la titania, para una concentración de equilibrio de 100 000 ppm de Ni²⁺. El óxido mixto equimolar adsorbe más que el rico en alúmina, presentando una capacidad intermedia entre las de los materiales puros. Esto sugiere que su superficie podría constituirse por microdominios en los que prevalecen las propiedades de los óxidos componentes. La modificación superficial más importante es la de AT25 ya que nuevamente una baja concentración de TiO₂ promueve un cambio drástico en las propiedades, en comparación con las del Al₂O₃ solo. Sin embargo, no se observa una tendencia definida del efecto del contenido de titania sobre la capacidad adsorptiva de los óxidos mixtos.

La textura de los soportes también influye de manera importante sobre la cantidad de fase depositada. En la Fig. 5.4 se muestran los valores de la componente Y calculada para los distintos sólidos impregnados, en función de la concentración de níquel de equilibrio (C_{Ni}). Se observan tendencias lineales para todos los materiales, con un aumento proporcional de esta contribución con el incremento en la C_{Ni} . Debido a la relación entre esta contribución y el V_p , sus valores siguen el mismo orden. El óxido AT25, con un V_p alto (1.1 cm³g⁻¹), retiene una cantidad de níquel mucho mayor que la titania (0.12 cm³g⁻¹). A y AT2 con V_p semejantes presentan comportamientos similares entre sí.

Es importante mencionar que durante las impregnaciones realizadas se observó que las suspensiones de los sólidos NA y NAT25 variaban su pH, aumentándolo o disminuyéndolo en función de la C_{Ni} . Las suspensiones de menor concentración (< 30 000 ppm) mostraron un valor inicial (antes de ser ajustado) de pH>5. Luego de ajustar a pH=5, este parámetro tendió a subir. Las de mayor C_{Ni} (120 000, pH ~3.5) presentaron un

comportamiento inverso. Ésto no se observó durante las impregnaciones de NAT2 y NT. Las suspensiones con soporte equimolar mostraron un pH entre 3 y 4 en tanto que las de TiO_2 fueron fuertemente ácidas ($1 < \text{pH} < 3$). Luego del ajuste a las condiciones de impregnación ($\text{pH}=5$), sin embargo, este parámetro no mostró variaciones apreciables, por lo que no fue necesario efectuar ningún control. Aunque no se profundizó en estos aspectos por no estar dentro del alcance de esta tesis, los hechos mencionados sugieren que los mecanismos involucrados en la deposición del níquel varían no sólo debido a las propiedades del soporte a impregnar sino que también la concentración de la solución empleada influye decisivamente.

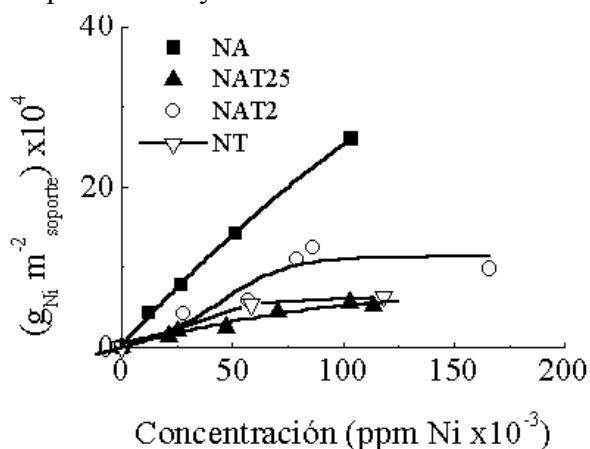


Fig. 5.3.- Isotermas (298 K) de adsorción de $\text{Ni}_{\text{soporte}}$ para los diferentes precursores impregnados.

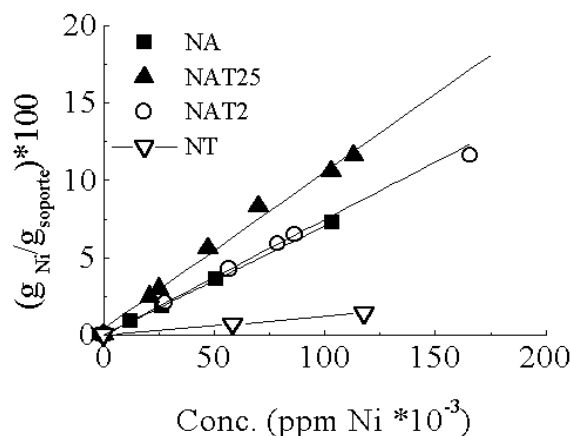


Fig. 5.4.- Contribución del llenado de poros (Y) al total de Ni depositado sobre los diferentes precursores impregnados.

5.1.2.- Caracterización Estructural y Textural de Precursores Catalíticos

La identificación de fases cristalinas depositadas sólo se efectuó para materiales soportados sobre alúmina y sobre óxidos mixtos. Para los sólidos con baja carga metálica (serie L) no se registraron señales de difracción debido a la alta dispersión de la fase soportada.

En la Fig. 5.5 se aprecian difractogramas de muestras con alta carga metálica (serie H). La fase soportada sobre AT25 presenta mejor dispersión que la impregnada sobre AT2, observándose en este último caso señales más intensas y estrechas asociadas a cristales de NiO de mayor tamaño. Para ambos materiales las señales pertenecen a la fase bunsenita (NiO , JCPDS-ICDD 4-850), no detectándose la fase aluminato (NiAl_2O_4).

Las Fig. 5.6-5.9 muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los precursores calcinados. Para las muestras NA las curvas se asemejan a las del tipo II de la clasificación BDDT, (6) aunque se observan marcadas histéresis. La cantidad total de gas adsorbido es semejante para ambos precursores aunque existen diferencias en las regiones correspondientes a micro y mesoporos. Para ambos materiales, se observa una notable disminución en la cantidad total de gas adsorbido en comparación con la isoterma del soporte sin impregnar (Fig. 4.8). Este decremento es función del contenido de fase soportada, siendo superior para la muestra con mayor contenido de níquel.

Mientras que la histéresis de la desorción del soporte parece pertenecer al tipo H1 (clasificación de la IUPAC) propia de materiales con poros cilíndricos de sección constante) las de los precursores impregnados corresponden al tipo H2 (tipo E según de Boer (7)), típico de sólidos con poros tubulares con constricciones o poros cerrados en forma de “botella de tinta”.

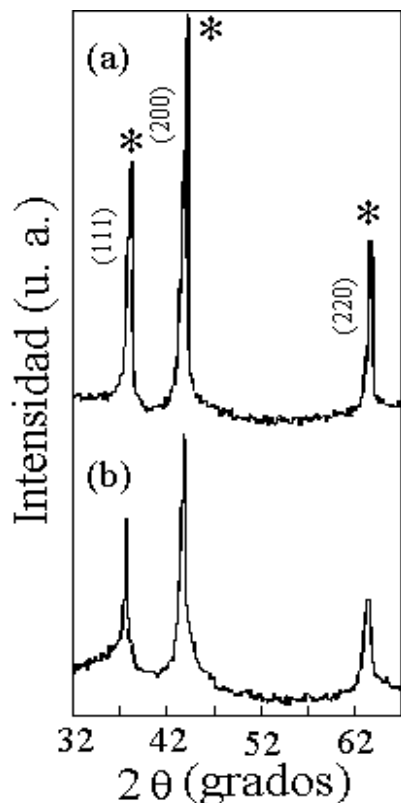


Fig. 5.5.- Difractogramas de precursores de ~24 %p Ni/Al₂O₃-TiO₂.*: fase bunsenita (NiO). (a) NAT2H, (b) NAT25H.

Para los precursores NAT25 la impregnación no altera apreciablemente el perfil de la isoterma del soporte correspondiente (Fig. 4.38). Sin embargo, se registra una notable disminución en la cantidad total de gas adsorbido así como en el correspondiente a la zona microporosa. Para la muestra con mayor carga metálica (NAT25H) se registra la desaparición de los poros de mayor tamaño.

En la Fig. 5.8 se aprecian las isotermas de los precursores NAT2 con diferente contenido de Ni. En ambos casos, la isoterma del soporte mixto equimolar (Fig. 4.39) no se altera y la disminución en el volumen de gas adsorbido es pequeña. Este material es el que conserva mayor proporción de las propiedades texturales del correspondiente soporte. Este efecto es más evidente para el precursor NAT2L. En la Fig. 5.9 se realiza una comparación entre 2 muestras del precursor con ~ 8 %p de níquel (calcinado a 673 K) sometidas a tratamientos distintos. El precursor NTL presentó isotermas del tipo IV (BDDT, (6)) con histéresis de desorción tipo C (7), similarmente al correspondiente soporte de TiO₂ (TiA6, Fig. 4.17).

Por necesidades propias del desarrollo de las pruebas catalíticas y que serán abordadas en su oportunidad, el precursor NTL se redujo a 773 K y luego se calcinó nuevamente a 673 K, obteniéndose la muestra NTL7O. El tratamiento a alta temperatura provoca pérdida de propiedades texturales por sinterizado, observándose una notable disminución en la cantidad de microporos, Fig. 5.9.

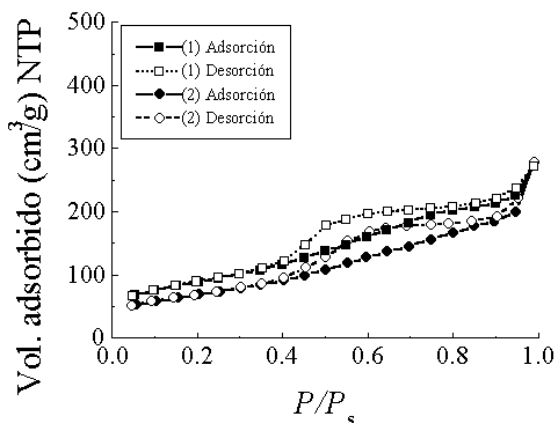


Fig. 5.6.- Isothermas de adsorción de N₂, precusores Ni/Al₂O₃. (1) NAL, (2) NAH.

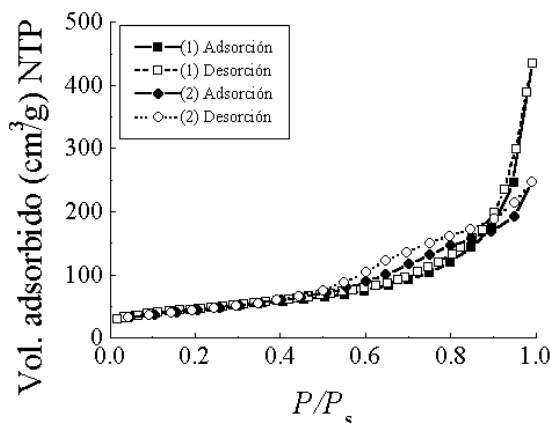


Fig. 5.7.- Isothermas de adsorción de N₂, precusores Ni/Al₂O₃-TiO₂, (Al/Ti=25). (1) NAT25L, (2) NAT25H.

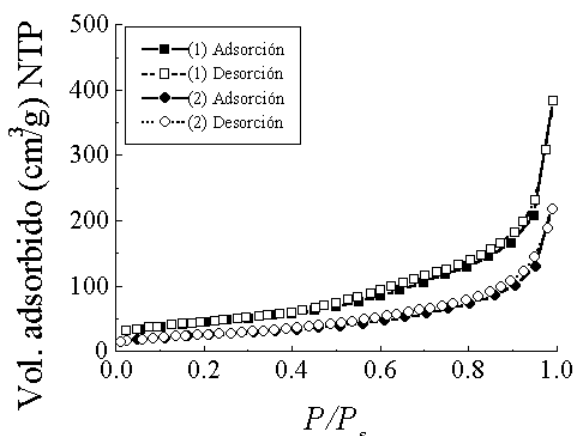


Fig. 5.8.- Isothermas de adsorción de N₂, precusores Ni/Al₂O₃-TiO₂, (Al/Ti=2). (1) NAT2L, (2) NAT2H.

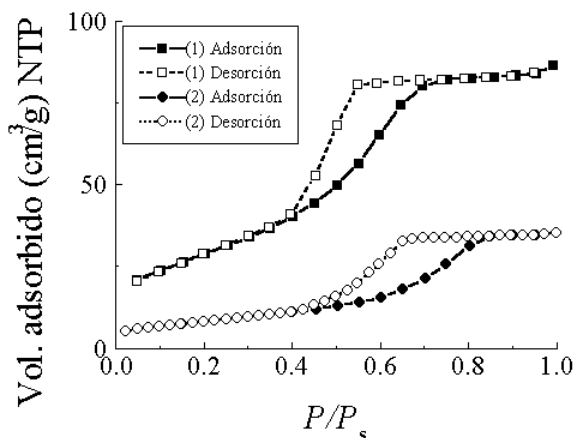


Fig. 5.9.- Isothermas de adsorción de N₂, precusores Ni/TiO₂. (1) NTL, (2) NTL7O.

En la Tabla 5.2 se resumen los parámetros texturales de los precusores estudiados. NTL conserva prácticamente la totalidad del S_g del soporte TiA6 (Tabla 4.12). Para NAL existe un claro aumento en este parámetro (~10%) con respecto al del soporte AIC9 (Tabla 4.12). Este efecto podría relacionarse con una probable disolución parcial del soporte bajo las condiciones de impregnación (8). De esta manera, al disminuir el tamaño promedio de las partículas de soporte, el área específica aumentaría.

Lo anterior ayudaría a explicar la ligera disminución (~16%) en el S_g de la muestra NAH, con respecto a la del soporte ALC9 (Tabla 4.12). La disolución parcial del soporte contrarrestaría la pérdida de área específica por el taponamiento de la matriz porosa debido a la alta carga metálica. En contraste, el precursor NAT25H (que aparentemente no presenta disolución del soporte) pierde ~44% del área original del óxido AT25C9 (Tabla 4.12). La pérdida de área específica de los soportes por la impregnación de Ni en alta concentración llega a ser de ~ 60% (sólido NAT2H). A diferencia de NAT25L, el material con menor carga de níquel con soporte equimolar muestra una pérdida moderada de área superficial (~ 27%).

Salvo NAT2L y NTL, para el resto de los materiales se registra una notable disminución en el V_p en comparación a los de los correspondientes soportes. Esto puede atribuirse al bloqueo parcial de la estructura porosa por las partículas impregnadas. Este efecto es más importante a mayores contenidos de níquel.

Con respecto a NTL, el sólido NTL7O registra una importante pérdida de área específica por sinterizado (~70%). El crecimiento de partículas también se evidencia por el incremento en el ϕ_p (Tabla 5.2).

Tabla 5.2.- Propiedades texturales de los precursores calcinados a 673 K.

Precursor	% Ni ($\text{g}_{\text{Ni}}\text{g}_{\text{sól}}^{-1}$) $\times 100$	S_g (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	Φ_p (nm)
NAL	11.4	313	0.42	5.4
NAH	19.3	243	0.43	7.1
NAT25L	9.4	158	0.67	17.1
NAT25H	22.9	158	0.38	9.7
NAT2L	13.6	157	0.59	15.1
NAT2H	24.8	88	0.34	15.3
NTL	8.2	107	0.14	5.0
NTL7O	8.2	30	0.05	7.4

Las distribuciones de tamaño de poros (DTP) se determinaron mediante la metodología de BJH (9). Los correspondientes cálculos se realizaron a partir de los datos del brazo de adsorción de N_2 , según criterios sugeridos por Ahmed *et al.* (10). La información correspondiente puede apreciarse en las Fig. 5.10-5.13.

Las muestras NA con diferente contenido de níquel (Fig. 5.10) conservan los mesoporos en el intervalo $5 < \Phi_p < 10$ nm existentes en el soporte correspondiente (Fig. 4.10). Sin embargo, los poros de dimensiones mayores desaparecen, situándose el máximo en la distribución en $4 < \Phi_p < 6$ nm. Esto explicaría la pérdida de volumen poroso de los materiales NA con respecto al Al_2O_3 (Tablas 5.2 y 4.12, respectivamente).

La mayoría de los poros de la muestra NAT25L posee $\Phi_p > 10$ nm, Fig. (5.11). Debido a ello, este material conserva una porosidad moderada (Tabla 5.2), con una DTP similar a la del correspondiente soporte (Fig. 4.40). No obstante, al aumentar la carga

metálica se observa la desaparición de los poros de mayores dimensiones observados en el soporte AT25C9. Para el sólido NAT25H el máximo en la distribución se localiza en el intervalo $5 < \Phi_p < 8$ nm. El perfil de dicha DTP es muy semejante al observado para los sólidos NA.

El sólido NAT2L conserva ~ 85 % del V_p y ~ 70 % del S_g del soporte original (Tabla 4.12). Así también, la DTP de éste (Fig. 4.41) permanece sin alteraciones importantes luego de la adición de Ni (Fig. 5.12), salvo una disminución en la cantidad de poros. Por otra parte, al aumentar el contenido de níquel (NAT2H) se presenta una alta pérdida de S_g ($\sim 60\%$). Aun cuando se conserva una DTP semejante a la del óxido mixto sin impregnar (Fig. 4.41), la cantidad de poros presentes es sensiblemente menor.

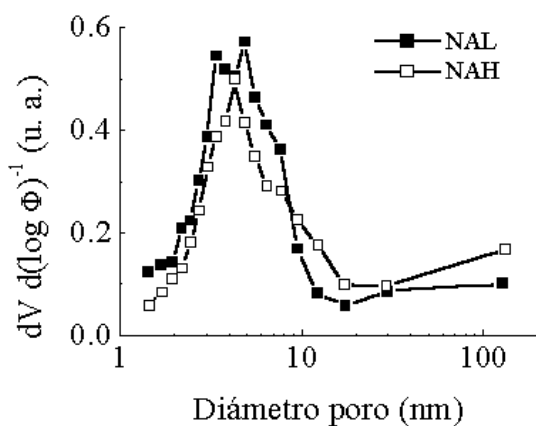


Fig. 5.10.- Distribución de poros, precursores Ni/Al₂O₃.

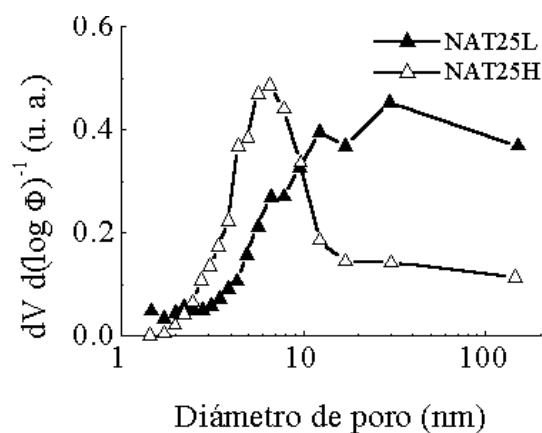


Fig. 5.11.- Distribución de poros, precursores Ni/Al₂O₃-TiO₂, Al/Ti=25.

NTL no muestra cambios apreciables en su DTP (Fig. 5.13), con respecto al soporte TA6 (Fig. 4.18). Sin embargo, el máximo se desplaza a poros mayores ($4 < \Phi_p < 6$ nm). Un efecto similar pero de mayor magnitud es el que se registra para NTL70. En este caso, el sinterizado durante la reducción (773 K) produce un importante corrimiento en la DTP, centrándose el máximo en $8 < \Phi_p < 10$ nm. La cantidad total de poros decrece.

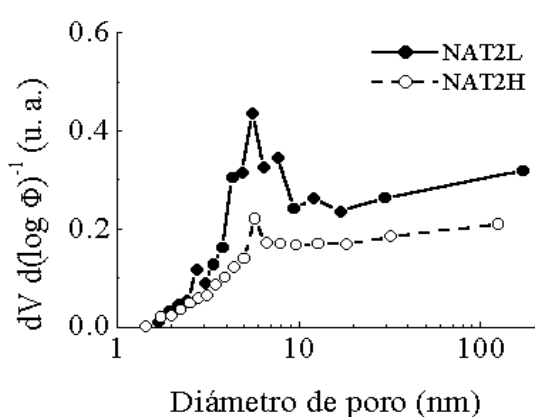


Fig. 5.12.- Distribución de poros, precursores Ni/Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=2).

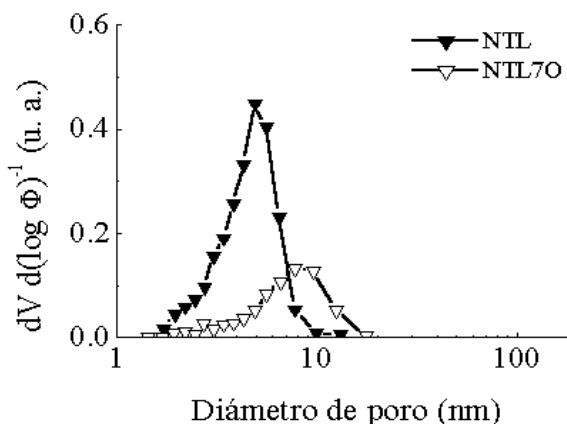


Fig. 5.13.- Distribución de poros, precursores Ni/TiO₂.

5.1.3.- Determinación del Estado de Coordinación del Níquel en los Precursores

La identificación del estado de coordinación del Ni en los precursores se realizó por espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región ultravioleta (UV)-Visible. La información correspondiente se muestra en las Fig. 5.14-5.18.

Una comparación entre los espectros de los precursores NAL, NAT25L y NAT2L se muestra en la Fig. 5.14. Se observa una señal de gran intensidad en la región UV para los precursores con soporte mixto la cual se encuentra ausente para NAL. Estas señales aparecen en la región de 250-350 nm (máximo a ~ 300 nm) y 300-375 nm (máximo a ~ 325 nm) para NAT25L y NAT2L, respectivamente. Estos picos podrían relacionarse con la banda de transferencia de carga del NiO másico cuya aparición se registra a 320 nm (11). Una ampliación de la región visible de los espectros se muestra en la Fig. 5.15. Para NAT2L sólo se observa una porción de la banda ya mencionada. Para NAT25L se registra una señal a ~ 407 nm y un doblete en la zona entre 550-650 nm. La primera puede relacionarse al Ni^{2+} en coordinación octaédrica (*Oh*) (12), en tanto que las otras se deben al ión en arreglo tetraédrico (*Td*) (13). En NAL la inflexión del ión en coordinación *Oh* se desplaza a energías mayores, en tanto que, el doblete está mejor definido y ligeramente más intenso. Finalmente, a 660 nm se aprecia una señal que es más definida para NAL y que puede deberse a iones Ni^{2+} en coordinación *Oh* (14).

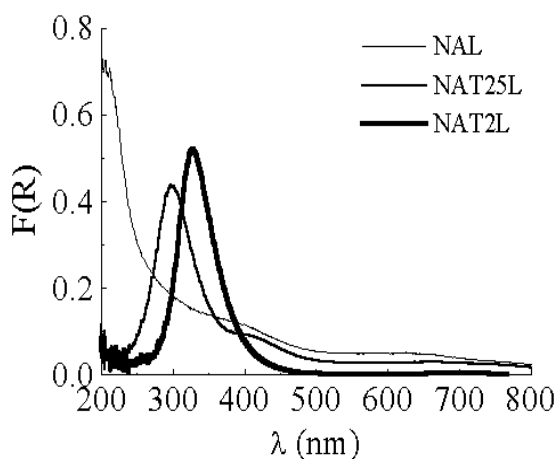


Fig. 5.14.- Espectros UV-Vis (RD), precursores con baja carga de níquel (serie L).

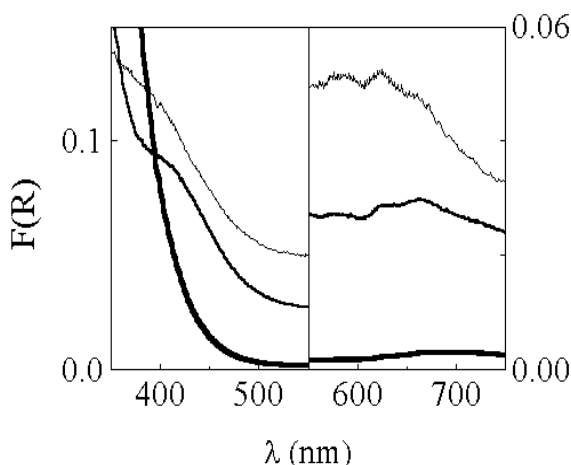


Fig. 5.15.- Espectros en la región visible (RD), precursores con baja carga de níquel (serie L).

Al incrementarse la carga de níquel (serie H) los espectros de los precursores con soporte mixto (Fig. 5.16) nuevamente registran la banda de transferencia del NiO localizada en la zona UV, aunque con mayor intensidad. Para el material soportado en Al_2O_3 la inflexión permanece ausente, no obstante el aumento en la concentración de níquel. Sin embargo, la formación de un hombro en la zona en cuestión parece incipiente. NAT2H no muestra cambios en tal señal con respecto a la de menor contenido de Ni (NAT2L, Fig. 5.14), salvo en su intensidad. En el espectro visible de la muestra con soporte equimolar serie H aparece un muy ligero hombro a ~ 410 nm correspondiente a Ni^{2+} en coordinación *Oh*. Para NAT25H se observa un gran ensanchamiento de la señal

de transferencia de carga a mayores longitudes de onda hasta prácticamente coincidir a 350 nm con la observada para el precursor con soporte equimolar. A mayores longitudes de onda se registra una señal de gran intensidad a 410 nm (Ni^{2+} en coordinación *Oh*). Ésta también se observa para el sólido NAH. En los espectros de NAH y NAT25H en la región visible (Fig. 5.17) se registran las inflexiones del doblete en la zona entre 550-650 nm, relacionándose a Ni^{2+} en coordinación *Td*. Se aprecia una banda adicional a ~ 725 nm para los precursores con soporte mixto, atribuible a Ni^{2+} en coordinación *Oh* (14). Esta señal es más definida en NAT2H, no registrándose para el precursor con soporte de alúmina. Schoonheydt (15) ha relacionado las inflexiones en el intervalo de 714-741 nm a iones metálicos octaédricos en el NiO másico.

Para las muestras con mayor carga metálica (serie H) el discernir la presencia de bandas resulta difícil debido a la gran absorción de radiación incidente originada en la coloración gris oscura que los caracteriza. La fuerte absorción de fondo de estos materiales podría atribuirse al NiO no estequiométrico, con ciertas cantidades de Ni^{3+} (11). Hadjiivanov *et al.* (14) atribuyen tal fenómeno a la formación de una fase NiO de baja dispersión con cationes Ni^{3+} originados durante la calcinación (623 K), observándose la presencia de oxígeno en una proporción mayor a la estequiométrica.

La información obtenida para los precursores NTL se aprecia en la Fig. 5.18 y 5.19. Para la muestra con menor carga de níquel (6.6 %p) las señales pueden relacionarse a Ni^{2+} (NiO) en coordinación *Oh*. Este espectro es semejante al reportado previamente por otros autores (16) para muestras de NiO/TiO₂ calcinadas a 673 K. Las principales inflexiones son: una localizada a ~ 350 nm (transferencia de carga) y un hombro a ~ 450 nm (Ni *Oh*), siendo la última más apreciable para la muestra NTL con 8.2% de níquel. Esta señal podría relacionarse a iones Ni^{3+} , especie que en sólidos NiO/TiO₂ ha sido relacionada a bandas a 270-323 y 417-476 nm (16). Para el material con mayor carga de níquel, se identifican señales adicionales a ~ 660 y ~ 725 nm, relacionadas al Ni^{2+} en coordinación *Oh* (14). La coloración verde oscura del precursor con mayor carga metálica provoca que la definición de sus picos no sea la más adecuada (alta absorción de fondo).

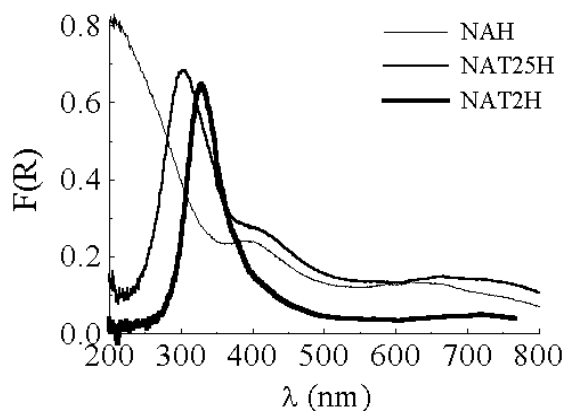


Fig. 5.16.- Espectros UV-vis (RD), precursores con alta carga de Ni (serie H).

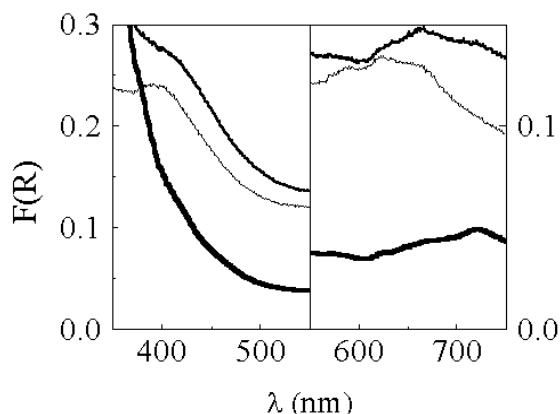


Fig. 5.17.- Espectros en la región visible (RD), precursores con alta carga de Ni (serie H).

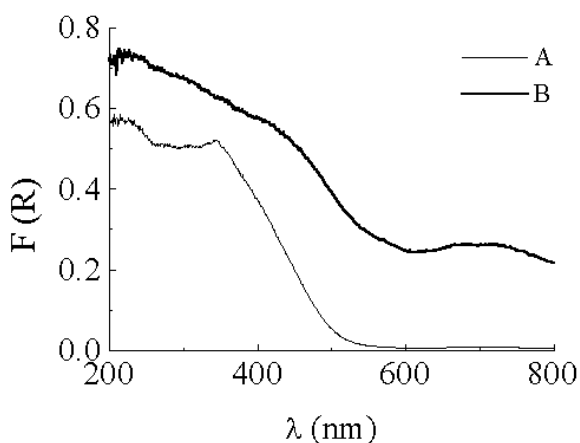


Fig. 5.18.- Espectros UV-Vis (RD), precursores NTL. Conc. de Ni: A: 6.6 %p, B: 8.2 %p.

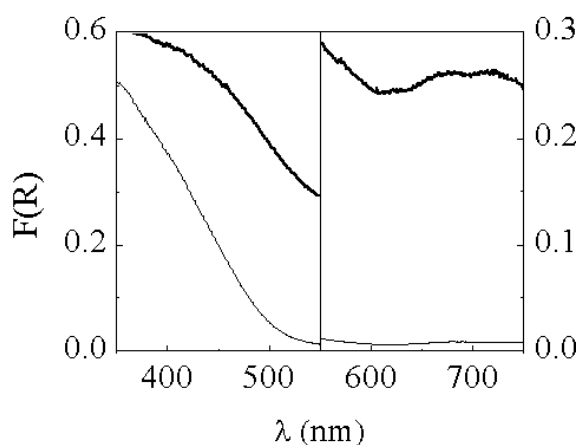


Fig. 5.19.- Espectros en la región visible (RD), precursores NTL. Conc. de Ni: A: 6.6 %p, B: 8.2 %p.

5.2.- Catalizadores de Ni Soportado

Los catalizadores de Ni^0 soportado se obtuvieron por reducción de los correspondientes precursores calcinados. La fase metálica impregnada se caracterizó por quimisorción de H_2 , evaluándose los siguientes efectos:

Efecto del tipo de soporte utilizado

Efecto de la carga metálica

Efecto de la temperatura de reducción (T_r)

5.2.1. Caracterización de la Fase Ni^0 Soportada

A continuación se muestran los resultados del análisis por quimisorción de H_2 de los catalizadores estudiados.

La identificación de muestras se basa en las convenciones ya utilizadas, adicionándose un dígito que representa la temperatura de reducción (T_r) de la muestra. El efecto de este parámetro, se estudió en el intervalo 573-773 K. La clave NAL6 designa al precursor soportado sobre alúmina, serie L (~10 %p de Ni) y reducido a 673 K.

Por considerarse más adecuado, sólo se muestran en esta sección algunas isotermas de especial interés (Fig. 5.20-5.21). El procedimiento de cálculo utilizado y las curvas restantes se incluyen en el Apéndice 5.2.

En general, las isotermas de quimisorción de H_2 de los catalizadores fueron tipo Langmuir, aunque algunas no registraron saturación definida en la monocapa. En estos casos, la cantidad adsorbida se incrementó ligeramente con el aumento en P_{H_2} .

La cantidad de H_2 adsorbido en monocapa (H_m) sobre los catalizadores NA y NAT25 (Tablas 5.3 y 5.4) aumentó al incrementarse la T_r , debido a una mayor fracción de níquel metálico superficial ($\text{Ni}^0_{(s)}$). A mayor temperatura de reducción se proveería la

energía de activación para la reducción del Ni con mayor interacción con el soporte, con lo que la proporción de fase metálica se elevaría. Para las muestras NAL y NAT25L se observa una disminución en el tamaño promedio de partícula ($\varnothing_{\text{part.}}$) al elevarse T_r (Tablas 5.3 y 5.4). Esto se originaría en que a la temperatura menor sólo las partículas de Ni oxidado de mayor tamaño y con menor grado de interacción con el soporte se encuentran reducidas. Este efecto también se refleja en los cambios observados tanto en la dispersión (% D) como en el área metálica (S_M). Una situación distinta es la del catalizador NAT25H al no determinarse cambios en los parámetros de la fase metálica soportada, luego de tratamientos a 673 y 773 K.

Tabla 5.3.- Efecto de la concentración de Ni y de la temperatura de reducción sobre los parámetros de la fase metálica soportada. Catalizadores NA.

Catalizador	$X_{NiT} \times 100$ ($g_{Ni}g_{sól.}^{-1}$)	T_r (K)	D %	$\varnothing_{\text{part.}}$ (nm)	S_M (m^2g^{-1})
NAL6	11.4	673	1.6	59.3	1.3
NAL7	11.4	773	6.4	15.1	5.1
NAH6	19.3	673	1.0	98.9	1.3
NAH7	19.3	773	3.5	28.0	4.7

Se concluye que las partículas presentan el mismo grado de reducción a ambos valores de T_r , posiblemente debido a que por sus dimensiones la interacción con el soporte es baja. Sin embargo, este efecto no se aprecia para las muestras NAH. Por lo tanto, debe intervenir otro factor que propicia una alta reducibilidad de la fase depositada en los materiales NAT, muy probablemente la presencia de TiO_2 . Si esto es cierto, este parámetro afectaría en mayor grado a las muestras con partículas más pequeñas, con mayor interacción con el soporte. El catalizador NAT25L6 presenta un $\varnothing_{\text{part.}}$ 2 veces mayor que el determinado para NAT25L7. El mismo análisis para NAL arroja un valor de $\varnothing_{\text{part.}}$ 4 veces más grande para la muestra reducida a menor temperatura. Considerando que la disminución de los valores de $\varnothing_{\text{part.}}$ al incrementarse T_r es mucho mayor para los sólidos con soporte de alúmina, se infiere que en este último caso únicamente los cristalitas de níquel oxidado de mayor tamaño (los de menor interacción con el soporte) son reducibles a 673 K. En contraste, a tal valor de T_r una mayor proporción de la fase impregnada de la muestra NAT25L es transformada a Ni^0 .

Al compararse los valores de % D para catalizadores de diferente carga metálica reducidos a la misma temperatura se visualiza el efecto de la concentración de Ni sobre su dispersión sobre un soporte dado, así como la capacidad dispersante de los diferentes óxidos. Por ejemplo, aun cuando NAL7 y NAH7 presentan valores de S_M semejantes (Tabla 5.3) a menor carga metálica la distribución del Ni es más eficiente.

De las Tablas 5.3 y 5.4 resulta evidente que la titania aun en bajas concentraciones (~6 % p) en catalizadores de baja carga de Ni induce un notable mejoramiento en las dispersiones metálicas, siendo el correspondiente $\varnothing_{\text{part.}}$ (a $T_r=773$ K) 3 veces menor que el de muestras similares impregnadas sobre alúmina sola. Para las muestras NA reducidas a 773 K la disminución en % D al aumentar la carga metálica coincide con lo encontrado

por otros autores (17) para muestras de Ni/Al₂O₃ con concentraciones similares de metal. Para los catalizadores NA y NAT25 (ambos con $T_r=773$ K) el S_M se maximiza en los materiales con baja carga de Ni. Esto es opuesto a lo reportado previamente (17) para sistemas Ni/Al₂O₃, en los cuales se determina un aumento gradual en este parámetro conforme se incrementa el contenido metálico, obteniéndose un máximo en sólidos con ~25 %p Ni. Para los catalizadores de mayor carga metálica reducidos a 773 K (muestras NAH7 y NAT25H7), no se observa efecto alguno de la presencia de TiO₂ en el soporte sobre los parámetros de la fase impregnada. No obstante, sí se observa una mayor reducibilidad a menor temperatura para el sólido con soporte mixto (NAT25H6), en comparación con el precursor NAH6.

Tabla 5.4.- Efecto de la carga metálica y de la temperatura de reducción sobre los parámetros de la fase metálica soportada. Catalizadores NAT25.

Catalizador	$X_{NiT} \times 100$ (g _{Ni} /g _{sól.} ⁻¹)	T_r (K)	D (%)	$\varnothing_{part.}$ (nm)	S_M (m ² g ⁻¹)
NAT25L6	9.4	673	8.6	11.3	5.6
NAT25L7	9.4	773	17.8	5.4	11.7
NAT25H6	22.9	673	3.6	26.7	5.8
NAT25H7	22.9	773	3.7	26.5	5.8

El panorama encontrado para el sólido con soporte equimolar es distinto. Para NAT2L6 la cantidad de gas adsorbido es baja (Fig. 5.20) por razones semejantes a las que se adujeron para los materiales NAL y NAT25L reducidos a 673 K. No obstante, en contraste con lo observado para tales sólidos, la cantidad de H₂ quimisorbido decreció al elevarse T_r , en las muestras con menor carga de Ni. Se observa así un fenómeno de supresión en la capacidad quimisorptiva del tipo observado en catalizadores en el estado interacción metal-soporte fuerte (SMSI, por sus siglas en inglés) con lo cual, aunque la fracción metálica se incremente a tratamiento a T_r mayor, el probable recubrimiento de las partículas por especies TiO_x ($x < 2$) (18) haría que la cantidad de átomos metálicos expuestos manifieste una disminución neta. La alta concentración de TiO₂ en este soporte jugaría un papel decisivo. De acuerdo a la Tabla 5.5, el fenómeno es de una magnitud tal que los átomos de $Ni^0_{(s)}$ disponibles para quimisorber H₂ presentes en NAT2L6 representan sólo una tercera parte de los de NAT2L7. Así también, el $\varnothing_{part.}$ de NAT2L7 es inusualmente grande lo cual muy probablemente se deba a que el modelo esférico conduce a una sobrestimación del tamaño real del cristalito debido al recubrimiento parcial de la superficie metálica (Apéndice 8.4). Según reportes previos (19), una alta proporción (81%) del níquel impregnado por humedad incipiente en catalizadores con soporte de Al₂O₃-TiO₂ equimolar es reducible a 773 K.

Caso contrario, para la muestra NAT2H la dimensión de los cristalitos parece ser suficiente como para que la interacción con el soporte se encuentre disminuida. Se observa alta reducibilidad de la fase soportada aun a una $T_r=673$ K (Fig. 5.20), de manera semejante a lo observado para la muestra NAT25H. El tamaño de las partículas metálicas aparentemente impediría que sean recubiertas por las especies TiO_x. De la Tabla 5.5 se aprecia que en esta muestra el soporte equimolar promueve una dispersión incrementada

en catalizadores con alta carga metálica, aun en el caso de materiales reducidos a temperatura moderada ($T_r=673$ K). Dicho parámetro mejora en más de 100% con respecto al determinado para Ni/Al₂O₃ con concentración de Ni semejante, para muestras activadas a 773 K (NAT2H7 y NAH7, Tabla 5.5 y 5.3, respectivamente). Debido también a la baja interacción con el soporte, para NAT2H se registra buena reducibilidad del níquel a $T_r=673$ K, registrándose un mejoramiento adicional en los parámetros de la fase metálica al incrementarse la severidad de la reducción (Fig. 5.20). El S_M de NAT2H7 es ~2.7 veces superior a la del material de alta carga metálica soportado sobre alúmina sola (Tabla 5.3) reducido a 773 K.

Tabla 5.5.- Efecto de la carga metálica y de la temperatura de reducción sobre los parámetros de la fase metálica soportada. Catalizadores NAT2.

Catalizador	$X_{NiT} \times 100$ (g _{Ni} /g _{sól.} ⁻¹)	T_r (K)	D (%)	$\varnothing_{part.}$ (nm)	S_M (m ² g ⁻¹)
NAT2L6	13.6	673	1.7	57.2	1.6
NAT2L7	13.6	773	0.6	172.8	0.5
NAT2H6	24.8	673	4.9	19.7	8.5
NAT2H7	24.8	773	7.4	13.0	12.8

Las isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador NTL reducido a diferentes temperaturas se observan en la Fig. 5.21. De aquí en adelante se designará con la clave anterior al Ni/TiO₂ con 8.2 %p de Ni. Es claro que el catalizador NTL6 adsorbe sólo cantidades mínimas de H₂. Si se toma en cuenta su S_g (120 m²g⁻¹) y que la carga metálica no es elevada es posible que el grado de dispersión permita una mayor interacción con el soporte, impidiendo en un alto grado su activación por reducción. El sólido NTL7 se redujo a 773 K aun cuando su soporte había sido estabilizado (por calcinación) a una temperatura 100 K menor.

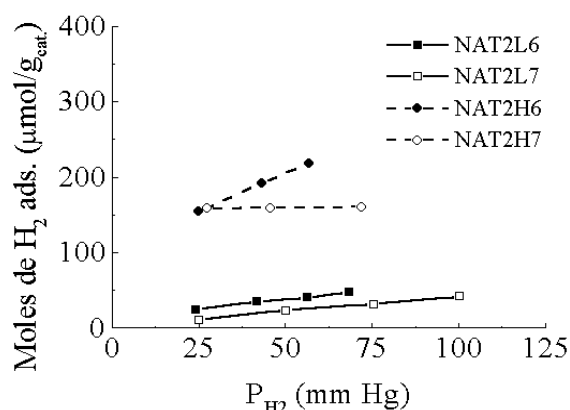


Fig. 5.20.- Efecto de la temperatura de reducción sobre la quimisorción de H₂. Muestras NAT2.

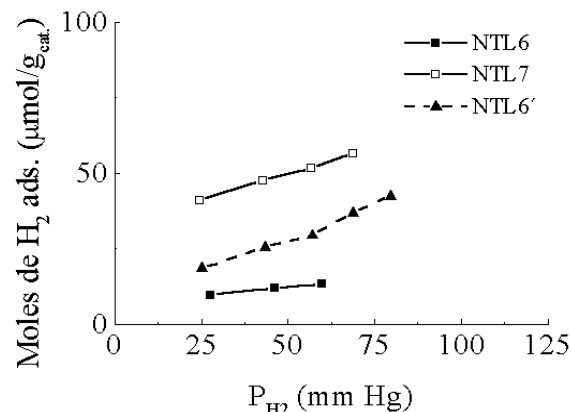


Fig. 5.21- Efecto de la temperatura de reducción sobre la quimisorción de H₂., muestras NTL. Todas las muestras con 8.2 %p Ni.

Este experimento se realizó fundamentalmente por 2 causas. En primer lugar, no fue posible sintetizar catalizadores con soporte de TiO₂ calcinado a 773 K a causa de que las pobres propiedades texturales del material (Tabla 4.6) afectarían seriamente a la

impregnación por vía húmeda. La baja S_g ($31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y el reducido volumen poroso ($\sim 0.05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) influirían negativamente sobre la magnitud de las contribuciones de la adsorción y del llenado de poros, respectivamente. En consecuencia, se optó por emplear el óxido calcinado a 673 K, con características texturales más propicias (Tabla 4.12).

En segundo lugar, una vez preparado el sólido NTL fue reducido a 3 valores distintos de T_r (573, 623 y 673 K) sin mostrar actividad catalítica alguna (evaluada en la deshidrogenación de ciclohexano). Por ello, se decidió elevar la T_r a 773 K para observar el efecto de este tratamiento. Se determinó una alta actividad deshidrogenante para el catalizador NTL7. Por quimisorción de H_2 se determinó la correspondiente isoterma mostrada en la Fig. 5.21. Los resultados sugieren que el fenómeno SMSI no se presenta en esta muestra. En relación con el catalizador NTL6, el incremento en la quimisorción de la molécula sonda es notable. Existen varias causas a las cuales esto podría atribuirse, incluyendo efectos texturales (baja área del soporte a estas condiciones), estructurales (cristalización y transformación de fases de la titania) y de tamaño de partícula soportada. De la Tabla 5.6 se observa que el fenómeno de supresión en la quimisorción de H_2 en NTL6 se refleja en una sobrestimación del $\varnothing_{\text{part.}}$ calculado. NTL6' se refiere al catalizador obtenido por la reducción (673 K) de la muestra NTL7O. Su área metálica se incrementa en 60% con respecto a la del sólido que, sin previo tratamiento a condiciones más severas, fue reducido a 673 K.

El que los soportes utilizados posean valores de S_g tan dispares dificulta el determinar *a priori* si la influencia de este parámetro sobre la dispersión metálica se debe a sus propiedades intrínsecas o si sólo se trata de un efecto originado en su extensión. Es de esperarse que un óxido con alta área expuesta distribuya más eficientemente la carga metálica soportada que uno con superficie baja. Sin embargo, existen otros factores que propician una buena dispersión de las fases impregnadas. Para poder efectuar una evaluación más objetiva, se graficó el valor de la relación S_M/S_g (área metálica del catalizador/área específica del soporte) en función de la composición del soporte. Únicamente se incluyen los materiales reducidos a 773 K debido a que en algunos casos los activados a menor temperatura presentan sólo una fracción muy pequeña de níquel reducido (especialmente los catalizadores con soporte de alúmina) lo que podría conducir a apreciaciones erróneas. Los resultados correspondientes se muestran en la Fig. 5.22.

Tabla 5.6.- Efecto de la temperatura de reducción sobre los parámetros de la fase metálica soportada. Catalizadores NTL.

Catalizador	$X_{NiT} \times 100$ ($\text{g}_{Ni} \text{g}_{sól.}^{-1}$)	T_r (K)	D (%)	$\varnothing_{\text{part.}}$ (nm)	S_M (m^2g^{-1})
NTL6	8.2	673	0.9	109.1	0.5
NTL6'	8.2	673	1.4	69.5	0.8
NTL7	8.2	773	4.6	20.9	2.7

Ahora resulta evidente que la presencia de titania en el soporte es determinante en la obtención de una dispersión metálica mejorada. Para los materiales de la serie L (~ 10 %p Ni) la adición de una pequeña cantidad de TiO_2 (sólido NAT25) redundaría en un

incremento notable en la relación S_M/S_g (80%). Sin embargo, al incrementarse la concentración de titanía la aparición del estado SMSI provoca que el área metálica expuesta decaiga drásticamente, no obstante el alta área específica del soporte ($216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Para catalizadores con mayor carga metálica el soporte equimolar es el que presenta mejores propiedades al promover la obtención de una S_M/S_g más de 3 veces superior a la del resto de los materiales de la serie H. La formulación mixta rica en alúmina induce una dispersión más eficiente que la obtenible con Al_2O_3 pero sólo en muestras con baja concentración de Ni. A mayores cargas de fase impregnada el efecto se aprecia sólo en catalizadores con una cantidad mayor de TiO_2 en el soporte.

El catalizador NT7 presenta el mejor valor de la relación S_M/S_g lo que sugiere que el mejoramiento en la dispersión metálica en las muestras con soporte mixto es debido a la influencia del TiO_2 .

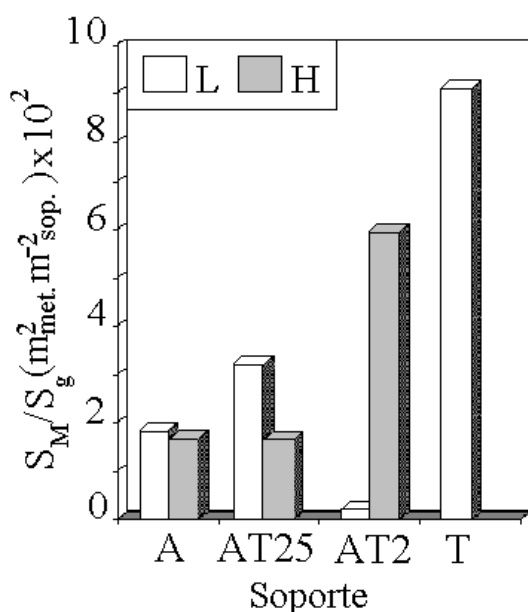


Fig. 5.22.- Relación S_M/S_g para las series de catalizadores estudiados ($T_F=773 \text{ K}$).

5.3.-Discusión de resultados

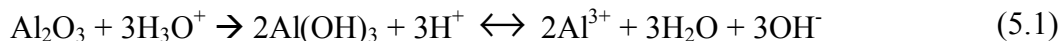
“Curvas de Impregnación” e Isotermas de Adsorción de Níquel

No existe en la literatura información en lo concerniente al comportamiento del equilibrio entre la concentración de iones Ni^{2+} (C_{Ni}) en soluciones impregnantes a pH controlado y la adsorbida sobre óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sol-gel. Debido a que el contenido metálico final de la preparación es función tanto de propiedades fisicoquímicas como de texturales que varían para cada soporte no se puede extrapolar los resultados a sistemas fase activa-soporte diferentes a los estudiados.

La cantidad total de Ni depositado por vía húmeda sobre un soporte dado puede asociarse a un sinnúmero de parámetros de síntesis. Por ejemplo, la C_{Ni} y la adición de ácidos o bases alteran tanto el pH como la fuerza iónica del medio impregnante. Al variar el pH la carga superficial del soporte cambia y además puede presentarse disolución

parcial del mismo. Por medio de un control adecuado del pH de impregnación es posible controlar la cantidad y localización del níquel depositado (20).

Mieth *et al.* (8) han reportado que a pH bajo (~ 1) se registra la disolución del Al_2O_3 durante la preparación de sistemas de Ni soportado. Conforme su valor aumenta, la cantidad de óxido disuelto disminuye notablemente. No obstante, a pH=5 una cierta proporción de los cationes Al^{3+} presentes se encuentra en solución. El mecanismo a través del cual el fenómeno toma lugar se ha representado mediante las siguientes reacciones (8):



Por inmersión en la solución impregnante, la superficie de la alúmina se hidrata y, en presencia de protones, parte de los cationes se disuelve. Se consumen hidrogeniones de modo tal que el pH tiende a elevarse debido a un efecto tampón que favorece valores elevados para este parámetro. Por su parte, la titanía no es soluble a las condiciones ensayadas (21).

En lo referente a la química acuosa, el estado de oxidación más importante del Ni es el 2+ (21). A las condiciones ligeramente ácidas del medio impregnante (pH=5), los trabajos de Mieth y col. (8) señalan que la especie predominante es Ni^{2+} . Un control eficiente del pH es importante debido a que valores altos (>6.5) esta especie se transforma gradualmente a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aumentando la complejidad del sistema debido al mayor número de especies presentes.

Las “curvas de impregnación” (Fig. 5.1) hicieron posible preparar materiales con una carga predeterminada de níquel. Para la síntesis de un precursor dado, el solo conocimiento de la C_{Ni} permitió la obtención de resultados reproducibles y satisfactorios en cuanto a la carga total impregnada. La cantidad total de níquel depositado para cada precursor es función de las contribuciones X y Y , por lo que se encuentra influenciada tanto por las propiedades superficiales como por las texturales de cada soporte. De acuerdo a la magnitud relativa de cada una de las contribuciones la especiación del níquel impregnado podría variar, con lo que variarían también las propiedades catalíticas de cada sólido. Por ejemplo, para catalizadores con una alta proporción de níquel proveniente de la contribución de la adsorción (X) se favorecería la presencia de especies de alta interacción con el soporte (*e. g.*, especies tipo NiAl_2O_4 para el caso del precursor con soporte de alúmina).

Aun cuando las propiedades texturales del óxido AT25C9 (Tabla 4.12) son mejores que las del equimolar (lo cual implicaría un mayor valor relativo de Y), una mejor capacidad de adsorción del segundo contrarresta esta desventaja de modo tal que el total de Ni impregnado para ambos sólidos es muy semejante.

Aparentemente no se registra saturación en la isoterma de adsorción para NA (Fig. 5.2) en el intervalo de concentraciones estudiado, ni siquiera en el caso de los materiales con mayor carga de Ni (~25 %p). El alcanzar tal equilibrio indicaría que todos

los sitios capaces de retener níquel se encuentran ya ocupados. Bartholomew y Farrauto (17) mencionan que la “monocapa” de níquel adsorbido sobre alúmina se forma a un contenido metálico similar al antes citado. Estos autores proponen un modelo en el que la totalidad de la superficie del soporte se encuentra cubierta por átomos de níquel, lo que es una suposición ilógica ya que el metal sólo se fija en sitios específicos de la superficie. Una mejor definición de “monocapa” de Ni se referiría a la saturación de tales centros.

Cuando las isotermas de adsorción se expresan por unidad de área se puede comparar más objetivamente a las propiedades adsorptivas de las superficies de los soportes. Nuevamente, el Al_2O_3 es el que presenta mejores propiedades. El que el óxido equimolar posea una capacidad adsorptiva intermedia entre la de los soportes puros sugeriría que esta superficie se encuentra conformada por microdominios en los que prevalecen las propiedades de las especies originales. Por FDR (Fig. 4.66c) se identificaron longitudes de enlace Ti-O correspondientes a un arreglo tipo anatasa en el óxido AT2C9. Si lo anterior se extrapola a la superficie, sus propiedades estarían dictadas por las de los óxidos originales, en función de la composición. Esto justificaría el que su capacidad de adsorción sea intermedia entre la del Al_2O_3 y la del TiO_2 .

Uno de los fenómenos que se registran a pH ligeramente ácido es la disolución parcial del soporte de alúmina. Esto origina que se generen sitios defectivos en la matriz sólida, facilitándose la substitución isomórfica en coordinación octaédrica de iones Al^{3+} por Ni^{2+} . Por otro lado, al ser estos defectos estructurales específicos para la adsorción de níquel proporcionarían sitios adicionales para su incorporación en el soporte (22). Ello explicaría el que el sólido A1C9 retenga cantidades mucho mayores de níquel en comparación a los otros soportes. Otro factor que influye sobre las propiedades adsorptivas de los soportes es la carga superficial que poseen al valor de pH empleado. Esta variable se encuentra íntimamente relacionada con el punto de carga cero (PCC), siendo éste a su vez función del grado de hidroxilación de la superficie (20). Si se opera a pH mayor al correspondiente al PCC la superficie se encontrará cargada negativamente y tenderá a atraer iones de carga opuesta (23). Lo contrario sucedería si se experimentara con valores de pH menores al del PCC. Para alúmina sintetizada por precipitado ($T_c=773$ K), Schwarz *et al.* (20) reportan un PCC de 7.18, en tanto que Hunter (24) proporciona el de 9.0 y 6.0 para este óxido y para la titania, respectivamente. Probablemente, las discrepancias encontradas podrían atribuirse al grado de hidroxilación de las muestras. En lo que respecta a óxidos hidratados (estado de los óxidos en presencia de soluciones acuosas) la carga superficial la establecen los iones H^+ y OH^- al protonar o desprotonar a los hidroxilos superficiales según las reacciones (25):



La extensión a la cual se realizan estas reacciones dependerá directamente de la acidez de los grupos MOH involucrados, siendo ésta función de la naturaleza del átomo metálico (M) participante.

Para explicar las tendencias encontradas durante los experimentos de adsorción de níquel se proponen 2 alternativas que no son mutuamente excluyentes. La primera se basa en la influencia del PCC sobre las características adsorptivas de los materiales en tanto que la segunda enfatiza los efectos de la hidratación de la superficie y la disolución parcial de los sólidos a impregnar.

En cuanto a la primera alternativa, a las condiciones estudiadas los resultados indican que la superficie del soporte de Al_2O_3 (AlC9) no posee carga positiva considerable o en todo caso que ésta es menor que la correspondiente al TiO_2 (TiA6). De este modo, la superficie del primero presentaría mayor afinidad a los cationes Ni^{2+} . El comportamiento de AT2C9 indica un PCC en función de la composición del soporte (50% mol Al_2O_3 , 50% mol TiO_2). Como resultado de sus estudios sobre óxidos mixtos, Parks (26) reportó excelente concordancia entre el PCC determinado experimentalmente y el teórico calculado basándose en el promedio de los PCC de los óxidos puros, ponderado por la composición másica de los sólidos binarios. Por otra parte, se ha reportado (20) que para muestras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con alto contenido de alúmina (> 50 %mol) el PCC determinado experimentalmente difiere del calculado para una simple mezcla mecánica de los componentes originales, al formarse un sólido mixto con propiedades distintas a las de los óxidos simples. Una situación semejante podría darse para el óxido rico en alúmina (AT25C9), originándose modificaciones importantes en sus propiedades adsorptivas, en referencia a la de los óxidos puros.

La segunda alternativa trata sobre el mecanismo a través del cual cationes divalentes en solución se incorporan a la superficie de un soporte sólido el cual implica fuerzas electrostáticas e interacciones coordinativas. Fundamentalmente, el proceso de intercambio iónico que se efectúa involucra la sustitución de protones por cationes en fase acuosa. Si se considera la superficie del Al_2O_3 totalmente hidroxilada (tal como sucede cuando está en contacto con la solución impregnante) su concentración de grupos hidroxilo sería de 12.5 OHnm^{-2} (27). Hachiya y col. (28) han propuesto un modelo para la incorporación de cationes acuosos divalentes sobre la superficie de óxidos anfóteros ($\text{pH} > 5.8$), Fig. 5.23. Aun cuando en este trabajo se empleó pH ligeramente menor (5) durante las impregnaciones no puede descartarse que existan regiones en la vecindad de la superficie en las que las condiciones favorezcan las reacciones del esquema propuesto por los autores en cuestión. Esto sería más probable durante las impregnaciones con soluciones de $C_{\text{Ni}} < 30\,000 \text{ ppm}$ las cuales mostraron tendencia a incrementar el pH de las correspondientes suspensiones. Mediante el mecanismo propuesto se formaría una delgada capa de una fase de Feitknecht con fórmula general $\text{Ni}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2x+3y-z}(\text{NO}_3)_z.n\text{H}_2\text{O}$.

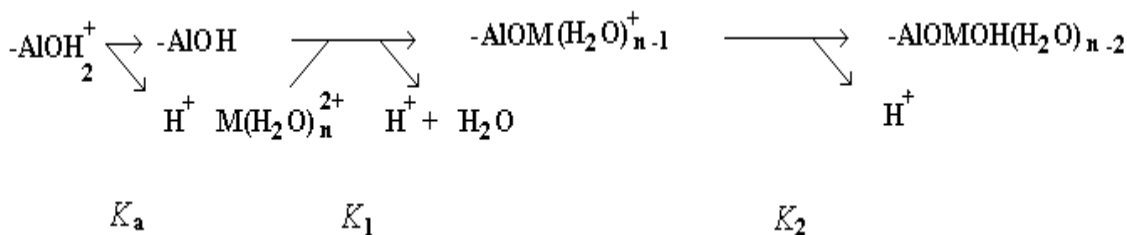


Fig. 5.23.- Modelo de adsorción-hidrólisis de Ni^{2+} sobre Al_2O_3 (28).

donde: K_a : Constante de acidez del grupo hidroxilo superficial
 K_1 : Constante de equilibrio del paso 1
 K_2 : Constante de equilibrio del paso 2
M: Ni

Suponiendo que los sólidos AIC9, AT25C9 y AT2C9 poseen superficies totalmente hidroxiladas y semejantes densidades de población de grupos OH, se estiman valores para el % metálico máximo teórico en monocapa (considerando que todos los OH sean capaces de reaccionar con iones Ni^{2+} en solución) de 25, 30 y 21 %p, respectivamente. Para el óxido mixto equimolar el correspondiente valor muestra excelente concordancia con el observado en la Fig. 5.2. Sin embargo, la alúmina retiene una cantidad de níquel mucho mayor que la calculada lo que podría deberse a que, tal como ya se ha mencionado, la disolución parcial del óxido produciría sitios adicionales capaces de fijar cationes metálicos. Las soluciones de alta C_{Ni} propiciarían el fenómeno anterior debido a su bajo pH inicial y su tendencia a mantenerlo. Para el óxido mixto AT25, la cantidad de Ni retenido es ~30 menor que la teórica calculada de acuerdo a las suposiciones ya mencionadas.

Ambas alternativas propuestas coinciden en que la adición de una pequeña cantidad de TiO_2 es suficiente para alterar significativamente las propiedades fisicoquímicas del Al_2O_3 .

Caracterización Estructural y Textural de Precursores Catalíticos

El que no se registren señales en los difractogramas de rayos X para los precursores con baja carga metálica (serie L) es un claro indicativo de que las especies soportadas se encuentran dispersas. Cierta fracción de los átomos de Ni presentes podrían estar ocupando vacancias catiónicas de la matriz del soporte. La probable incorporación del Ni^{2+} en huecos octaédricos (y quizá también tetraédricos) de la matriz de alúmina parcialmente disuelta favorecería la formación del aluminato (22).

Además del efecto anterior, el que los precursores impregnados por vía húmeda presenten una mayor interacción fase impregnada-soporte que sus equivalentes preparados por humedad incipiente puede originarse en la mayor dispersión obtenible mediante la primer técnica. Proporcionalmente, las partículas más pequeñas poseen mayor área de contacto con el soporte lo cual favorece la mutua interacción. En línea con lo anterior, experimentos independientes (29) demostraron que en precursores con 10 %p de Ni impregnado por humedad incipiente en soportes comerciales de Al_2O_3 y TiO_2 es posible identificar cristalización incipiente a NiO, en contraposición a lo determinado en el presente trabajo.

Tomando en cuenta que por DRX sólo pudieron identificarse cristales de NiO en las muestras con alta carga metálica (serie H) y soporte mixto (Fig. 5.5), puede deducirse que la concentración del $NiAl_2O_4$ probablemente formado durante la calcinación a 673 K, es menor a un 3-4% en peso, límite de detección de la técnica en cuestión (30). Asimismo, podría ser que existiesen pequeños cúmulos con diámetros menores a 5 nm que serían indetectables por DRX. En todo caso, su proporción no sería alta. El hecho

anterior resulta positivo si se considera que este aluminato no es activable bajo los esquemas ensayados durante esta investigación (reducción a $T_{\text{máx}}=773$ K, sulfuración a 673 K). Es decir, todo aquel níquel convertido a esta fase sería inerte a las condiciones a las que se efectuaron las reacciones ensayadas (deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenación de naftaleno).

En cuanto a los análisis texturales, la variación de la forma de la histéresis de las isotermas de adsorción de N_2 de los precursores NA (Fig. 5.6) con relación a la del correspondiente soporte (Fig. 4.8) indica que la estructura porosa original del Al_2O_3 podría encontrarse parcialmente bloqueada por cristales de la fase depositada. De este manera, una proporción de los espacios vacíos tubulares de sección constante propios del soporte (los cuales determinan la casi total ausencia de histéresis del mismo (23)) serían obstruidos en cierta medida, originándose una histéresis tipo H2 (10). Para ambas muestras NA se observa un aumento en la proporción de mesoporos de menor diámetro (en la región de $0.4 < P/P_s < 0.5$) con respecto a la isoterma del soporte AIC9 (Fig. 4.8). Esto sugiere que la obstrucción parcial de los espacios vacíos es tal que una proporción de los mesoporos de mayores dimensiones se convierte en poros menores. En completo acuerdo, también se registra una disminución en el Φ_p de estos materiales, registrándose una drástica modificación del perfil de la DTP del soporte solo al ser impregnado (Fig. 5.10 y 4.10). Este efecto no puede explicarse únicamente por el efecto del taponamiento de la matriz sólida ya que la amplia distribución de AIC9 desaparece casi completamente, apareciendo otra con un máximo entre $3 < \Phi_p < 8$ nm con ausencia de poros de mayores dimensiones. Probablemente, la disolución parcial del Al_2O_3 a las condiciones ensayadas (8) sea responsable de lo observado. Las partículas mayores se fragmentarían desapareciendo los poros de mayor tamaño. Por otro lado, tendría que observarse un aumento en el S_g al haber creación de área expuesta por disminución de las dimensiones de las partículas. Los datos reportados en las Tabla 4.12 y 5.2 confirman lo anterior al determinarse un 10% de aumento en este parámetro para el precursor NAL, en comparación con el soporte NAIC9. Por su parte, NAH mostraría el resultado los efectos contrarios de taponamiento parcial de la estructura porosa (disminución de S_g) y de creación de área específica.

En el caso de los precursores con soporte rico en alúmina se observa un importante descenso en la adsorción en la isoterma en la región de $0.3 < P/P_s < 0.6$ (Fig. 5.7) con respecto a la propia del sólido AT25C9 (Fig. 4.38). Prácticamente no se observa histéresis en las isotermas de los precursores impregnados, lo que sugiere que el grado de obstrucción de poros no es importante. La DTP de NAT25H (Fig. 5.11) muestra nuevamente la desaparición de los poros de mayor tamaño. Aun cuando la S_g de ambos precursores son similares, los valores del V_p y el Φ_p mayores para el de menor carga metálica indican que sus partículas son de mayor tamaño. Aparentemente, sólo se registra una disolución parcial del soporte cuando se opera con soluciones de alta C_{Ni} .

Las soluciones de $Ni(NO_3)_2$ de alta concentración (empleadas para obtener precursores con alta contenido metálico) poseen un pH bastante menor que las de baja C_{Ni} (22). Las suspensiones iniciales (soporte + solución impregnante) que se prepararon con soluciones de alta C_{Ni} (>100 000 ppm) fueron más ácidas que las de baja (<30 000

ppm), siendo los valores de pH correspondientes de ~3-4 y >5, respectivamente. Aun cuando se practicó un estricto control de pH durante la impregnación, los soportes en contacto con soluciones de alta concentración de níquel mostraron tendencia a disminuir en su pH. Aparentemente, la mayor consecuencia de este fenómeno es la disolución parcial del soporte, cuando se operó con soluciones de alta C_{Ni} . Nuevamente, la adición de una pequeña cantidad de TiO_2 modifica en gran magnitud las propiedades del soporte de Al_2O_3 . Al parecer, el óxido mixto AT25C9 sería mucho menos soluble en medios moderadamente ácidos que la alúmina sola.

El material con baja carga metálica (NAT2L) conserva buena parte de la estructura porosa del soporte AT2C9 (Fig. 4.41 y 5.12) luego de la impregnación. Lo anterior podría atribuirse a que la fase soportada se encuentra altamente dispersa, sin la presencia de cristales de gran tamaño que podrían provocar el taponamiento de los poros del óxido mixto. La ausencia de histéresis del óxido AT2C9 permanece inalterada indicando que prácticamente no existe obstrucción parcial de mesoporos. La DTP de los precursores NAT2 (Fig. 5.12) muestra un descenso en la cantidad de poros, más no se observan modificaciones en la distribución. Esto apoyaría la hipótesis de que la causa principal del cambio en el perfil de la DTP para los precursores NA (y, en cierta extensión, también para NAT25) se debe a la disolución parcial del soporte y no a la oclusión de la matriz porosa por la fase impregnada.

Las muestras NTL conserva las propiedades texturales del soporte de titania (Tabla 4.12 y Fig. 4.18) lo cual es indicativo de una buena dispersión de la fase soportada. Los cristales formados son suficientemente pequeños como para no producir un taponamiento importante en la estructura porosa original. Se observa que la isoterma del precursor NTL7 adsorbe N_2 a presiones relativas a las cuales NTL ya se encuentra en la meseta de equilibrio (Fig. 5.13) por lo que se infiere que la primera posee poros mayores. Asimismo, el corrimiento del máximo de la DTP a poros mayores podría originarse en el recubrimiento de las partículas de morfología aparentemente bidimensional, propias del TiO_2 tratado a condiciones semejantes (Fig. 4.21). El sinterizado crearía espacios inter-partícula de dimensiones mayores que los del soporte.

Determinación del Estado de Coordinación del Níquel en los Precursores

Los resultados de los análisis por ERD muestran claramente que el níquel soportado se encuentra presente formando especies de los tipos NiO y $NiAl_2O_4$. La naturaleza de la interacción iones Ni^{2+} -soporte determina la especiación específica que se registra para cada precursor impregnado.

La principal señal del espectro del NiO másico en la región estudiada es el borde de absorción que se registra a ~327 nm (31). El pico más intenso identificado para las muestras NAT2 coincide en posición con dicha banda de transferencia de carga (Fig. 5.14 y 5.16) por lo que puede decirse que sobre este óxido la mayor parte de la fase impregnada se encuentra como NiO . Dado que la inflexión permanece prácticamente inalterada al incrementarse la carga metálica, se deduce que el grado de interacción fase depositada-soporte no varía apreciablemente. Aparentemente, se observa la formación de NiO “libre” aun en muestras con contenido moderado de fase impregnada (NAT2L). En

estos precursores existirían dominios de partículas de NiO con ordenamiento cristalino definido, formándose la banda de conducción de una estructura típica de un óxido.

En lo que respecta a los precursores NAT25, la banda de transferencia de carga del NiO se corre a mayores energías conforme el contenido de níquel disminuye (Fig. 5.14 y 5.16). Esto podría indicar la existencia de cristales de NiO en mayor interacción con el soporte, en comparación con la observada para los precursores NAT2. Lo anterior ha sido ya reportado por otros autores (11) al preparar muestras de ~1.6 %p NiO/Al₂O₃ por humedad incipiente. Considerando que las muestras en el presente trabajo se sintetizaron por vía húmeda, la interacción entre las especies involucradas durante la impregnación debe ser mayor que la correspondiente a las preparaciones antes mencionadas. En acuerdo con ello, Gil *et al.* (13) han reportado la ausencia de una fase NiO definida en precursores de 9 %p Ni/Al₂O₃ preparado por esta técnica estando la mayor parte del material depositado al parecer formando una “espinela superficial” del tipo NiAl₂O₄. De acuerdo a nuestros resultados, en los precursores con soporte de alúmina tampoco se determina la presencia de NiO “libre”, habiéndose estudiado muestras hasta con un 19 %p de Ni (Fig. 5.14 y 5.16). Probablemente la disolución parcial del Al₂O₃ durante la síntesis de precursores juegue un papel crucial en los hechos anteriores, toda vez que una alta proporción de la fase depositada ocuparía las vacancias octaédricas (y quizá también tetraédricas) dejadas por los cationes Al³⁺ removidos de la matriz original (8). De este modo, la formación de cúmulos de NiO se inhibiría.

Aparentemente la adición de TiO₂ modifica las propiedades de la alúmina de modo que su disolución parcial ya no se efectúa en la misma extensión. La sustitución isomórfica de cationes Al³⁺ por Ni²⁺ disminuiría o ya no tomaría lugar, en función del contenido de TiO₂ en el soporte. Consecuentemente, la fracción de níquel presente como NiO “libre” aumentaría al incrementarse la cantidad de titanía en las formulaciones. En acuerdo con lo anterior, la señal principal en el espectro de las muestras NAT2 correspondería a NiO “libre” (Fig. 5.14 y 5.16) en tanto que para el precursor con soporte AT25 la especie formada se encontraría en mayor interacción con el óxido mixto. Para el precursor NAT25H la señal principal se encuentra muy ensanchada, coincidiendo su borde a menor energía con el del NiO “libre” de la muestra NAT2H (Fig. 5.16). La inflexión parece formarse por contribuciones de las bandas de transferencia de carga observadas para los precursores con bajo contenido metálico y soportados sobre ambos óxidos mixtos (Fig. 5.14). Parecería que en el sólido NAT25H coexisten NiO “libre” (semejante al de los materiales con soporte equimolar) y una especie de níquel oxidado de mayor interacción con el soporte. Los resultados del análisis por DRX estarían en acuerdo (Fig. 5.5) al identificarse los picos correspondientes a NiO en los difractogramas de ambos precursores con soporte mixto y con alta carga de níquel (~24%). Para los sólidos NTL6 la mayor parte de la fase impregnada sería NiO “libre”, Fig. 5.18 y 5.19.

En cuanto a las señales en la zona visible, la inflexión que aparece en los espectros de los precursores NA a ~407 nm incrementa su intensidad en relación con el aumento en la carga de níquel (Fig. 5.15 y 5.17). Su intensidad también es función del contenido de alúmina del soporte observándose como un ligero hombro en la muestra con soporte equimolar con mayor carga de níquel, estando ausente en NAT2L. Esta señal

atribuida a Ni en coordinación *Oh* es la de mayor intensidad en los espectros visibles de especies hidratadas del tipo del ión hexaacuoníquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (32), cuya presencia pudo identificarse en las soluciones impregnantes debido a la coloración verde esmeralda que imparten (33).

Abart *et al.* (34) consideran que la aparición de bandas a ~ 405 , ~ 575 y ~ 612 nm (las últimas 2 relacionadas con Ni *Td*) sugiere la formación de una “espinela superficial” semejante al aluminato de níquel. Schoonheydt (15) coincide al asignar bandas a ~ 405 y ~ 610 nm (Ni^{2+} en coordinación *Oh* y *Td*, respectivamente) a tal tipo de compuestos en precursores NiO/Al₂O₃. Esta especie (NiAl₂O₄) es una espinela irregular que no coincide con el patrón general: $\text{M}^{2+}\text{L}^{3+}_2\text{O}_4$ donde M y L representan a cationes en coordinación *Td* y *Oh*, respectivamente (35). En las espinelas regulares un octavo de los huecos *Td* (2 por anión O²⁻) se encuentra ocupado por cationes M^{2+} en tanto que en la mitad de los *Oh* (1 por anión O²⁻) se localizan iones L^{3+} (32). En las espinelas desordenadas sólo una fracción de los iones se encuentra en sitios *Td* estando el resto en sitios *Oh*, presentándose ésto cuando los distintos cationes involucrados no presentan preferencia en ocupar diferentes sitios (32). En el aluminato de níquel la cuarta parte de los cationes Ni^{2+} ocupan sitios *Td*, localizándose el resto en posiciones *Oh* (36). Otros autores (11) opinan que la proporción entre cationes *Oh* y *Td* es también función de la temperatura de preparación del aluminato. En cualquier caso, el espectro correspondiente a este compuesto incluye contribuciones relacionadas al níquel en ambos estados de coordinación.

Scheffer y col. (11) han encontrado que la banda asignada a la transición ${}^3\text{T}_{1g}$ del aluminato (~ 375 nm) no se registra en precursores NiO/Al₂O₃. No obstante, la aparición de una señal a ~ 410 nm (semejante a la encontrada en nuestras muestras) indica un corrimiento de la banda a menores energías. Esto se originaría en que sobre los precursores impregnados los iones *Oh* experimentan un campo eléctrico más débil. Ello sería consecuencia del poder polarizante de iones O²⁻ superficiales, por lo que estos autores concluyen que la señal implica la existencia de la llamada “espinela superficial” con propiedades físicas y catalíticas que podrían diferir de las del NiAl₂O₄.

Basándose en lo anterior, la presencia e intensidad de esta última señal puede considerarse como indicativo de la formación del “aluminato superficial”. Todo aquel níquel que intervenga en ello difícilmente será activable bajo las condiciones utilizadas en el desarrollo del presente trabajo (reducción a 673-773 K y sulfuración a 673 K). Como consecuencia, la proporción de níquel inerte en reacción estaría en relación directa con las cantidades de “espinela superficial” formada. Al prácticamente no registrarse la señal referida para los precursores con soporte equimolar puede inferirse que sobre éstos existiría una mayor proporción de níquel activable (NiO), en comparación con los materiales NA y NAT25. Otros autores (19) han llegado a conclusiones similares al estudiar sistemas Ni-Al₂O₃-TiO₂ sol-gel equimolar, donde el níquel se ha impregnado por humedad incipiente o incorporado durante la síntesis del soporte. Probablemente, los iones Ti^{4+} ocupen vacancias catiónicas de la matriz de alúmina impidiendo con ello que se encuentren disponibles para fijar (y reaccionar) con iones Ni^{2+} .

Huang y col. (36) han demostrado que la impregnación por vía húmeda favorece la formación de la “espinela superficial”. Según estos autores, durante las primeras etapas del contacto soporte-solución impregnante los cationes Ni^{2+} “titulan” sitios superficiales al intercambiarse con 2 grupos hidroxilo adyacentes. Al ir disminuyendo la concentración de hidroxilos disponibles el níquel empieza a nuclear sobre y alrededor de los átomos metálicos ya fijados. Con ello se provee una matriz adecuada para la formación de especies NiAl_2O_4 durante la calcinación a condiciones moderadas (673 K). De esta manera, aunque la dispersión de las especies impregnadas sobre alúmina sería buena su interacción con el soporte aumentaría.

Debido a la menor interacción fase impregnada-soporte que presentan catalizadores sintetizados por humedad incipiente, en comparación a los preparados por vía húmeda, se requieren de condiciones severas para las formación de especies estables refractarias a la activación por reducción o sulfuración. Scheffer *et al.* (11) mencionan que luego de tratamientos a $T_c > 775$ K comienza la formación de “espinela superficial” NiAl_2O_4 (con propiedades diferentes al aluminato de níquel másico). Según estos autores, a temperaturas menores a 775 K no existe difusión del Ni^{2+} hacia el interior de la matriz de alúmina. Tanto el Ni^{2+} tetraédrico producto del fenómeno anterior como la espinela superficial se caracterizan por ser especies difícilmente reducibles a temperaturas moderadas. No obstante, también se ha reportado alta reducibilidad a 673 K (lo cual indica la formación de especies de baja interacción con el soporte) para muestras de 15 %p Ni/ Al_2O_3 preparadas por impregnación incipiente (37) y con $T_c=873$ K.

El orden ascendente que se observa para los valores de $F(R_\infty)$ correspondientes a los distintas muestras en función del contenido de níquel (Fig. 5.14-5.19) puede atribuirse a que los sólidos adquieren una coloración más oscura conforme aumenta su porcentaje metálico. Esto incrementaría gradualmente el coeficiente de absorción (K), obteniéndose valores cada vez mayores para la función de Schuster-Kubelka-Munk (15):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (5.4)$$

donde: (R_∞): [Intensidad de luz reflejada (muestra)]/[I. de luz reflejada (referencia)]
 S : Coeficiente de dispersión.

Esto provocaría también que la definición de las bandas presentes no sea buena.

Caracterización de la Fase Ni^0 Soportada

Aun cuando el perfil de la mayoría de las isotermas de quimisorción de H_2 de los distintos catalizadores difirió del tipo Langmuir debido a la pendiente positiva de la zona de saturación en monocapa (Fig. 5.20 y 5.21 y Apéndice 8.2), las conclusiones arrojadas por el análisis de datos resultan válidas. El fenómeno mencionado ha sido comúnmente encontrado durante el análisis de catalizadores de Ni soportado. Desai y Richardson (38) concluyen que en estos casos la extrapolación al eje de las ordenadas resulta el mejor procedimiento para estimar la cantidad de gas adsorbido en monocapa (H_m). El que no se registre una saturación definida en monocapa puede deberse a numerosos factores,

destacando la contribución de la adsorción sobre el soporte, la solubilidad del H₂ en el metal dispersado y el “spillover” del gas (39). Asimismo, se ha reportado (40) que el H₂ puede adsorberse débil y reversiblemente sobre especies de níquel oxidado. No obstante, a las condiciones ensayadas el efecto de estos factores se sitúa dentro del límite de error intrínseco de la técnica, por lo que puede considerarse que no influyen de manera importante sobre los resultados.

El aumento en la cantidad de H₂ quimisorbido para las muestras NA y NAT25 al elevarse T_r de 673 a 773 K difiere de lo reportado previamente por otros autores (37). Para catalizadores de Ni/Al₂O₃ (impregnados por humedad incipiente) se ha reportado que, aunque el grado de reducción del Ni aumenta, la cantidad de H₂ quimisorbido disminuye al elevarse la T_r (de 673 a 773 K) debido al sinterizado de las partículas metálicas. La explicación de los resultados encontrados podría relacionarse a una mayor interacción fase activa-soporte en nuestras muestras a causa de la técnica de impregnación empleada (36). En este contexto, la probable formación de especies del tipo “espinela superficial” (NiAl₂O₄) no reducibles a 673 K (41) jugaría un papel preponderante. En línea con lo anterior, Zieliński (42) determinó (por reducción a temperatura programada) la existencia de 2 máximos (a 503 y 723 K) en catalizadores de Ni/Al₂O₃ (1 %p<Ni<40 %p). Al coincidir el primero de ellos con el de la reducción de NiO másico, este autor lo atribuyó a partículas de óxido de gran tamaño, y por ende, con bajo grado de interacción con el soporte (“NiO libre”). El segundo pico se relacionó al NiAl₂O₄ o a partículas de NiO recubierto con una capa del aluminato (“NiO fijo”). Llama la atención que la temperatura del máximo en el perfil de reducción del NiO másico según Zieliński (42) es mucho menor (50-70 K) que la reportada por otros autores (43-44).

La aparente disminución en las dimensiones de las partículas soportadas junto con el incremento en el %D y la S_M en los sólidos NA al incrementarse la temperatura de reducción podría atribuirse a que a 673 K aún existe una importante proporción de Ni en estado oxidado. Se ha propuesto (42) que durante la reducción de catalizadores de Ni/Al₂O₃ las especies que se transforman a metal a menor temperatura (las de baja interacción con el soporte) se encuentran constituidas por grandes partículas de NiO. Al elevarse T_r se reduce el Ni con mayor interacción con la alúmina. Su alta dispersión haría que el $\varnothing_{part.}$ determinado por quimisorción de H₂ (que es un valor promedio) disminuyera sensiblemente, con un aumento notable en el valor de S_M . Esto justificaría el que el $\varnothing_{part.}$ fuera mayor luego de la reducción a menor temperatura (673 K). Algo similar ocurriría con NAT25L.

Tanto Bartholomew y Farrauto (17) como Chen y Shiue (37) han propuesto que durante la activación a 773 K de catalizadores de Ni/Al₂O₃ se manifiestan 2 procesos opuestos. Por una parte, el grado de reducción de la fase depositada aumenta con respecto al que se obtiene a temperaturas de reducción menores, con lo que el valor de S_M aumentaría. Por otro lado, se dan fenómenos de sinterizado que provocan pérdida de área metálica. La S_M final de los materiales dependerá entonces de la importancia relativa entre los 2 fenómenos citados. Mientras que Bartholomew y Farrauto (17) determinaron un máximo en tal parámetro luego de la reducción a 643 K, en nuestro caso su valor se

incrementó notablemente (~4 veces) para los sólidos con soporte de alúmina (NAL y NAH) al incrementarse la T_r de 673 a 773 K. Esto sugiere que una alta proporción del níquel oxidado superficial en esta muestra no es reducible a condiciones moderadas (673 K). Probablemente, la alta interacción con el soporte (que en primera instancia promueve la formación de especies refractarias a la reducción) haría que las partículas metálicas soportadas no sufrieran un sinterizado importante durante los tratamientos de reducción a temperatura mayor. Los datos de la Tabla 5.3 apoyan la hipótesis anterior al mostrar que el %D de las muestras NAH se triplica al elevarse la T_r de 673 a 773 K. Este incremento en la dispersión es atribuible a una mayor cantidad de átomos de Ni^0 superficiales (capaces de adsorber hidrógeno) para NAH7 que para NAH6.

La concentración metálica ejerce una notable influencia sobre la reducibilidad de la fase impregnada. Wu y Hercules (45) han determinado que en catalizadores Ni/Al_2O_3 el grado de reducción se incrementa conforme aumenta la concentración de níquel en los materiales. Esto no implica necesariamente un S_M mayor para el catalizador debido a que al incrementarse la carga metálica disminuye la dispersión (Tablas 5.3).

La situación fue distinta para los catalizadores NAT25H. La adición de TiO_2 aun a baja concentración ejerce una influencia decisiva en su comportamiento considerando que este óxido promueve la reducibilidad de fases soportadas. Rodríguez *et al.* (19) determinaron que el grado de reducción del níquel ($T_r=773$ K) se incrementa notablemente con la adición de titanía en catalizadores de 10 %p $Ni/Al_2O_3-TiO_2$. De acuerdo con los resultados de ERD (Fig. 5.15 y 5.17) parece ser que la titanía inhibe la formación de la “espinela superficial” ($NiAl_2O_4$) en la interfase entre las partículas de NiO depositadas y el soporte (23). Debido a este efecto, se tendría una mayor reducibilidad de la fase impregnada al evitarse la presencia de fases refractarias a la reducción.

El mejoramiento en la dispersión del níquel impregnado por la presencia de TiO_2 en baja concentración (muestras NAT25L) tal vez se relacione a una mayor cantidad y fuerza de sitios ácidos Lewis en el óxido mixto (46). Reportes previos proponen que esta propiedad podría influir positivamente sobre la dispersión de fases impregnadas (47). Esto no se refleja en las muestras NAT25H quizá debido a que su carga de Ni se aproxima a la máxima posible en monocapa para este tipo de materiales (~25 %p) (17). De ese modo, aun cuando el soporte AT25 promoviera una buena distribución metálica, ésta no se evidenciaría en los resultados encontrados. Mientras que el catalizador NAH6 sólo se encuentra parcialmente reducido, el NAT25H6 ya no presenta cambios en sus propiedades al incrementarse T_r . Puede inferirse entonces que el grado de reducción a condiciones moderadas se incrementa por la presencia de TiO_2 en el soporte. Aun cuando podría parecer que a este contenido metálico la influencia del soporte no es importante, Solcova *et al.* (44) han reportado que las propiedades de éstos juegan un papel preponderante sobre los procesos de reducción, inclusive para catalizadores de muy alto contenido de Ni (~70 %p).

Los resultados encontrados por ERD (Fig. 5.14-5.17) apoyan el que sobre los óxidos ALC9 y AT25C9 se depositan especies con mayor interacción con el soporte que

el “NiO libre” encontrado en los precursores NAT2. Para los sólidos NA la ausencia de NiO justificaría su menor reducibilidad a $T_r=673$ K (Tabla 5.3). En tanto, las muestras NAT2 con una alta proporción de óxido de “NiO “libre” mostrarían una mayor reducibilidad, sobre todo los materiales con mayor carga metálica. Así también, el que la concentración de “NiO libre” aparentemente se incrementa con el contenido de níquel (Fig. 5.14 y 5.16) redundaría en un incremento en la reducibilidad de la fase impregnada sobre el óxido equimolar (Tabla 5.5).

La supresión en la quimisorción de H_2 de los materiales NAT2L7 es un fenómeno que se manifiesta en catalizadores basados en metales del grupo VIII soportados sobre TiO_2 o sobre sus combinaciones con otros óxidos (48). El recubrimiento parcial de las partículas metálicas parece ser una explicación plausible para los hechos encontrados, si bien, es una realidad el que actualmente todavía no existe un consenso general que explique a satisfacción en que consiste el efecto SMSI. Diversos autores han propuesto numerosas teorías llegando incluso a suponer que el efecto final es el resultado de una suma de diferentes factores, cada uno con diferente grado de influencia. En nuestro caso, si suponemos que se da la migración de partículas de soporte parcialmente reducido sobre la superficie de los cúmulos metálicos (49), podríamos considerar que existen por lo menos 2 posibles causas que reducirían la quimisorción de H_2 : (a) un simple bloqueo físico de la superficie reducida por las especies TiO_x y (b) una combinación de lo anterior con un efecto electrónico involucrando una transferencia de electrones desde la fase TiO_x hacia el Ni metálico (50). En el primer caso, las partículas podrían adsorber H_2 sólo en una fracción de su superficie (la fracción metálica expuesta). Como consecuencia se sobrestimaría su tamaño real al realizarse los cálculos asumiendo un modelo esférico (Apéndice 8.4). Conforme la fracción de superficie metálica expuesta fuera menor nuestro modelo arrojaría valores cada vez más altos y, en consecuencia, irreales.

En cuanto a la segunda hipótesis, Mériaudeau *et al.* (50) mencionan que durante la reducción a alta temperatura de sistemas Pt/ TiO_2 en la estructura de la titania se forman una gran cantidad de defectos (cationes Ti^{3+} y vacancias de oxígeno) y su función trabajo disminuye a 4.6 eV. El valor de este parámetro es mayor que el correspondiente al de la mayoría de los metales del grupo VIII, de modo tal que el contacto íntimo soporte-metal favorece un ajuste del nivel de Fermi en la interfase, lo cual resultaría en un flujo electrónico desde la fase TiO_x hacia el Ni. De este modo, la fase metal se convertiría en un sistema casi inerte al tener totalmente ocupados sus orbitales *d*. Otros autores (51) también concuerdan en señalar la importancia de considerar ambos efectos (físico y electrónico) del recubrimiento parcial de las partículas metálicas por titania parcialmente reducida.

Es probable que el catalizador NAT2L7 posea partículas finamente dispersas y que ello contribuya a un alto grado de interacción con el soporte equimolar.

El comportamiento de NAT2H es opuesto al de NAT2L. Para el primer material a $T_r=673$ K se registra una gran cantidad de H_2 adsorbido (Fig. 5.20). Esto indica que la interacción fase impregnada-soporte es menor que para la muestra con menor contenido de Ni. Para el primer material, una $T_r=673$ K es suficiente para activar una buena

proporción del Ni depositado debido a su menor interacción con el óxido equimolar. De entre los catalizadores estudiados NAT2H7 es el que posee mayor S_M . Probablemente, el $\varnothing_{part.}$ de Ni de este sólido es lo suficientemente grande como para evitar la aparición de la SMSI. Van de Loosdrecht y col. (49) han demostrado que en catalizadores de Ni/TiO₂ cristalitas metálicas pequeños ($\varnothing_{part.} \leq 5$ nm) pueden ser recubiertos por especies TiO_x ($x < 2$) parcialmente reducidas, en tanto que las partículas de mayores dimensiones retienen una alta proporción de su superficie libre a la adsorción. Por otra parte, si se considera que el estado SMSI puede originarse también en la transferencia de electrones desde las especies no estequiométricas TiO_x a la fase impregnada, la poca interacción entre el soporte y las partículas metálicas de gran tamaño haría poco probable que tal fenómeno se efectuara en una extensión suficiente como para alterar de manera importante las propiedades del níquel depositado.

El que el catalizador NAT2H7 sea el de mejor dispersión entre los de la serie de alta carga metálica podría explicarse debido a la mayor acidez Lewis del óxido AT2C9, en comparación con el resto de los soportes estudiados (46). Los difractogramas de las muestras NAT2H y NAT25H (Fig. 5.5) registran un mayor tamaño de partícula de NiO para la primera. Por ende, la dispersión de la fase impregnada es mayor para el último material. Si existe relación directa entre las dimensiones de las partículas de Ni metálico y las de la fase óxido, los hechos anteriores estarían en contraposición con la información de las Tablas 5.4 y 5.5, donde se aprecia una mayor dispersión para el catalizador con soporte equimolar. Para explicar esta discrepancia existen al menos 2 alternativas: (a) no existe correspondencia directa entre los tamaños de las partículas oxidadas y reducidas, (b) la estimación del tamaño de partícula es errónea.

Mustard y Bartholomew (52) han reportado que la quimisorción de H₂ podría no ser una técnica confiable para la determinación del tamaño de partículas metálicas soportadas sobre titania. Entre las razones que aducen destacan los fenómenos de supresión de la quimisorción, la formación de especies NiTiO_x ($x < 2$) y la morfología bidimensional (“raft-like”) que asumen las partículas metálicas soportadas sobre titania, la cual difiere notablemente de la supuesta en nuestros cálculos (esférica). Alternativamente, se ha propuesto (53) que la quimisorción de O₂ constituye una buena herramienta para la estimación de $\varnothing_{part.}$ en catalizadores de Ni/TiO₂. Otros autores (51) proponen que la desorción de H₂ quimisorbido es la técnica más confiable para efectuar estos menesteres. Dado que el fenómeno SMSI también se manifiesta para catalizadores con soportes mixtos ricos en titania, lo antes expuesto debe también ser válido en estos casos.

Van Hardeveld y col. (54) consideran que la geometría más representativa de partículas metálicas soportadas es la cubo-octaédrica, de gran semejanza con la esférica. De acuerdo con ello, el modelo esférico arrojaría resultados confiables en los catalizadores con soporte de alúmina (38) y muy probablemente en soportes ricos en Al₂O₃. Sin embargo, Coenen (55) considera que para partículas de Ni con muy alta interacción con el soporte probablemente un modelo hemisférico sea el más representativo.

La quimisorción de moléculas sonda arroja el valor promedio ($\bar{\varnothing}_{\text{part.}}$) para las dimensiones de las partículas soportadas por lo que es menester auxiliarse de otras técnicas analíticas (microscopía electrónica de transmisión, por ejemplo) para obtener información más cuantitativa acerca de la distribución de tamaño de cristalitas.

El tamaño de partícula calculado para las muestras NTL (Tabla 5.6) podría adolecer de un porcentaje de error alto. En este sentido, Ho *et al.* (53) reportan que la sobrestimación del $\bar{\varnothing}_{\text{part.}}$ al utilizar la quimisorción de H_2 en sistemas Ni/TiO₂ puede llegar a ser de hasta un 600% del valor real. No obstante, los valores del resto de los parámetros de la fase metálica son confiables. La baja capacidad de quimisorción de H_2 del sólido NTL se considera un indicativo de un alto grado de interacción fase impregnada-soporte. Reportes previos (53) señalan que en sólidos Ni/TiO₂ calcinados a 673 K menos del 10% del níquel depositado se encuentra como NiO estando el resto como especies NiO-TiO₂ reducibles en el intervalo 658-666 K. En la investigación citada la titania se impregnó por humedad incipiente en tanto que en nuestro caso se empleó la vía húmeda al equilibrio. Es lógico pensar que en nuestras muestras el grado de interacción entre los cúmulos de fase impregnada y el soporte es aún mayor. El espectro de reflectancia difusa de los materiales NTL (Fig. 5.18 y 5.19) muestra sólo formación incipiente de la banda de conducción del NiO (a ~320 nm) lo cual concordaría con la presencia de una fase impregnada de alta interacción con la titania. Esto justificaría el porqué a $T_r=673$ K la fracción de Ni^0 es despreciable. Las características del soporte empleado (anatasa microcristalina, Fig. 4.15) también deben influir marcadamente en tal comportamiento. Se ha reportado (44) que sólidos amorfos facilitan la formación de partículas de Ni finamente dispersas con alto grado de interacción con el soporte. De acuerdo a la Tabla 5.2, luego del tratamiento a 773 K la muestra sufre una pérdida de área específica por sinterizado de ~75% en tanto que su volumen poroso desciende en ~60%, ambos parámetros con respecto a los del soporte de TiO₂ (Tabla 4.12).

En esta línea, Arunarkavalli y col. (56) determinaron que el empleo de gel de titania (anatasa) como soporte influye sobre la naturaleza de las especies de Ni depositadas y sobre las propiedades interfaciales del material, habiéndose observado el fenómeno SMSI. Otro efecto de la temperatura de tratamiento sobre las características del TiO₂ es la transformación de fases que se efectúa en el intervalo de 673 a 773 K. Mientras que a 673 K se identifica anatasa microcristalina a condiciones más severas ésta se convierte a una mezcla anatasa-rutilo de alta cristalinidad, con mayor proporción del último (Fig. 4.15). El sinterizado masivo del soporte durante la reducción a 773 K produce una disminución en la interacción con la fase soportada cuyos cristalitas coalescen, con el consecuente crecimiento de partícula. Solcova *et al.* (44) encontraron que el soporte de rutilo en materiales ~70% NiO/TiO₂ prácticamente no altera el proceso de reducción de la fase depositada, con relación al del NiO másico. Esto se atribuyó a la alta cristalinidad del rutilo empleado y a su muy baja área específica. Debido a estas propiedades la interacción con la fase impregnada sería baja. En nuestro caso, se evitó la formación de NiTiO₃ lo cual explicaría la ausencia de SMSI (luego de la reducción a 773 K) dado que algunos autores (57) consideran necesaria la formación del titanato para que aquel efecto tenga lugar.

Los precursores impregnados se calcinaron a 673 K por lo que no se dieron las condiciones para la reacción en estado sólido entre NiO y TiO₂ para obtener el titanato, toda vez que para ello se requieren condiciones más drásticas ($T_c > 773$ K). Investigadores de nuestro grupo (58) han registrado efectos SMSI en muestras de ~2 %p Ni/TiO₂ calcinadas a 673 K y reducidas a 773 K. La baja carga metálica propiciaría la obtención de pequeñas partículas de alta interacción con el soporte con lo cual es claro que la temperatura de calcinación no es el único parámetro que debe tomarse en cuenta durante los análisis correspondientes. En este sentido, los trabajos de van de Loosdrecht *et al.* (49), demuestran el rol primordial de la carga metálica y del $\varnothing_{\text{part}}$ soportada en lo relacionado a la aparición de efectos SMSI.

El que la muestra NTL6' obtenida por re-calcinación y re-reducción (ambas etapas a 673 K) del catalizador NTL7 presente mayor área metálica que la NT6 indica claramente que existe una diferencia en la interacción níquel oxidado-soporte debido probablemente a que durante el tratamiento previo a 773 K se produce Ni⁰ (por reducción de especies de alta interacción con el soporte NiO-TiO₂), el cual al re-calcinarse se transforma a partículas de NiO (53) fácilmente reducibles a 673 K. Probablemente, parte del metal se oxide a especies de alta interacción NiO-TiO₂.

Para el soporte equimolar de mayor concentración de níquel (NAT2H7) se observa la influencia del alto contenido de titania, no obstante su alta carga metálica (~20 %p). Esto lo demuestra el notable aumento (300%) en la relación S_M/S_g (a 773 K, Fig. 5.22) en comparación a la del Ni/Al₂O₃ con contenido de níquel similar (NAH7). En la muestra NAT2H7 la interacción fase metálica-soporte se encuentra optimizada dado que se conjunta una alta reducibilidad del níquel (debido a la presencia de titania) con un tamaño de partícula adecuado para evitar que tal interacción afecte las propiedades quimisorptivas del sistema.

Los resultados de quimisorción reportados en la presente investigación se refieren a isotermas de adsorción totales. Es decir, se registraron las cantidades de H₂ quimisorbido débil y fuertemente (adsorción reversible e irreversible, respectivamente). Por tanto, la posibilidad de la adsorción sobre especies distintas al Ni⁰ no puede ser completamente desechada. En investigaciones previas se ha determinado que los soportes de Al₂O₃ (39) y TiO₂ (51) pueden adsorber hasta 1.6 y 2 $\mu\text{moles de H}_2\text{g}^{-1}$ a 298 K, respectivamente. El error introducido en el cálculo de las determinaciones de los parámetros de la fase metálica debido a la contribución de los soportes puede estimarse considerando el área equivalente de níquel metálico que adsorbería las cantidades de gas antes mostradas. Estas serían de ~0.13 y 0.16 m^2g^{-1} para la alúmina y la titania respectivamente. Considerando las áreas metálicas de los catalizadores preparados durante esta investigación el error introducido resulta de menos del 10 %, salvo el caso de los materiales NAT2L7 (en estado SMSI) y NATL6 en los que podría llegar a ser de hasta 30%.

En experimentos independientes con el catalizador NAH7 (59) se determinó la relación H₂ irreversiblemente adsorbido/H₂ adsorbido total (H_{mi}/H_{mT}), donde H_{mT} representa la suma del H₂ adsorbido reversible e irreversiblemente. Los ensayos se

realizaron a 2 distintas temperaturas (293 y 343 K), observándose ligero aumento en H_{mT} con la temperatura de análisis, manteniéndose constante H_{ml} . Este incremento en el H_2 débilmente adsorbido concuerda con lo reportado por Richardson y Cale (60). La relación H_{ml}/H_{mT} fue de 0.46 y 0.43 para los estudios realizados a 293 y 343 K, lo que significa que aproximadamente el 50% del H_2 es adsorbido reversiblemente. Se ha definido (60) el concepto de “accesibilidad” para considerar al área metálica que es inaccesible a la adsorción directa de H_2 desde la fase gas y que sólo lo fija luego de un proceso difusivo. Entre las causas principales que la originan se cuentan el recubrimiento parcial de las partículas metálicas por el soporte, el estado SMSI y las partículas metálicas atrapadas en microporos. Mientras que la última de estas posibilidades debe tener una influencia mínima debido a las propiedades texturales de los soportes utilizados en este trabajo (Fig. 4.61-4.64), las primeras sí podrían afectar apreciablemente a nuestros materiales, introduciendo cierto grado de incertidumbre en la determinación de los parámetros de las fases metálicas soportadas.

Usando la terminología de Richardson y Cale (60), la adsorción irreversible (fuerte) está relacionada con el “área metálica accesible” mientras que la reversible lo está con el “área metálica inaccesible”. Probablemente esta última no participaría en reacción pero sí sería determinada por quimisorción, lo cual introduciría cierto error en los análisis realizados. Una medida más exacta del área activa en reacción podría lograrse mediante la isoterma de adsorción diferencial (H_2 adsorbido total- H_2 adsorbido débilmente, $H_{ml}-H_{mT}$), que proporciona la cantidad de gas adsorbido irreversiblemente en monocapa. No obstante, la mayoría de los autores (61, 62) correlacionan los datos derivados de la isoterma de adsorción total con la actividad de los correspondientes catalizadores. Por tanto, este criterio será el utilizado en la discusión del siguiente Capítulo.

5.4.- Conclusiones

A lo largo de este Capítulo quedó de manifiesto la complejidad de los sistemas de Ni/Al₂O₃-TiO₂. Las problemáticas abordadas abarcaron diversos aspectos, desde el método de impregnación hasta la especiación de la fase impregnada y su influencia sobre la reducibilidad de los catalizadores finales.

La impregnación por vía húmeda al equilibrio presenta numerosas ventajas sobre la de humedad incipiente, sin embargo, es necesario estudiar a profundidad los fenómenos que se efectúan durante su realización (disolución del soporte, magnitud de las contribuciones *X* y *Y*, etc.) si se desea, como fue nuestro caso, obtener preparaciones con características controladas y reproducibles. Fue posible establecer una metodología que permitió la síntesis de catalizadores con carga metálica determinada sobre un soporte específico, partiendo del sólo conocimiento de la concentración de níquel de la solución impregnante. Debido a que el contenido metálico final de la preparación es función tanto de propiedades superficiales como texturales que varían para cada soporte no se pueden extrapolar los resultados a sistemas fase activa-soporte diferentes a los estudiados.

Se determinó que la presencia de titanía en el soporte afecta la cantidad total de níquel depositado, pero este efecto es complejo y depende tanto de las propiedades superficiales como texturales del óxido mixto.

Por medio de la determinación de isothermas de adsorción se estudio la capacidad de adsorción de Ni de los distintos soportes utilizados. Bajo condiciones de impregnación semejantes, la cantidad total de metal depositado sobre la alúmina es mucho mayor que la fijada por la titanía o los óxidos mixtos. Así también, la concentración de TiO₂ influencia la especiación de la fase impregnada, básicamente a través de 2 diferentes mecanismos: a) impedimento de la disolución parcial del soporte y b) impedimento de la formación de fases tipo “espinela superficial”. La suma de ambas contribuciones resulta en la inhibición de la formación de fases de gran interacción con el soporte, y por ende, difícilmente activables bajo los esquemas ensayados. Aunque la alúmina sola es capaz de retener mucho más níquel que las formulaciones mixtas, una alta proporción de aquél se encuentra constituyendo compuestos escasamente reducibles debido principalmente al mecanismo por medio del cual se incorpora al soporte.

Los factores que dictan las propiedades de los catalizadores estudiados son la composición del soporte (concentración de titanía), la carga de níquel y la temperatura de reducción utilizada.

Para sólidos con bajo contenido metálico (~10 %p Ni) y de titanía (~6 %p) se determinó un máximo en el área metálica luego de la activación a 773 K. El óxido mixto rico en alúmina (NAT25L) con baja carga de níquel ($T_r=773$ K) promovió una alta dispersión del níquel metálico con un diámetro de cristalito 3 veces menor que el propio del catalizador preparado con alúmina sola.

Luego de la reducción a 773 K, el material AT2L con soporte equimolar y ~10% Ni presentó el fenómeno SMSI probablemente por recubrimiento parcial de los cúmulos

metálicos por especies TiO_x ($x < 2$) afectándose seriamente las propiedades quimisorptivas de la muestra. Se registró una disminución de $\sim 70\%$ en la capacidad de adsorción de H_2 al incrementarse la T_r de 673 a 773 K, lo que origina sobreestimación del $\text{Ø}_{\text{part.}}$ (modelo esférico) en función del grado de recubrimiento de la superficie metálica. Por lo tanto, la quimisorción de H_2 no resulta una técnica adecuada para estimar este parámetro en catalizadores en el estado SMSI.

El catalizador de mayor área metálica fue el de alta concentración de níquel y soporte equimolar reducido a 773 K. Al parecer, ello se originó en una interacción metal-soporte optimizada en donde los factores de mayor influencia son la elevada carga de níquel (24.8 %p) y un alto contenido de TiO_2 en el soporte. El tamaño de partícula metálica parece ser lo suficientemente grande como para que una proporción apreciable de su superficie no sea recubierta por especies TiO_x , luego de la reducción a 773 K. Asimismo, la posible transferencia electrónica desde éstas últimas a las partículas de Ni metálico no sería de una magnitud tal que pudiera alterar las propiedades quimisorptivas de la fase soportada. Consecuentemente, en estas muestras no se observó el estado SMSI, no obstante la alta concentración de TiO_2 en el soporte. Por otro lado, la alta concentración de titania promueve una dispersión eficiente (probablemente atribuible a sus características ácidas) y mayor reducibilidad de la fase impregnada.

5.5.- Referencias

- 1.- Pérez G., “Actividad y Desactivación de Catalizadores de Ni Soportado en Óxidos Mixtos de Alúmina y Titania”, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México (1997).
- 2.- Escobar J., De los Reyes J. A. y Viveros T., *Av. I. Q.* **7** (1) (1997) 60.
- 3.- Sánchez J. R., Rosas R. y Viveros T., *Av. I. Q.* **1993** (1993) 44.
- 4.- Huang Y. J., Barrett B. T. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **24** (1986) 241.
- 5.- Huang Y. J. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **30** (1987) 255.
- 6.- Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- 7.- De Boer J. H., “The Shapes of Capillaries”, en “The Structure and Properties of Porous Materials”, (D. H. Everett, ed.), Butterworths, London (1958).
- 8.- Mieth J. A., Huang Y. J. y Schwarz J. A., *J. Colloid Interface Sci.* **123** (2) (1988) 366.
- 9.- Barret E. P., Joyner L. G. y Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- 10.- Ahmed K., Kershenbaum L. y Chadwick D., *Chem. Eng. Sci.* **44** (4) (1989) 999.
- 11.- Scheffer B., Heijeinga J. J. y Moulijn J. A., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4752.
- 12.- Lo Jacono M., Schiavello M. y Cimino A., *J. Phys. Chem.* **75** (8) (1971) 1044.
- 13.- Gil F. J., Escudey A. M. y Santos J., *J. Catal.* **83** (1983) 225.
- 14.- Hadjiivanov K., Mihaylov M., Klissurski D., Stefanov P., Abadjieva N., Vassileva E. y Mintchev L., *J. Catal.* **185** (1999) 314.
- 15.- Schoonheydt R. A., “Diffuse Reflectance Spectroscopy” en “Characterization of Heterogeneous Catalysts”, (Delannay F., ed.), Marcel Dekker, Inc., New York (1984).
- 16.- Espinós J. P., González-Elipse A. R., Caballero A., García J. y Munuera G., *J. Catal.* **136** (1992) 415.
- 17.- Bartholomew C. H. y Farrauto R. J., *J. Catal.* **45** (1976) 41.
- 18.- Chung Y. W., Xiong G. y Kao C. C., *J. Catal.* **85** (1984) 237.
- 19.- Rodríguez J. C., Viveros T. y Monzón A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **111**, “Catalyst Deactivation 1997”, (Bartholomew y Fuentes, eds.) Elsevier, Amsterdam (1997) 609.
- 20.- Schwarz J. A., Driscoll C. T. y Bhanot A. K., *J. Colloid Interface Sci.* **97** (1) (1984) 55.
- 21.- Baes C. F. y Mesmer R. E., “The Hydrolysis of Cations”, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., Malabar, Florida, USA (1986).
- 22.- Mieth J. A. y Schwarz J. A., *Appl. Catal.* **55** (1989) 137.
- 23.- Richardson J. T., “Principles of Catalyst Development”, Plenum Press, New York.
- 24.- Hunter R. J., “Zeta Potential in Colloid Science”, Academic Press, New York (1981).
- 25.- Brinker C. J. y Scherer G. W., “Sol-Gel Science”, Academic Press, CA (1990).
- 26.- Parks G.A., *Chem. Rev.* **65** (1965) 177.
- 27.- Knözinger H. y Ratnasamy P., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** (1) (1978) 31.
- 28.- Hachiya K., Sasaki M., Ikeda T., Mikami N. y Yasunaga T., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 23.
- 29.- Escobar J., resultados no publicados.

- 30.- Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O. y Tejada J., “Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores”, Series Científicas IMP, México (1986).
- 31.- Rao C. N. R. y Subba Rao G. V., “Transition Metal Oxides”, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stan., USA, **49** (1974) 75.
- 32.- Cotton F. A. y Wilkinson G., “Química Inorgánica Avanzada”, Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- 33.- Chang R. C., “Química”, McGraw-Hill, México (1992).
- 34.- Abart J., Delgado E., Ertl G., Jeziorowski H., Knözinger H., Thiele N. y Wang X. Zh., *Appl. Catal.* **2** (1982) 155.
- 35.- Jacobs J. P., Maltha A., Reintjes J. G. H., Drimal J., Ponc V. y Brongersma H. H., *J. Catal.* **147** (1994) 294.
- 36.- Huang Y. J., Schwarz J. A., Diehl J. R. y Baltrus J. P., *Appl. Catal.* **36** (1988) 163.
- 37.- Chen I. W. y Shiue D.-W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 429.
- 38.- Desai P. H. y Richardson J. T., *J. Catal.* **98** (1986) 392.
- 39.- Anderson J. R. y Pratt K. C., “Introduction to Characterization and Testing of Catalysts”, Academic Press, Australia (1985).
- 40.- Van Meerten R. Z. C., DeGraat T. F. M. y Coenen J. W. E., *J. Catal.* **46** (1977) 1.
- 41.- Rynkowski J. M., Paryjczak T. y Lenik M., *Appl. Catal. A General* **106** (1993) 73.
- 42.- Zieliński J., *J. Catal.* **76** (1982) 157.
- 43.- Marturano M. A., Aglietti E. F., Ferreti O. A., “Actas XVI Simp. Iberoam. Cat.”, Car., Col. (Centeno A. *et al.*, eds.) **3** (1998) 2147.
- 44.- Solcova O., Uecker A. C., Steinike U. y Jiratova K., *Appl. Catal. A General* **94** (1993) 153.
- 45.- Wu M. y Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 2003.
- 46.- Montoya J. A., “Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂”, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- 47.- Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. y Breyse M., *Appl. Catal. A General* **93** (1993) 163.
- 48.- Tauster S. J., Fung S. C. y Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100:1** (1978) 170.
- 49.- van de Loosdrecht J., van der Kraan A. M., van Dillen A. J. y Geus J. W., *J. Catal.* **170** (1997) 217.
- 50.- Mériaudeau P., Ellestad O. H., Dufaux M. y Naccache C., *J. Catal.* **75** (1982) 243.
- 51.- Jiang X. Z., Hayden T. F. y Dumesic J. A., *J. Catal.* **83** (1983) 168.
- 52.- Mustard D. G. y Bartholomew C. H., *J. Catal.* **67** (1981) 186.
- 53.- Ho S. W., Chu C. Y. y Chen S. G., *J. Catal.* **178** (1998) 34.
- 54.- van Hardeveld R. y van Montfoort A., *Surf. Sci.* **4** (1966) 396.
- 55.- Coenen J. W. E., *Appl. Catal.* **75** (1991) 193.
- 56.- Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G. y Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993).
- 57.- Sankar G., Rao C. N. R. y Rayment T., *J. Mater. Chem.* **1** (2) (1991) 299.
- 58.- Pérez G. y Viveros T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, “Procc. 12th Int. Cong. Cat.”, (Corma A., Melo F. V., Mendioroz S. y Fierro J. L. G., eds.), Elsevier, Amsterdam (2000) 2501.
- 59.- Pérez G. y Escobar J., resultados no publicados.

- 60.- Richardson J. T. y Cale T. S., *J. Catal.* **102** (1986) 419.
- 61.- Córdoba G. y Viniegra M., “Actas XI Simp. Iberoam. Cat.”, Guanajuato, México, Catálogo IMP SIC (1988) 431.
- 62.- Narayanan S. y Sreekanth G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85** (11) (1989) 3785.

6.- Actividad Hidrogenante-Deshidrogenante del Ni Soportado

6.1.- Evaluación de la Actividad Deshidrogenante del Ni Metálico Soportado

6.1.1.- Efecto de la Composición del Soporte

Las convenciones empleadas para la designación de catalizadores son las establecidas en el Capítulo V del presente informe.

Las propiedades deshidrogenantes de los catalizadores de Ni⁰ soportado se evaluaron en la conversión de ciclohexano a benceno (único producto de reacción), habiéndose operado en el intervalo de temperatura de 523-623 K y presión atmosférica. Los resultados de este apartado corresponden a los catalizadores de baja concentración de níquel (serie L).

En la Fig. 6.1 se aprecia el efecto de la temperatura de reducción ($T_r=673$ y 773 K) sobre las curvas de velocidad intrínseca de deshidrogenación (R_{AM}) versus temperatura de reacción (T_R) para los catalizadores con soporte de alúmina (NAL). A temperatura de reducción menor (573 K) no se observó actividad. Para el sólido reducido a 673 K se observó muy baja actividad deshidrogenante. La obtención de benceno como único producto de reacción concuerda con lo determinado previamente para Ni soportado sobre Al_2O_3 (1) y sobre TiO_2 modificada con Al_2O_3 y SiO_2 (2), en un intervalo de temperatura de reacción semejante. Al incrementarse la temperatura de reducción de 673 a 773 K se registra un notable aumento en la actividad del material. Luego de la reducción y de la prueba de reacción, la muestra NAL6 presentó coloración verde oscura, típica del precursor calcinado sin reducir. Caso contrario, el sólido NAL7 fue completamente negro, indicando la presencia de níquel metálico y, por tanto, de un mayor grado de reducción.

El catalizador con soporte mixto rico en alúmina reducido a 573 K (NAT25L5) mostró muy baja actividad deshidrogenante al principio de la reacción para luego desactivarse completamente. Mientras que el sólido NAL6 fue prácticamente inerte, el NAT25L6 mostró ~50% de la actividad deshidrogenante de NAL7 (a $T_R=593$ K, Fig. 6.1 y 6.2), reflejando el efecto benéfico de la presencia de TiO_2 en el soporte. Al elevarse la temperatura de reducción, la R_{AM} (a 593 K) se triplica. Este aumento en actividad es menos pronunciado que el que se da para los catalizadores con soporte de alúmina. A $T_R=593$ K, la actividad de NAT25L7 fue 1.5 veces mayor que la de NAL7.

La influencia de la temperatura de reducción sobre el comportamiento de las muestras con soporte equimolar se aprecia en la Fig. 6.3. Para estos materiales se determinaron velocidades intrínsecas de deshidrogenación un orden de magnitud menores que las del resto de los sólidos evaluados. Para el catalizador reducido a 573 K se observa una ligera actividad (a $T_R=593$ K) que se incrementa al triple al elevarse la T_r a 673 K (muestra NAT2L6). Posteriormente, la actividad desciende para NAT2L7. Los resultados sugieren la aparición de la así llamada “Interacción Metal-Soporte Fuerte” (SMSI, por sus siglas en inglés). Resultados similares se han observado para catalizadores con soportes de óxidos mixtos con alto contenido de TiO_2 , tanto en reacciones de deshidrogenación (2) como de hidrogenación (3).

Estos resultados coinciden con lo reportado por Haller y Resasco (4) quienes mencionan que al tratarse de una reacción “insensible a la estructura” (5) la deshidrogenación de ciclohexano es ligeramente afectada por el fenómeno SMSI. Estos autores reportan una disminución de 50% máximo en la actividad en la deshidrogenación de ciclohexano (a 573 K) de catalizadores de 2 %p Rh/TiO₂ al aumentar su T_r de 473 a 773 K. En nuestro caso, la actividad (normalizada al contenido metálico) del sólido NAT2L6 fue casi 5 veces menor (a $T_R=593$ K) que el catalizador con soporte mixto rico en alúmina reducido a condiciones similares (NAT25L6). Esto indicaría que la pérdida de superficie activa debido al recubrimiento parcial por especies TiO_x ($x<2$) ya se manifiesta en el sólido reducido a 673 K. El efecto es aún más pronunciado al elevarse la temperatura de reducción de 673 a 773 K, al disminuir la actividad en la deshidrogenación a benceno en casi un 50% adicional, siendo la correspondiente R_{AM} (a 593 K) 20 y 30 veces menor que la obtenida con los catalizadores (activados a condiciones similares) soportados sobre alúmina y sobre el óxido AT25, respectivamente.

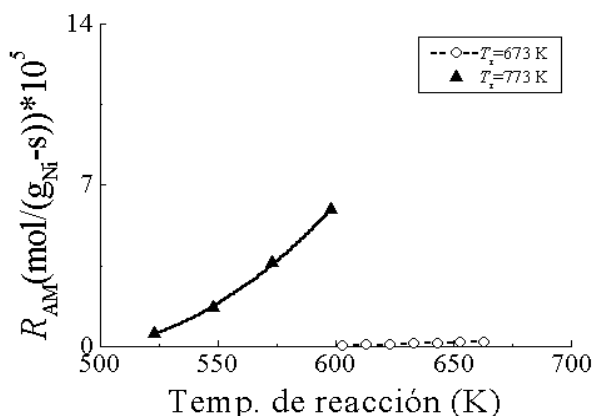


Fig. 6.1.- Actividad intrínseca deshidrogenante de Ni/Al₂O₃, serie L. Efecto de la temperatura de reducción (K).

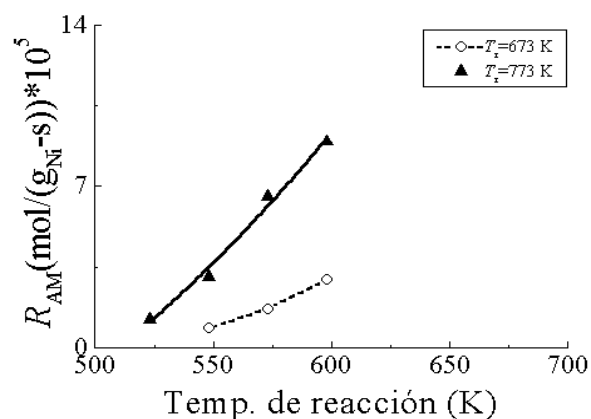


Fig. 6.2.- Actividad intrínseca deshidrogenante de Ni/Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=25), serie L. Efecto de la temperatura de reducción (K).

Con respecto a los catalizadores con soporte de TiO₂, NTL no presentó actividad luego de ser reducido a 573, 623 y 673 K. Se ensayó una T_r mayor (773 K) aun cuando el soporte se encontraba calcinado a $T_c=673$ K. Los resultados obtenidos en la deshidrogenación de ciclohexano para el material obtenido se aprecian en la Fig. 6.4. La muestra NTL7 exhibió una actividad (a $T_R=593$ K) ~15% menor a la del catalizador con soporte de alúmina (NAL7). Luego del ensayo en reacción, el catalizador fue calcinado bajo flujo de aire a 673 K (muestra NTL7O) para luego ser nuevamente reducido bajo el programa convencional, esta vez a 673 K (muestra NTL6¹). Posteriormente, el sólido fue evaluado en reacción. Los resultados obtenidos se representan también en la Fig. 6.4. La actividad de esta muestra fue ligeramente menor a la del catalizador reducido a 773 K. Al parecer, luego del tratamiento a esta temperatura se elimina la alta interacción entre el soporte y la fase depositada que evita la activación del Ni a 673 K y lo convierte en un material inerte.

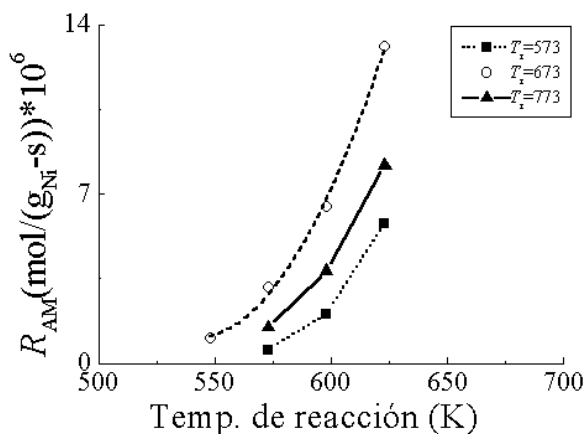


Fig. 6.3.- Actividad intrínseca deshidrogenante de Ni/Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti=2), serie L. Efecto de la temperatura de reducción (K).

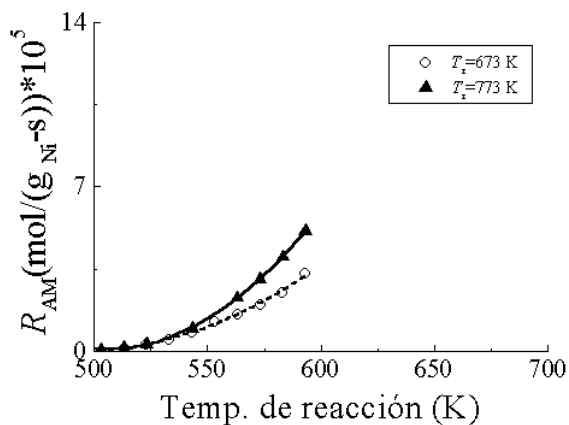


Fig. 6.4.- Actividad intrínseca deshidrogenante de Ni/TiO₂. ▲: NTL7, ○: NTL6¹ (preparado según se indica en el texto).

6.1.2.- Efecto de la Carga Metálica

En este apartado se reportan las propiedades en la deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores con alta concentración de níquel (serie H) soportados sobre óxidos de distinta composición. A semejanza del material con menor carga de níquel soportado sobre alúmina (Fig. 6.1), los sólidos NAH presentaron un incremento notable en la actividad deshidrogenante al elevarse T_r (Fig. 6.5). Sin embargo, el efecto no es tan drástico como en el caso de los catalizadores NAL. Esto indicaría que la interacción entre el soporte de Al₂O₃ y las partículas soportadas disminuye conforme se incrementa la carga metálica. Al elevarse la temperatura de reducción a 773 K la actividad casi se quintuplica (a $T_R=593$ K), observándose una $R_{AM} \sim 2.5$ mayor que la del catalizador NAL7. NAH7 presenta una velocidad intrínseca de deshidrogenación 1.5 veces mayor (a 593 K) que la del más activo de los catalizadores de la serie de baja carga metálica (NAT25L7).

La situación fue distinta para el sólido con soporte mixto rico en alúmina (Fig. 6.6), determinándose mayor poder deshidrogenante para el sólido reducido a $T_r=673$ K. En este contexto, la R_{AM} (a 593 K) de esta muestra es más de 3 veces superior a la de la muestra con soporte similar, baja carga metálica y activada a condiciones semejantes (NAT25L6). La actividad de la muestra reducida a 773 K desciende en alrededor de 35% con respecto a la del catalizador reducido a 673 K (NAT25H6).

Para los catalizadores con soporte equimolar también se observó disminución en la actividad deshidrogenante al incrementarse T_r , Fig. 6.7. La muestra NAT2H6 es ligeramente más activa que la NAT25H6. Al elevarse la temperatura de reducción, la pérdida de actividad deshidrogenante ($\sim 50\%$) es mayor que la determinada anteriormente para los catalizadores con soporte rico en alúmina (Fig. 6.6).

Una comparación objetiva de catalizadores metálicos con soportes cuyas áreas superficiales difieren marcadamente (como es nuestro caso) puede realizarse considerando tanto la actividad por centro activo (ACA) como la relación S_M/S_g (área metálica/área específica del soporte) (6). El correspondiente gráfico para las series de catalizadores

estudiados se presenta en la Fig. 6.8. Para apreciar mejor las variaciones en la ACA originadas por la adición de TiO_2 al soporte de Al_2O_3 , los valores para el catalizador NTL7 no han sido incluidos por ser demasiado altos (ACA: $38.9 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, S_M/S_g : $9 \times 10^{-2} \text{ (m}^2_{\text{metal}}\text{m}^{-2}_{\text{soporte}}\text{)}$).

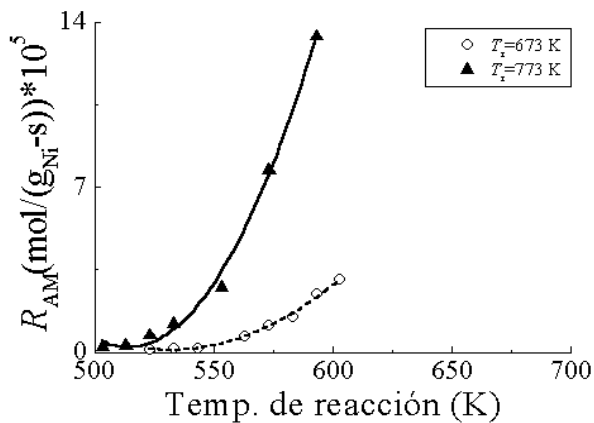


Fig. 6.5.- Actividad intrínseca deshidrogenante de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, serie H. Efecto de la temperatura de reducción (K).

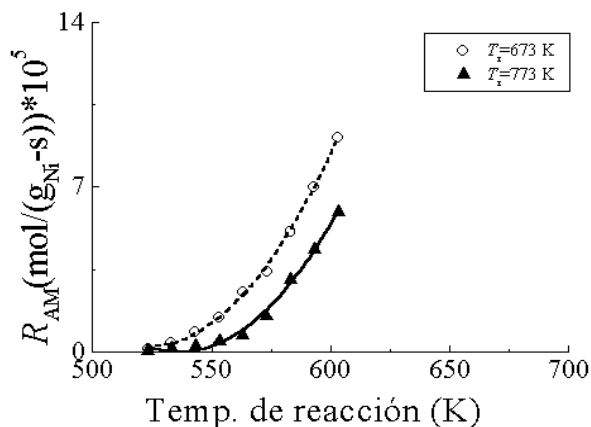


Fig. 6.6.- Actividad intrínseca deshidrogenante de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al}/\text{Ti}=25$), serie H. Efecto de la temperatura de reducción (K).

Aunque la dispersión metálica mejora por la presencia de titanía en baja concentración en los catalizadores de bajo contenido de níquel (serie L), la actividad de sus sitios deshidrogenantes disminuye. Por su parte, NAT2L7 (en estado SMSI) posee centros cuya ACA es sólo la mitad de los del sólido soportado en alúmina (NAL7).

Para el análisis de la actividad por centro activo de los catalizadores de alta carga metálica se eligieron los materiales reducidos a 673 K, los de mayor capacidad deshidrogenante de entre los sólidos con soporte mixto. Al igual que para la serie de sólidos con baja carga metálica, la alúmina promueve la obtención de catalizadores con mayor ACA. Para los materiales con soporte de alúmina y óxido mixto rico en alúmina las tendencias encontradas en este parámetro para las muestras de la serie L se mantienen para la serie H, aunque el descenso en la ACA por la incorporación de titanía es menor. El sólido con soporte equimolar es la excepción con un drástico cambio tanto en la relación S_M/S_g como en la ACA, debido al incremento en la carga metálica. En la Fig. 6.9 se aprecia más claramente que la adición de titanía en baja concentración provoca una caída en la ACA (de $\sim 35\%$ y $\sim 10\%$, en muestras de la serie L y H, respectivamente), en tanto que a mayor contenido de TiO_2 su efecto depende de la carga metálica.

En las Fig. 6.10 y 6.11 se cotejan las R_{AM} de los catalizadores estudiados (a 573 y 593 K, respectivamente), pudiendo compararse el efecto de la composición del soporte y de la carga metálica. A ambas temperaturas resulta evidente el mejoramiento en las propiedades deshidrogenantes de los catalizadores debido a la adición de TiO_2 . A 573 K el material más activo es el soportado sobre óxido mixto rico en alúmina y baja carga de níquel (NAT25L7), siendo el que más se le aproxima el preparado con soporte equimolar y alta concentración metálica (NAT2H6). El aumento en la actividad deshidrogenante por la

adición de titanía en baja concentración contrasta con la drástica caída que se da en el sólido NAT2L7 en estado SMSI. Las propiedades catalíticas de los sólidos con alta carga de níquel mejoran al incrementarse el contenido de titanía en el soporte. Para muestras reducidas a 773 K, el sólido con soporte de TiO_2 (NATL7) presenta actividad similar a la del impregnado sobre alúmina (NAL7) pese a que su contenido de níquel es bastante menor (8.2 y 11.4%p, respectivamente).

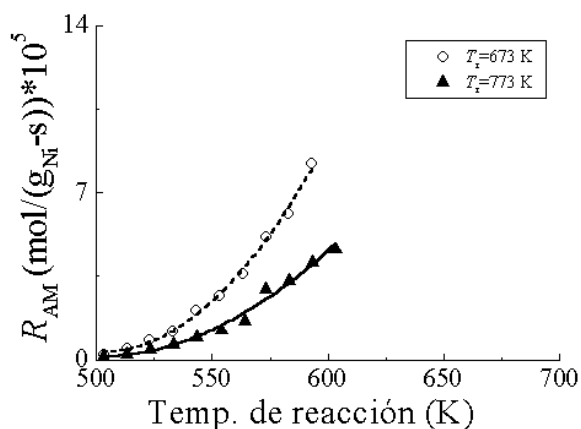


Fig. 6.7.- Actividad intrínseca deshidrogenante de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al}/\text{Ti}=2$), serie H. Efecto de la temperatura de reducción (K).

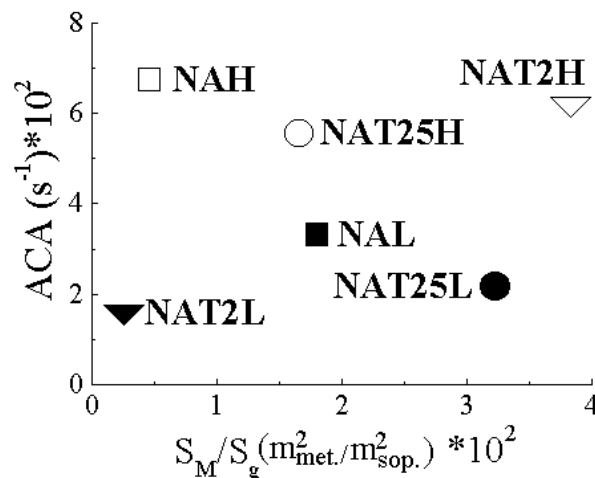


Fig. 6.8.- Actividad por sitio activo en la deshidrogenación de ciclohexano (a $T_R=573$ K) de catalizadores con baja y alta carga de Ni ($T_r=773$ y 673 K, respectivamente).

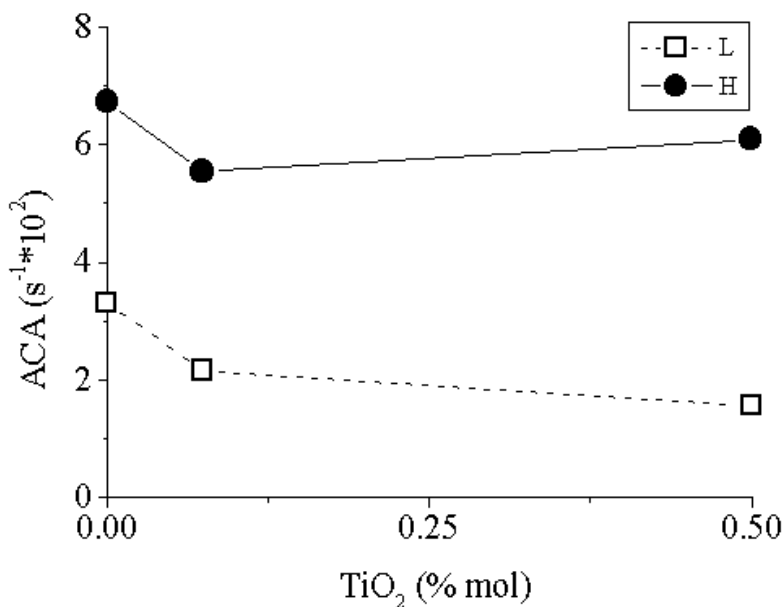


Fig. 6.9.- Efecto de la composición del soporte sobre la actividad por centro activo en la deshidrogenación de ciclohexano (a $T_R=573$ K) de catalizadores con baja y alta carga de Ni ($T_r=773$ y 673 K, respectivamente).

En general, las tendencias se mantienen al aumentar la temperatura de reacción a 593 K. Los catalizadores de la serie L incrementan su R_{AM} en un 30-50% en tanto que los materiales con mayor concentración de níquel lo hacen en un 70-100%. Esto sugiere que los últimos poseen una mayor proporción de sitios que requieren de una mayor energía de activación.

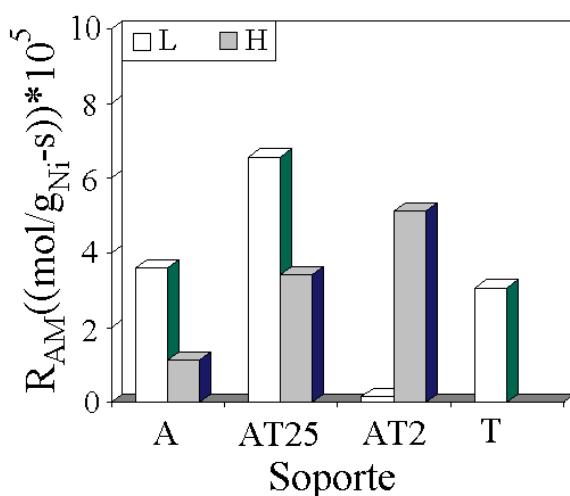


Fig. 6.10.- Actividad intrínseca en la deshidrogenación de ciclohexano (a 573 K) de catalizadores de Ni^0 soportado. Serie L: $T_r=773$ K, serie H: $T_r=673$ K.

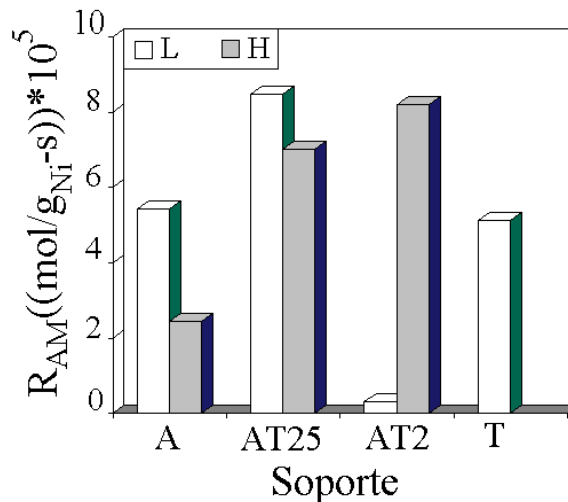


Fig. 6.11.- Actividad intrínseca en la deshidrogenación de ciclohexano (a 593 K) de catalizadores de Ni^0 soportado. Serie L: $T_r=773$ K, serie H: $T_r=673$ K.

En las gráficas 6.12 y 6.13 se muestra el efecto de la composición del soporte y la temperatura de reducción sobre los valores de las energías de activación (E_a) de deshidrogenación para los distintos catalizadores estudiados. Esta información se obtuvo a través de los resultados de actividad obtenidos en el intervalo de temperatura de reacción 503-603 K. Los valores de E_a encontrados confirman que las reacciones se efectuaron bajo régimen cinético, considerando que en fase gas el efecto de la temperatura sobre las velocidades de difusión de reactivos y productos es aproximadamente equivalente a una energía de activación en el intervalo 1-3 kcalmol⁻¹ (7).

Para los materiales de baja carga metálica reducidos a 673 K se observa un mínimo en la E_a para NAT25L6 (17 kcalmol⁻¹), en tanto que para los otros sólidos de esta serie no se observan diferencias apreciables, situándose los valores en el intervalo (19.1-23.6 kcalmol⁻¹). Al aumentar la carga metálica de los catalizadores las correspondientes E_a se incrementan considerablemente, sobre todo para los materiales con mayor contenido de alúmina. El máximo se presenta para el catalizador NAT25H6 (33.9 kcalmol⁻¹). Para los sólidos con soporte equimolar prácticamente no se observa variación en E_a con el incremento en carga metálica. Para ninguna de las series de catalizadores (L y H) reducidos a 673 K se observa una tendencia definida en los valores de E_a con respecto al contenido de titania en el soporte.

Al incrementarse la temperatura de reducción a 773 K, las tendencias en E_a son semejantes a las determinadas para los catalizadores activados a menor temperatura. La

excepción es el Ni/TiO₂ para el cual se observa un incremento en este parámetro de 19.1 a 31.5 kcalmol⁻¹.

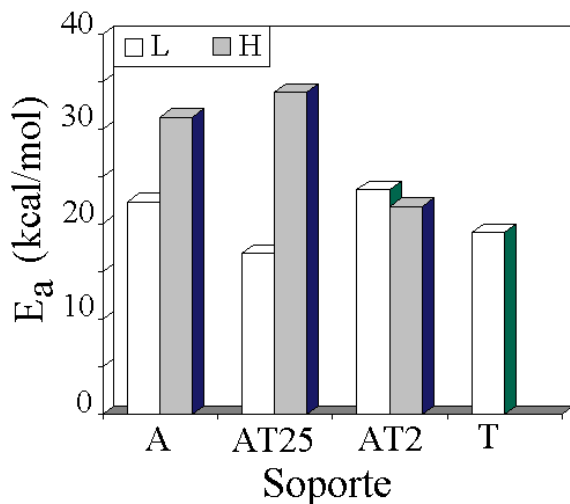


Fig. 6.12.- Energías de activación para la deshidrogenación de ciclohexano de catalizadores de Ni⁰ soportado. Series L y H (materiales reducidos a 673 K). NTL6¹ preparado según se describe en texto.

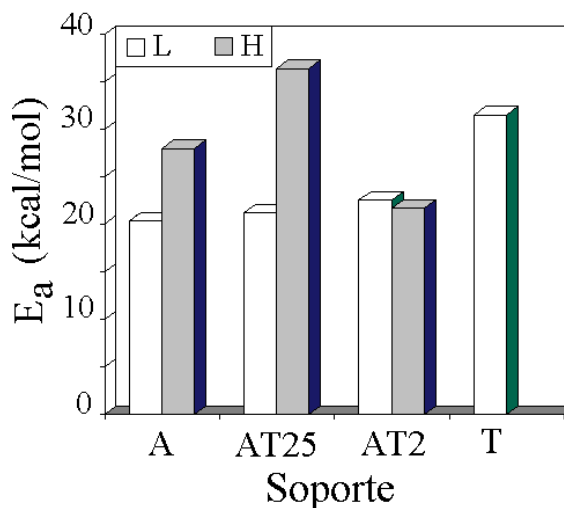


Fig. 6.13.- Energías de activación para la deshidrogenación de ciclohexano de catalizadores de Ni⁰ soportado. Series L y H (materiales reducidos a 773 K).

En la Tabla 6.1 se resumen los valores de logaritmo natural del factor de frecuencia para los catalizadores con baja y alta carga de níquel reducidos a 773 y 673 K, respectivamente. De acuerdo a Satterfield (7), este parámetro se relacionaría con el número de sitios activos de cada catalizador.

Tabla 6.1.- Logaritmo natural del factor de frecuencia (deshidrogenación de ciclohexano) para catalizadores de níquel soportado. Series L y H, reducidos a 773 y 673 K, respectivamente.

Catalizador	ln A
NAL7	19.9
NAT25L7	21.5
NAT2L7	19.8
NTL6 ¹	18.1
NTL7	30.4
NAH6	28.8
NAT25H6	30.5
NAT2H6	21.5

De entre los sólidos de la serie L, el Ni/TiO₂ (NTL7) sería el con mayor número de centros deshidrogenantes, disminuyendo notablemente su cantidad en el material re-oxidado (673 K) y re-reducido (673 K), NTL6¹. El sólido con soporte equimolar (NAT2L7) tendría también un bajo número de sitios activos. Este parámetro se incrementa notablemente con la concentración de níquel en los materiales. Para la serie H, el máximo

se sitúa en el sólido con soporte mixto rico en alúmina (NAT25H6) el cual sería el catalizador con mayor cantidad de sitios de todos los estudiados. Para ninguna de las series de sólidos se aprecia tendencia definida en el parámetro en cuestión en función del contenido de TiO_2 en el soporte.

Siguiendo con el análisis anterior, en las Fig. 6.14 y 6.15 se grafican los valores de A (factor de frecuencia) *versus* S_M^{-1} (área metálica por gramo de níquel) para las distintas series de catalizadores estudiados.

Para los materiales de baja carga de níquel se observa tendencia lineal por lo que aparentemente el valor de A se relaciona con el número total de sitios activos. De entre estos catalizadores el soportado sobre óxido mixto rico en alúmina sería el de mayor cantidad de centros deshidrogenantes. Caso contrario, el sólido con soporte equimolar (NAT2L7) presenta un valor bajo para este parámetro. Aunque, en general, las áreas metálicas por g_{Ni} de los catalizadores de alta concentración de níquel fueron sensiblemente menores que las de los materiales de la serie L, sus valores de A fueron 4 órdenes de magnitud mayores (Fig. 6.15). Nuevamente, el catalizador con soporte mixto rico en alúmina (NAT25H6) fue el que presentó mayor número de sitios activos. El material con soporte equimolar NAT2H6 no siguió la tendencia lineal observada, siendo su factor de frecuencia (A) 4 órdenes de magnitud menor que el del resto de sólidos de la serie H.

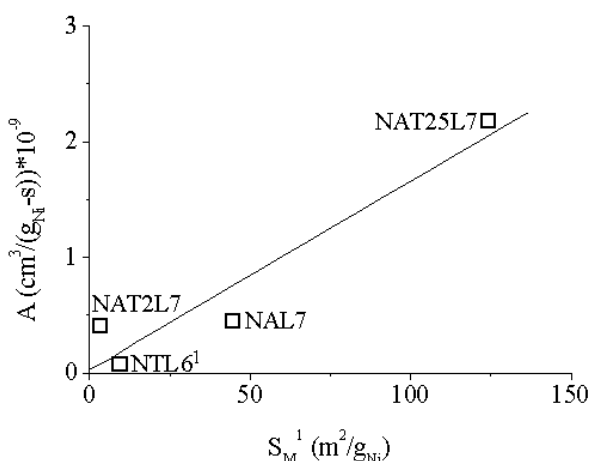


Fig. 6.14.- Factor de frecuencia *versus* área metálica/ g_{Ni} para materiales de la serie L. Catalizadores reducidos a 773 K a excepción de NTL6¹ preparado según se indica en el texto.

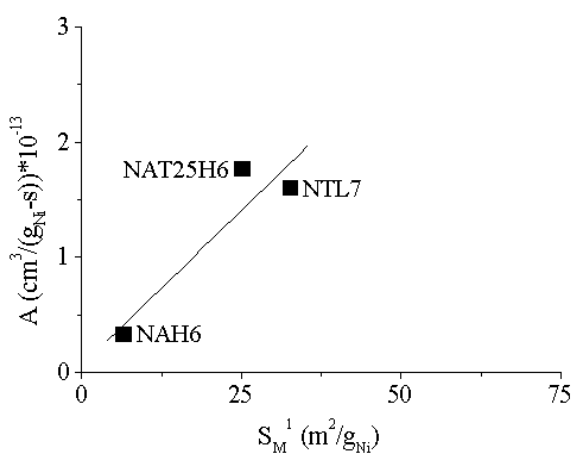


Fig. 6.15.- Factor de frecuencia *versus* área metálica/ g_{Ni} para materiales de la serie H. Catalizadores reducidos a 673 K a excepción de NTL7 ($T_r=773$ K).

Luego de la reducción a 773 K, el material con soporte de TiO_2 y baja carga de níquel (NTL7) siguió la tendencia de los catalizadores de la serie H. Por el contrario, el comportamiento del catalizador (NTL6¹) preparado por re-oxidación y re-reducción (ambos tratamientos a 673 K) del sólido NTL7 se asemeja al de los materiales de la serie L (Fig. 6.14).

6.1.3.- Discusión de Resultados

Efecto de la Composición del Soporte

De acuerdo a los resultados presentados, el efecto de la adición de TiO_2 sobre la actividad deshidrogenante de los catalizadores de Ni soportado depende fuertemente de su contenido en el soporte, de la concentración del metal impregnado y de la temperatura de reducción. Dos de los principales factores que rigen el comportamiento de estos catalizadores son la reducibilidad de las fases oxidadas de níquel y la aparición del estado SMSI.

La selectividad 100% a benceno de todos los catalizadores estudiados sin productos de hidrogénolisis puede tener varias explicaciones. En primer lugar, a temperaturas menores a 573 K la producción de alcanos ligeros como subproducto de la deshidrogenación de ciclohexano es despreciable (8). Otros autores (9) señalan que la hidrogenólisis de ciclohexano es una reacción sensible a la estructura que se efectúa sobre las aristas de los cuboctaedros que caracterizan la morfología del níquel soportado (Fig. 2.8). Por tanto, la hidrogenólisis se favorecería en cristalitas pequeños, donde la proporción sitios en aristas/sitios en planos aumenta. En partículas mayores a 3.5 nm, en donde tal proporción es inversa la reacción prácticamente no toma lugar. En nuestro caso, para todo los catalizadores evaluados el $\varnothing_{\text{part.}}$ excede considerablemente al antes citado (Tablas 5.3-5.6) por lo que la ausencia de alcanos ligeros se explicaría tanto por las condiciones de operación como por la característica antes mencionada.

El método de síntesis de catalizadores utilizado (impregnación por vía húmeda al equilibrio) influye notablemente sobre el grado de interacción que se da entre el níquel impregnado y los soportes empleados. Según se determinó por espectroscopia de reflectancia difusa (sección 5.1.3), el contacto íntimo entre las especies involucradas en la impregnación promueve la formación de especies de baja reducibilidad tipo “espinela superficial”, en el caso de catalizadores con soporte con alto contenido de alúmina. Por otro lado, el método de humedad incipiente favorece una menor interacción fase impregnada-soporte, con lo que la reducibilidad del níquel aumenta. Bartholomew y Farrauto (10) han reportado alta reducibilidad en muestras de 13.5 %p Ni/ Al_2O_3 impregnadas por esta técnica y reducidas a 573 K. Los trabajos de Chen y Shiue (11) presentan resultados semejantes.

Sánchez *et al.* (1) estudiaron la actividad en la deshidrogenación de ciclohexano de catalizadores de 5-30 %p Ni/ Al_2O_3 reducidos a 773 K, determinando que a igual concentración metálica las muestras impregnadas por humedad incipiente fueron más activas que los materiales sintetizados por vía húmeda. Estos autores atribuyeron este comportamiento a la presencia de especies soportadas de mayor interacción (y, por ende, de menor reducibilidad) en estos últimos catalizadores.

La mínima actividad del catalizador con soporte de alúmina y baja carga de níquel reducido a 673 K (NAL6, Fig. 6.1) indica que la interacción fase impregnada-soporte es lo suficientemente fuerte como para impedir la activación de un alta proporción de níquel a tales condiciones. Los datos de quimisorción de H_2 (Tabla 5.3) concuerdan con lo anterior al observarse muy baja área metálica (S_M) para el catalizador mencionado. En la misma línea, el sólido NAL5 fue inerte en reacción, indicando que la fase soportada no se reduce a

573 K. Al elevarse la temperatura de reducción (T_r) se proveería la energía necesaria para activar las especies oxidadas más refractarias.

Zieliński (12) preparó catalizadores de Ni/Al₂O₃ con una metodología similar a la utilizada en el presente trabajo, impregnando por vía húmeda un soporte obtenido por hidrólisis de isopropóxido de aluminio al que luego calcinó a 973 K. Por tanto, a carga metálica comparable las propiedades fisicoquímicas de estas muestras deben ser semejantes a las de los catalizadores NA. Este autor reportó que para sólidos de 20 %p Ni/Al₂O₃ la proporción de especies de alta interacción con el soporte (aluminato estequiométrico y no estequiométrico) representan un alto porcentaje del níquel total (4/5 partes), constituyendo prácticamente la totalidad de la fase impregnada en catalizadores con menor carga de níquel. Estas especies son escasamente reducibles a temperatura moderada (673 K) lo que explicaría las pobres propiedades hidrogenantes de nuestros materiales de Ni/Al₂O₃ activados a tales condiciones.

Debido a que la superficie catalítica real (aquella sobre la que se efectúan las transformaciones químicas) no necesariamente posee las mismas propiedades que la estudiada bajo condiciones controladas, Desai y Richardson (9) sugieren que para la caracterización de fases metálicas y su evaluación en reacción debe utilizarse el mismo montaje experimental. Existe evidencia de que los sitios más activos de un catalizador se desactivan por diferentes mecanismos (envenenamiento, deposición de coque, etc.) durante las etapas iniciales de los experimentos cinéticos (13). Debido a esto, el área activa inicial y sus propiedades pueden diferir grandemente de las de la fase activa en operación en estado estable. Asimismo, no puede descartarse el efecto de la pérdida parcial del área activa inicial por sinterizado bajo condiciones de reacción, tal como lo ha reportado Van Meerten (14) para catalizadores de metanación de CO. También debe de considerarse que no toda la S_M de los catalizadores está disponible a la adsorción de moléculas hidrocarbúricas en sistemas de hidrogenación-deshidrogenación, dependiendo la cantidad de precursores adsorbidos de las condiciones de operación utilizadas. En este sentido, Mirodatos *et al.* (15) han mostrado que en la hidrogenación de benceno a ciclohexano a temperaturas mayores a 400 K sobre catalizadores de níquel menos del 1% del área metálica está ocupada por moléculas hidrocarbúricas adsorbidas. Por el contrario, Lindfords y col. (16) reportan que en la hidrogenación de tolueno a $T_R > 483$ K, entre 30-60% de la superficie del Ni/Al₂O₃ adsorbe hidrocarburo en tanto que las cantidades de hidrógeno retenido son mínimas.

Según los datos de la Tabla 5.3, al incrementarse la temperatura de reducción de los materiales NAL (de 673 a 773 K) la proporción de níquel Ni⁰ superficial se cuadruplica. Sin embargo, no se observa un aumento proporcional en la capacidad deshidrogenante del catalizador NAL7 con respecto a la de NAL6 sino que el incremento es mucho mayor. Podría ser entonces que no existiera relación directa entre los datos de actividad y los parámetros determinados por quimisorción de H₂ por alguna de las razones ya mencionadas.

De los análisis por quimisorción de H₂ de los catalizadores con baja concentración de níquel preparados sobre óxidos mixtos (Tablas 5.4 y 5.5) se observa que la adición de TiO₂ mejora notablemente las propiedades de la fase metálica con respecto a la soportada sobre alúmina. Cuando la muestra soportada sobre óxido mixto rico en alúmina se redujo a

773 K (material NAT25L7) el catalizador obtenido fue el más eficiente de la serie L (Fig. 6.2). Las causas principales de este efecto parecen ser la inhibición en cierta extensión de la formación de especies difícilmente reducibles (sección 5.1.3) y el mejoramiento de la dispersión metálica. La mejora en actividad lograda por adición de una baja cantidad de titanía (~6% peso) es notable. El área metálica de la muestra NAT25L7 es 2.8 veces superior (por gramo de Ni) que la de NAL7 (Tablas 5.3 y 5.4) mientras que su actividad (en la misma base) es sólo ~50% mayor que la de esta última. Una menor actividad por centro activo para la muestra con soporte mixto (ACA, Fig. 6.8) sería la causa del comportamiento anterior. Este decremento en la ACA podría ser indicativo de que el estado SMSI ya empieza a manifestarse en catalizadores con bajo contenido de titanía en el soporte reducidos a 773 K (17).

La aparición de la SMSI (la cual también se identificó por quimisorción de H_2 , Fig. 5.20 y Tabla 5.5) altera drásticamente las propiedades adsorptivas del catalizador con soporte equimolar. Mientras que a una T_r baja (573 K) estos materiales fueron los únicos que presentaron actividad deshidrogenante estable (que no desapareció luego de la desactivación inicial), su máximo en este parámetro (a $T_r=673$ K) fue un orden de magnitud menor que la de los catalizadores con soporte mixto rico en alúmina (Fig. 6.2 y 6.3). El alto contenido de titanía en el óxido mixto equimolar promueve la obtención de catalizadores con alta proporción de níquel reducible a condiciones moderadas (“NiO libre”, Fig. 5.14 y 5.16). La inhibición de la formación del aluminato (18) proveería catalizadores fácilmente activables con alta actividad deshidrogenante.

Una explicación plausible de la baja actividad de los catalizadores reducidos a 773 K sería el acceso limitado de las moléculas de reactante al área activa. Es probable que el recubrimiento de las partículas metálicas soportadas por especies TiO_x ($x < 2$) ya se manifieste a 673 K, lo que explicaría la baja actividad del sólido NAT2L6. A este respecto, Mori y col. (19) mencionan que en catalizadores de Pd/ TiO_2 ya se registra la migración de especies TiO_x sobre la superficie del metal durante la reducción a $T_r=673$ K.

Otros investigadores (17) también han observado el estado SMSI en catalizadores con soportes de Al_2O_3 - TiO_2 . La magnitud del fenómeno es función tanto del contenido de titanía en las formulaciones como del método de preparación de catalizadores empleado. En sólidos de 1% Ir/ Al_2O_3 - TiO_2 la SMSI se manifestó al impregnar la alúmina con titanía (6.6% peso), mientras que en muestras precipitadas tal fenómeno estuvo ausente, no obstante el mayor contenido de TiO_2 en el soporte (16.4% peso). Fogger y Anderson (17) determinaron la aparición de SMSI en los catalizadores mencionados tanto por la disminución en la selectividad a etano como por la disminución en la actividad por centro activo que mostraron los sólidos reducidos a 750 K con respecto a los activados a 520 K, durante sus estudios en la conversión de *n*-butano.

Mientras que en los catalizadores con baja carga de níquel y soporte rico en alúmina no se evidenció la SMSI al incrementarse la T_r de 673 a 773 K, los preparados con el óxido equimolar y reducidos a 773 K mostraron un drástico descenso en su actividad catalítica, tanto por gramo de níquel como por centro activo (Fig. 6.3 y 6.8). Siguiendo los razonamientos de Fogger y Anderson (19) a bajos contenidos de TiO_2 el Ti se enlazaría a átomos de Al por “puentes de oxígeno” (enlace Ti-O-Al). Esto disminuiría la probabilidad

de la formación de cationes Ti^{3+} , en tanto que la movilidad superficial de las especies TiO_x también decrece, con lo que el recubrimiento parcial de las partículas de Ni^0 sería improbable. En contraste, para las muestras con soporte equimolar se registraría mayor proporción de enlaces Ti-O-Ti, lo que facilitaría la reducción de los iones Ti^{4+} a Ti^{3+} , favoreciéndose la aparición del estado SMSI. La información obtenida por FDR (Fig. 4.66c) para el soporte equimolar calcinado a 973 K muestra la existencia de microdominios ricos en titania (anatasa) en los que prevalecerían las propiedades de este óxido. Probablemente, esto favorecería la aparición de SMSI en catalizadores preparados con este soporte. El mayor descenso en la ACA para el material con soporte equimolar con respecto al preparado con óxido rico en alúmina (ambos sólidos de la serie L y reducidos a 773 K, Fig. 6.8) confirmaría que el estado SMSI se manifiesta más plenamente en la primera de las muestras (17). De acuerdo a la información de la Tabla 6.1, el catalizador NAT2L7 es el que presenta el menor número de sitios activos, siendo su energía de activación en la deshidrogenación a benceno similar a la del sólido con soporte de alúmina (Fig. 6.12). Por tanto, las pobres propiedades deshidrogenantes del catalizador con soporte equimolar se atribuirían tanto al limitado número de centros disponibles a la adsorción de reactivos como a su baja actividad (Fig. 6.8).

Recientemente, Lu y col. (20) han reportado que en sistemas mixtos TiO_2 - ZrO_2 con alto contenido de titania (equimolar) no se favorece la aparición de la SMSI en catalizadores de 1%p Pt soportado reducidos a alta temperatura. A diferencia de nuestros sólidos con soporte equimolar, después de su activación a 773 K estos materiales conservaron sus propiedades quimisorptivas y buena parte de su actividad en la hidrogenación de naftaleno. Lo anterior probablemente se deba a que el efecto estabilizante del óxido de circonio sobre la titania es mayor que el impartido por la alúmina, previniendo la migración de especies TiO_x y, por ende, el recubrimiento de las partículas metálicas.

Otro factor que influiría en la aparente ausencia de SMSI en los catalizadores con baja concentración de TiO_2 en el soporte reducidos a alta temperatura (NAT25L7) sería el tamaño de partícula metálica. En experimentos independientes con catalizadores de 1%p Pt soportado sobre óxido mixto AT25 preparado con HNO_3 (21) se observó SMSI luego de la reducción a 773 K. Foger y Anderson (17) registraron el estado SMSI en catalizadores de 1%p Ir/ Al_2O_3 - TiO_2 con soporte de composición similar a la del óxido AT25. En ambos casos, la alta dispersión de la fase metálica debe ser un factor determinante ya que mientras más pequeñas son las partículas soportadas más susceptibles son al recubrimiento por TiO_x . A este respecto, se ha reportado (22) que cristalitos de Ni^0 con $\varnothing_{part.} > 5$ nm retienen una alta proporción de su superficie libre de tales especies. En nuestro caso, las dimensiones de las partículas metálicas del catalizador NAT25L cumplen con la condición anterior (Tabla 5.4) por lo que o se evita la aparición de la SMSI, o su extensión no es suficiente como para alterar marcadamente las propiedades quimisorptivas de los correspondientes catalizadores.

Como ya se mencionó, Haller y Resasco (4) reportan que la velocidad de reacciones de hidrogenólisis de diversos hidrocarburos disminuye en varios órdenes de magnitud sobre catalizadores en estado SMSI. En contraste, las reacciones de isomerización, hidrogenación y deshidrogenación no serían mayormente influenciadas. En suma, sólo las reacciones “sensibles a la estructura” (aquellas que requieren de un arreglo definido de átomos de la fase activa para poder efectuarse) serían afectadas de manera importante por la SMSI. Por

tanto y según estos autores, el principal efecto de este estado sería geométrico (bloqueo físico de los centros activos). Si el bloqueo físico de los centros activos no explicara totalmente la pérdida de actividad en reacciones “insensibles a la estructura” la explicación más probable sería un efecto electrónico. A este respecto, Mériaudeau y col. (23) proponen que la transferencia de electrones desde la fase TiO_x ($x < 2$) hacia los orbitales d de la fase metálica es la causa de la pérdida de sus propiedades adsorptivas. Esto afectaría la actividad catalítica disminuyéndola sin importar el tipo de reacción estudiada.

La baja cantidad de “NiO libre” presente sobre la muestra NTL debido a la alta interacción fase impregnada-soporte (tal como se identificó por espectroscopia de reflectancia difusa, Fig. 5.18) impidió la activación del catalizador por reducción a 573, 623 y 673 K. Es importante aclarar que esta interacción se refiere a la presencia de especies NiO-TiO₂ de baja reducibilidad (24) y no al estado SMSI. A pesar de que el sólido NTL6 no mostró actividad catalítica, sí adsorbió pequeñas cantidades de H₂ (Fig. 5.21 y Tabla 5.6). Esto concordaría con la conclusión de que no toda el área metálica disponible a la quimisorción de moléculas sonda resulta necesariamente activa en reacción. Otra posibilidad sería la adsorción de H₂ por especies TiO_x (25) parcialmente reducidas que ya podrían estar presentes en el catalizador activado a 673 K (19). Considerando la magnitud de la carga de níquel del sólido (8.2 %p) y el área específica del soporte (120 m²g⁻¹) puede inferirse que las partículas soportadas poseen un tamaño tal que su recubrimiento por el óxido parcialmente reducido no es probable. Por tanto, la causa principal de la baja cantidad de H₂ adsorbido debe ser otra.

Durante la reducción del material a 773 K toman lugar varios procesos (sinterizado y cambio de fase del soporte, reducción del níquel impregnado) que ya se han discutido en un apartado anterior (5.3). El debilitamiento de la interacción de las partículas de níquel con el soporte de titania debido al crecimiento de partícula metálica por sinterizado (Tabla 5.6) así como al incremento en cristalinidad del TiO₂ (Fig. 4.15), se corrobora por los datos de actividad catalítica (Fig. 6.4). Algunos autores (26) mencionan que la presencia de níquel sobre la superficie de la titania favorece la transformación anatasa-rutilo con la consecuente pérdida de propiedades texturales, tal como se registró en la presente investigación. Luego de la re-oxidación (a 673 K) y posterior re-activación (a 673 K) el catalizador NTL6¹ presentó capacidad deshidrogenante ligeramente menor que los reducidos a 773 K (Fig. 6.4). Una vez eliminada la fuerte interacción con el soporte el material calcinado podría presentar cristales de NiO sobre su superficie, facilitándose la reducción de la fase impregnada. En este sentido, se ha reportado (24) que luego de la re-oxidación de catalizadores de Ni/TiO₂ obtenidos por reducción a alta temperatura de precursores con alto contenido de especies NiO-TiO₂ de alta interacción, es posible identificar (por difracción de rayos X) cúmulos de NiO. Resultados similares han sido publicados (27) en estudios similares realizados con catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por coprecipitado. Asimismo, mediante ciclos de reducción y oxidación a temperatura programada (TPR y TPO, respectivamente, por sus siglas en inglés), Rynkowski *et al.* (28) han demostrado la posibilidad de generar diversas especies de níquel sobre la superficie de catalizadores de Ni/Al₂O₃, mismas que serían activables bajo diferentes condiciones.

En cuanto a la influencia de la fase cristalina del soporte (TiO₂) sobre la aparición de la SMSI los resultados reportados en la literatura son contradictorios. Mientras que

algunos grupos (26) proponen que la transformación anatasa-rutilo (durante la reducción de los catalizadores a 773 K) es condición *sine qua non* para la manifestación de tal efecto, otros reportan (4) que no existe ninguna correlación entre la fase cristalográfica del soporte y dicho fenómeno.

Algunos autores han reportado (29) que en catalizadores en estado SMSI el TiO_2 promueve una alta actividad por centro activo en las fases metálicas soportadas. Por ejemplo, aunque la cantidad neta de CO adsorbido disminuye (~20 veces) al presentarse la SMSI en catalizadores de Pt o Pd/ TiO_2 , su actividad intrínseca por centro activo en metanación es entre 5 y 10 veces mayor (29), habiéndose propuesto el debilitamiento del enlace entre los reactivos adsorbidos y la superficie como causa de este comportamiento anterior. En contraposición, se han determinado tendencias opuestas en la actividad en la misma reacción para catalizadores de Rh/ TiO_2 (30). En nuestro caso, sin embargo, el aumento en la ACA se registró para sólidos Ni/ TiO_2 en los cuales aparentemente no se manifestó la SMSI (NTL7). Como corolario, puede decirse que la influencia de la concentración de titanía en el soporte sobre la ACA depende también del sistema catalítico estudiado, siendo peligroso hacer generalizaciones que no estén respaldadas por evidencia experimental.

La notable diferencia entre los valores de energía de activación y $\ln A$ para el níquel soportado en titanía activado a 667 y 773 K (NTL6¹ y NTL7, respectivamente) se deben a que para el segundo de estos materiales estos parámetros se determinaron bajo condiciones de reacción que alteraron las propiedades del sólido catalítico. De este modo, los fenómenos simultáneos de sinterizado y cambio de fase del soporte, reducción y sinterizado de la fase metálica y reacción de deshidrogenación provocan que estos valores no sean confiables. Por tanto, la determinación realizada para NTL6¹ arrojaría valores más cercanos a la realidad para tales parámetros. La buena actividad de este catalizador se debería a su muy alta actividad por centro dada la baja energía de activación de éstos (Fig. 6.8 y 6.12, respectivamente), no obstante su reducido número (Tablas 5.6 y 6.1).

Efecto del Incremento en la Carga Metálica

El notable incremento registrado en la actividad deshidrogenante al elevarse la temperatura de reducción de 673 a 773 K para los catalizadores con alta concentración de níquel soportados en alúmina (NAH7, Fig. 6.5) concuerda con los resultados de quimisorción de H_2 presentados en la Tabla 5.3, al observarse área metálica (S_M) 3.6 veces mayor para el sólido reducido a mayor temperatura. La capacidad deshidrogenante se incrementa por un factor de ~ 4 (a $T_R=593$ K) al elevarse la temperatura de activación. A partir de los datos de la Tabla 5.3 puede observarse que el precursor NAH no se reduce fácilmente a condiciones moderadas ($T_r=673$ K). La baja proporción de Ni^0 presente sobre la superficie de este material se refleja en sus pobres propiedades deshidrogenantes (Fig. 6.5).

Si existiese una relación directa entre la magnitud del área metálica (Tabla 5.3) y la actividad catalítica, la velocidad de deshidrogenación (R_{AM}) del material NAL7 debería ser el doble de la de NAH7 (considerando que las R_{AM} se expresan por gramo de níquel). Sin embargo, la actividad del segundo sólido es ~2.5 veces mayor que la del primero. La explicación parece recaer sobre la naturaleza de los sitios activos involucrados en cada

caso. Diversas investigaciones indican que el níquel soportado sobre alúmina luego de la calcinación puede encontrarse en 2 (12) o hasta 3 estados químicos (31). Uno de ellos sería el NiO y los dos restantes se relacionarían a especies del tipo NiAl_2O_4 . La primera de estas últimas no sería reducible ni siquiera a 773 K (Ni^{2+} en sitios tetraédricos de la matriz de alúmina), en tanto que la segunda sí sería activable a tales condiciones (Ni^{2+} en sitios octaédricos de la matriz de soporte). La fracción de NiO aumentaría en relación a la de las otras dos especies al aumentar la carga metálica del catalizador.

Según Kester y col. (31), los sitios más activos en reacciones de hidrogenación-deshidrogenación serían los provenientes de la activación del NiO cuyas partículas se convertirían en cristalitas de Ni^0 . Estos centros constituirían prácticamente la totalidad de la fase depositada en catalizadores con contenido de níquel >15 %p peso. Los sitios menos activos estarían asociados con átomos de níquel rodeados por átomos de oxígeno de la matriz de Al_2O_3 . Estos sitios resultarían de la reducción del níquel localizado en vacancias octaédricas de la matriz del soporte. Esta sería la especie predominante en sólidos con baja carga metálica, en los que debido al tamaño de partícula depositada se promueve mayor interacción fase impregnada-soporte.

De acuerdo a nuestros resultados de caracterización de los precursores calcinados con soporte de alúmina (Fig. 5.14-5.16), existen especies tipo aluminato en ambos materiales aunque en el material de la serie H la formación de cristales de “NiO libre” parece incipiente. Por tanto, la muestra con mayor carga de níquel reducida a 773 K (NAH7) debe poseer una mayor proporción de centros más activos que los de NAL7, lo cual explicaría su mayor actividad deshidrogenante. Los datos de la Fig. 6.8 confirman que el incremento en carga metálica redundaría en la obtención de materiales con sitios activos con mejores propiedades deshidrogenantes, al observarse que la ACA aumenta al doble en NAH6, con respecto a la de NAL7.

La energía de activación de los catalizadores con alta carga de níquel soportados en alúmina es 40% mayor que la de las correspondientes muestras con menor concentración metálica (Fig. 6.12 y 6.13). Debido a ello la gran diferencia que se observa en las R_{AM} de estos catalizadores determinadas a 573 K (Fig. 6.10) disminuye claramente al realizarse la comparación a 593 K (Fig. 6.11) debido a que a mayor temperatura existe una mayor contribución de los centros con mayor E_a , en el caso de los sólidos de la serie H. Considerando la especiación del níquel soportado, las E_a registradas deben representar un promedio de los valores propios de los diferentes tipos de sitios que intervienen en la reacción.

Con respecto a los sólidos con alta carga de níquel preparados con soporte mixto rico en alúmina (Fig. 6.6) la mayor actividad se determinó para el sólido reducido a temperatura menor (673 K). El valor de área metálica (por gramo de catalizador) para los catalizadores NAT25H6 y NAT25L6 es semejante (Tabla 5.4). Ajustando este parámetro por el contenido de níquel en las muestras, el área expuesta (por gramo de Ni) es 2.4 veces superior para el segundo, en tanto que su R_{AM} (a 593 K) es aproximadamente 2.5 veces menor que la del material de la serie H (Fig. 6.2 y 6.6). Esto confirma que la capacidad deshidrogenante de los centros activos del catalizador con alta carga de níquel es mayor. En la misma línea, la actividad por centro activo (Fig. 6.8) aumenta 2.5 veces al incrementarse

la concentración de níquel en los catalizadores con soporte mixto AT25 debido probablemente a un aumento en la proporción de sitios de mayor capacidad deshidrogenante.

Para los catalizadores de alta concentración de níquel con soporte AT25 se determinó que por la adición de titanía a la alúmina la formación de especies tipo aluminato se inhibe en cierta extensión, encontrándose buena parte de la fase impregnada como “NiO libre” (Fig. 5.14 y 5.16). Por estudios de DRX del precursor calcinado NAT25H (Fig. 5.5), se identificó la presencia de la fase NiO de baja dispersión y, por ende, de baja interacción con el óxido mixto. A causa de esta baja interacción fase activa-soporte originada tanto por las propiedades del óxido como por el alto contenido metálico la fracción de níquel activable presente sobre el soporte mixto rico en alúmina se incrementaría.

Sería entonces posible activar a condiciones moderadas (673 K) una alta proporción del níquel impregnado, debido a lo cual los catalizadores obtenidos poseen buenas propiedades deshidrogenantes (Fig. 6.6). La disminución en la actividad deshidrogenante (alrededor de un 35%) registrada al aumentar la T_r de 673 a 773 K podría atribuirse a fenómenos de desactivación. La pérdida de actividad por sinterizado de la fase metálica puede descartarse debido a que la evaluación catalítica se realizó a temperaturas mucho menores a la necesaria para que este fenómeno tome lugar ($T > 723$ K). Esta desactivación parcial de la fase metálica bajo condiciones de reacción provoca que los datos de actividad deshidrogenante no puedan relacionarse directamente a los resultados de caracterización por quimisorción de H_2 .

La energía de activación para NAT25H6 es el doble de la de NAT25L6 (Fig. 6.12 y 6.13), causando que la actividad del primero se incremente mucho más rápidamente que la del segundo al elevarse la temperatura de reacción (Fig. 6.10 y 6.11).

A carga metálica semejante (~20 %p), el material con soporte mixto rico en alúmina presenta una ACA menor que la del catalizador NAH6 siendo esto originado quizá por alguna modificación electrónica en la naturaleza de los sitios deshidrogenantes debido al TiO_2 en el soporte.

La aparición del estado SMSI en los catalizadores con soporte equimolar y baja carga metálica invalida la comparación de su actividad deshidrogenante con la de los correspondientes sólidos con mayor contenido metálico. Como ya se mencionó en el Capítulo anterior, el tamaño de las partículas metálicas presentes en los materiales de alta carga de níquel soportados sobre los óxidos mixtos influiría en que no se manifieste el estado SMSI (22), ni siquiera en el caso del material con alta concentración de TiO_2 (AT2).

Para el catalizador NAT2H la pérdida de actividad deshidrogenante al aumentar la temperatura de reducción de 673 a 773 K llega a ser de hasta un 50%. La magnitud del fenómeno de desactivación observado es función del contenido de TiO_2 en los soportes, incrementándose según el orden NAT2H > NAT25H (catalizadores reducidos a 773 K).

Para sólidos con alta concentración metálica (serie H), el incremento en la cantidad de titanía en el soporte provoca sólo una pequeña disminución en la actividad

deshidrogenante por sitio (Fig. 6.8). Las diferencias en los valores de la ACA son mucho menores que las encontradas para los catalizadores con baja carga metálica. Por tanto, puede decirse que la alta carga metálica determina el patrón encontrado, si se considera que la interacción del soporte con las partículas metálicas sería menor a la que se manifiesta en catalizadores de baja concentración de níquel.

El descenso en la ACA sugiere que además del efecto físico del recubrimiento de las partículas metálicas soportadas por TiO_x parcialmente reducidas existe un efecto electrónico que de alguna manera altera las propiedades quimisorbtivas de los catalizadores con titanía en el soporte. El que los valores de energía de activación para los sólidos NAT2L7 (de muy baja actividad por el estado SMSI) y NAT2H6 sean prácticamente iguales (Fig. 6.12 y 6.13) indica que sus sitios deshidrogenantes deben ser similares, atribuyéndose entonces la mínima actividad del primero a la inaccesibilidad de los sitios activos debido al bloqueo por titanía parcialmente reducida.

La linealidad de la relación entre los valores de A (factor de frecuencia) y S_M^1 (área metálica/ g_{Ni}) sugiere correspondencia entre el primero de estos parámetros y el número total de sitios deshidrogenantes (7). No obstante, la validez de esta correlación parece limitarse a series de catalizadores con propiedades semejantes. Se observó un incremento de 4 órdenes de magnitud al variar la carga metálica de los materiales de la serie L a la serie H, aunque el contenido metálico sólo aumentó por un factor de 2. Probablemente esto se deba a la distinta naturaleza de los sitios activos de los materiales de cada serie. Mientras que en los de baja carga metálica (reducidos a 773 K) la proporción de centros deshidrogenantes provenientes de la reducción de especies de alta interacción con el soporte es alta, en los de la serie H (reducidos a 673 K) la mayor parte de los sitios se encontraría en cristallitos de Ni^0 originados por activación de “NiO libre” (32). Debido a las características distintivas de cada tipo de centro, el considerar los valores de A como indicativos del número de centros deshidrogenantes únicamente sería válido para catalizadores con sitios semejantes.

No obstante que el material NAT2L7 (en estado SMSI) prácticamente no presenta especies tipo aluminato de níquel (Fig. 5.15) su comportamiento sigue la tendencia del resto de los materiales de la serie L (con alto contenido de aluminato estequiométrico y no estequiométrico), Fig. 6.14. Por tanto, aunque la presencia de titanía disminuye la proporción de especies de níquel en alta interacción con el soporte (sección 5.1.3) incrementando la reducibilidad de la fase soportada (sección 5.2.1), este efecto parece ser menos importante que la modificación de la naturaleza de los centros debido al incremento en la concentración de níquel.

6.2.- Evaluación de la Actividad Hidrogenante de la Fase NiS_x Soportado

La nomenclatura empleada para designar los diferentes catalizadores sulfurados se basa en las convenciones establecidas en el Capítulo V. Al final de cada clave se añadirá una letra “S” significando que el sólido fue activado por sulfuración a 673 K. A manera de ejemplo, NAT25LS representa al catalizador con baja carga de níquel (~10 %p), sulfurado a 673 K y con soporte de óxido mixto rico en alúmina.

6.2.1.- Efecto de la Composición del Soporte y de la Carga de Níquel

Las propiedades hidrogenantes de los catalizadores de las series L y H sulfurados a 673 K se evaluaron en la hidrogenación de naftaleno a tetralina en reactor por lotes operado a 623 ± 5 K y 82 ± 3 kgfcm⁻² absolutos de presión de H₂. Las tendencias para la conversión *versus* tiempo de operación para los materiales de las series L y H se aprecian en las Fig. 6.16 y 6.17, respectivamente.

A excepción de NAT2LS, ninguno de los sólidos de baja carga de níquel muestra diferencias significativas en su capacidad hidrogenante. Para estas muestras la conversión se incrementa linealmente en el intervalo de tiempo estudiado, alcanzándose ~30% de conversión luego de 9 h de duración de corrida. Por su parte, la formulación con soporte equimolar hidrogena poco más de 40% del naftaleno en el mismo intervalo de tiempo.

Los catalizadores de alta carga de níquel y soporte mixto presentan mayor actividad que los sólidos de la serie L. NAT2HS alcanza el máximo en conversión (poco menos de 60%) luego de 6 h de reacción, permaneciendo este valor prácticamente invariable con respecto al tiempo, Fig. 6.17.

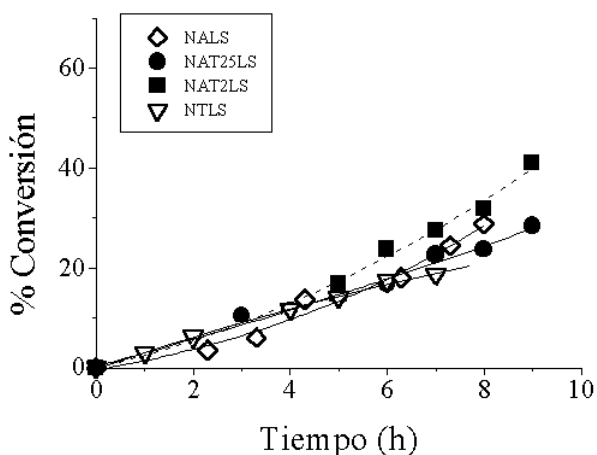


Fig. 6.16.- Efecto de la composición del soporte sobre la conversión de naftaleno a tetralina. Catalizadores serie L sulfurados a 673 K.

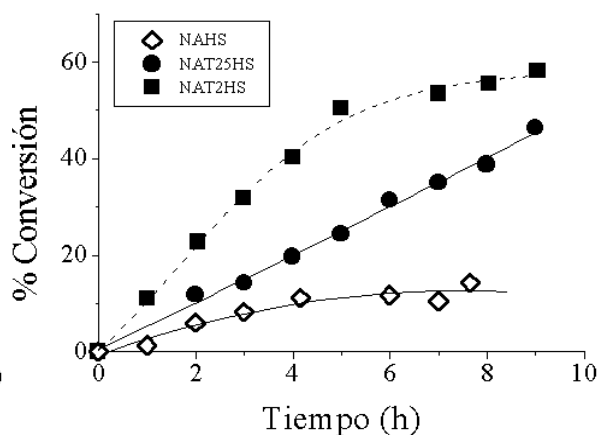


Fig. 6.17.- Efecto de la composición del soporte sobre la conversión de naftaleno a tetralina. Catalizadores serie H sulfurados a 673 K.

La conversión se incrementa linealmente con el tiempo hasta ~45% para el sulfuro soportado sobre óxido mixto rico en alúmina (NAT25HS) en tanto que NALS presenta actividad mucho menor que las formulaciones con soporte de óxidos mixtos. La conversión alcanzada por las muestras con alta carga de níquel y soporte mixto luego de 6 h de operación es aproximadamente 2 veces mayor que la de los correspondientes materiales con concentración menor de Ni. Por el contrario, para catalizadores con soporte de Al₂O₃ la conversión obtenida con NAHS (después de 6 h) es menor que la del catalizador con baja carga de níquel (NALS), probablemente debido a una desactivación más pronunciada bajo condiciones de reacción. En la Fig. 6.18 resulta más evidente la desactivación que sufren los catalizadores NAHS y NAT2HS.

Una comparación entre los valores de la constante de velocidad inicial (k , por masa de catalizador) calculados suponiendo un modelo de pseudo primer orden se presenta en la Fig. 6.19. Estos valores se calcularon utilizando los datos a baja conversión para considerar únicamente los datos bajo control cinético, eliminando posibles efectos de desactivación catalítica.

Ambas series de sólidos (L y H) mejoran en sus propiedades hidrogenantes conforme se incrementa el contenido de TiO_2 . De los materiales con baja carga metálica, el mejor resulta ser el soportado sobre óxido mixto equimolar. El efecto benéfico de la titania no es función lineal de su contenido en los soportes. Además este efecto es más notable en los catalizadores de mayor concentración metálica. El incremento en k en los catalizadores de la serie H con respecto a los de la serie L no es directamente proporcional al aumento en el contenido de níquel. La formulación NAT2HS es muy superior al resto de los sólidos de la serie H (k 4.4 y 2.2 veces mayor que la de NAHS y NAT25HS, respectivamente) aun cuando su contenido de níquel es semejante. La diferencia entre la actividad de los catalizadores de baja y alta carga metálica para un soporte dado aumenta con el contenido de TiO_2 . El $\text{NiS}_x/\text{TiO}_2$ presenta una k comparable a la del catalizador NAHS (soportado sobre alúmina) aunque este último posee carga de níquel 3 veces mayor (6.6 y 19.3% p, respectivamente).

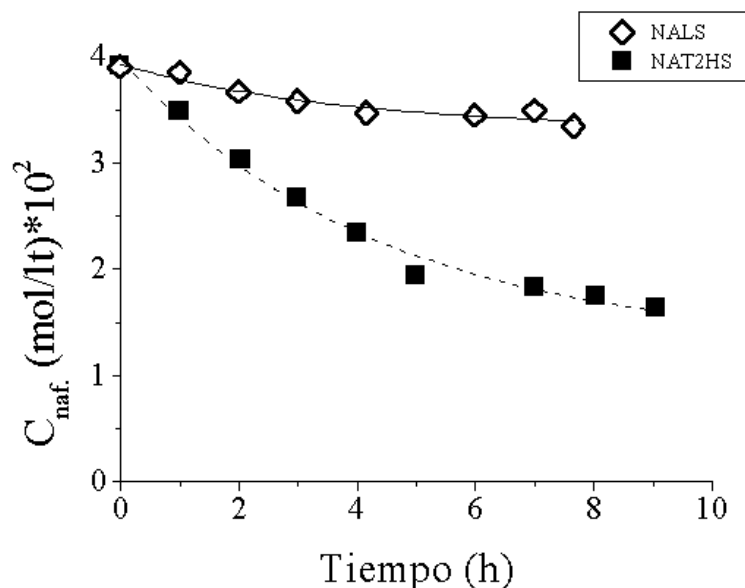


Fig. 6.18.- Curvas concentración de naftaleno vs. tiempo para los catalizadores sulfurados con alta carga de níquel soportados sobre alúmina y sobre óxido mixto equimolar.

Si las constantes de velocidad se expresan por masa de Ni (k^1) las tendencias cambian marcadamente, Fig. 6.20. Los catalizadores con baja carga metálica resultan más activos que los de la serie H, con excepción del sólido con soporte equimolar. Aunque, en general, las diferencias entre las propiedades hidrogenantes de los distintos sólidos son menos marcadas que las observadas en la Fig. 6.19, es claro el efecto benéfico de la adición de titania para ambas series de catalizadores. El catalizador de alta concentración de níquel

con soporte equimolar (NAT2HS) nuevamente es el material con más capacidad hidrogenante. La adición de titanía en baja concentración (6% peso) mejora significativamente la actividad hidrogenante del catalizador con soporte de alúmina, independientemente de la carga de Ni. Ambas formulaciones con soporte equimolar muestran valores de la constante de velocidad similares entre sí, siendo éstas muy superiores a las correspondientes a los catalizadores con soporte de alúmina (~2.8 y ~3.5 veces mayor para los materiales de las series L y H, respectivamente). NTLS es el material más activo de entre la serie de baja carga metálica, siendo su k^1 por masa de níquel similar a la de los catalizadores con soporte equimolar y ~3 veces mayor que la de los soportados sobre alúmina.

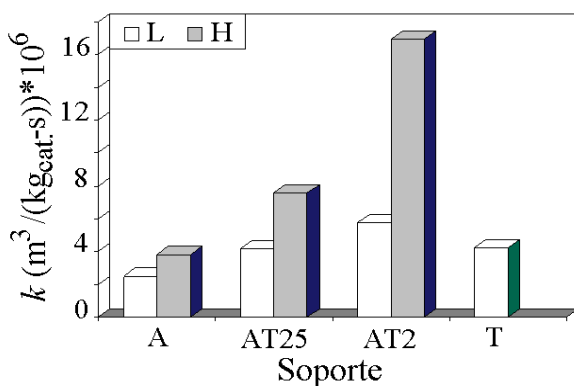


Fig. 6.19.- Constantes de velocidad inicial (k , por masa de catalizador) de pseudo primer orden. Hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores sulfurados a 673 K.

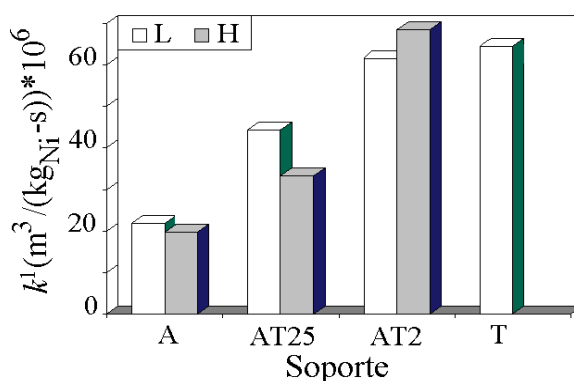


Fig. 6.20.- Constantes de velocidad inicial (k^1 , por masa de Ni) de pseudo primer orden. Hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores sulfurados a 673 K.

6.2.2.- Discusión de Resultados

De la especiación del níquel oxidado presente en los catalizadores depende el grado de sulfuración alcanzable y, por ende, la actividad catalítica de los sólidos. De las fases de níquel identificadas en nuestros catalizadores (por espectroscopia de reflectancia difusa, ERD, apartado 5.1.3) el NiO es la única especie totalmente sulfurable a las condiciones ensayadas (673 K, mezcla H₂S/H₂ al 13%). Las investigaciones de Mangnus *et al.* (32) señalan que las partículas de NiO soportado son fácilmente sulfurables a la temperatura en cuestión transformándose ya sea a NiS_{1+x} o a NiS_x. Por su parte, Pecoraro y Chianelli (33) han reportado que la sulfuración de NiO másico (a 673 K) produce NiS_x, fase que luego de catalizar la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (a la misma temperatura) se reduce a Ni₃S₂. Quartararo *et al.* (34) y Lacroix *et al.* (35) coinciden en que esta última es la fase estable bajo condiciones de hidrotratamiento.

Los compuestos tipo “espinela superficial” (NiAl₂O₄), identificados sobre los materiales de las series L y H con soporte de alúmina y de óxido mixto rico en alúmina (apartado 5.1.3) no son sulfurables a 673 K (36). Esto se debe a que el intercambio de átomos de oxígeno por átomos de azufre no puede efectuarse a causa de la gran estabilidad de los oxígenos coordinados a los átomos de níquel que también se enlazan a iones Al³⁺ (32). La fase aluminato resultante de la reacción en estado sólido entre los iones Ni²⁺ que

migran al interior de la matriz de alúmina durante la calcinación a alta temperatura también es una especie refractaria a la sulfuración. Estos compuestos altamente estables requieren de tratamientos de sulfuración a temperaturas superiores a 1000 K (36, 37) para ser activados. Por tanto, todo aquel níquel que se encuentre formando parte de compuestos de baja sulfurabilidad no será activable y será inerte en la hidrogenación de naftaleno.

En este contexto, la baja sulfurabilidad de las especies de alta interacción con el soporte (NiAl_2O_4) identificadas por ERD para los precursores calcinados con soporte de alúmina (Fig. 5.15 y 5.17) justificaría la baja actividad hidrogenante de este catalizador (Fig. 6.16 y 6.17). La adición de TiO_2 inhibe la formación del aluminato (18) con lo que la proporción de níquel activable por sulfuración aumenta, incrementándose consecuentemente la actividad hidrogenante del catalizador. Este efecto es evidente aun para catalizadores con bajo contenido de TiO_2 (NAT25L y NAT25H). Sin embargo, la presencia de especies de mayor sulfurabilidad no explica *per se* el mejoramiento en las propiedades hidrogenantes de los materiales con soporte mixto rico en alúmina. Por tanto, la mayor dispersión de la fase soportada también deben jugar un papel preponderante. La dispersión de la fase metálica (determinada por quimisorción de H_2) no se corresponde exactamente con la del sulfuro ya que siendo estas partículas menos densas que las metálicas (5.87 y 8.9 g cm^{-3} , respectivamente (38)) ocupan un volumen mayor a igual cantidad de carga metálica impregnada. Sin embargo, es posible obtener una idea bastante aproximada acerca de la dispersión del sulfuro a través de la información arrojada por la caracterización de la fase metálica (39).

Si las tendencias en la dispersión metálica de los distintos catalizadores evaluados (Tablas 5.3-5.6) son válidas también para los sulfuros, su mayor dispersión en los catalizadores con soporte mixto en comparación con los de soporte de alúmina, sumado a la mayor proporción de níquel activable (por sulfuración) explicaría el aumento observado en actividad hidrogenante. Por tanto, aun cuando la proporción de especies no sulfurables es menor en NAT25L que en los catalizadores con soporte de Al_2O_3 , el mejoramiento en propiedades hidrogenantes también debe atribuirse a una mejor dispersión del sulfuro.

Tal como se determinó por espectroscopia de reflectancia difusa, la proporción de especies refractarias a la sulfuración disminuye drásticamente en las formulaciones con soporte equimolar (Fig. 5.15 y 5.17). Por lo tanto, estos catalizadores deben ser los de mayor concentración de sulfuro de níquel. Lo anterior, aunado a una mayor dispersión de la fase soportada (Tabla 5.5) resultarían en una mayor actividad hidrogenante en comparación con el resto de los sólidos (Fig. 6.16 y 6.17).

Todos los materiales sólo saturaron el primer anillo del naftaleno (transformación a tetralina) atribuyéndose lo anterior a la baja actividad de los catalizadores empleados. En este sentido se ha reportado (34) que la actividad en la hidrogenación de ciclohexeno del $\text{Ni}_3\text{S}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es ~ 5 veces menor que la de los sulfuros de metales de transición más activos (Ru, Mo y Re).

La hidrogenación de un anillo procede más fácilmente cuando posee menos carácter aromático. La energía de resonancia del naftaleno es de 61 kcal mol^{-1} , siendo menor que la

de dos moléculas de benceno ($2 \times 36=72$ kcalmol⁻¹ (40)). La conversión a tetralina involucra la pérdida de 25 kcal de energía de resonancia (41), siendo la velocidad de formación de este compuesto ~21 veces mayor que la del ciclohexano a partir de benceno (42). El segundo anillo posee una energía de resonancia de 36 kcalmol⁻¹, por lo cual su saturación se efectúa de modo similar a la del benceno. Debido a esto, la velocidad de hidrogenación del primer anillo del naftaleno es ~1 orden de magnitud mayor que la del segundo (43).

Para el material con alta carga de níquel soportado sobre óxido equimolar (NAT2HS) se alcanza el máximo de conversión a ~60% luego de 6 h de operación sin que exista un incremento posterior en la transformación a tetralina (Fig. 6.17). La correspondiente concentración de naftaleno se encuentra muy alejada de la fijada por el equilibrio termodinámico bajo las condiciones de operación (~1% mol, Apéndice 8.5) por lo que es probable que en este punto se manifiesten fenómenos de desactivación de los centros hidrogenantes.

El que el incremento en la actividad inicial (por masa de catalizador) promovida por los distintos sólidos no sea directamente proporcional al aumento en la carga de níquel (Fig. 6.19) podría deberse a las diferencias en dispersión y grado de sulfuración de la fase soportada. El efecto de estos 2 parámetros está íntimamente relacionado ya que catalizadores con partículas de NiO de mayor tamaño (y de baja dispersión) presentan mayor sulfurabilidad. Por otra parte, la cantidad de sitios activos (de hidrogenación-deshidrogenación) en el sulfuro de níquel no se relaciona únicamente con la dispersión de la fase activa, sino más bien con el número de vacancias aniónicas (de azufre) en las que moléculas adsorbidas pueden interaccionar con los átomos metálicos (44, 45). Dado que el número de estas vacancias de azufre puede variar de acuerdo a la electronegatividad del soporte (46), que es función de la composición, es necesario cuantificarlos directamente en cada material (*e. g.* por quimisorción de NO) para poder relacionar las propiedades del sulfuro con su actividad catalítica.

Nishimura y col. (47) proponen que en catalizadores de sulfuro de Mo promovido con Co o Ni los sitios situados en las aristas en íntimo contacto con el soporte de alúmina promueven la saturación de aromáticos. La proporción de estos sitios es mayor en catalizadores de baja carga metálica debido a su mayor dispersión. Si lo anterior es también válido para el sulfuro de níquel soportado, esto explicaría el que la velocidad inicial de hidrogenación (por masa de níquel) es mayor para los sólidos de la serie L, Fig. 6.20, a pesar de que, como ya se mencionó, las partículas de NiO soportadas de mayor tamaño (presentes en catalizadores con mayor carga de níquel) pueden sulfurarse en mayor extensión debido a su menor interacción con el soporte (32). De este modo, el comportamiento de la fase sulfurada del níquel es diferente al determinado para la fase níquel metálico en donde la proporción de sitios de mayor actividad se incrementa en los catalizadores de mayor carga metálica, debido a que dichos centros se relacionan a las partículas de menor interacción con la matriz del soporte.

Cedeño y col. (48) han estudiado catalizadores de sulfuro de Mo/Al₂O₃-TiO₂ (2.8 at.nm⁻²) en la hidrogenación de ciclohexeno determinando un mínimo en la actividad para

formulaciones con soporte equimolar. A concentraciones de titania mayores, la capacidad hidrogenante de los catalizadores registra un aumento notable. A diferencia de lo aquí encontrado, estos autores reportan que óxidos mixtos de baja concentración de titania (relación Al/Ti~5) promueven mayor actividad hidrogenante que el soporte equimolar.

El efecto benéfico de la adición de TiO₂ en el soporte es evidente en la Fig. 6.20. La alta actividad hidrogenante del catalizador soportado sobre titania con baja carga de níquel puede deberse a que básicamente toda la fase impregnada se encuentra como especies NiO o NiO-TiO₂ sulfurables a 673 K (Fig. 5.18 y 5.19). Por otra parte, si tal como lo proponen Nishimura y col. (47) los sitios activos hidrogenantes se localizan en las aristas en íntimo contacto con el soporte, su número podría aumentar en catalizadores soportados sobre titania (o con alto contenido de este óxido) debido que en éstos la morfología de las partículas de níquel soportado tiende a ser bidimensional (con mayor área de contacto partícula-soporte) (49). Si esta morfología se mantuviera en la fase sulfuro podría darse el efecto antes mencionado.

Las especies de níquel oxidado presentes sobre los catalizadores de baja concentración de níquel se activan más fácilmente por sulfuración que por reducción ya que a temperaturas de tratamiento semejante (673 K) la proporción de Ni⁰_(s) en los distintos catalizadores es baja (Tablas 5.3-5.6), obteniéndose catalizadores de baja actividad deshidrogenante (Fig. 6.1-6.3). Por el contrario, los correspondientes sulfuros presentan actividad hidrogenante moderada (especialmente los soportados sobre óxido equimolar y sobre TiO₂).

6.3.- Conclusiones

La adición de TiO_2 al soporte de Al_2O_3 redundo en notables mejoras en las propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes de los catalizadores de níquel tanto en fase metálica como en fase sulfuro. Los principales efectos de la titania parecen ser la inhibición de la formación de especies difícilmente activables (tanto por reducción como por sulfuración) y un notable mejoramiento en la dispersión de la fase soportada.

El comportamiento de los catalizadores de níquel está relacionado a una combinación de los parámetros estudiados (composición del soporte, carga metálica y tratamiento de activación).

La adición de TiO_2 en pequeñas cantidades (~6% peso) ejerce influencia positiva en los catalizadores metálicos. Aunque este efecto se manifiesta inclusive en catalizadores de alta concentración de Ni, su influencia es más evidente en sólidos de menor carga metálica. En consecuencia, los catalizadores resultantes poseen mayor actividad deshidrogenante. Sin embargo, el efecto benéfico de la titania se limita por la aparición del estado SMSI en catalizadores de bajo contenido de níquel con soporte equimolar reducidos a alta temperatura (773 K). El resultado es una drástica caída en la actividad catalítica del material.

En general, la actividad de los catalizadores se incrementa con la temperatura de reducción. De entre los sólidos con baja carga metálica, el más activo fue el preparado sobre óxido mixto rico en alúmina reducido a 773 K. En estos sólidos, la interacción entre las partículas metálicas y el soporte impidió un sinterizado masivo de la fase activa durante el tratamiento a alta temperatura de reducción.

La proporción de sitios más eficientes en la deshidrogenación de ciclohexano se incrementa con el contenido metálico de los catalizadores. Este también influye sobre la reducibilidad de las muestras, determinándose que una temperatura de 673 K es suficiente para la obtención de materiales (~20 %p Ni) con soporte mixto de alta actividad deshidrogenante. Cuando la activación se efectuó a temperaturas mayores, se observó una disminución en el desempeño de los materiales debido a la desactivación parcial de los centros deshidrogenantes, probablemente por la formación de depósitos carbonosos.

Para ambas series de materiales (baja y alta carga de níquel) la tendencia general es a un incremento en la actividad conforme aumenta el contenido de titania, en tanto no aparezca el estado SMSI. La mayor dispersión obtenida para los sólidos con baja carga de níquel compensa el que sus centros activos sean de menor calidad que los de los materiales con alta concentración de Ni.

La influencia de la titania sobre la actividad deshidrogenante por sitio es función de la concentración de níquel, observándose que un aumento en la cantidad de TiO_2 disminuye la eficiencia de los centros, pero sólo en catalizadores de baja carga metálica. Para un contenido mayor de níquel el efecto anterior no es evidente, probablemente por la menor interacción con el soporte.

La actividad hidrogenante de los catalizadores en fase sulfuro depende de la sulfurabilidad y la dispersión de la fase soportada. Ambos parámetros se incrementan con el contenido de TiO_2 en las formulaciones. Al ser el NiS_x un sulfuro de baja actividad, bajo las condiciones estudiadas no se alcanzan conversiones mayores al 60%, sin que se llegue a dar la saturación del segundo anillo del naftaleno (a decalina).

Los catalizadores sulfurados con soporte mixto equimolar (NAT2LS y NAT2HS) fueron los más activos dentro de cada correspondiente serie debido a que no presentan la formación de especies refractarias a la sulfuración (NiAl_2O_4). Para sólidos de concentración de níquel similar (~24 %p) al aumentar el contenido de titanía en el soporte mixto la actividad inicial por masa de catalizador se incrementa a más del doble.

Basándose en la actividad inicial por masa de níquel, las propiedades hidrogenantes de los catalizadores de baja concentración de Ni son mejores, probablemente debido a que es posible que los sitios activos (vacancias de azufre) se localicen en las aristas en contacto íntimo con el soporte, cuyo número aumenta con la dispersión de la fase impregnada.

La activación por sulfuración se realiza mucho más fácilmente que la por reducción (ambas a 673 K). Este efecto es más importante para materiales con baja carga metálica (los de mayor interacción con el soporte). En particular, para el catalizador con soporte de titanía, la reducción a la temperatura citada produjo materiales inertes en deshidrogenación. Por otra parte, la sulfuración resultó en catalizadores con actividad hidrogenante moderada.

6.4.-Referencias

- 1.- Sánchez J. R., Rosas R. y Viveros T., *Av. I. Q.* 1993 (1993) 44.
- 2.- Pérez G. y Viveros T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, "Procc. 12th Int. Cong. Cat.", (Corma A., Melo F. V., Mendioroz S. y Fierro J. L. G., eds.), Elsevier, Amsterdam (2000) 2501.
- 3.- Pérez G. y Viveros T., "Actas XVII Simp. Iberoam. Cat.", (Órfão J. M., Faria J. L. y Figueiredo J. L., eds.), 205-C188, Porto, Portugal (2000).
- 4.- Haller G. L. y Resasco D., *Adv. Catal.* **36** (1989) 173.
- 5.- Sinfelt J. H., Carter H. L. y Yates D. J. C., *J. Catal.* **24** (1972) 283.
- 6.- Narayanan S. y Sreekanth G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85** (11) (1989) 3785.
- 7.- Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Company USA (1980).
- 8.- Herz R. K., Gillespie W. D., Petersen E. E. y Somorjai G. A., *J. Catal.* **67** (1981) 371.
- 9.- Desai P. H. y Richardson J. T., *J. Catal.* **98** (1986) 392.
- 10.- Bartholomew C. H. y Farrauto R. J., *J. Catal.* **45** (1976) 41.
- 11.- Chen I. W. y Shiue D. W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 429.
- 12.- Zieliński J., *J. Catal.* **76** (1982) 157.
- 13.- Huang P. C. y Richardson J. T., *J. Catal.* **52** (1978) 332.
- 14.- Van Meerten R. Z. C., Habets H. M. J., Beaumont A. H. G. M. y Coenen, "Proc. 7th Int. Con. Cat., Part B, Tokyo, 1980", Elsevier, Amsterdam (1981) 1441.
- 15.- Mirodatos C., Dalmon J. A. y Martin G. A., *J. Catal.* **105** (1987) 405.
- 16.- Lindfords L. P., Salmi T. y Smeds S., *Chem. Eng. Sci.* **48** (22) (1993) 3813.
- 17.- Foger K. y Anderson J. R., *Appl. Catal.* **23** (1986) 139.
- 18.- Rodríguez J. C., Viveros T. y Monzón A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **111**, "Catalyst Deactivation 1997", (Bartholomew y Fuentes, eds.) Elsevier, Amsterdam (1997) 609.
- 19.- Mori T., Taniguchi S., Mori Y., Hattori T. y Murakami Y., *J. Catal.* **108** (1987) 501.
- 20.- Lu C. M., Lin Y.-M. y Wang I., *Appl. Catal. A General* **198** (2000) 223.
- 21.- De Los Reyes J. A., Viveros G. y Escobar J., Reporte de Avances del Proyecto. "Desarrollo de Catalizadores de Pt, Pd y Pd-Ni Soportados Sobre Óxidos Mixtos de Al-Ti, Al-Zr y Ti-Zr para la Hidrodesulfuración de Diesel", Convenio UAMI-IMP, (enero-agosto 2000).
- 22.- van de Loosdrecht J., van der Kraan A. M., van Dillen A. J. y Geus J. W., *J. Catal.* **170** (1997) 217.
- 23.- Mériaudeau P., Ellestad O. H., Dufaux M. y Naccache C., *J. Catal.* **75** (1982) 243.
- 24.- Ho S. W., Chu C. Y. y Chen S. G., *J. Catal.* **178** (1998) 34.
- 25.- Jiang X. Z., Hayden T. F. y Dumesic J. A., *J. Catal.* **83** (1983) 168.
- 26.- Sankar G., Rao C. N. R. y Rayment T., *J. Mater. Chem.* **1** (2) (1991) 299.
- 27.- Coenen J. W. E., *Appl. Catal.* **75** (1991) 193.
- 28.- Rynkowski J. M., Paryjczak T. y Lenik M., *Appl. Catal. A General* **106** (1993) 73.
- 29.- Mori T., Masuda H., Imai H., Taniguchi S., Miyamoto A., Hattori T. y Murakami Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1244.
- 30.- Huang H., Tesis Doctoral, Yale University, New Haven, Connecticut (1986).
- 31.- Kester K. B., Zagli E. y Falconer J. L., *Appl. Catal.* **22** (1986) 311.
- 32.- Mangnus P. J., Bos A. y Moulijn J. A., *J. Catal.* **146** (1994) 437.
- 33.- Pecoraro T. A. y Chianelli R. R., *J. Catal.* **67** (1981) 430.

- 34.- Quartararo J., Mignard S. y Kasztelan S., *J. Catal.* **192** (2000) 307.
- 35.- Lacroix M., Boutarfa N., Guillard C., Vrinat M. y Breysse M., *J. Catal.* **120** (1989) 473.
- 36.- López R. y López A., “Actas XVI Simp. Iberoam. Catal.”, Car., Col. (Centeno A. *et al.*, eds.) **1** (1998) 97.
- 37.- Hoffer B. W., van Langeveld A. D., Janseens J. P., Bonn e R. L. C., Lok C. M. y Moulijn J. A., *J. Catal.* **192** (2000) 432.
- 38.- “Handbook of Chemistry and Physics” (D. R. Lide, ed.) 76th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995-1996.
- 39.- Mangnus P. J., Poels E. K., van Langeveld A. D. y Moulijn J. A., *J. Catal.* **137** (1992) 92.
- 40.- Morrison R. T. y Boyd R. N., “Química Orgánica”, Addison-Wesley Iberoamericana USA (1990).
- 41.- Tenorio J. A., “Hidrogenación de Naftaleno en Presencia de Compuestos de Nitrógeno y Azufre sobre Catalizadores NiMo/Al₂O₃ Modificados con Titania” Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UNAM (1996).
- 42.- Stanislaus A. y Cooper B. H., *Catal. Rev. Sci Eng.* **36** (1) (1994) 75.
- 43.- Girgis M. J. y Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 2021.
- 44.- Mariscal R., Pawelec B., Campos J. M., Navarro R. M. y Fierro J. L. G., “Actas del XVII Simp. Iberoam. Catal.”, ( rf o J. M., Faria J. L. y Figueiredo J. L., eds.), Porto, Portugal (2000) 327-c317.
- 45.- Resasco D. E., Marcus B. K., Huang C. S. y Durante V. A., *J. Catal.* **146** (1994) 40.
- 46.- Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L y Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- 47.- Nishimura Y., Kameoka T., Sato T., Yoshimura Y., Shimada H., Matsubayashi N. y Nishijima A., “Environmental Catalysis”, (G. Poncelet *et al.*, eds.), SCI Pub., Roma (Italia) (1995) 403.
- 48.- Cedeño L., Ramírez J., Vargas M., Cuevas R. y Castillo P., “Actas del XIV Simp. Iberoam. Catal.”, Concepción, Chile, **3** (1994) 1361.
- 49.- Mustard D. G. y Bartholomew C. H., *J. Catal.* **67** (1981) 186.

7.- Conclusiones Generales

En esta sección se resumen las conclusiones parciales correspondientes a los Capítulos 4, 5 y 6, con la finalidad de brindar una visión global de los logros alcanzados durante el estudio realizado.

Caracterización de Soportes Preparados Vía Sol-Gel

A continuación se enumeran las principales conclusiones a las que se llegó en lo referente a los estudios realizados a los soportes sintetizados por sol-gel.

- (1) La prolongación del periodo de añejamiento produce una disminución en el área específica de los materiales preparados, siendo este efecto más importante en los óxidos simples que en los mixtos. Los sólidos obtenidos luego de un añejado prolongado muestran alta estabilidad bajo tratamientos térmicos severos.
- (2) En general, una temperatura de síntesis baja (278 K) promueve la obtención de mejores propiedades texturales, sobre todo en el caso de los óxidos puros de alúmina y titania. La estabilidad térmica de los óxidos mixtos preparados a estas condiciones fue semejante a la de los sintetizados a mayor temperatura (348 K).
- (3) El patrón de comportamiento de los óxidos mixtos con respecto a los parámetros de síntesis estudiados difiere marcadamente del de los óxidos simples. Esto sugiere que en los primeros los óxidos componentes presentan alta interacción química, producto del íntimo contacto entre precursores que se logra a través de la técnica sol-gel. Esta interacción les imparte propiedades particulares, distintas de las de la alúmina y de la titania.
- (4) La adición de diferentes agentes (HNO_3 , NH_4OH o CH_3COOH) hace posible un control químico del proceso sol-gel que permite modificar notablemente las propiedades texturales de los óxidos mixtos de alúmina-titania. Su influencia puede resumirse de la siguiente manera:
 - a) El uso de ácido nítrico como catalizador de hidrólisis redundante en sólidos con área específica moderada y bajo volumen de poro.
 - b) La utilización de NH_4OH (catalizador de condensación) conduce a la obtención de matrices mesoporosas con volúmenes porosos altos. Las formulaciones preparadas en medio básico presentan buena estabilidad térmica. En particular, las muestras ricas en alúmina poseen una notable resistencia al sinterizado. La síntesis básica ofrece la posibilidad de obtener preparaciones con potenciales aplicaciones en reacciones que requieran sólidos de alta S_g , alto V_p y amplias distribuciones de poros a condiciones severas de operación.
 - c) La reacción de complejación que ocurre cuando se adiciona ácido acético durante la síntesis de alúmina-titania resulta en sólidos con área específica mucho mayor que las obtenidas mediante el empleo de otros aditivos. La porosidad de los sólidos también se incrementa notablemente. Sin embargo, estos óxidos no presentan buena estabilidad bajo tratamientos térmicos severos. Estos óxidos podrían tener usos potenciales como

- soportes catalíticos capaces de lograr muy alta dispersión de las fases depositadas, en aplicaciones que no demanden condiciones severas de operación.
- (5) Un alto contenido de titania ($Al/Ti=2$) ejerce un efecto nocivo sobre las resistencia al sinterizado de los óxidos mixtos, independientemente del tipo de aditivo de síntesis utilizado. Al incrementarse el contenido de TiO_2 en las preparaciones se producen materiales con menor volumen poroso.
 - (6) Las propiedades ácido-base de la alúmina se alteran significativamente por la adición de titania, disminuyendo su actividad en la deshidratación de isopropanol. Aunque el TiO_2 es el material que posee mejores propiedades deshidratantes, su reducida área específica afecta marcadamente su eficiencia. Ambos óxidos mixtos presentan baja actividad en la reacción en cuestión.
 - (7) La presencia de TiO_2 , aun en baja concentración, altera la naturaleza electrónica y geométrica de los centros activos deshidratantes de la alúmina. Estas modificaciones son función del contenido de titania, aunque no de manera lineal.
 - (8) Se observaron efectos compensatorios en la deshidratación de isopropanol para los óxidos producto de la calcinación de la alúmina y de los óxidos mixtos a distintas temperaturas. Sin embargo, éstos fueron menos evidentes conforme se incrementó el contenido de titania en las formulaciones, sugiriendo nuevamente la modificación de las propiedades de los sitios activos. Para el TiO_2 no se registraron efectos compensatorios debido a los drásticos cambios que sufre en sus características fisicoquímicas al someterse a tratamientos a distintas temperaturas.
 - (9) La adición de HNO_3 durante la síntesis de óxidos equimolares resulta en la obtención de materiales de alta actividad deshidratante, en tanto que con el agente complejante la actividad de los materiales disminuye. Aparentemente, la estabilidad térmica de los óxidos mixtos (relacionada con la interacción entre los componentes) juega un papel decisivo en este comportamiento.
 - (10) Finalmente, de acuerdo a la composición de los sólidos el uso de aditivos de distinta naturaleza permite orientar la síntesis de óxidos mixtos alúmina-titania a la producción de sólidos de área específica maximizada (CH_3COOH), alta estabilidad térmica (NH_4OH) o con mejores propiedades deshidratantes (HNO_3).

Caracterización de Precursores y Catalizadores de Ni soportado

Se estableció una metodología que permitió la síntesis de catalizadores con carga metálica determinada sobre un soporte específico, partiendo del sólo conocimiento de la concentración de níquel de la solución impregnante. La impregnación por vía húmeda al equilibrio presenta numerosas ventajas sobre la de humedad incipiente, sin embargo, es necesario estudiar a profundidad los fenómenos que se efectúan durante su realización (disolución del soporte, magnitud de las contribuciones X y Y , etc.) si se desea, como fue nuestro caso, obtener preparaciones con características controladas y reproducibles.

Se determinó que la presencia de titanio en el soporte afecta la cantidad total de níquel depositado, pero este efecto es complejo y depende tanto de las propiedades superficiales como texturales del óxido mixto.

Por medio de la determinación de isotermas de adsorción se estudió la capacidad de adsorción de Ni de los distintos soportes utilizados. Bajo condiciones de impregnación semejantes, la cantidad total de metal depositado sobre la alúmina es mucho mayor que la fijada por la titanio o los óxidos mixtos. Así también, la concentración de TiO_2 influye en la especiación de la fase impregnada, básicamente a través de 2 diferentes mecanismos: (a) impedimento de la disolución parcial del soporte y (b) impedimento de la formación de fases tipo “espinela superficial”. La suma de ambas contribuciones resulta en la inhibición de la formación de fases de gran interacción con el soporte, y por ende, difícilmente activables bajo los esquemas ensayados. Aunque la alúmina sola es capaz de retener mucho más níquel que las formulaciones mixtas, una alta proporción de aquél se encuentra constituyendo compuestos escasamente reducibles debido principalmente al mecanismo por medio del cual se incorpora al soporte.

Los factores que dictan las propiedades de los catalizadores estudiados son la composición del soporte (concentración de titanio), la carga de níquel y la temperatura de reducción utilizada.

Para sólidos con bajo contenido metálico (~10 %p Ni) y de titanio (~6 %p) se determinó un máximo en el área metálica luego de la activación a 773 K. El óxido mixto rico en alúmina (NAT25L) con baja carga de níquel ($T_r=773$ K) promovió una alta dispersión del níquel metálico con un diámetro de cristalito 3 veces menor que el propio del catalizador preparado con alúmina sola.

Luego de la reducción a 773 K, el material AT2L con soporte equimolar y ~10 %p Ni presentó el fenómeno SMSI probablemente por recubrimiento parcial de los cúmulos metálicos por especies TiO_x ($x < 2$) afectándose seriamente las propiedades quimisorptivas de la muestra. Se registró una disminución de ~70% en la capacidad de adsorción de H_2 al incrementarse la T_r de 673 a 773 K, lo que origina sobreestimación del $\phi_{\text{part.}}$ (modelo esférico) en función del grado de recubrimiento de la superficie metálica. Por lo tanto, la quimisorción de H_2 no resulta una técnica adecuada para estimar este parámetro en catalizadores en el estado SMSI.

El catalizador de mayor área metálica fue el de alta concentración de níquel y soporte equimolar reducido a 773 K. Al parecer, ello se originó en una interacción metal-soporte optimizada en donde los factores de mayor influencia son la elevada carga de níquel (24.8 %p) y un alto contenido de TiO_2 en el soporte. El tamaño de partícula metálica parece ser lo suficientemente grande como para que una proporción apreciable de su superficie no sea recubierta por especies TiO_x , luego de la reducción a 773 K. Asimismo, la posible transferencia electrónica desde éstas últimas a las partículas de Ni metálico no sería de una magnitud tal que pudiera alterar las propiedades quimisorptivas de la fase soportada. Consecuentemente, en estas muestras no se observó el estado SMSI, no obstante la alta concentración de TiO_2 en el soporte. Por otro lado, la alta concentración de titanio

promueve una dispersión eficiente (probablemente atribuible a sus características ácidas) y mayor reducibilidad de la fase impregnada.

Actividad Hidrogenante-Deshidrogenante del Níquel Soportado

La adición de TiO_2 al soporte de Al_2O_3 redundo en notables mejoras en las propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes de los catalizadores de níquel tanto en fase metálica como en fase sulfuro. Los principales efectos de la titania parecen ser la inhibición de la formación de especies difícilmente activables (tanto por reducción como por sulfuración) y un notable mejoramiento en la dispersión de la fase soportada.

El comportamiento de los catalizadores de níquel está relacionado a una combinación de los parámetros estudiados (composición del soporte, carga metálica y tratamiento de activación).

La adición de TiO_2 en pequeñas cantidades (~6% peso) ejerce influencia positiva en los catalizadores metálicos. Aunque este efecto se manifiesta inclusive en catalizadores de alta concentración de Ni, su influencia es más evidente en sólidos de menor carga metálica. En consecuencia, los catalizadores resultantes poseen mayor actividad deshidrogenante. Sin embargo, el efecto benéfico de la titania se limita por la aparición del estado SMSI en catalizadores de bajo contenido de níquel con soporte equimolar reducidos a alta temperatura (773 K). El resultado es una drástica caída en la actividad catalítica del material.

En general, la actividad de los catalizadores se incrementa con la temperatura de reducción. De entre los sólidos con baja carga metálica, el más activo fue el preparado sobre óxido mixto rico en alúmina reducido a 773 K. En estos sólidos, la interacción entre las partículas metálicas y el soporte impidió un sinterizado masivo de la fase activa durante el tratamiento a alta temperatura de reducción.

La proporción de sitios más eficientes en la deshidrogenación de ciclohexano se incrementa con el contenido metálico de los catalizadores. Este también influye sobre la reducibilidad de las muestras, determinándose que una temperatura de 673 K es suficiente para la obtención de materiales (~20 %p Ni) con soporte mixto de alta actividad deshidrogenante. Cuando la activación se efectuó a temperaturas mayores, se observó una disminución en el desempeño de los materiales debido a la desactivación parcial de los centros deshidrogenantes, probablemente por la formación de depósitos carbonosos.

Para ambas series de materiales (baja y alta carga de níquel) la tendencia general es a un incremento en la actividad conforme aumenta el contenido de titania, en tanto no aparezca el estado SMSI. La mayor dispersión obtenida para los sólidos con baja carga de níquel compensa el que sus centros activos sean de menor calidad que los de los materiales con alta concentración de Ni.

La influencia de la titania sobre la actividad deshidrogenante por sitio es función de la concentración de níquel, observándose que un aumento en la cantidad de TiO_2 disminuye la eficiencia de los centros, pero sólo en catalizadores de baja carga metálica. Para un

contenido mayor de níquel el efecto anterior no es evidente, probablemente por la menor interacción con el soporte.

La actividad hidrogenante de los catalizadores en fase sulfuro depende de la sulfurabilidad y la dispersión de la fase soportada. Ambos parámetros se incrementan con el contenido de TiO_2 en las formulaciones. Al ser el NiS_x un sulfuro de baja actividad, bajo las condiciones estudiadas no se alcanzan conversiones mayores al 60%, sin que se llegue a dar la saturación del segundo anillo del naftaleno (a decalina).

Los sólidos con soporte mixto equimolar (NAT2LS y NAT2HS) fueron los más activos dentro de cada correspondiente serie debido a que no presentan la formación de especies refractarias a la sulfuración (NiAl_2O_4). Para sólidos de concentración de níquel similar (24 %p) al aumentar el contenido de titanía en el soporte mixto la actividad inicial por masa de catalizador se incrementa a más del doble.

Basándose en la actividad inicial por masa de níquel, las propiedades hidrogenantes de los catalizadores de baja concentración de níquel son mejores, probablemente debido a que es posible que los sitios activos (vacancias de azufre) se localicen en las aristas en contacto íntimo con el soporte, cuyo número aumenta con la dispersión de la fase impregnada.

La activación por sulfuración se realiza mucho más fácilmente que la por reducción (ambas a 673 K). Este efecto es más importante para materiales con baja carga metálica (los de mayor interacción con el soporte). En particular, para el catalizador con soporte de titanía, la reducción a la temperatura citada produjo materiales inertes en deshidrogenación. Por otra parte, la sulfuración resultó en catalizadores con actividad hidrogenante moderada.

8.- Apéndices

8.1.- Determinación de las Contribuciones X y Y Durante la Impregnación por Vía Húmeda al Equilibrio

Los cálculos correspondientes a la obtención de las contribuciones de la adsorción (X) y del llenado de poros (Y) durante la impregnación por vía húmeda al equilibrio se basaron en el modelo propuesto por Huang y Schwarz (1):

$$X_{NiT} = \frac{X + Y}{W_s + X + Y} \quad (8.1)$$

donde: X_{NiT} : Fracción de Ni en el sólido ($g_{Ni}g_{sól.}^{-1}$)

W_s : Masa de soporte (g)

X : Contribución de la adsorción (g_{Ni})

Y : Contribución del llenado de poros (g_{Ni})

X y Y se definen por:

$$X = [(C_{Nio} - C_{Nif}) \times V_{sol.}] \times 10^{-3} \quad (8.2)$$

$$Y = (C_{Nif}) \times V_p \times 10^{-6} \quad (8.3)$$

donde: C_{Nio} : Conc. inicial de solución impregnante (ppm, $mg_{Ni}l^{-1}$)

C_{Nif} : Conc. final de solución impregnante (ppm, $mg_{Ni}l^{-1}$)

$V_{sol.}$: Volumen de impregnación (l)

V_p : Volumen poroso de la masa de soporte a impregnar (cm^3)

En nuestro caso, la contribución Y se determinó mediante la fórmula (8.3). La C_{Nif} se calculó por balance de masa, conociéndose previamente la C_{Nio} y la fracción de Ni en los precursores (X_{NiT}), dato obtenido experimentalmente por espectrofotometría de absorción atómica. Se consideró que el volumen de impregnación ($V_{sol.}$) no varió apreciablemente por la adición de agentes básicos o ácidos (control de pH). Los cálculos correspondientes se muestran a continuación. Sea:

$$G = X + Y \quad (8.4)$$

donde: G : Masa de Ni depositada por unidad de masa de soporte ($g_{Ni}g_{soporte}^{-1}$)

$$X_{NiT} = \frac{G}{1 + G} \quad (8.5)$$

$$G = \frac{X_{NiT}}{1 - X_{NiT}} \quad (8.6)$$

$$C_{Nif} = \frac{C_{Nio} \times V_{sol.} - G \times 10^3}{V_{sol.}} \quad (8.7)$$

Luego del cálculo de Y , X se obtuvo por simple despeje a partir de (8.4):

$$X = G - Y \quad (8.8)$$

Para la determinación de las isotermas de adsorción (Fig. 5.2 y 5.3) se grafica la C_{Nif} (concentración de equilibrio) *versus* la contribución X . En la Fig. 5.4 se grafica la magnitud de Y *versus* la C_{Nif} de la solución impregnante. Las contribuciones X y Y se expresan en $\text{g}_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ considerando que para las impregnaciones se empleó 1 gramo de soporte.

8.2.- Caracterización del Ni⁰_(s) por Quimisorción de H₂

Los catalizadores a analizar fueron previamente evacuados por 2 h a 673 K y alto vacío (10⁻⁵ Torr). Se operó en el intervalo 0 < P_{equil.} < 125 Torr de H₂ (PRAXAIR) y a temperatura ambiente (~298 K). Se emplearon trampas de humedad y de O₂ (Alltech) para eliminar impurezas del gas sonda. Se supuso estequiometría de adsorción Ni_(s)/H=1 (2) y geometría esférica para las partículas metálicas. Las fórmulas empleadas fueron (3):

$$S_M = \frac{H_m \times 2 \times N_{Av.} \times E \times S_{Ni}}{10^{18} \times W_c} \quad (8.9)$$

$$\%D = \frac{H_m \times 2 \times E \times P_{A_{Ni}} \times 100}{W_c \times X_{NiT}} \quad (8.10)$$

$$\varnothing_{part.} = \frac{97.1}{\%D} \quad (8.11)$$

donde: S_M : Área metálica (m²g⁻¹)
 H_m : Moles de H₂ adsorbido en monocapa (molg_{cat.}⁻¹)
 $N_{Av.}$: Número de Avogadro (6.023×10²³ átomosmol⁻¹)
 E : Estequiometría de adsorción Ni⁰_(s)/H=1
 S_{Ni} : Area expuesta por átomo de Ni⁰_(s) (6.77×10⁻² nm²/átomo Ni⁰_(s)) (4)
 W_c : Masa de catalizador (g)
 $\%D$: % de dispersión (átomos de Ni⁰_(s)/átomos de Ni totales)
 $P_{A_{Ni}}$: Peso atómico del Ni (58.7 gmol⁻¹)
 X_{NiT} : Fracción de Ni en el sólido (gNi/gsólido⁻¹)
 $\varnothing_{part.}$: Diámetro de partícula metálica (nm)

En las Fig. 8.1 y 8.2 se aprecian las isotermas de adsorción de H₂ de las muestras NA y NAT25 (series L y H) reducidas a diferentes temperaturas.

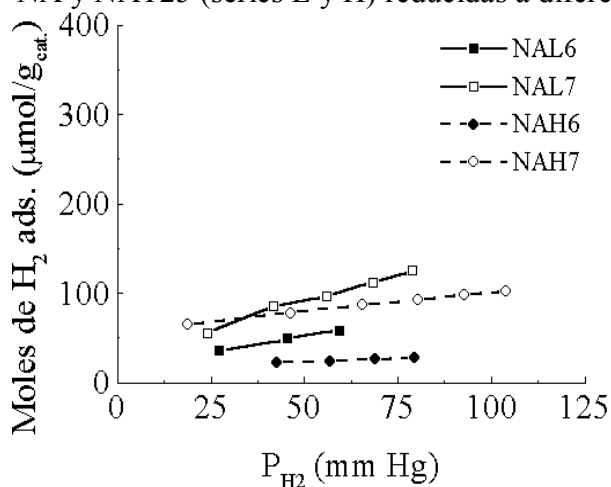


Fig. 8.1.- Isotermas de quimisorción de H₂, muestras Ni/Al₂O₃.

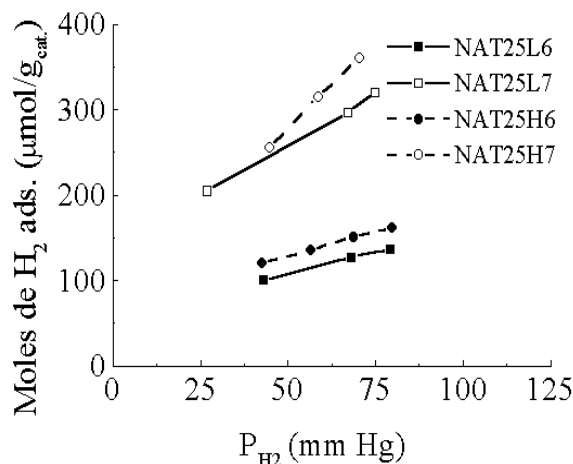


Fig. 8.2.- Isotermas de quimisorción de H₂, muestras Ni/Al₂O₃-TiO₂ (AT25).

8.3.- Creación de Acidez en Óxidos Mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Tanabe y col. (5) propusieron una hipótesis para explicar la creación de acidez en sistemas de óxidos mixtos. En estos materiales, un exceso de carga positiva o negativa sería la causa de la generación de acidez. Los postulados básicos del modelo son los siguientes:

- (a) El número de coordinación de los metales cuyos óxidos componen el sistema mixto se mantiene en este último.
- (b) El número de coordinación del oxígeno en el material mixto corresponde al del óxido de mayor concentración.

Se conoce que cerca del 92% del aluminio en el sólido AT25C9 posee coordinación octaédrica (Tabla 4.10) por lo que puede suponerse que la mayoría de los átomos de oxígeno en este material presenta número de coordinación igual a 4.

Se tendría entonces:

Óxido	Carga (elemento metálico)	N. de coordinación (elemento metálico)	N. de coordinación (oxígeno)
Al_2O_3	3+	6	4
TiO_2	4+	6	3

$$L = N\left(\frac{b}{N} + \frac{c}{d}\right) \quad (8.12)$$

donde: N : Número de coordinación del elemento metálico del óxido de menor concentración

b : Carga del elemento metálico del óxido de menor concentración

c : Carga del oxígeno (2-)

d : Número de coordinación del oxígeno en el óxido de mayor concentración

Si L presenta signo (+) indicaría un exceso de carga positiva y se generaría acidez Lewis. Caso contrario, si L fuera negativo se crearía acidez Brønsted, y para mantener la neutralidad se requerirán de tantos protones como cargas negativas en exceso existan.

Cuando alúmina es el óxido de mayor concentración (como es el caso en AT25):

$$L = 6\left(\frac{4}{6} + \frac{-2}{4}\right) = 1 \quad (8.13)$$

De acuerdo al resultado, se generaría acidez Lewis. Cuando el TiO_2 es el componente principal:

$$L = 6\left(\frac{3}{6} + \frac{-2}{3}\right) = -1 \quad (8.14)$$

Entonces, se crearían sitios ácidos Brønsted. Para óxidos de composición equimolar o cercanas a ella el modelo no es aplicable (6) por lo que no es posible inferir información acerca de la generación acidez en los sólidos AT2.

8.4.- Sobrestimación del $\emptyset_{\text{part.}}$ por Recubrimiento Parcial de las Partículas Metálicas

Considérese una partícula metálica esférica de radio $r_0=1$. Su superficie expuesta y su volumen serían:

$$\begin{aligned} S_0 &= 4 \times \pi \times r_0^2 \\ S_0 &= 12.566 \end{aligned} \quad (8.15)$$

y

$$V = \frac{4 \times \pi \times r_0^3}{3} \quad (8.16)$$

$$V = 4.188$$

Pudiendo expresarse el radio como:

$$r_0 = \frac{3 \times V}{S_0} \quad (8.17)$$

Si ahora la partícula se encuentra parcialmente recubierta (50% de su S_0 expuesta original) por el soporte, su volumen seguirá siendo el mismo pero el área expuesta ahora será $S_1 = S_0/2 = 12.566/2 = 6.283$. De este modo, el nuevo radio calculado, r_1 , será:

$$r_1 = \frac{3 \times V}{S_1} \quad (8.18)$$

$$r_1 = \frac{3 \times 4.188}{6.283} \quad (8.19)$$

$$r_1 = 2$$

De acuerdo a razonamientos similares, para una partícula recubierta en un 75% de su superficie expuesta original $S_2 = 3.1415$ y r_2 sería:

$$r_2 = \frac{3 \times 4.188}{3.1415} \quad (8.20)$$

$$r_2 = 4$$

Resulta evidente que el modelo esférico utilizado puede inducir errores de sobrestimación importantes si se aplica al cálculo de las dimensiones de partículas recubiertas con soporte, como es el caso de catalizadores Ni/TiO₂ o Ni/Al₂O₃-TiO₂ en el estado SMSI.

8.5.- Cálculo de la Concentración de Equilibrio del Naftaleno

Las reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos son reversibles y frecuentemente no se pueden obtener conversiones completas bajo condiciones de hidrotratamiento debido a las limitaciones impuestas por el equilibrio termodinámico (7). La concentración de equilibrio de la especie aromática puede estimarse por medio de la siguiente fórmula (8):

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_H \times (P_{H_2})^n} \quad (8.21)$$

donde Y_A : Fracción mol del compuesto aromático
 Y_{AH} : Fracción mol del compuesto nafténico correspondiente
 K_H : Constante de equilibrio de la reacción de hidrogenación
 P_{H_2} : Presión parcial del H_2
 n : Moles de H_2 necesarios para la hidrogenación de 1 mol de aromático

Para la derivación de esta ecuación se supuso que las fugacidades de las especies aromática y nafténica son iguales, y que tanto el coeficiente de actividad del hidrógeno como la relación de la fugacidad a la presión total bajo condiciones de hidrotratamiento son la unidad.

El valor de $K_H=145\pm 80 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}$ utilizado es el reportado por Sapre y Gates (9), habiéndose utilizado catalizador sulfurado de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La presión de H_2 se transforma a las unidades adecuadas mediante el siguiente procedimiento:

$$P_{H_2}V_{H_2}=zn_{H_2}RT \quad (8.22)$$

Donde V_{H_2} : Volumen parcial del H_2 (l)
 z : Factor acéntrico
 n_{H_2} : Número de moles de H_2 (mol)
 R : Constante universal de los gases, $0.082 \text{ latm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 T : Temperatura de operación (K)

Rearreglando la ecuación (8.22):

$$\frac{n}{V_{H_2}} = \frac{P}{zRT} \quad (8.23)$$

El valor del factor acéntrico se calculó a partir de los valores de presión y temperatura reducidas:

$$P_{red.} = \frac{P_{H_2}}{P_{crit.}} \quad (8.24)$$

$$T_{red.} = \frac{T}{T_{crit.}} \quad (8.25)$$

donde $P_{red.}$: Presión reducida
 $P_{crit.}$: Presión crítica (atm)
 $T_{red.}$: Temperatura reducida
 $T_{crit.}$: Temperatura crítica (K)

Se utilizaron las correcciones de Newton (10) para ajustar los valores de $P_{crit.}$ y $T_{crit.}$:

$$T_{crit.}^1 = T_{crit.} + 8 \quad (8.26)$$

$$P_{crit.}^1 = P_{crit.} + 8 \quad (8.27)$$

A las condiciones de operación utilizadas ($P_{H_2}=82$ atm y $T=623$ K), el correspondiente valor determinado para z fue de 1.025 (11), con lo que:

$$\frac{n}{V} = 1.5659 \frac{mol}{l}$$

Tomando en cuenta los valores mínimo y máximo de la K_H (65 y 225 lt^2mol^{-2} , respectivamente) se obtienen los siguientes valores para Y_A :

$$Y_{Amin.} = 0.0018$$

$$Y_{Amáx.} = 0.0062$$

De acuerdo a los cálculos anteriores, a las condiciones empleadas la hidrogenación de naftaleno no se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico. Chu y Wang (12) han estimado un valor de ~91.5 % para la conversión de equilibrio del naftaleno a 623 K y 35 atm. En nuestro caso, los valores correspondientes son de 99.38 % (mín.) y 99.82 % (máx.) lo cual implica que la mayor presión empleada desplaza el equilibrio a un grado de saturación aromática mayor.

8.6.- Referencias

- 1.- Huang Y. J. y Schwarz J. A. *Appl. Catal.* **30** (1987) 255.
- 2.- Bartholomew C. H. y Farrauto R. J., *J. Catal.* **45** (1976) 41.
- 3.- Mustard D. G. y Bartholomew C. H., *J. Catal.* **67** (1981) 186.
- 4.- Bartholomew C. H. y Pannell R. B., *J. Catal.* **65** (1980) 390.
- 5.- Tanabe K., Misono M., Ono Y. y Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**, "New Solid Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam (1989).
- 6.- Miller J. B. y Ko E. I., *Catal. Today* **35** (1997) 269.
- 7.- Stanislaus A. y Cooper B. H., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.
- 8.- Gully A. J. y Balard W. P., *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, (McKetta, Jr., ed.), Interscience Publishers, London **7** (1963) 241.
- 9.- Sapre A. V. y Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- 10.- Felder R. M. y Rousseau R. W., "Principios Básicos de los Procesos Químicos", ed. El Manual Moderno, México (1981).
- 11.- Himmelblau D. M., "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering", Prentice-Hall, USA (1974).
- 12.- Chu C. I. y Wang I., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21** (1982) 338.