

00579

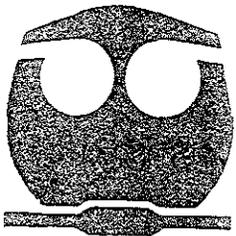


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TITANIA
DOPADA CON Ce PARA SU USO COMO SOPORTE
EN CATALIZADORES PARA HDS.

PARA OBTENER EL GRADO DE.
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(P R O C E S O S)
P R E S E N T A :
RODOLFO ZANELLA SPECIA



MEXICO, D. F.

MAYO DEL 2000.

27385



Universidad Nacional
Autónoma de México



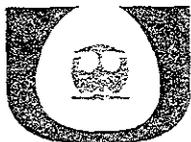
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNICAT



Unidad de Investigación en Catálisis

Jurado Designado

Presidente	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Vocal	Dra. Ana M. Maubert Franco
Secretario	Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva
Primer Suplente	Dr. Francisco Pedraza Archila
Segundo Suplente	M en C. Persi Shachat Hernández

Director de tesis: Dr. Luis Cedeño Caero

Lugar donde se desarrolló la tesis

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por darme el privilegio de la vida.

A **mi novia, Norma**, por su amor, su comprensión y su apoyo.

A **los miembros del jurado:**

Dr. Rafael Herrera Nájera

Dra. Ana M. Maubert Franco

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

Dr. Francisco Pedraza Archila

M. en C. Persi Schachat Hernández

por su paciencia en la revisión de éste trabajo.

A la **M. en C. Leticia Baños**, por el gran apoyo que me brindó, sobre todo agradezco su amabilidad y amistad.

Al **M. en C. Ocotlan Flores** y al **Dr. J. Manuel Sániger**, por permitirme el uso de sus equipos y su laboratorio.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo**, en especial a **Persi Schachat, Heladio Mendoza y Gonzalo Hernández**, por darme la posibilidad de seguir trabajando en esta investigación durante diez difíciles meses en la vida académica de la UNAM.

Al **Dr. Luis Cedeño C.** por su asesoría y su apoyo para la realización de esta tesis.

Al **Dr. Jorge Ramírez S.** por su empeño para enriquecer este trabajo.

A los **profesores, investigadores, estudiantes y trabajadores** de la UNICAT por su apoyo y amistad.

A la **Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP)** por el apoyo económico otorgado.

DEDICADO A:

Mis padres **Rodolfo e Irene**, por su integridad, por su cariño, por su ejemplo, ...

ÍNDICE

Introducción	1
Generalidades y antecedentes	7
Procesos de hidrotratamiento	7
Catalizadores de hidropurificación	9
Proceso Sol-Gel	10
Hidrólisis	13
Condensación	15
Gelificación	16
Envejecimiento	16
Secado	18
Características principales de los precursores empleados en sol-gel	19
Reacciones con alcoholes	19
Titania sol-gel	21
Tamaño de partículas de titania	23
Efecto del catalizador de la hidrólisis	24
Efecto de dopantes	30
Titania-Cerio	35
Transformación de fase anatasa a rutilo	36
Papel promotor del fósforo	39
Bibliografía	40
Trabajo Experimental	
Preparación de los materiales	43
Secado y calcinación del gel	45
Titania dopada con cerio	46
Caracterización de los materiales	46
Difracción de rayos X	47
Espectroscopía Raman	49

Análisis textural	50
Análisis térmico diferencial	53
Choque térmico	55
Prueba hidrotérmica	55
Preparación de los catalizadores	56
Prueba de actividad catalítica	57
Descripción del equipo de HDS de tiofeno	57
Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno	59
Caracterización del catalizador	61
Sulfuración a temperatura programada	61
Reducción de sulfuros a temperatura programada	63
Bibliografía	63

Resultados y discusión

1. Titanía no estabilizada	65
Análisis textural	67
Difracción de Rayos X	74
Espectroscopía Raman	77
Análisis térmico diferencial	92
Difracción de rayos X de materiales no dopados y calcinados a diferentes temperaturas	83
Choque térmico	91
Prueba hidrotérmica	92
Bibliografía	93
2. Titanía Estabilizada con Cerio	94
Análisis textural	96
Difracción de rayos X y espectroscopía Raman para los materiales calcinados a 500 °C	99
Análisis térmico diferencial	103
Difracción de Rayos X de materiales dopados con Ce y calcinados a diferentes temperaturas	106
Choque térmico	116
Prueba hidrotérmica	111

Referencias	112
3.- Prueba de actividad catalítica	114
Difracción de rayos X de los catalizadores	115
Análisis textural de los catalizadores	117
Sulfuración a temperatura programada	117
Reducción a temperatura programada de los catalizadores después de TPS	124
Actividad catalítica	130
Reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados después de reacción	136
Referencias	142
Discusión general y conclusiones	143
Anexos y apéndices	

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En los años recientes el interés en materiales con tamaños de grano en el rango de nanoescala se ha incrementado considerablemente (Birringer, R., y col 1986, Burggraaf y col 1991 y 1989, Groot y col 1990, Theunissen y col, 1993), esta clase de materiales muestran propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas únicas. Por lo tanto se han desarrollado muchas rutas para preparar metales, aleaciones y cerámicos nanométricos.

Una de las rutas prometedoras para la preparación de cerámicos nanométricos es la síntesis vía sol-gel, una de las principales ventajas de dicho método es la gran cantidad de material que puede ser obtenido con un alto nivel de pureza química, (Koebrugge y col 1993).

El proceso sol-gel involucra la síntesis de una red inorgánica a baja temperatura por una reacción química en solución; Brinker y Scherer (1990) han hecho una revisión minuciosa de dicho proceso; sus ventajas incluyen la habilidad para formar óxidos multicomponente bien definidos para dopar selectivamente un material con pureza extrema, y para sintetizar monolitos a mas bajas temperaturas que los procesos cerámicos convencionales.

En el proceso sol-gel, muchas variables pueden influir en la calidad del proceso final (Sánchez y col., 1988). Estas variables incluyen la selección del solvente (Chen y col., 1986), si el catalizador empleado es un ácido o una base (Pope y Mackenzie, 1986) y el uso de agentes estabilizantes (Debsikar 1985 y 1986).

La síntesis de óxidos metálicos por el proceso sol-gel es básicamente la disolución, en un solvente orgánico, de un alcóxido metálico, el cual es hidrolizado con una cantidad controlada de agua. Las reacciones de hidrólisis son catalizadas por ácidos o bases. En cuanto aparece el intermediario hidroxilo y el grupo alcoxi, comienzan las reacciones de polimerización y continúan hasta la formación del gel (López y col., 1991; Bullot y col., 1980, López y col., 1990).

La transición sol-gel se alcanza cuando la solución coloidal inicial llega a ser un gel. El precipitado es conocido como xerogel. Las partículas pueden ser lineales (V_2O_5), laminares (Fe_2O_3), globulares (TiO_2), etc. Los datos publicados muestran que casi todos los óxidos de metales de transición pueden ser obtenidos por geles o coloides, con excepción de los del grupo VIIA (Brinker, 1988 y Livage, 1986). Aun la síntesis es un procedimiento de prueba y error. La estructura de los materiales finos es, realmente muy sensible a varios parámetros tales como el pH, estabilidad de los reactantes, cantidad de agua, temperatura de reflujo e impurezas.

En la preparación de óxidos multicomponentes, la técnica sol-gel ha exhibido ventajas sobre los métodos convencionales. Las propiedades homogéneas de los productos preparados por este método son muy satisfactorias (Turner, 1991), incluso en algunos casos en que la concentración de uno de los componentes es muy pequeña. Es bien conocido que muchas propiedades de los materiales cerámicos pueden ser mejoradas por una pequeñas cantidad de dopante; por ejemplo, el dopado es frecuentemente necesario para incrementar la sensibilidad y selectividad de algunos óxidos sensibles a gases; sin embargo la aplicación de esta técnica a nivel industrial se ha visto algunas veces restringida, debido a que el costo de la síntesis es alto.

Los materiales cerámicos se pueden dopar con una amplia lista de compuestos orgánicos e inorgánicos para modificar las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Una de las razones para la selección de la ruta sol-gel es la baja temperatura requerida para la preparación del material, adicionalmente en algunos casos, es posible seleccionando la sal apropiada, eliminar el anión por tratamiento térmico.

Los agentes dopantes modifican la estructura cristalina de la matriz favoreciendo alguna fase cristalina particular. La estructura cristalina determina algunas de las propiedades físicas y químicas del material: por tanto es importante entender la forma en que el dopante afecta la estructural de soporte. Hay muchas características de los dopantes que pueden tener influencia en la cinética de la transformación de fases cristalinas de la titania; entre ellas es posible mencionar el radio iónico, el estado de oxidación, la configuración electrónica, etc.

En el proceso sol-gel, la titania es preparada generalmente por reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titanio. Es bien conocido que los alcóxidos de titanio se hidrolizan vigorosamente en agua y se han aplicado varios catalizadores para disminuir la velocidad de reacción, típicamente se utilizan ácidos simples, como ácido nítrico (Samuneva y col., 1993), ácido clorhídrico (Kamilla y col., 1986) y ácido acético (Makishima y col., 1988). Además de estos ácidos, la acetilacetona, puede también moderar la velocidad de reacción (Nosaka y col., 1991).

La titania es un material muy usado, que ha recibido gran atención en los últimos años por su comportamiento como sensor de gases, sus excelentes

para su uso como soporte de catalizadores en procesos de hidrot ratamiento para crudo pesado. Partiendo del hecho de que la selecc ión adecuada de los parámetros involucrados en la síntesis de titanía por el método sol-gel, aunado al uso de dopantes puede modificar significativamente dichas propiedades e inhibir la transformación de anatasa a rutilo.

El trabajo experimental se dividió en tres etapas, en la primera, los soportes de titanía fueron preparados variando el ácido catalizador de la hidrólisis, la concentración de dicho ácido, el alcohol disolvente y el alcóxido precursor, para determinar cual o cuales parámetros afectan en mayor grado la síntesis de la titanía, y bajo qué condiciones se logran mejores soportes para los procesos de hidrot ratamiento. Los materiales resultantes se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman para detectar las fases de la titanía presentes, por adsorción-desorción de N_2 para conocer las propiedades texturales y por análisis térmico diferencial (DTA) para detectar la temperatura del cambio de fase de anatasa a rutilo. En la segunda etapa, se seleccionaron los materiales que presentaron mejores características tanto texturales como de estabilidad térmica para preparar titanía dopada con cerio, variando la concentración del mismo y se caracterizaron con las mismas técnicas que las titanías sin dopar. Posteriormente, en la tercera etapa, con los mejores materiales obtenidos tanto de titanía dopada como sin dopar, se prepararon catalizadores con molibdeno como fase activa y níquel como promotor; para determinar su actividad catalítica estos catalizadores se probaron en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno y en HDS de gas-oil, y se estudiaron en su forma activa (como especies sulfuradas), por las técnicas de: Sulfuración a temperatura programada (TPS), para describir la sulfuración de las especies oxidadas y reducción de los catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S), para evaluar la reducibilidad de todas las especies sulfuradas y

su reactividad química (Scheffer y col., 1990), esta prueba se realizó antes y después de la reacción de HDS de tiofeno, para caracterizar la superficie en condiciones similares a las de reacción.

Bibliografía

- Biringer, R., Herr, U. y Gleiter, H. *Trans. Jpn. Inst. Metall. Suppl.*, 27 (1986), 43.
- Brinker, C. J. *J. Non Cryst. Solids* 100 (1988) 31.
- Brinker, C. J. y Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*: Academic Press: New York (1990).
- Bullot, O., Gallais, M., y Livage, J., *J. Appl. Phys. Lett.*, 36 (1980) 986.
- Burggraaf, A. J., Keizer, K. y Winnubst, J. A. In *Ceramics Today- Tomorrow's Ceramic*, Ed. P. Vincenzini, Elsevier, 1991, p. 1311.
- Burggraaf, A. J., Keizer, K. and van Hassel, B., *Solid State Ionics*, 32/33 (1989), 771.
- Chen, K. C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J. D., *J. Non-Cryst. Solids* 81, (1986), 227.
- Debsikar, J. C., *J. Non-Cryst. Solids* 86, (1986) 231
- Debsikar, J. C., *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 44
- Groot W, Winnubst A. *And Theunissen, A. J. Mater. Sci.*, 25, (1990), 3449.
- Kamiya, K., Tanimoto, K., y Yoko, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 402.
- Koebrugge, G. W., Winnubst, L. And Burggraaf J. A. *J. Mater. Chem.*, 3 (11) (1993) 1095-1100.
- Livage, J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73 (1986) 717.
- López, T., García-Cruz, I y Gómez, R., *J. Catal.*, 127 (1991) 75.
- López, T., López-Gaona A., y Gómez R., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 41 (1990) 1209.
- Makishima, A., Asami, M., y Wada, K., *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 321.
- Nosaka, Y., Jimbo, M., Aizawa, M., Fujii, N., Igarashi, R., *J. Mater. Sci. Lett.*, 100 (1991) 406.
- Ozaki, H., *Catalysis Surveys from Japan*, 1 (1997) 143-155.
- Pope, E. J., Mackenzie, J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.
- Ramírez, J., Fuentes, S., Díaz, G., Vrinat, M., Breyse, M. Y Lacroix, M., *Appl. Catal.* 52 (1989) 211-224.
- Ramírez, J., Cedeño, L. y Busca, G., *J. Catal.*, 184 (1999) 59-67.
- Samuneva, B. Kozhukharov, V. Trapalis, C. y Kranold, J. *Matter, Sci*, 28 (1993) 2353.
- Sánchez, C. J., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F. J., *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), 65-76.
- Scheffer, B., Mangnus, P.J y Moulijn, J. A., *J. Catal.*, 121 (1990) 31-46.
- Theunissen, A., Winnubst A. and Burggraaf, A. 11, (1993) 315.
- Turner, C. W., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 (1991) 1487.

*GENERALIDADES Y
ANTECEDENTES*

GENERALIDADES

El petróleo crudo que se extrae actualmente contiene cada vez más impurezas, a la vez que el mundo industrial demanda productos refinados más ligeros y limpios, esto ha llevado a la necesidad de tratar las fracciones más pesadas del petróleo y por lo tanto a intensificar el estudio de los catalizadores más adecuados para esta nueva tecnología.

En los últimos años, se han intensificado las investigaciones enfocadas a mejorar los catalizadores en los procesos de hidrotratamiento (HDT), con características específicas para cada proceso (HDS, HDN, HYD; etc.), mediante variaciones en su preparación, modificaciones del soporte, de la fase activa o del promotor, que permitan lograr este objetivo a bajo costo.

A nivel técnico, la importancia de eliminar los contaminantes de la carga de proceso es:

- Evitar la desactivación del catalizador en procesos posteriores de importancia comercial (reformación catalítica y desintegración catalítica)
- Disminuir los problemas de corrosión en equipos y líneas de proceso
- Mejorar la calidad y estabilidad de los productos
- Disminuir las emisiones contaminantes SO_x a la atmósfera
- Recuperar el azufre
- Recuperar los metales

Procesos de hidrotratamiento

El petróleo está constituido por cientos de compuestos, que pueden ser gases, líquidos y sólidos, que van desde el metano hasta el asfalto, formado por una mezcla compleja de compuestos. Casi todos los compuestos son hidrocarburos, algunos de

ellos con importantes cantidades de nitrógeno (0 al 0.5%), azufre (0 al 6%) y oxígeno (0 a 3.5%).

El azufre está presente en las diferentes fracciones del petróleo formando una gran variedad de compuestos que van desde sencillos como los mercaptanos, hasta los asfaltenos, mucho más complejos. En general al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo aumenta la proporción de azufre en ella, así como la complejidad de las moléculas que lo contienen.

En el estudio de los procesos de hidrot ratamiento en el ámbito de laboratorio o planta piloto, se usan como moléculas prueba aquellas que presentan una gran dificultad para realizar la reacción deseada.

La variedad de moléculas que contienen azufre en los cortes petroleros exhiben diferentes reactividades, de las cuales el azufre del mercaptano es el más fácil de eliminar, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno, es más difícil de eliminar debido a la resonancia del par de electrones del azufre en la molécula. Es por eso que la molécula de tiofeno (C_4H_4S) es una de las moléculas prueba más estudiada en las reacciones de HDS.

Los procesos de hidrot ratamiento son bastante similares entre sí y por lo regular constan de las siguientes etapas:

1. Calentamiento de la carga líquida y del hidrógeno a la temperatura de reacción.
2. Contacto de la carga con el catalizador, casi siempre en un reactor de lecho fijo de una o dos etapas.
3. Separación del líquido y de los gases.
4. Destilación del producto líquido.
5. Purificación de la corriente de hidrógeno para reciclarla.

Catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de hidrotratamiento son los sulfuros de metales del grupo VIB (Mo o W), promovidos por los sulfuros de los metales del grupo VIII (Ni o Co) y depositados sobre un soporte de gran superficie específica que permite su dispersión. La asociación de los metales de estas dos familias, aumenta a veces considerablemente la actividad de un catalizador debido al fenómeno de sinergia catalítica, que consiste en que el efecto catalítico resultante de la combinación de dos o más compuestos es mayor que la suma de sus efectos catalíticos individuales. Así el par CoMo es aproximadamente 10 veces más activo en HDS que el Molibdeno solo.

Los catalizadores de molibdeno soportados sobre alúmina han sido tradicionalmente usados en proceso de hidrotratamiento. En los años recientes se han realizado considerables esfuerzos en el estudio de estos materiales, en los que se ha buscado definir cuáles son los sitios activos, el papel de los promotores, la influencia de los métodos de preparación y de las condiciones de activación en la efectividad de los mismos.

En algunos estudios sobre catalizadores de hidrotratamiento se ha encontrado que el tipo de soporte afecta el nivel de actividad logrado. Por ejemplo, se ha reportado que los catalizadores de Mo soportados en titania resultan más activos que los catalizadores tradicionales soportados en alúmina (Ng y Gudari, 1985, Okamoto y col., 1989 y Ramírez y col., 1989).

Luck (1991) propone que un soporte de catalizadores para HDT debe cumplir los siguientes criterios técnicos y económicos:

- Estabilizar a los óxidos metálicos de los grupos VIB y VIII en fases altamente dispersadas o microcristalinas sin interacciones que formen compuestos inactivos.
- Alta pureza, o al menos ausencia de cualquier interferencia negativa de

impurezas con la fase activa.

- No debe favorecer reacciones indeseables.
- Debe contribuir a la formación de sitios activos.
- Debe tener una distribución de tamaño de poro y área específica adecuada.
- Debe tener buena estabilidad térmica, bajo condiciones de reacción y regeneración.
- Debe tener bajo costo y no debe interferir en la recuperación de metales.

La mayoría de estas características las cumple la γ -alúmina, aunque la actividad obtenida sobre ésta no es la deseada. Por otro lado, en titania como soporte se obtienen catalizadores más activos, pero presenta como desventajas inestabilidad térmica en condiciones de reacción y baja área específica.

El incremento en la actividad catalítica por el cambio de soporte, ha sido atribuido en el pasado a diferentes razones; aumento en la dispersión de la fase activa (Ramírez y col. 1989), incremento en la acidez superficial (Ramírez y col., 1993), un mayor grado de sulfuración del Mo (Okamoto y col., 1989) o a un decremento en la interacción Mo-soporte, la cual facilita la reducibilidad del Mo (Wei Zhaobin y col., 1991).

Proceso Sol-Gel

El método sol-gel es uno de los caminos disponibles de preparación de polvos finos, fibras y películas de óxidos metálicos, vidrios y materiales cristalinos. (Terabe y col., 1994). Aunque el proceso sol-gel había sido usado históricamente para preparar materiales no porosos, se ha descubierto que se pueden preparar materiales porosos por medio de un control cuidadoso de las condiciones de preparación. Yoldas (1975) encontró electrolitos influenciando la transformación sol-gel y la habilidad del sol para retener su integridad mientras preparaba alúmina porosa

transparente. Yoldas, también descubrió que la velocidad de peptización cae dramáticamente debajo de 80 °C y que la peptización con ácidos fuertes que contienen aniones no complejados (ej. HNO₃, HCl, HClO₄) forman soles estables, mientras que con HF y H₂SO₄ no.

El método sol-gel involucra un gran número de procesos en los que interviene un sol, el cual se transforma en un gel. El sol es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente de 1000 Å en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

- a) Método coloidal, consiste en la desestabilización de un sol,
- b) Método de los alcóxidos, comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) los que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1 - 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto rango, tales como atracciones de van der Waals y cargas de superficie. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que presenta movimiento Browniano (difusión Browniana), un camino aleatorio que se dirige por momentos impartidos por moléculas del medio en suspensión.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas). Una emulsión es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden usarse para generar polímeros de partículas de las cuales pueden hacerse materiales cerámicos.

Los alcóxidos metálicos usualmente empleados en la reacción sol-gel están

compuestos por un metal rodeado de grupos alcoxi. Un alcoxi es un ligando formado al separar un protón del hidroxilo en un alcohol, como en metoxi ($\cdot\text{OCH}_3$) o etoxi ($\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$).

En el presente trabajo únicamente se discutirá el método de los alcóxidos, el cual puede ser dividido en dos etapas:

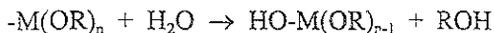
1) Etapa de preparación del gel

En ésta los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente un alcohol, el cual también se obtiene como producto. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios: los oligómeros del ácido correspondiente y oligómeros de éter que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura y una microestructura cristalina no homogénea dentro del sólido amorfo.

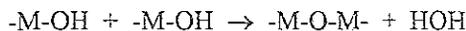
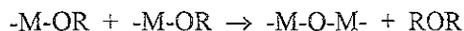
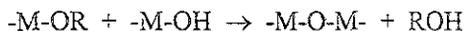
En la reacción de polimerización reaccionan los grupos etoxi (M-OEt) con los grupos hidroxilo (M-OH) para formar mataloxanos (M-O-M), y se determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Hidrólisis



Condensación:



donde R es un grupo alquilo cualquiera y M un metal. Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan. Es importante hacer notar que la condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro a la

formación del gel. El mecanismo de reacción por el cual pasamos de una fase a dos fases es una sustitución nucleofílica en medio básico y una sustitución electrofílica en medio ácido.

La cantidad de agua adicionada es muy importante ya que, dependiendo de ésta, se obtienen polímeros lineales o ramificados, para cantidades pequeñas de H_2O se producen grupos no hidrolizados y por lo tanto oligómeros que tienden a ser lineales, mientras que para cantidades de H_2O mayores a la estequiométrica, la hidrólisis tiende a ser total y en consecuencia se tendrán oligómeros ramificados.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

Temperatura de reflujo

pH

Concentración del H_2O

Tipo de radical alquilo

Naturaleza del solvente

Tiempo de reacción

2) Etapa de postgelación

Se presenta después del punto de gelificación, incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y calcinación del gel: evaporación de H_2O , evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Hidrólisis

La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos

hidróxido.

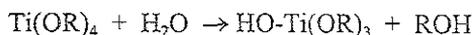
El control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de sólido que se obtenga. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de H_2O se obtienen productos poliméricos del tipo:



estos compuestos constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos y los óxidos macromoleculares.

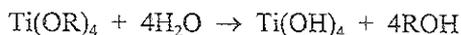
Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos que tienen un ligando unido a un átomo metálico o metaloide.

Los alcóxidos metálicos son precursores comunes porque reaccionan rápidamente con agua. La reacción se llama hidrólisis porque un ion hidroxilo se une a un átomo metálico:



R representa un radical orgánico (si $\cdot R$ es un alquilo, $\cdot OR$ es un grupo alcoxi) y ROH es un alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (todos los ligandos OR reemplazados por grupo OH):



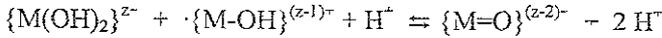
o detenerse mientras el metal se hidroliza parcialmente, $Ti(OR)_{4-n}(OH)_n$. Los precursores inorgánicos también pueden hidrolizarse.

Cuando se disuelven en agua pura, los cationes de metales, M^{2+} , frecuentemente introducidos como sales, se solvatan por moléculas de agua:

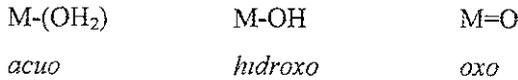


Para los cationes de metales de transición la transferencia de carga ocurre del orbital lleno $2p$ de la molécula de agua a los orbitales d del metal de transición. Esto a su

vez hace que la carga parcial de hidrógeno aumente haciendo a la molécula de agua más ácida. Dependiendo de la acidez de la solución acuosa y por tanto la magnitud de transferencia de carga, se establece el siguiente equilibrio:



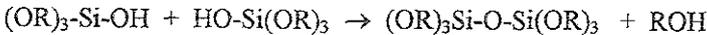
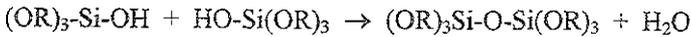
La ecuación anterior define los tres tipos de ligandos presentes en un medio acuoso no complejante:



En general, la hidrólisis se facilita por el incremento en la densidad de la carga del metal, el número de iones puenteados por un ligando *hidroxo* u *oxo*, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis se inhibe a medida que aumenta el número de ligandos *hidroxo* coordinados a M.

Condensación

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ligarse juntas:



Por definición, la condensación libera una molécula pequeña, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta construir grandes y más grandes moléculas que contengan silice por el proceso de polimerización. La polimerización del alcóxido de silicio puede conducir a una ramificación compleja, ya que el monómero totalmente hidrolizado es tetrafuncional. Por otro lado, bajo ciertas condiciones (por ejemplo, bajas concentraciones de H₂O) menos de cuatro ligandos pueden condensar, obteniéndose pocas ramificaciones. Un sol polimérico es aquel en que la fase sólida contiene partículas de óxido no densas > 1nm.

Gelificación

El punto de gelificación es el tiempo o grado de reacción en que se forma el último enlace que completa una molécula gigante. Un gel es una sustancia en donde una molécula alcanza dimensiones macroscópicas que se extiende a la solución, contiene un esqueleto sólido que encierra una fase sólida continua. La continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. Los geles pueden también formarse de soles particulados cuando fuerzas atractivas de dispersión dan lugar a que queden unidos como para formar una matriz.

Los geles poliméricos están unidos en forma covalente, se forman por enmarañamiento de cadenas, y los geles particulados se establecen por fuerzas de Van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles, como en los sistemas particulados (los cuales pueden ser frecuentemente redispersados por agitación o temperatura) o permanentemente como en sistemas poliméricos.

Un gel consiste de fase sólida y fluida continuas, de dimensiones coloidales. La continuidad significa que uno podría viajar a través de la fase sólida de la muestra sin tener que entrar al líquido; por otro lado, se podría hacer el mismo viaje totalmente dentro de la fase líquida.

Envejecimiento

El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio de estructura y propiedades después de la gelación. Puede involucrar condensación posterior, disolución y reprecipitación de monómeros o transformación de fase dentro de los sólidos. Todos los geles exhiben contracción espontánea, llamada sintéresis, por formación del enlace o atracción de partículas entre sí, induciendo a la contracción de la matriz y transporte de líquido a través de los poros. El proceso de cambio durante el envejecimiento después de la gelación se divide en tres etapas:

polimerización, maduración y transformación de fase.

La polimerización es el incremento en la conectividad de la matriz producida por reacciones de condensación. Estudios basados en NMR y espectroscopía Raman indican que la condensación en geles de sílice continúa un largo tiempo después de la gelación, por la gran concentración de grupos hidroxilos lábiles. Estos cambios continúan por meses a temperatura ambiente; la velocidad de reacción depende de la temperatura de la concentración y del pH de la solución. Por la creación de nuevos enlaces, tales reacciones endurecen y refuerzan la matriz.

La síntesis es la contracción de una matriz gel produciendo una expulsión de líquido de los poros. Este proceso se origina por las mismas reacciones de condensación que produce la gelación.

La maduración es un proceso de disolución y reprecipitación manejado por diferencias en solubilidades entre superficies con diferente radio de curvatura r , y es función de la solubilidad de un plano de la partícula sólida, de la energía interfacial sólido-líquido, del volumen molar del sólido, de la constante de los gases ideales y de la temperatura; la velocidad de maduración está influenciada por factores que afectan la solubilidad, tales como temperatura, pH, concentración y tipo de solvente.

Durante el envejecimiento pueden ocurrir muchos cambios de fase, por ejemplo en la microsinéresis la fase sólida se separa del líquido en una escala local. Puede también haber segregación del líquido en dos o más fases; por ejemplo, en la hidrólisis catalizada por bases de alcóxidos de silicio pueden existir regiones separadas de alcóxido que no reaccionó. El envejecimiento puede conducir también a la formación de cristales de nitratos. Muchos geles de óxidos son amorfos cuando se forman, pero el envejecimiento de las soluciones permite la reorganización de la estructura por disolución y reprecipitación obteniéndose un producto cristalino.

Los cambios que ocurren durante el envejecimiento tienen un efecto importante sobre el proceso de secado. La presión capilar que se desarrolla durante

Características principales de los precursores empleados en el proceso sol-gel

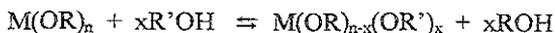
Los alcóxidos son compuestos que poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían ya que están directamente relacionados con: a) el 100% de carácter iónico del enlace M-O en el alcóxido debido a las diferencias de electronegatividad entre el oxígeno y el elemento metálico, y b) el efecto electrónico del grupo alquilo unido al átomo de oxígeno, ya que esto puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O

Reacciones con alcoholes

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes en las preparaciones sol-gel pueden presentarse dos casos diferentes:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Es más complejo cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, a esto se le llama "reacción de alcoholisis". Este proceso se representa de la siguiente manera:



En la vía sol-gel las reacciones de alcoholisis son aprovechadas para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo SN_2 y es afectada por factores estéricos.

Diversas técnicas son empleadas para el estudio de esta etapa: análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X,

microscopía electrónica, medidas de densidad, etc

El método sol-gel presenta grandes ventajas sobre los ya conocidos en la síntesis de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores, las cuales son resumidas a continuación:

Los precursores alcóxidos son fáciles de purificar

Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una mezcla homogénea

Más bajas temperaturas de reacción (menos contaminación y pérdida).

Posibilidad de muchos materiales nuevos (mezcla de líquidos y bajas temperaturas de reacción).

Facilidad de preparar polvos ultrafinos (menos de 100 Å)

Es fácil introducir nuevos elementos en la red.

Permite el control químico de las reacciones

Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.

La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.

La densificación de sólidos inorgánicos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.

Existe una alta pureza en el producto final

Es posible la preparación de compuestos de composición novedosa

El área específica se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción

Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido

Sin embargo la principal desventaja del proceso sol-gel es el alto costo que implica el trabajar con reactivos de alta pureza para evitar la contaminación del material final

TITANIA SOL-GEL

A presión normal la titania tiene 3 fases diferentes. En estas 3 fases los átomos de titania están dentro de oxígenos octaédricos deformados. El número de bordes compartidos de estos octaedros distingue las diferentes fases cristalinas. En la brokita hay tres bordes compartidos, cuatro en la anatasa y dos en el rutilo (Pauling 1929), lo que causa una densidad de masa diferente para cada fase.

El orden de estabilidad termodinámica de los tres polimorfos producidos en un estudio (Bischoff y Anderson, 1995) son: Brokita (menos estable), anatasa y rutilo (más estable). A bajas temperaturas la disolución de la titania será lenta y llevará a una cristalización lenta. El etóxido de titanio reacciona muy rápido con agua, especialmente en presencia de un gran exceso del agua estequiométrica. La hidrólisis inicial muy rápida resulta en una solución con un alto grado de saturación de titanio hidroxilado. Esto lleva a una velocidad muy alta de nucleación y la formación de partículas pequeñas o cristalitas. Debido a la rápida velocidad de nucleación el crecimiento de las partículas puede ser gobernado por la cinética y no por la termodinámica, llevando a la formación de titania amorfa o a un polimorfo metaestable. Esto explica porque el primer material formado es amorfo.

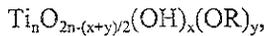
La anatasa y el rutilo son las dos formas del dióxido de titanio producidas más fácilmente en el laboratorio a presión atmosférica. Se dice que la anatasa es metaestable respecto al rutilo (Navrotsky y col., 1967), ya que el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) para la transformación de anatasa a rutilo es menor que cero bajo todas las condiciones de temperatura y presión (El ΔG estimado es de -1.27 kcal/mol a 25 °C y -1.04 kcal/mol a 695 °C). Se ha reportado en la literatura que la transformación de anatasa a rutilo ocurre entre 400 y 1100 °C (Rao, 1961; Shannon, 1965 y Hunziker, J 1986). Suzuki y Tukuda (1969), transformaron partículas de anatasa de 0.05 - 0.3 μm a partículas de rutilo de 0.5 - 0.7 μm a 1050 °C, resultando

una pérdida drástica de área y de porosidad. De aquí se desprende la necesidad de trabajar con soportes de titanía en fase anatasa, desafortunadamente esta limitación impone un límite máximo de temperatura en el que puede ser utilizada la titanía como soporte en catalizadores.

Las propiedades electrónicas y catalíticas de la titanía cambian cuando es dopada con otros átomos, cuando se crean vacancias de oxígeno o cuando la valencia de algunos átomos de titanio es reducida de 4+ a 3+ (Aono y col., 1993), es decir, sus propiedades químicas y electrónicas dependen de defectos locales de densidad y del tipo de impurezas introducidas dentro de su estructura cristalina (Clarck, 1968).

Antes de que pudieran prepararse nanopartículas de titanía, ésta no era atractiva como soporte en catalizadores, debido a su baja área específica. A pesar de este hecho, desde el punto de vista catalítico la titanía ha sido muy estudiada, ya que ésta muestra una interacción metal soporte muy fuerte cuando se soportan sobre ella átomos de Pt o Pd. (Tanabe y col., 1989).

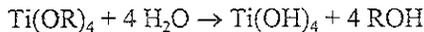
Un método para obtener nanofases de titanía es la técnica sol-gel (Yoldas 1986 y López y col., 1992). La titanía sol-gel es preparada a partir de alcóxidos de titanio. Sin embargo, el producto de la hidrólisis no es hidrolizado totalmente ni puede ser un óxido puro (Yoldas 1982 y 1986). Este puede estar sólo en la forma:



Donde n , es el número de átomos de titanio polimerizados en la molécula del polímero, x y y son el número de grupos OH y OR terminales, respectivamente.

Las reacciones globales de hidrólisis y condensación se ilustran a continuación:

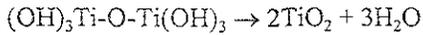
Hidrólisis



Condensación



Condensación y calcinación posterior



Con propósitos ilustrativos las reacciones de hidrólisis y condensación se muestran como terminales. Sin embargo, se entiende que los grupos OR pueden persistir debido a la hidrólisis incompleta, siendo las partículas resultantes hidrotitania amorfa, que tendrá además grupos superficiales OH, no será TiO_2 sino hasta después haber sido calcinada. La hidrólisis de isopropóxido de titanio o etóxido de titanio en exceso de agua, seguida por la peptización con ácido nítrico a temperaturas de reflujo, llevan a un sol compuesto por partículas de titania, la gelación del sol, el secado y la calcinación subsecuentes del gel producen titania anatasa. (Brian y col., 1995).

La TiO_2 producida por sol-gel se ha caracterizado por varias técnicas entre ellas difracción de rayos X (Edelson y Glaeser 1988; Hang y col., 1990; López y col., 1992; Zhu, y col., 1987; Haro-P y col., 1994; Xing y col., 1995; Bokhimi y col., 1995), espectroscopía Mössbauer (Herr y col., 1987), espectroscopía Raman (Melendres y col., 1989; Parker y col., 1990; Pawlewicz y col., 1983; Balachandran y Eror, 1982; Haro-P y col 1994; Bersani y col., 1998) y microscopía electrónica de alta resolución (Edelson y Glaeser 1988; Hang y col., 1990; López y col., 1992).

Tamaño de partículas de titania

Conforme se aumenta el tiempo de peptización, el diámetro de las partículas de anatasa se incrementa.

Kumar (1993) preparó soles de titania nanométricos por la peptización de un precipitado de titania. Después de haber sido secado el xerogel que consistía de partículas pequeñas con un espesor de 15 nm. El tamaño medio de las partículas primarias fue de 6 nm. Las partículas crecieron durante el tratamiento térmico del xerogel, el cambio más dramático en el crecimiento de las partículas se dio durante

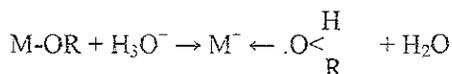
la transformación de fase de anatasa a rutilo. Los autores concluyeron que la transformación de fase asistida por sinterización causa un crecimiento dramático de grano y una fuerte densificación. A 600 °C se obtuvo titania densa con un tamaño de grano ca de 60 nm. Debido a que la ruptura y formación de enlaces son procesos importantes durante la transformación de fases de anatasa a rutilo, la movilidad de los átomos durante el proceso de transformación se incrementa fuertemente y este efecto contribuye probablemente a la gran actividad de sinterización.

Un mecanismo importante para el crecimiento del grano es la difusión superficial. La reducción de la movilidad superficial puede resultar en un decremento en el crecimiento del grano. Los átomos sujetos firmemente y bien dispersos sobre la superficie de la partícula son buenas barreras para la difusión superficial. Las barreras no deben ni disolverse en el cristal ni evaporarse durante el tratamiento térmico.

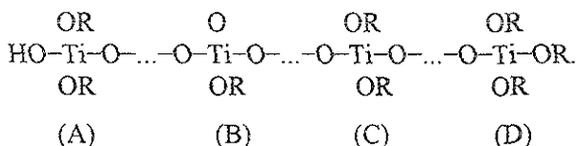
En un estudio reciente (Xing y col., 1997) en el que se preparó titania nanocristalina por el proceso sol-gel, se concluyó que para el control del tamaño de grano, la selección de HCl como catalizador de hidrólisis, o la aplicación de una cantidad más pequeña de agua durante las reacciones de hidrólisis, pueden ser favorables para sintetizar polvos de titania de tamaño de grano más pequeño. Adicionalmente, algunos óxidos como la alúmina, óxido de estaño y óxido férrico, pueden emplearse como aditivos para prevenir el proceso de crecimiento de grano en los polvos nanocristalinos de titania sintetizados por sol-gel.

Efecto del catalizador de hidrólisis

Los catalizadores ácidos y básicos pueden influenciar las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación así como en la estructura del producto condensado. El ácido ayuda a protonar los grupos alcóxido cargados negativamente, aumentando la cinética de reacción ya que produce buenos grupos salientes:



y eliminando los requerimientos de transferencia de protones en el estado de transición. La hidrólisis se completa cuando se agrega una cantidad suficiente de agua. La relativa facilidad de protonación de los diferentes ligandos de los alcóxidos puede influenciar la ruta de condensación, como se demuestra al considerar un polímero parcialmente hidrolizado:



$\delta(\text{OR})$ para los sitios A-D calculado por el modelo de carga parcial se muestra en la tabla 2.1 (Brinker y Scherer, 1990). La facilidad de protonación se decrementa en la forma siguiente: $D \gg A > C \gg B$, lo que refleja el poder de suministro de electrones de los ligandos, que decrece como: alcoxi, hidroxilo, oxo. Por lo tanto la condensación catalizada por ácido está dirigida preferencialmente hacia las cadenas terminales, más que hacia las cadenas intermedias, resultando en polímeros más extendidos y menos ramificados. Las concentraciones altas de ácido ($H^+/Ti \rightarrow 1$) retardan severamente la cinética de condensación (Livage y col., 1988).

Tabla 2.1. Distribución de carga en un oxo-polímero de titanio.

Sitio	A	B	C	D
$\delta(\text{OR})$	-0.01	+0.22	+0.04	-0.08
$\delta(\text{Ti})$	+0.07	+0.76	+0.71	+0.68

Aparentemente las condiciones de peptización afectan grandemente la estructura del cristal de las partículas resultantes. Bischoff y col., (1994), realizaron un estudio de xerogeles de titania por difracción de rayos X y se encontró que un material agitado sin calor ni ácido resulta en una mezcla de anatasa y brokita, pero la anatasa y la brokita son polimorfos metaestables de la titania. Cuando se agregó ácido nítrico pero no se aplicó calor al sol, el producto fue una mezcla de anatasa y rutilo. Todas las muestras donde fue agregado ácido y el sol fue reflujado resultaron ser principalmente anatasa con solamente algunas trazas de brokita. También se observa que la remoción del alcohol no influye la cristalización durante el proceso de peptización.

Giannelis y Berglund (1988) hidrolizaron isopropóxido de titanio bajo condiciones ácidas, neutras y básicas. Los sistemas catalizados con ácidos y bases producen titania amorfa, mientras que la hidrólisis neutra resulta en una mezcla de anatasa y brokita. Calentando a 650 °C resulta anatasa en hidrólisis ácida y titanato de sodio para hidrólisis básica. Una mezcla de anatasa, brokita y rutilo resulta cuando la titania de hidrólisis neutra fue calentada a 650 °C. Larbot y col., (1986) también hidrolizaron isopropóxido de titanio y obtuvieron una titania amorfa que cristalizó en anatasa después de calentar a 180 °C. Matijević (1981) encontró que se formó rutilo por la hidrólisis lenta de soluciones ácidas de titanio conteniendo iones sulfato.

Se puede formar anatasa de soles producidos por la hidrólisis de alcóxidos de titanio seguido por la peptización con ácido nítrico (Anderson y col 1988; Xu y col., 1991). Schaefer y col., (1984), reportaron que las partículas cargadas tienen baja probabilidad de adherencia, debido a fuerzas repulsivas electrostáticas entre partículas que se oponen a las fuerzas de atracción natural de Van der Waals entre partículas, produciendo así, agregados más pequeños. Estos agregados serán producidos de partículas empacadas densamente porque la red de fuerzas atractivas

más pequeña, permite el rearrreglo de partículas hasta que se alcanza un empaçado eficiente. Estas interacciones más débiles pueden ser vencidas por las fuerzas en el proceso de gelación, siendo estos agregados los bloques de construcción para un gel teniendo porosidad relativamente baja. Avery y Ramsay (1985), estudiaron los geles producidos de soles agregados y no agregados variando la cantidad de ácido usado en la peptización. Los soles no agregados producen geles con un empaçado eficiente de partículas, mientras que los soles agregados producen geles con una estructura mucho más abierta, más alta porosidad y tamaños de poro más grandes. Se ha encontrado que la anatasa tiene un punto isoeléctrico en el rango de 4.7 a 6.7 (Parks, 1965), a un pH abajo del punto isoeléctrico (ej. pH = 1-2), la superficie de la titania tendrá una carga neta positiva, produciendo soles no agregados.

Originalmente se pensó que el único resultado de la peptización con ácido, sería la ruptura de grandes a más pequeños agregados por las repulsiones electrostáticas de las partículas cargadas. Sin embargo, ahora es claro que la adición de ácido y calor tienen una gran influencia, no solamente en la habilidad de las partículas de gelificar, sino también en la estructura cristalina de la titania. Yoldas (1975a) afirma que el calor reduce el tiempo requerido para la peptización. Se cree también que será imposible sobrepeptizar un sol. Sin embargo no es necesario peptizar un sol por muchos días cuando con sólo algunas horas es suficiente.

En un trabajo presentado recientemente por Bersani y col. (1998) se concluyó que la técnica sol-gel permite el control de la fase cristalina, del número de defectos y del tamaño de los cristales de dióxido de titanio. El catalizador de hidrólisis juega un papel muy importante en el proceso, ya que mientras que el HCl favorece la transición a rutilo, el ácido acético estabiliza la fase anatasa a más altas temperaturas.

Los resultados obtenidos por Bokhimi y col., (1995), muestran que el pH usado en la preparación de titania sol-gel no es un buen parámetro para caracterizar

la síntesis, pero si lo es el catalizador de la hidrólisis, ya que éste determina la concentración de cada fase de titania en la muestra, los parámetros que describen la estructura cristalina y su tamaño promedio de cristal.

En un estudio realizado para producir titania por medio de etóxido de titanio con 3 catalizadores ácidos distintos (Bischoff, 1995) se concluyó que debido a que la hidrólisis de etóxido de titanio es rápida, un alto grado de saturación de titanio hidroxilado produce una titania amorfa. Este precipitado original no gelifica sin la adición de ácido; debido a que la adición de ácido disminuye el pH. Si el sol acidificado (con ácido nítrico o clorhídrico) es peptizado a temperatura ambiente una lenta disolución-cristalización lleva a la formación de rutilo. Bajo agitación, la velocidad de cristalización es acelerada y el resultado es un gel que es esencialmente anatasa al 100%. Tanto la peptización a temperatura ambiente como la que se lleva a cabo a alta temperatura, conduce a soles estables y sistemas bien cristalizados. La peptización con ácido sulfúrico es más complicada, bajas concentraciones de H_2SO_4 producen un sol estable y un gel poroso, mientras que incrementando la concentración de ácido se produce un material no poroso. Se requiere un tiempo muy pequeño para la peptización de titania a alta temperatura con ácido nítrico e incrementando este tiempo resulta solamente en un crecimiento continuo de las partículas de anatasa.

Para el control de fase cristalina, los cristallitos de anatasa son más estables si se usa HCl como catalizador de hidrólisis, mientras que la fase rutilo pura se puede obtener más fácilmente usando $C_5H_8O_2$ como catalizador. Un gran periodo de envejecimiento a temperatura ambiente muestra un camino efectivo de preparar rutilo por sol-gel. Tanto el óxido de estaño como el óxido férrico como dopantes facilitan la transformación de anatasa a rutilo, mientras que dopando con alúmina se puede prevenir significativamente dicha transformación.

En todos los materiales peptizados tanto con ácido nítrico como con ácido clorhídrico, reportados por Bischoff y Anderson (1995), la porosidad del gel varió entre 27.6 y 33.2%. Esto sugiere que los ácidos producen un empaçado eficiente por elevación de la carga superficial de las partículas y la ruptura de agregados grandes. Si no se agrega ácido, la porosidad es alta, indicando una baja densidad de empaçado debido a la presencia de grandes agregados que no son rotos durante la gelificación. Cuando se usa ácido sulfúrico en baja concentración, el resultado es un empaçado muy eficiente, mientras que cuando se usa una concentración más alta de ácido se obtiene un material casi no poroso.

En el mismo estudio se reporta que el ácido sulfúrico tiene propiedades muy diferentes de las de los otros ácidos utilizados en el estudio (clorhídrico y nítrico). Dada la cantidad de ácido agregado en los soles peptizados con ácido, la concentración de titanio disuelto será relativamente alta. Los iones sulfato pueden complejarse con el titanio disuelto y pueden contribuir al crecimiento de las partículas de anatasa. Matijevic (1978), encontró que, en soluciones altamente ácidas conteniendo iones titanio, los iones sulfato se ligan con los iones titanio y se descomponen lentamente bajo calentamiento. Las mejores explicaciones para este tipo de anomalías son: 1) Que la baja área específica y la porosidad, pueden ser debidas a la presencia de compuestos de sulfuro, posiblemente sulfato de titanio precipitado en los poros ó 2) que los iones sulfato promueven la formación de partículas policristalinas más grandes hechas de pequeños cristallitos.

Un estudio de envejecimiento (Bischoff y Andersen, 1995), mostró que no ocurre cristalización en el precipitado por agitación en agua por varios días. Cuando se agregó ácido y se aplicó calor, la titania cristalizó en anatasa en solo 15 min. Un tiempo de peptización más largo resultó en un incremento en el tamaño de la anatasa, pero no tuvo efecto sobre la gelificación.

Efecto de dopantes

Vargas y col., (1999) realizaron un estudio del efecto de diferentes cationes en la temperatura de transición para titanía preparada por el método sol gel. Los dopantes metálicos fueron seleccionados de diferentes periodos y grupos de la tabla periódica para ver el papel que juegan la configuración electrónica, el estado de oxidación, el tamaño atómico, etc. en la modificación de la temperatura de transición. Se obtuvieron relaciones lineales entre la temperatura de transición de la fase anatasa a rutilo y el radio iónico para metales alcalinos, tierras metálicas alcalinas y elementos del grupo 3 y 13. Para elementos del grupo 4 no hubo una tendencia definida; para muchos de ellos el cambio en la temperatura de transición fue muy pequeño.

Es importante considerar las propiedades de metales individuales en varios estados de oxidación para comprender el papel que juegan en las propiedades de la titanía cuando es dopada por estos cationes. La configuración electrónica controla las propiedades atómicas tales como el estado de oxidación, el tamaño atómico, las electronegatividades, etc. (Huheey y col., 1993; Cotton y Wilkinson 1993; Butler y Harrod, 1989; Cruz y col., 1986).

En el caso de los álcalis metálicos, debido a que la probabilidad de perder dos electrones es muy desfavorable, la química de este grupo es definida en términos de un estado de oxidación +1. Esto es un hecho importante cuando este tipo de átomos son introducidos en un ambiente donde hay una fuerte interacción con muchos oxígenos de la matriz de titanía: producen una fuerte deficiencia de oxígeno local, que modifica algunas propiedades del "bulk" del material, especialmente las transiciones a diferentes fases cristalinas. Es por esto que las transformaciones de fase requieren que ocurra movilidad atómica, y dicha movilidad se logra gracias a

los espacios vacíos generados por sitios deficientes de oxígeno

Por otro lado, los elementos del grupo 2 (alcalinotérreos) son agentes reductores menos fuertes que los metales alcalinos pero aun bastante reductores. La relativa facilidad con la que estos átomos pierden sus electrones s lleva a compuestos en los cuales sólo está presente el estado de oxidación $2+$. En este caso la deficiencia de oxígeno no es tan severa como en el primer caso pero aun produce un efecto bien definido como el de los metales alcalinos.

Los elementos del grupo 3, a los que pertenecen el itrio, el lantano y el erbio, tienen como característica importante un estado de oxidación $3+$. En el caso de los lantánidos (como La y Er), están caracterizados por un llenado gradual de la subcapa $4f$. Debido a la pobre protección de los electrones de $4f$ y $5f$, hay un incremento en la carga nuclear efectiva con una reducción concomitante en el tamaño atómico por un incremento en el número atómico. Esta contracción juega un papel importante en las propiedades de estos elementos.

La química de los metales de transición está gobernada principalmente por su configuración electrónica mas que por la carga o el estado de oxidación. En este caso son menos reactivos como elementos y más fácilmente oxidados a más altos estados de oxidación. Todos los iones metálicos con configuraciones d^0 (como K^+ y Ca^{2+}) son ácidos fuertes y prefieren interactuar con bases fuertes como los óxidos (en este caso particular la titania).

En un estudio realizado recientemente sobre el efecto de varios dopantes catiónicos en titania sol gel (Vargas y col., 1999), se menciona que la temperatura de transición de la fase amorfa a anatasa, es insensible al tipo de dopante. Este comportamiento puede ser explicado por las siguientes razones: 1) la fase amorfa es la fase menos densa de la titania, por tanto la estructura es lo suficientemente abierta para permitir la movilidad atómica requerida por la transición de fase. 2) Los

materiales sol gel a baja temperatura (en la fase amorfa) contiene una gran cantidad de nano y microporosidad; esta porosidad juega un papel similar a una deficiencia de oxígeno a gran escala mejorando también la movilidad atómica. Esto produce una suave transición a una fase más densa, la anatasa.

Por otro lado, la transición de fase anatasa a rutilo depende fuertemente del tipo de dopante. En este caso las matrices de titanía van siendo más densas conforme aumenta la temperatura; esta densificación significa una reducción en la fracción porosa de la muestra y en la movilidad de los iones. En la misma referencia se muestra que el efecto del dopante es sorprendente, se puede cambiar la temperatura de transición de la fase anatasa a rutilo por más de 330 °C cambiando el tipo de dopante. Este efecto indica la fuerte influencia de los dopantes en la temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo.

Hay muchas formas en las cuales los dopantes pueden introducirse en una red inorgánica, sustitucionalmente o intersticialmente, o si el tamaño del dopante es más grande que el oxígeno, puede ser intercalado, produciendo una gran deformación en la red. En el caso particular del rutilo, la estructura nos permite incorporar dopantes de diferente tamaño. Los sitios que ocuparan los dopantes preferencialmente dependen de su tamaño; se ha reportado que en general los cationes mas grandes que 0.73 Å preferirán los sitios intersticiales (Avrami 1939).

Es conocido que los metales de transición pueden ser incorporados dentro de una matriz de titanía principalmente de manera sustitucional y solamente en algunos casos en sitios intersticiales; adicionalmente, el rutilo presenta una gran tolerancia a aceptar cationes de diferente e inusual estado de oxidación como Ni, el cual puede introducirse y estabilizarse como Ni^{2-} o Ni^{3-} (Avrami, 1939).

Uno de los parámetros más importantes a considerar para la modificación de la temperatura de transición de fase es el tamaño del dopante. En la figura 2.1

(tomada de Vargas y col., 1999), se presenta una gráfica de la temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo contra el radio iónico del dopante. Aquí es posible observar que existe una relación lineal entre la temperatura de cambio de fase de anatasa a rutilo y el radio iónico para los metales alcalinos; se obtuvieron resultados similares para los metales alcalinotérreos y algunos cationes trivalentes de los grupos 3 y 13. Los cationes del mismo grupo de la tabla periódica, por ejemplo con un estado de oxidación definido, modifican linealmente dicho cambio de fase.

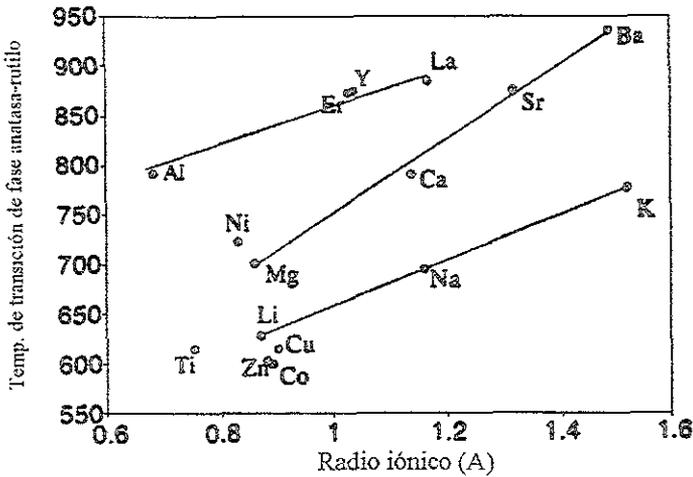


Figura 2.1. Temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo como una función del radio iónico de los dopantes.

Es común explicar la modificación en la temperatura de transición debido a una deficiencia de oxígeno. Se ha reportado que la modificación de la temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo para cinco cationes diferentes (aluminio, cobre, manganeso, hierro y zinc) (MacKenzie, 1975; Chen y Wu, 1990; Mezey, 1990) se debió a un exceso en vacancias de oxígeno. Se dice que, cuando los dopantes fueron introducidos dentro de la matriz, debido a su propia estequiometría,

se produjo una deficiencia de oxígeno. Esta deficiencia de oxígeno, provee del espacio requerido por los aniones y los cationes de la titania para producir la transición de fase de anatasa a rutilo. Una vez que la transición ha tenido lugar, la estructura cristalina se contrae para producir la densificación de la fase rutilo. Este ha sido el mecanismo utilizado para explicar, porqué la deficiencia de oxígeno promueve la transición de fase de anatasa a rutilo.

Sin embargo Vargas y col., (1999), afirman que si el mecanismo de transición de fase estuviera asociado con la deficiencia de oxígeno, los iones Co^{2+} y Cu^{2+} que fueron introducidos sustitucionalmente dentro de la matriz de titania, debían producir una reducción de la temperatura de transición de fase. De la figura 2.1 es posible concluir que el Zn^{2+} , entra a la titania sustitucionalmente, ya que la modificación del cambio de fase ($604\text{ }^\circ\text{C}$) es prácticamente el mismo que para Co ($600\text{ }^\circ\text{C}$) y es también muy similar al de la titania pura ($616\text{ }^\circ\text{C}$). Ésto significa que la deficiencia de oxígeno no es, o no al menos, el único mecanismo para estabilizar la fase anatasa. Los metales alcalinotérreos, que en principio debían producir la misma deficiencia de oxígeno que el Co, Cu y Zn, modifican sustancialmente la transformación de fase de 701 a $933\text{ }^\circ\text{C}$.

Se sabe que si se introduce Ni^{2+} a la titania principalmente de manera intersticial, entonces estos cationes ocupan sitios intersticiales. Los sitios octaédricos desocupados en la titania son lo suficientemente grandes para aceptar los cationes con su propio anión para compensación de carga: el catión Ni^{2+} es introducido, y el $(\text{TiO}_2)^{2-}$ es removido. Este efecto reduce la movilidad atómica, estabilizando la anatasa.

Cuando los cationes son introducidos intersticialmente dentro de la fase anatasa, llenan el espacio vacío, reduciendo concomitantemente, la movilidad atómica de los aniones y cationes de la titania, haciendo la fase anatasa más estable.

Cuando el tamaño de los dopantes se incrementa, éstos se intercalan de manera más justa (se encuentran más apretados) dentro de los intersticios y la estabilidad de la fase se incrementa. Consecuentemente es posible decir que los estados de oxidación, junto con el radio iónico y las características específicas de la matriz, son parámetros importantes que controlan las propiedades térmicas de la titania modificada.

Vargas y col., (1999) concluyen que, en el caso de los metales alcalinos, la temperatura de la transición de fase de anatasa a rutilo, T_{A-R} , puede ser escrita como una función lineal del radio iónico R_i con la siguiente relación:

$$T_{A-R} = 434.1 + 224.0 \times R_i$$

Se obtuvieron expresiones similares para metales alcalinotérreos:

$$T_{A-R} = 374.6 + 373.7 \times R_i$$

Para metales del grupo 3 y 13

$$T_{A-R} = 661.2 + 197.7 \times R_i$$

Otros estudios han concluido que la adición de Li^- , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{4+} y Cd^{2+} como óxidos o fluoruros facilitan la transformación polimórfica de anatasa a rutilo, (Shannon y col., 1964; y Hishita y col., 1978) mientras que Nb_2O_5 , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} la inhiben.

Titania-cerio

Koebrugge y col., (1993), reportaron la evolución textural de TiO_2 y del sistema $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ durante el tratamiento térmico, primero se prepararon partículas de TiO_2 por hidrólisis controlada de un precursor de titanio. El Ce fue agregado al sol después de la hidrólisis. El Ce^{4+} tiene un radio iónico que es marcadamente más grande que el del Ti^{4+} , por tanto se espera la estabilización de partículas pequeñas de TiO_2 .

En la literatura se han presentado algunos estudios sobre el tiempo de gelificación y las propiedades ópticas del sistema titania-ceria preparado por el proceso sol-gel (Makishima y col., 1988, Makishima y col., 1986; Baudry y col., 1990; Makishima y col., 1990; Sainz y col., 1990).

En el estudio realizado por Koebrugge y col., (1993), se concluye que la presencia de CeO_2 sobre la superficie de las partículas de titania dificulta el crecimiento de éstas durante la calcinación. El tamaño de partículas de anatasa en el sistema binario $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ con 9 átomos % de Ce calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas fue de 4.4 nm, mientras que el tamaño de las partículas de titania pura calcinada a las mismas condiciones fue de 9.3 nm. La adición de CeO_2 también retarda la transformación de fase desplazando dicha transformación de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en titania pura a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en el sistema titania-ceria.

Transformación de fase anatasa a rutilo

Termodinámicamente la anatasa es una fase metaestable que pasa a rutilo en una transición irreversible exotérmica; se ha reportado que la velocidad de transición de fase es fuertemente dependiente del método de síntesis, de la atmósfera, del crecimiento del grano y de impurezas (Sullivan y col., 1962; Lida y col., 1961; Shannon y Pask, 1965). Algunos aditivos, tales como WO_3 y P^{5+} , retardan la transición de fase de anatasa a rutilo, mientras que otras tales como el CuO y el Fe_2O_3 , aceleran tal proceso. El mecanismo de aceleración o inhibición de la transición por aditivos no se ha comprendido completamente, pero los cambios de concentración de vacantes de oxígeno en la estructura de la anatasa causados por la presencia de impurezas en forma de iones, tanto sustitucional como intersticialmente se proponen generalmente para explicar los efectos inhibitor o acelerante. De acuerdo con Shannon y Pask (1965), si los oxígenos utilizados pueden incrementar

la concentración de vacancias de oxígeno, se les considera promotores. A la inversa, aquellos que pueden reducir la concentración de vacancias de oxígeno son inhibidores. El efecto de la zirconia como aditivo en la transición de anatasa a rutilo, rara vez se ha investigado, en parte porque el titanato de zirconio fácilmente forma el sistema de óxidos binarios $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Está bien establecido que la transición de temperatura de anatasa a rutilo puede variar en un amplio rango de 400 a 1200 °C, dependiendo del método de preparación y de la presencia o no de iones ajenos. En un estudio reciente de titania dopada con zirconia se encontró que la temperatura de transición se incrementa progresivamente de alrededor de 800 °C para titania pura hasta 1100 °C para la muestra $\text{Zr/Ti} = 0.1$, indicando un efecto inhibitorio creciente conforme se incrementa el contenido de ZrO_2 (Yang y Ferreira, 1998).

El efecto de aditivos como promotores e inhibidores del proceso de transición de anatasa a rutilo se ha estudiado extensivamente (Sullivan y col., 1962; Shannon y Pask, 1965; Vargas y col., 1999). Para explicar el efecto inhibitorio o acelerante, se ha propuesto la variación de vacancias de oxígeno debido a la presencia de algunos iones externos. Sin embargo, tal argumento falla para explicar el efecto inhibitorio de ZrO_2 como aditivo, ya que los iones titanio y zirconio tienen la misma valencia. La sustitución de iones de Zr^{4+} por iones de Ti^{4+} no puede producir ninguna variación en el número de vacancias de oxígeno. El mecanismo más probable para el efecto inhibitorio de la ZrO_2 como aditivo sobre la transición de anatasa a rutilo, puede ser el incremento de energía de estiramiento (o de tensión) como resultado de la sustitución de iones de Zr^{4+} por iones de Ti^{4+} , lo cual se contrapone a la fuerza de conducción de transición de fase. (Kingerly y col., 1976). El incremento en la energía de estiramiento (o tensión) debe vencer primero y después ocurre la transición de fase, observándose temperaturas de transición más altas que las de la

titania pura. El incremento de la temperatura de transición con el incremento en el contenido de ZrO_2 , se puede atribuir también a un incremento en la energía de estiramiento (o tensión), debido a que el cambio de energía de tensión es proporcional al volumen de la inclusión.

En otros estudios donde se han dado largos tiempos de añejamiento, se observó la cristalización de anatasa después de 7 días y la transformación de anatasa a rutilo a temperatura ambiente con un largo tiempo de añejamiento o envejecimiento (200 días).

En particular la evolución de titania amorfa a anatasa se ha seguido a través del pico Raman principal de 143 cm^{-1} . En estudios anteriores (Melendres y col., 1989), se ha encontrado que el tamaño de grano no tiene efecto en el espectro Raman, se sugirió la deformación intergrano debida a la deficiencia de oxígeno como el mecanismo dominante que afecte la forma de las líneas de la nanofase de titania. Estas investigaciones demostraron que la deficiencia de oxígeno es la responsable de los cambios anómalos en la forma de las líneas del espectro Raman en alguna nanofase de TiO_2 . Las desviaciones de la titania estequiométrica se han estudiado, mostrando que la deficiencia de oxígeno produce muchas propiedades físicas y estructurales interesantes.

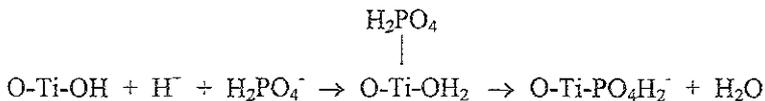
Otros estudios (Manzini y col., 1995), han reportado que la primera transformación a anatasa cristalina ocurre alrededor de $350\text{ }^\circ\text{C}$, sin evidencia de microcristales de rutilo. A temperaturas arriba de $750\text{ }^\circ\text{C}$, se da la transformación a rutilo puro. Uno más reporta que después de $600\text{ }^\circ\text{C}$ comienzan a aparecer algunos picos de rutilo y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se transformó totalmente a rutilo.

Papel promotor del fósforo

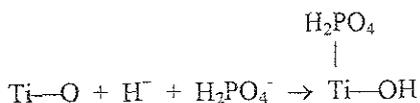
Se ha establecido que los iones fosfato están enlazados fuertemente a la superficie de la anatasa y son estables aún a las temperaturas de transición anatasa-rutilo. Los fosfatos no pueden ser removidos por lavado con agua o ácidos diluidos, pero son extraídos por soluciones básicas. Los sitios activos para la adsorción de fosfato son los grupos hidroxilo y los sitios ácidos de Lewis en la superficie de la anatasa.

Se ha propuesto por Hadjiivanov y col., (1989), que la modificación se logra por una reacción de intercambio entre algunos de los grupos superficiales hidroxilo y los iones H_2PO_4^- . Otros autores (Munuera y Col., 1972), han observado la sustitución de parte del agua adsorbida por iones fosfato y explican sus resultados por la adsorción de fosfato en la cara (111) de la anatasa. Sin embargo esta interpretación presupone la exposición principalmente de la cara (111), la cual no es característica de los cristales de anatasa y no puede explicar concentraciones arriba de $2\text{PO}_4\text{H}_2^-/\text{nm}^2$.

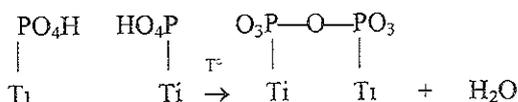
La estructura de los fosfatos adsorbidos sobre la anatasa no está aún clara, Flaig-Bauman y col., (1966) proponen un mecanismo de adsorción consistente en una reacción de intercambio entre los grupos superficiales hidroxilo y el H_2PO_4^- en la solución (a $\text{pH} < 7$ es ácido fosfórico que está disociado solamente hasta primer orden). La interacción se puede presentar como:



En el caso cuando los fosfatos bloquean los sitios ácidos de Lewis, la adsorción procede de acuerdo al mecanismo.



Es posible que una dehidroxilación adicional lleve a estructuras puenteadas de acuerdo a la reacción:



Criado y col., (1983), proponen que el fosfato inhibe fuertemente la conversión de anatasa a rutilo, a través de un mecanismo que implica su quimisorción sobre TiO_2 como un ligando bidentado que dificulta la movilidad iónica superficial. Ellos observaron que tal inhibición se da cuando el fósforo ha sido previamente adsorbido sobre la superficie de la titania, pero no cuando es mezclado y secado con la titania.

Bibliografía.

- Anderson, M. A., Gieselmann, M. J.; Xu, Q. J., *Membr. Sci.* 39 (3) (1988) 243-258.
 Aono, M., y Hasiguti, R., *Phys. Rev B* 48 (1993) 12406.
 Avrami, M., *J. Chem. Phys.* 7, (1939) 1103.
 Balachandran, U y Erer N. G., *J. Solid State Chem* 42 (1982) 276
 Baudry, P., Rodrigues, A. C. M., Aegerter, M. A., y Bulhoes, L. O., *J. non Cryst Solids* 121 (1990) 319
 Beck, D y Siegel, R. W., *J Mater. Res* 7 (1992) 2840.
 Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P. P., y López, T., *J Non. Cryst Solids*, 232-234 (1998) 175-181.
 Berry, J. y Mueller, M. R., *Microchem. J* 50 (1994) 28.
 Bischoff, B. L. y Anderson M. A., *Chem Mater.* 7 (1995) 1772-1778.
 Bokhimi, Morales, A., Novaro, O., J., López T., Sánchez, E., Gómez, R., *Mater. Res* 10 (1995) 2788-2796
 Boyd, T., *J Polym Sci.*, 7 (1995) 591.
 Brian, L., Bischoff y Anderson M., *Chem Mater*, 7 (1995) 1772-1778

- Brinker, J., y Scherer, W., Sol-gel science, 1990, Academic Press, inc
- Butler, I S y Harrod J F. Inorganic Chemistry, Principles and Applications (Benjamin/Cummings, Redwood City, CA, 1989)
- Clark, R J., The Chemistry of Titanium and Vanadium (Elsevier Publishing Co New York, 1968), Cap 9
- Cotton, F A y Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry (Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1993)
- Criado, J., y Real C., J. Chem Soc., Faraday Trans. 1, 79 (1983) 2765-2771
- Cristiani, C., Bellotto, M., Forzatti, P y Bregani, F J Mater. Res 8 (1993) 2019
- Cruz, D., Chamizo, J A. y Garritz, A., Estructura Química, Un enfoque Químico (Addison Wesley Iberoamericana, 1986)
- Deo, G., Turkey, A M., Watchs, I. E., Haber, J., Appl. Catal. A 91 (1992) 27
- Edelson, L. y Glaeser, A M., J Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 225
- Giannelis, E P y Berglund, K A. En Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Mackenzie, J., Ulrich, D. R., Eds ; 1988, pp 691-704
- Hadjiivanov, K I., Klissurski, D. G., y Davydov, A A., J Catal. 116 (1989) 498-505
- Hahn, H., Logas, J., y Averbach, R. S., J Mater. Res. 5 (1990) 609.
- Haro-Poniatowski, E. H., Rodríguez, T., De la Cruz, M y Cano O., J Mater. Res., 9 (1994) 2102-2108.
- Herr, U., Jing, J., Birringer, R., Gonser, U y Gleiter, H., Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 472.
- Hishita, S., Takata, M. Y Yanagida, H., Yogyo Kyokai Shi, 86 (1978) 69
- Huheey, J. E Keiter, E. A. y Keiter, R. L., Inorganic Chemistry Principles of structure and Reactivity (Harper Collins College, New York, 1993)
- Hunziker, J. C. Frey, M Clauer, N. Contributions to Mineralogy and Petrology 92 (1986) 157-180
- Iida, Y y Ozaki, S., J. Am. Ceram Soc. 44, (1961) 120.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K. y Uhlmann, D R., Introduction to Ceramics, 2nd ed, pp 58, 431, Wiley & Sons, New York (1976)
- Koebrugge, G W., Winnubst, L y Burggraaf, A J., J Mater. Chem., 3 (11) (1993) 1095-1100
- Kumar, K P., University of Twente, 1993
- Larbot, A., Alary, J A Fabre, J. P., Guizard, C, Cot, L., Mater. Res. Soc Symp Proc. 73 (1986) 659-664.
- Livage, J., Henry, M. y Sánchez, C., Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-342
- López, T., Sánchez, E., Bosh, P., Meas, Y y Gómez, R., Mater. Chem Any Phys 32 (1992) 141
- Luck, F., Bull. Soc. Chim. Belg., 100 (1991) 781.
- MacKenzie, K J., Trans J Br, Ceram Soc., 74 (1975) 29-34
- Makishima, A., Kubo, H., Wada, K., Kitami, Y y Shimohira, T J Am. Ceram Soc. 69 (1986) C-129.
- Makishima, A., Asami, M., y Wada, K., J non-Cryst. Solids, 100 (1988) 321
- Makishima, A., Asami, M., y Wada, K., J non-Cryst Solids, 121 (1990) 310
- Manzini, I., Antoniolio, G., Bersani, D., Lottici, P. P., Gnappi, G y Montenero, A., J. Non-

- Cryst Solids 192&193 (1995) 519-523
- Matijevic, E, Pure Appl Chem. 50 (1978) 1193
- Matijevic, A Acc Chem. Res. 14, 1981, 22-29.
- Melendres, C A., Narayanasamy, A, Maroni, V A y Siegel R W, J Mater Res 4 (1989) 1246
- Munera, G., Moerno, F Y Prieto, J. A., Phys. Chem. 78 (1972) 113
- Navrotsky, A, Kleppa, O, J Am Ceram Soc 50 (1967) 626
- Ng K and Gudari E, J. of catal., 95 (1985) 33.
- Okamoto J, Maezawa A. And Imanaka T J of catal, 120 (1989) 29
- Parker, J C. y Siegel, R W., J Mater Res 5 (1990) 1246
- Pauling, L, J. Am Chem Soc 51 (1929) 1010
- Pawlewicz, W T., Exarhos, G J. y Conaway, W. E., Appl Opt. 22 (1983) 1837
- Ramírez J, Vrinat M., Breysse M and Lacroix M., Appl. Catal., 52 (1989) 211
- Ramírez J, Harle V, Ruiz L Cedeño L, Vrinat M And Breysse M, Appl Catal 93 (1993) 163
- Rao, C N R. Can, J. Chem 39 (1961)498-500
- Sainz, M A., Durán, A. y Fernández, M, J non Cryst. Solids, 121 (1990) 315
- Scheafer, D. W, Martin, J. E., Wiltzius, P, Cannell, D. S., En Kinetics of Aggregation, Famili, F., Landan, D. P., Eds.; North-Holland, New York, 1984; pp 71-74
- Shannon, R. D, Park, J. A. J Am. Ceram. Soc., 48 (8) (1965) 391-398
- Shannon, R. D y Pask, J. A., Am. Ceram Soc, 49 (1964) 1707.
- Sullivan, W. F. Y Collman, J R., J. Inor. Nucl Chem. 24 (1962) 645.
- Suzuki, A, Tukada, R. Bull. Chem. Soc. Jpn 42 (1969) 1853-1857
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y y Hattori, H., Studies in Surface Science and Catalysis (Elsevier Publishing Co., New York, 1989) Vol 51.
- Terabe, K., Kato, K, Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Imai, A., Iguchi, Y, J. Mater Sci. 29 (1994) 1617-1622.
- Vargas, S., Arroyo, R., Haro, E., Rodríguez, R., J Mater. Res. 14 (1999) 3932-3937
- Wei Zhaobin, Xiu Q., Guo X, Gramga P. And Delmon B Appl Catal, 75 (1991) 179
- Wyness, P., Klausner, J K., Goswami, D Y. y Schuanze, Trans ASME, J Sol. Energy Eng 116 (1994) 2
- Xing, Z. D., Zhen, Z., Yi, Z H., J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 21-22
- Xing, Z. D, Xiang, K, L, Mater. Sci. Eng A 224 (1997) 210-215
- Xu, Q., Anderson, M. A J. Mater Res. 6(5) (1991) 1073-1081.
- Yang, J. y Ferreira, J M F., Materials Research Bulletin, 33 (1998) 389-394
- Yoko, T., Yuasa, A., Kamiya, K. y Sakka, S, J. Electrochem Soc. 138 (1991) 2279.
- Yoldas, B. E., J. Mater Sci 10 (1975) 1856-1860
- Yoldas B. E., J Am. Ceram Soc. Bull. 54 (1975) 289-290.
- Yoldas, B. E., Appl Opt. 21 (1982) 2986
- Yoldas, B. E, J. Mater. Sci 21 (1986) 1087.
- Zhu, X., Birringer, R, Her, U. y Gleiter, H, Phys. Rev B 35 (17) (1987) 9085

TRABAJO
EXPERIMENTAL

TRABAJO EXPERIMENTAL

Preparación de los materiales

En una primera etapa del proyecto, se prepararon titanias sin dopar por el método de hidrólisis de alcóxidos o sol-gel. El objetivo de esta primera etapa fue detectar los parámetros que tienen mayor efecto durante la preparación del material, por lo que se varió el precursor de la titania, el disolvente, el ácido catalizador de la hidrólisis y la proporción de éste.

Como precursores se utilizaron:

- n- butóxido de titanio (Aldrich al 97 %)
- Isopropóxido de titanio (Aldrich al 98 %).

Como disolventes se utilizaron:

- Etanol (J. T. Baker al 99.5 %)
- Isopropanol (J. T. Baker al 99.8 %).
- Terbutanol (J. T. Baker al 99.6 %)

Como catalizadores de hidrólisis se utilizaron:

- Ácido fosfórico (Mallinckrodt al 85 %)
- Ácido nítrico (Aldrich 71 %)

Las relaciones molares ácido/alcóxido que se utilizaron fueron: 0.05, 0.2 y 0.4; mientras que la relación molar disolvente/alcóxido se mantuvo constante e igual a 65 en todas las preparaciones, al igual que la relación agua/alcóxido, que se

mantuvo en 10.

El objetivo de utilizar dos precursores diferentes, fue estudiar el efecto del aumento en el número de átomos de carbono, en el radical alquilo del alcóxido de titanio. Algo similar se pretendía al variar el número de carbonos en el alcohol, ya que como se menciona en las generalidades de este trabajo, el alcohol puede interaccionar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, dicho radical se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Pero cuando el alcohol difiere del alcóxido, puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo.

Se mencionó anteriormente, que pequeñas cantidades de impurezas en el proceso sol-gel, pueden tener fuertes repercusiones en el material final y que algunos iones, por ejemplo el PO_4^- , inhiben fuertemente la transición de fase de anatasa a rutilo, por ello se utilizaron como catalizadores de hidrólisis H_3PO_4 y HNO_3 , con el objeto de observar qué efecto tiene la incorporación de los iones PO_4^- y NO_3^- durante el proceso sol-gel. Es decir que tanto el PO_4^- como el NO_3^- pudieran estar jugando el papel de dopantes de la titania, si esto es así se verá reflejado en las propiedades del material final.

Con el fin de observar el efecto del pH sobre el material final, se varió la relación ácido/alcóxido y aunque como se mencionó anteriormente el pH usado en la preparación de titania sol-gel no es un buen parámetro para caracterizar la síntesis, sí causa diferencia en los resultados.

La disolución tan alta del alcóxido y del agua en el alcohol es con el fin de evitar que las reacciones de hidrólisis sean muy rápidas.

Para la preparación de la titania por el método sol gel se mezclaron, por un lado el precursor (isopropóxido o butóxido de titanio) y el 85% del disolvente total, por otro lado, en un embudo de separación se mezclaron el disolvente (15%

restante), el agua y el ácido (fosfórico o nítrico). Esta mezcla se agregó a la primera, gota a gota, agitando a temperatura ambiente. Después de haber caído la última gota se mantuvo la agitación por 6 horas.

Secado y calcinación del gel

Transcurrido el tiempo de agitación se secó el gel en flujo de aire durante 60 horas a temperatura ambiente, posteriormente se secó a 120 °C por 10 horas, se calcinó utilizando una rampa de calentamiento de 2.4 °C/min., se mantuvo a 204 °C por 2 horas y se calentó posteriormente con la misma rampa hasta 500 °C manteniéndose nuevamente a esta temperatura por 2 horas. Finalmente la muestra se enfrió a 5°C/ min.

La preparación de titanía sol-gel sin dopar se muestra de manera esquemática en la figura 3.1.

El tratamiento térmico que se da al gel es descrito por López y col., (1992), por medio de los tres pasos siguientes:

Paso 1: El gel es secado y su volumen disminuye. El volumen perdido es igual al volumen de líquido evaporado (Agua + alcohol). La red de la titanía sufre algunas deformaciones debido a las fuerzas de capilaridad causando una contracción del sólido.

Paso 2: El paso 1 termina cuando se alcanza el punto crítico, éste ocurre cuando las fuerzas intermoleculares se incrementan debido al empaquetamiento del gel. La densidad entonces se incrementa y el material se vuelve más resistente a contracciones. La resistencia mecánica de la titanía también se incrementa. En esta segunda etapa el líquido fluye a través de los poros a la superficie y se evapora.

Paso 3: Comienza cuando los poros están casi vacíos. Durante esta etapa no ocurren

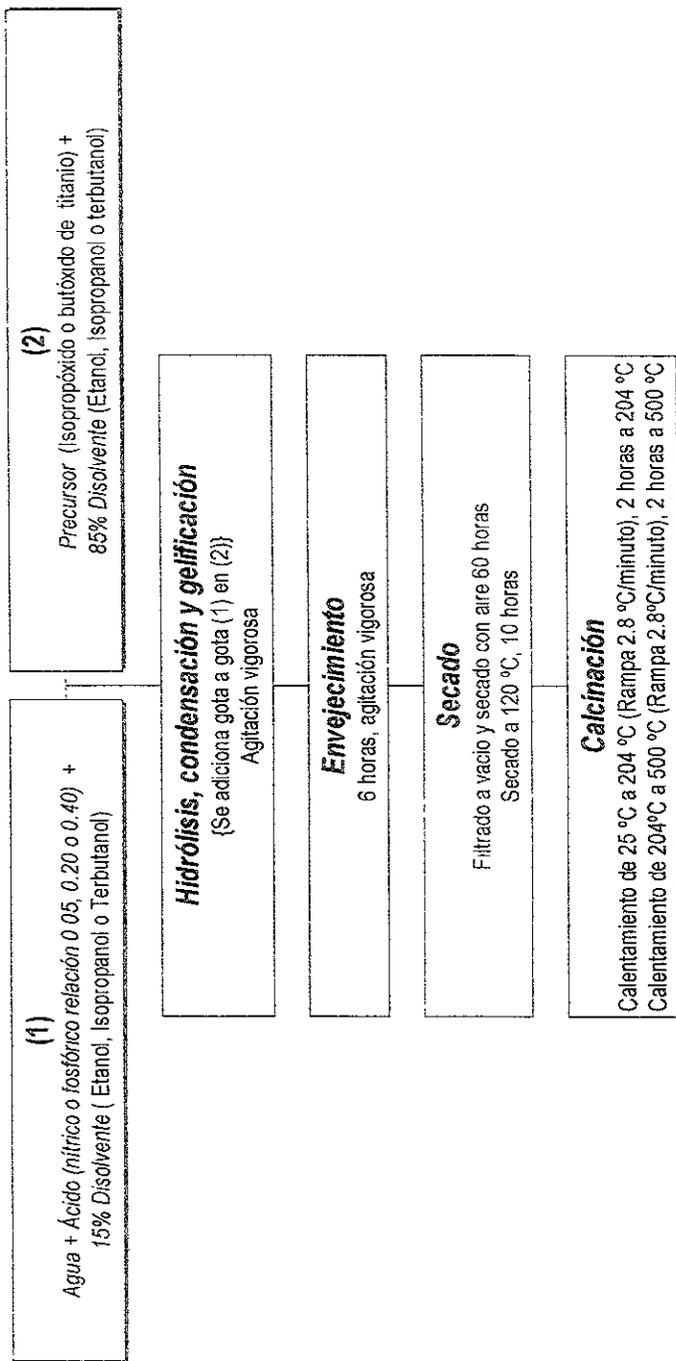


Figura 3.1. Esquema de la preparación de titanio sol-gel no dopada.

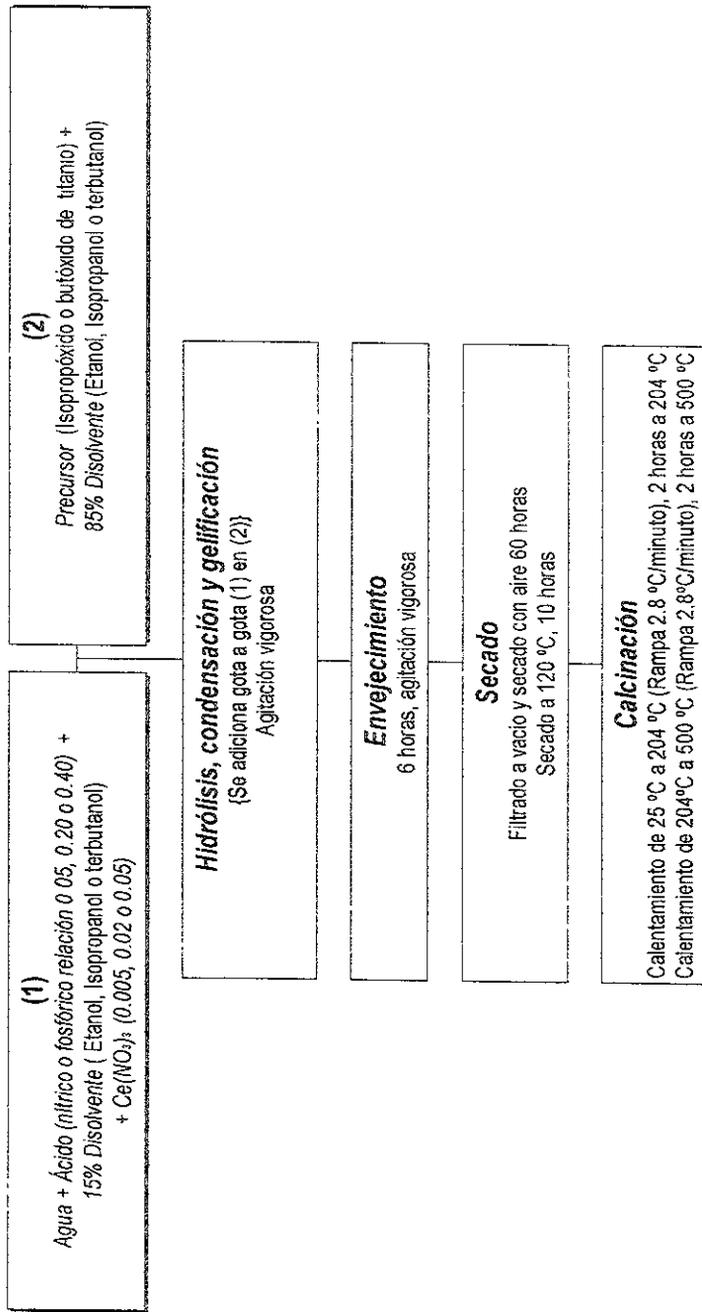


Figura 3. 2. Esquema de la preparación de titanio sol-gel dopada con Ce^{3+}

variaciones dimensionales de la red; en lugar de ello se observa una dehidroxilación de la red.

Dwivedi (1986), encontró que durante la primera etapa, se pierde alrededor de 87% del líquido presente inicialmente dentro del gel, durante la segunda etapa el 8% y durante la tercera etapa solamente el 3%. Él concluyó que durante la tercera etapa el agua es eliminada a través de difusión gaseosa.

Titania dopada con cerio.

Para la preparación de muestras dopadas con cerio se seleccionaron los mejores materiales basándose en: sus propiedades texturales, la cristalinidad del material y la temperatura del cambio de fase de anatasa a rutilo.

Las formulaciones seleccionadas se prepararon nuevamente, pero ahora agregando el dopante, en forma de $Ce(NO_3)_3$. El método de preparación de las muestras dopadas fue muy similar al que se describió anteriormente para las muestras sin dopar, con la única diferencia de que se agregó en la solución acuosa el catión Ce^{3+} .

El dopante se disolvió totalmente en el agua para la hidrólisis, posteriormente se agregó al disolvente. Después se agregó esta mezcla al alcóxido, como se esquematiza en la figura 3.2. Las relaciones del dopante utilizadas para la preparación de estos materiales, definidas como $Ce / (Ti + Ce)$ fue 0.005, 0.02 y 0.05.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Las muestras obtenidas tanto dopadas como no dopadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman (RS), análisis textural (BET) y análisis térmico diferencial (DTA), además se realizaron pruebas de choque térmico

y pruebas hidrotérmicas.

Difracción de Rayos X

La radiación X se produce generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones y el metal que sirve de blanco.

La intensidad de la corriente electrónica es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1kW; sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose el resto en el ánodo en forma de calor.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentran en su trayectoria, oscilan con la misma frecuencia. Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas estas fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por

pequeña que ésta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractantes. Por lo tanto, un cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos atómicos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg y muestra como se pueden evaluar las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

En el presente trabajo, las muestras tanto dopadas como no dopadas, así como las resultantes de choque térmico y prueba hidrotérmica, fueron caracterizados por Difracción de Rayos X. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Philips con filtro de Fe y radiación CuK ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), el ángulo 2θ se varió de 5 a 70° con una rapidez de giro de $2^\circ/\text{min}$. (En el anexo 2 se presentan las fichas PFD para las 3 fases de la titanía).

En un estudio realizado por Koebrugge y col., (1993) utilizaron el FWHM del pico (101) de anatasa y del pico (110) de rutilo y aplicaron la fórmula de Scherrer-Warren (West, 1984)

Para la determinación del tamaño de cristal, se empleó el análisis de anchura de pico, utilizando la ecuación de Scherrer

$$L = \frac{\lambda * k}{B \cos \theta}$$

donde: θ es el ángulo de Bragg de difracción para el pico, B es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima (full width at half-maximum o FWHM), L es la longitud del cristal en la dirección del espacio d, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y $k = 0.9$.

Espectroscopía Raman

En la espectroscopía Raman, la muestra es irradiada por un rayo láser intenso en la región UV-visible, y la luz dispersada es observada generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada es de dos tipos: la llamada dispersión Rayleigh, que es fuerte y tiene la misma frecuencia que el rayo incidente (ν_0), y la otra, llamada dispersión Raman, la cual es muy débil ($\sim 10^{-5}$ del rayo incidente) y tiene frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$ donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas las líneas Stokes y anti-Stokes respectivamente. Así en la espectroscopía Raman, medimos la frecuencia vibracional (ν_m) como un cambio de la frecuencia del rayo incidente (ν_0).

Los resultados de espectroscopía Raman al igual que los de DRX se utilizaron para identificar las fases presentes. Los espectros Raman, fueron medidos en un espectrómetro FT-Raman, Nicolet 950 equipado con un detector InGaAs y una fuente láser Nd: YAG en la zona de frecuencias de 50 a 3000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} .

Análisis textural

El área específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo del diseño del catalizador y en la catálisis heterogénea. El área total es un criterio crucial para los catalizadores sólidos ya que ésta determina la accesibilidad de los sitios activos y a menudo está relacionada con la actividad catalítica. La arquitectura del poro en un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en reacciones catalizadas. Las propiedades, tales como el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro, son por consiguiente parámetros esenciales, especialmente en catalizadores selectivos por forma. Hoy, el tamaño de poro y la distribución son frecuentemente una meta en el diseño de catalizadores.

La adsorción de gas entre otros métodos (Seifert y Emig, 1987) es usada rutinariamente en catálisis heterogénea para caracterizar materiales porosos, con mesoporos (diámetro 2 – 50 nm) así como con microporos (diámetro < 2 nm).

La primera información importante sobre la superficie y la porosidad se obtienen de un experimento de fisisorción. Brunauer y col., (1938) partieron de la ecuación de Langmuir y la aplicaron a una adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado:

$$\frac{P}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p_0}$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación, p es la presión de gas c es una constante para cada temperatura, v es el volumen de gas adsorbido, v_m es el volumen de una capa de gas. De la ecuación anterior, por medio de una correlación lineal de $p/v(p_0-p)$ contra p/p_0 , puede obtenerse el área específica del adsorbente sólido.

El experimento de fisisorción puede revelar también, la forma de porosidad presente en muestras desconocidas. Brunauer (1940) definió cinco isotermas diferentes (figura 3.3). Las isotermas tipo 1 son características de adsorbentes

microporosos tales como las zeolitas y el carbón. Las isothermas del tipo II se presentan cuando hay adsorción física en multicapas. La isoterma tipo 3 se presenta cuando se dan fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, se presenta en moléculas de N_2 sobre hielo. Las isothermas del tipo IV son típicas de productos mesoporosos, algunas características importantes son el incremento en

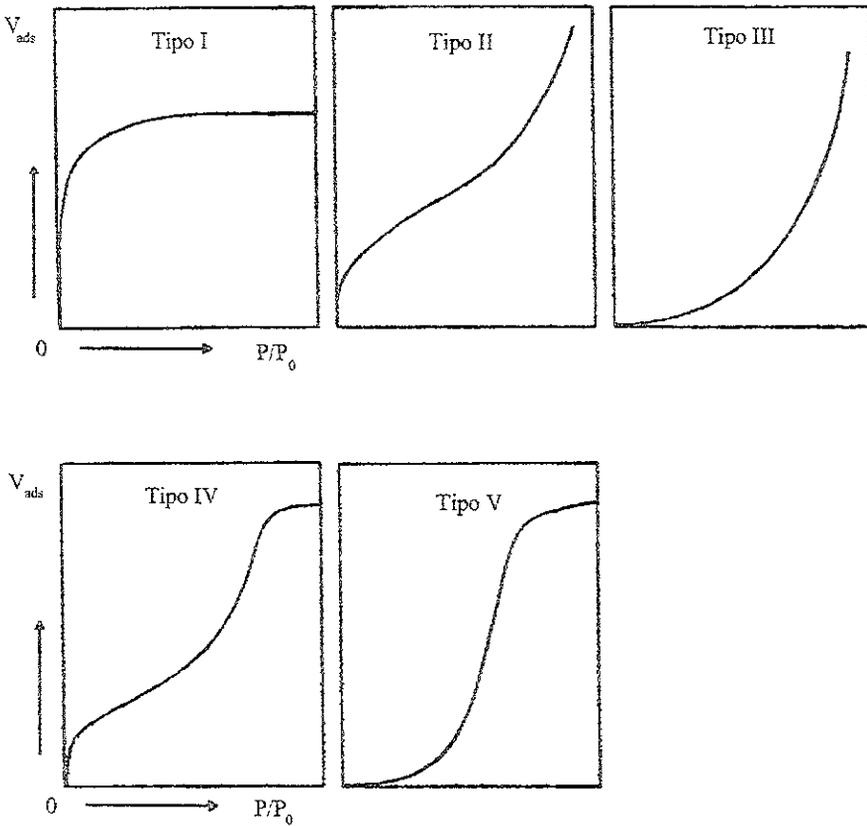


Figura 3.3. Tipos de isoterma de adsorción definidos por Brunauer (1940).

volumen adsorbido a altas p/p_0 causado por la adsorción en mesoporos. Un incremento marcado en el volumen adsorbido en la región de bajos p/p_0 en la isoterma tipo IV indica la presencia de microporos asociados con mesoporos. Finalmente la isoterma tipo 5 se presenta en sólidos mesoporosos sin microporos.

El incremento en el volumen adsorbido a altas p/p_0 es causado por condensación capilar debajo de la presión de condensación esperada del adsorbato. La condensación capilar es un proceso secundario que requiere la preformación de una capa adsorbida en las paredes del poro formado por adsorción de multicapas. Ambos procesos generalmente ocurren de manera simultánea en la región de $0.3-1p/p_0$. Esto último es descrito por la ecuación de Kelvin que relaciona la curvatura del menisco presente en un poro al valor de p/p_0 asociado con la condensación:

$$r_k = \frac{-2\sigma v_1}{RT \ln(p/p_0)}$$

Donde r_k es el radio de Kelvin, v_1 es el volumen molar del líquido condensado, y σ la tensión superficial del líquido condensado.

El radio de Kelvin (el radio del adsorbato condensado), es obtenido a través de este método. El radio de poro para poros cilíndricos está dado por el radio de Kelvin y el espesor de la multicapa adsorbida t :

$$r_p = r_k + t$$

donde r_p es el radio de poro y " t " el espesor estático de la capa adsorbida. Los valores de t pueden ser derivados de la isoterma estándar.

Para calcular la distribución del tamaño de mesoporos a partir de datos de la isoterma de adsorción se han desarrollado muchos métodos (Dollimore Heal, 1964; Gregg y Sing, 1982). La mayor parte de los métodos están basados en el modelo BJH desarrollado por Barrett, y col., (1951).

Los datos de la isoterma pueden tomarse del brazo de desorción o del de adsorción de la isoterma para calcular la distribución del tamaño de mesoporos.

En el presente trabajo, el área específica, volumen y distribución de tamaño de poro se determinaron por el método de adsorción-desorción de N_2 (BET) en un equipo de pulsos Micromeritics Accusorb 2700; se tomaron 20 puntos de adsorción, 20 puntos de desorción y el área se determinó con 5 puntos, lo que implica un error experimental de alrededor del 3%.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico es la medida de los cambios en propiedades químicas y físicas de una muestra en función de la temperatura. El científico francés H. Le Chatelier está acreditado como el descubridor del análisis térmico en el año de 1887, cuando estudió la descomposición de arcillas usando calor. A partir de ese momento el análisis térmico se ha usado para la identificación de materiales tales como minerales, arcillas y aleaciones metálicas.

Actualmente el análisis térmico es una herramienta analítica para medir las siguientes propiedades físicas y reactivas de sustancias basada en la temperatura:

- Descomposición térmica de sólidos y líquidos
- Reacciones químicas sólido-sólido y sólido-gas
- Especificación de materiales, pureza e identificación
- Adsorción de sólidos inorgánicos
- Transiciones de fase

El análisis térmico es un grupo de técnicas que puede dividirse en cinco grandes clases:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Análisis mecánico dinámico (DMA)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Análisis termomecánico (TMA)

En este trabajo se utiliza el análisis térmico diferencial, que es un método de cambio de temperatura en el cual se mide la diferencia en temperatura entre una sustancia y un material de referencia, mientras ambas están sujetas a un programa de temperatura controlada.

El análisis térmico diferencial (DTA) de las muestras de anatasa estabilizadas con cerio, se realizó en un equipo Du Pont Thermal Analyzers modelo 910, calentando a una velocidad de 10 °C/min hasta 1300 °C y enfriando a una velocidad de 20 °C/min hasta temperatura ambiente. Se utiliza una celda ATD de alta temperatura, (1600 °C). Los materiales de la muestra y la referencia se colocan en dos copas aisladas de platino y se mide su temperatura mediante dos termopares de tipo pedestal, ambos rodeados por el horno.

ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO UTILIZADO

Las especificaciones de la celda utilizada son:

Rango de temperatura: ambiente a 1600 °C

Copas de muestra: Platino micro (3 mm de diámetro interior)

Termopares de muestra y referencia: platino / platino-13% rodio

Control del termopar: PlatineIR II para 1200°C; platino / platino- 13% rodio

Atmósfera: estática

Precisión de temperatura $\pm 2^{\circ}\text{C}$

Choque térmico

Se realizaron pruebas de choque térmico (550 y 750 °C) para determinar la resistencia térmica y la estabilidad de la fase anatasa. La prueba de choque térmico consistió en calentar una mufla (Vulcan 3-555) hasta la temperatura de referencia (550 o 750 °C). Una vez alcanzada esta temperatura se introduce una muestra húmeda del material y se mantiene a temperatura constante durante 1 hora, después de ese tiempo la muestra se saca de la mufla y se somete a Difracción de Rayos X, además se determinan las propiedades texturales en los equipos antes descritos.

Prueba hidrotérmica

Se realizaron pruebas hidrotérmicas a dos temperaturas diferentes: 550 y 750 °C para determinar la estabilidad de la muestra en condiciones extremas.

La prueba hidrotérmica consiste en un calentamiento lento de la muestra (~1.5 °C/min.) hasta una cierta temperatura (en este caso 550 o 750 °C), una vez alcanzada esta temperatura se hace pasar una mezcla aire-vapor (70-30%) durante una hora manteniendo la temperatura constante. Finalmente la muestra se enfría a temperatura ambiente a la misma velocidad con que se calentó. Las muestras procedentes de esta prueba se caracterizaron por difracción de rayos X y análisis textural en el equipo ya descrito.

El equipo en el que se realizaron las pruebas hidrotérmicas consta de un tubo de cuarzo con un plato poroso donde se deposita la muestra, en él se encuentra un termopozo donde se coloca el termopar que se conecta a un controlador de temperatura (PKC Rex-P90). El tubo de cuarzo, es calentado por medio de un horno construido de cerámica que se conecta al controlador de temperatura.

PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA

Preparación de los catalizadores

Con base en las caracterizaciones realizadas a los materiales, se seleccionaron las mejores titanias tanto dopadas como no dopadas (para preparar catalizadores de Mo como fase activa y Ni como promotor) para estudiar el efecto de ciertas variables como son la presencia de Ce, la cristalinidad del material, el precursor con el que fue preparada la titania y el efecto del ácido catalizador de la hidrólisis.

El método utilizado para la preparación de los catalizadores fue la impregnación incipiente, que consiste en añadir un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte. De acuerdo a datos publicados anteriormente (Ramírez y col., 1992) una carga de 2.8 átomos de Mo/nm² es la óptima para este tipo de catalizadores, por lo que dicha carga fue la que se utilizó.

Los catalizadores fueron preparados realizando soluciones adecuadas de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·H₂O) (Merck con pureza del 99%) para lograr la carga óptima de acuerdo al área específica y al volumen de poro del soporte. (el cálculo detallado lo presenta Ordoñez, 1998). La solución anterior se agregó gota a gota al soporte; posteriormente se dio un tiempo de maduración de 2 horas, se secó por un lapso de 24 horas a 100 °C y se calcinó por espacio de dos horas a 500 °C. Hasta este punto se tiene un catalizador de Mo(2.8)/TiO₂.

Estudios anteriores (Ramírez y col., 1992) han concluido que la carga óptima de promotor (Ni) es de 0.3, definida ésta como: [átomos de Ni / (átomos de níquel + átomos de Mo)], por lo que los catalizadores promovidos fueron preparados realizando soluciones adecuadas de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂·6H₂O para lograr la carga óptima (Ordoñez, 1998). La solución se agregó nuevamente gota a gota y las etapas de maduración, secado y calcinación fueron idénticas a las empleadas para preparar los catalizadores de Mo.

El sistema de alimentación consta de válvulas de paso, dos saturadores de tiofeno sumergidos en un baño de hielo (a aproximadamente 2 o 3 °C) y un controlador de flujo másico marca Linde modelo FM 4575, que permite mantener constante el flujo de H₂

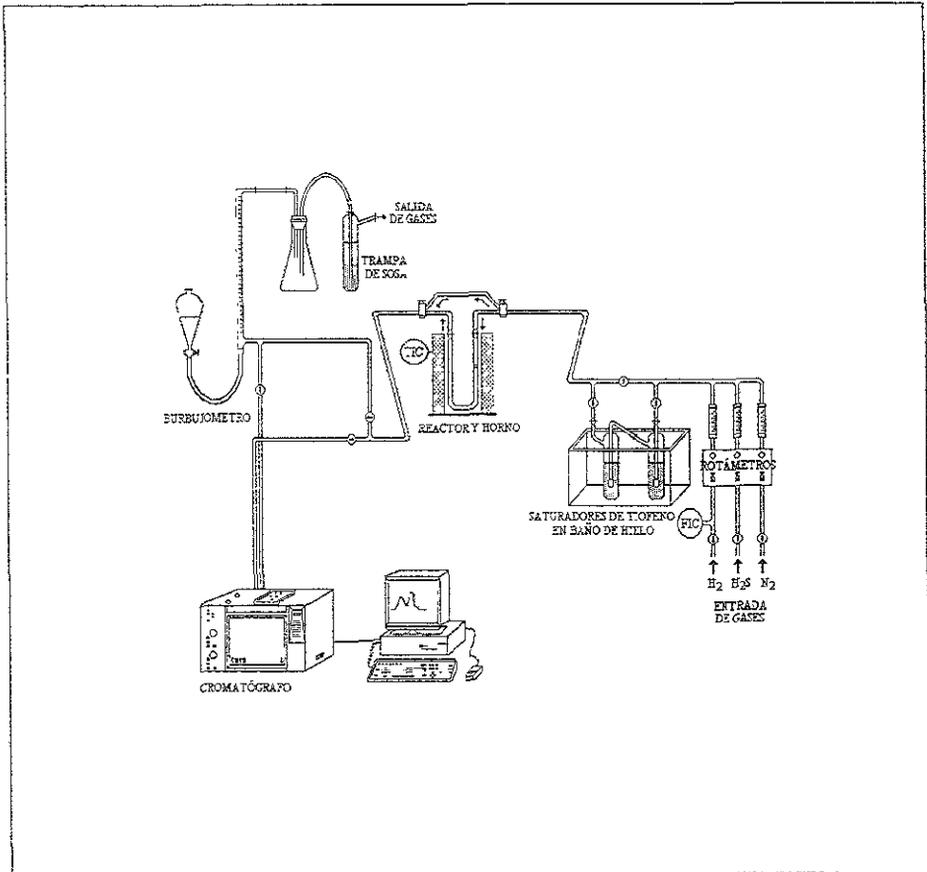


Figura 3.4. Diagrama del equipo de Hidrodesulfuración de tiofeno

El reactor es un tubo de vidrio en forma de "U" con un plato poroso donde se deposita el catalizador. En él se encuentra un termopozo donde se coloca el termopar que se conecta a un controlador de temperatura marca Toho modelo TC21. El reactor es calentado por medio de un horno construido por un cilindro hueco de cerámica que está conectado al controlador de temperatura.

El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 series II con una columna capilar Ultra I de 50 m, por medio de la cual se hace el análisis del flujo de la corriente de salida del reactor mediante un detector de ionización de flama.

Las líneas por las que circula el hidrógeno saturado de tiofeno se calientan con resistencias eléctricas enrolladas, que evitan que condense al encontrar un punto frío.

Reacción de hidrosulfuración de tiofeno

El reactor con el que se trabajó fue operado como un reactor diferencial y las temperaturas a las cuales se hicieron las pruebas de HDS fueron aquellas en donde la conversión de tiofeno no rebasara el 15% del total. Por ello, el rango de temperaturas utilizado para las pruebas fue de 260 a 180 °C para cada catalizador. El peso de catalizador utilizado fue 0.25 g.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se cambia el flujo de la mezcla de ácido sulfhídrico por un flujo de 20 ml/min de H₂, el cual deberá estar saturado con tiofeno antes de pasar por el reactor. La saturación del tiofeno se realiza a 2 °C por lo que los saturadores están inmersos en un baño de hielo. Después de aproximadamente 5 minutos de iniciada la reacción se toma la primera muestra a partir de ese momento se toman muestras de manera automática cada 15 minutos durante todo el tiempo que dure la prueba.

Las muestras se analizan por medio del cromatógrafo descrito anteriormente, trabajando a las siguientes condiciones:

Temperatura del horno = 30 °C

Temperatura del inyector = 100 °C

Temperatura del detector = 110 °C

Temperatura del gas auxiliar = 120 °C

Presión de la columna = 55

Flujo de aire = 40 ml/min

Flujo de nitrógeno = 20 ml/min

Flujo de hidrógeno = 40 ml/min

Todo catalizador fresco sufre una desactivación inicial en las condiciones de reacción, por ésto es necesario dar un tiempo a la reacción para que las conversiones obtenidas sean estables a una temperatura determinada, normalmente este tiempo de desactivación está entre 12 y 20 horas. Una vez estabilizado el catalizador, el muestreo continua hasta que la conversión aproximada de tiofeno es constante (analizada como el porcentaje de área bajo la curva del pico del cromatograma). Se hace lo mismo para el resto de las temperaturas a las que se prueba el catalizador.

Una vez que se ha estabilizado la conversión en la temperatura más baja, se hacen varios muestreos a la misma temperatura a la que inició la prueba, para comprobar la desactivación del catalizador.

Finalmente para desorber impurezas que pudieran haberse depositado sobre el catalizador durante la reacción, se hace pasar N_2 a través del reactor y se mantiene a la temperatura inicial durante media hora, posteriormente se enfría el reactor hasta temperatura ambiente con el mismo flujo de N_2 y se transfiere el catalizador al equipo de TPR-S.

Caracterización del catalizador

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron en este trabajo las técnicas:

- Difracción de Rayos X
- Adsorción-desorción de N_2
- Sulfuración a temperatura programada (TPS)
- Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada (TPR-S)

Las pruebas a temperatura programada (TP) se utilizó el equipo que se muestra en la figura 3.5, que consta de: un reactor de cuarzo, un espectrofotómetro UV-Vis, marca Unicam modelo helios α , un detector de conductividad térmica (TCD), un horno tubular regulado por un controlador de temperatura, una PC y una trampa de H_2O de malla molecular.

Las técnicas TPS y TPR-S se describen a continuación:

Sulfuración a Temperatura Programada (TPS).

A una muestra de 0.25g del catalizador se le da un pretratamiento con un flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de argón a temperatura ambiente durante 30 minutos o hasta que la señal del espectrofotómetro sea estable, esta primera etapa tiene la finalidad tanto de eliminar impurezas como fijar el cero de referencia en absorbancia.

Posteriormente, se cambia el flujo de Argón por el de una mezcla de H_2S/H_2 al 5% a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, y se mantiene a temperatura ambiente por 30 minutos o el necesario para que la señal del espectrofotómetro sea estable. La señal se registra desde el momento en que se comienza a pasar ácido sulfhídrico. Posteriormente se inicia el programa de calentamiento, que consiste en un aumento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, hasta 400°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Al finalizar el

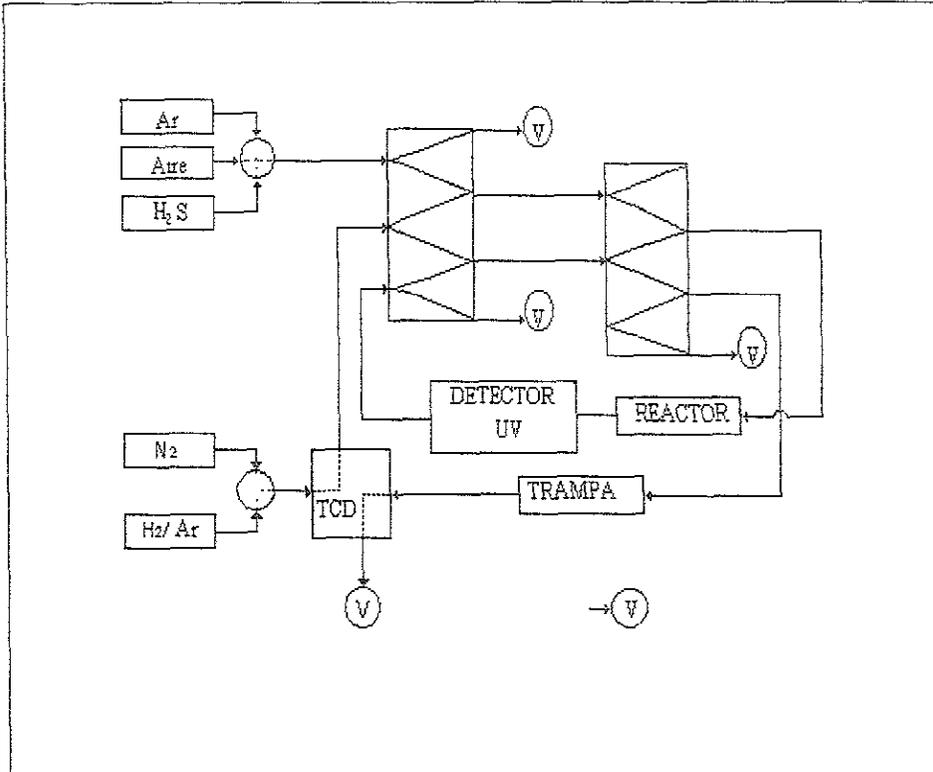


Figura 3.5. Diagrama simplificado del equipo de caracterización para TPS y TPR-S

programa de calentamiento y enfriarse el catalizador, se cambia el flujo de la mezcla por el de argón, se comprueba que la línea base permanezca en el cero de referencia que se había fijado al inicio, posteriormente se realiza la Reducción de Sulfuros a temperatura programada.

Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada.

Para la prueba TPR-S, el flujo de Ar se reemplaza por una mezcla de H₂/Ar (70/30) a 25 cm³/min, la cual se hace pasar tanto por el espectrofotómetro como por el TCD, al que se le da el tiempo de estabilización necesario.

Una vez estabilizado el TCD, se fija el cero de referencia en el espectrofotómetro, se comienza el programa de calentamiento que consiste en una elevación de temperatura a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C, y se mantiene por diez minutos a esta temperatura; una vez concluido el programa de calentamiento, se permite que el reactor regrese a la temperatura ambiente y se comprueba que la línea base sea la misma que al principio de la prueba. En esta etapa se utiliza el equipo UV para cuantificar el H₂S, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración de H₂S. La longitud de onda utilizada fue 200 nm, ya que en esta se tiene la señal máxima de H₂S.

El consumo de H₂ se mide por medio del TCD, después que el H₂O y el H₂S son retenidos en la trampa.

De lo anterior se obtiene una gráfica llamada termograma donde se registra la producción y el consumo de H₂S e H₂ a través de la señal del UV y del TCD respectivamente, éstos son cuantificados a partir del área bajo la curva de los datos obtenidos.

Referencias bibliográficas

- Barrett, E P., Joyner, L. G., Halenda, P P., J Amer Chem Soc. 61 (1951) 373.
Brunauer, S., Emmett, P. y Teller, E J Am Chem. Soc., 60 (1938) 309
Brunauer, S., Deming, L S., Deming, E., Teller, E., J. Am Chem. Soc 62 (1940) 1723
Dwivedi R. K. J. Mater Sci Lett , 5 (1986) 373
Dollimore, D., Heal, G.R., J Appl Chem 14 (1964) 109.
Gregg, S J, Sing, K. S W , Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New

York, 1982

Koebrugge, G W , Winnubst, L. y Burggraaf, A J, *J Mater Chem* , 3 (11) (1993) 1095-1100

López T , Sánchez E , Bosch P , Meas Y., y Gómez R. *Materials Chemistry and Physics* , 32 (1992) 141-152

Ordoñez, L. C Tesis: Estudio del grado de sulfuración-activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al_2O_3 y TiO_2 , F Q UNAM, 1998

Ramírez, J , Harle, V., Ruiz, L., Cedeno, L., Vrinat, M Y Breysse, M, *Actas del XIII simposio Iberoamericano de catálisis*, I (1992) 151-154.

Seifert, J, y Emig, G , *Chem.-Ing -Tech* 59 (1987) 475.

West, A R , *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley, Chichester, 1984, p 174

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se divide en 3 secciones, en la primera se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de titania sol-gel no estabilizada, es decir, titania sin la presencia de Ce como dopante y se hace un estudio de la manera en que algunas variables del método sol gel modifican el material final. En la segunda sección se presentan los resultados de la caracterización de titania a la que se agregó Ce en diferentes proporciones, como dopante durante la hidrólisis y se comparan con los resultados obtenidos en la primera sección. Finalmente en la tercera sección se presentan los resultados obtenidos en la prueba de actividad catalítica (HDS de tiofeno) y en las pruebas de temperatura programada (TPS y TPR-S) de los catalizadores soportados sobre titania tanto dopada como sin dopar.

1. TITANIA NO ESTABILIZADA

En esta etapa el objetivo fue estudiar el efecto de algunas variables de preparación, como el catalizador de la hidrólisis, el disolvente, el precursor y la proporción del catalizador respecto al precursor.

Los materiales sintetizados en esta primera etapa se presentan en la tabla 4.1. Las variables en la preparación de estos materiales fueron el disolvente: isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), terbutanol [$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$] y alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); el catalizador de la hidrólisis: ácido nítrico (HNO_3) o ácido fosfórico (H_3PO_4), la proporción de los mismos respecto al precursor (0.05, 0.2 y 0.4) y el alcóxido precursor de la titania (butóxido de titanio o isopropóxido de titanio).

Tabla 4.1. Variables en la preparación de titanía no estabilizada

Nomenclatura	Disolvente	Catalizador	Proporción de ácido*	Precursor**
IsoOH-0 05P-Isop	Isopropanol	Fosfórico	0.05	Isopropóxido
IsoOH-0 20P-Isop	Isopropanol	Fosfórico	0 20	Isopropóxido
IsoOH-0.40P-Isop	Isopropanol	Fosfórico	0 40	Isopropóxido
TerOH-0.05P-Isop	Terbutanol	Fosfórico	0.05	Isopropóxido
TerOH-0 20P-Isop	Terbutanol	Fosfórico	0.20	Isopropóxido
TerOH-0 40P-Isop	Terbutanol	Fosfórico	0.40	Isopropóxido
EtOH-0 05P-Isop	Etanol	Fosfórico	0 05	Isopropóxido
EtOH-0 20P-Isop	Etanol	Fosfórico	0 20	Isopropóxido
EtOH-0.40P-Isop	Etanol	Fosfórico	0.40	Isopropóxido
IsoOH-0.05P-Butóx	Isopropanol	Fosfórico	0.05	Butóxido
IsoOH-0.20P-Butóx	Isopropanol	Fosfórico	0.20	Butóxido
IsoOH-0 40P-Butóx	Isopropanol	Fosfórico	0 40	Butóxido
TerOH-0 05P-Butóx	Terbutanol	Fosfórico	0 05	Butóxido
TerOH-0 20P-Butóx	Terbutanol	Fosfórico	0.20	Butóxido
TerOH-0 40P-Butóx	Terbutanol	Fosfórico	0.40	Butóxido
EtOH-0 05P-Butóx	Etanol	Fosfórico	0.05	Butóxido
EtOH-0 20P-Butóx	Etanol	Fosfórico	0 20	Butóxido
EtOH-0 40P-Butóx	Etanol	Fosfórico	0 40	Butóxido
IsoOH-0.05N-Isop	Isopropanol	Nítrico	0 05	Isopropóxido
TerOH-0 05N-Isop	Terbutanol	Nítrico	0 05	Isopropóxido
TerOH-0 05N-Butox	Terbutanol	Nítrico	0.05	Butóxido
IsoOH-0.00-Isop	Isopropanol	Ninguno	0 00	Isopropóxido

* La proporción molar de ácido respecto al precursor

** Los precursores utilizados fueron isopropóxido y n-butóxido de titanio.

Los materiales sintetizados por el método sol-gel, después del proceso de secado y calcinación a 500 °C se caracterizaron por análisis textural, DRX, Espectroscopía Raman y DTA. Además se realizaron pruebas hidrotérmicas y de choque térmico.

Análisis textural.

En la tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos del área específica, volumen y diámetro promedio de poro determinados por el método de adsorción-desorción de N₂. En los resultados se observa una variación muy importante al cambiar el ácido catalizador de la hidrólisis, ya que en materiales preparados bajo las mismas condiciones con la única variación del tipo de ácido, se observó un cambio en las propiedades texturales muy apreciable. Por ejemplo el TerOH-0.05N-Isop presenta un área específica de 33 m²/g, un volumen de poro de 0.04 cm³/g y un diámetro de poro de 54 Å; el TerOH-0.05P-Isop tienen un área específica de 145 m²/g, un volumen de poro de 0.13 y un diámetro de poro de 37 Å; o el caso del TerOH-0.05N-Butox, que tiene 65 m²/g de área específica, 0.1 cm³/g de volumen de poro y 62 Å de diámetro promedio, comparado con el TerOH-0.05P-Butox que tiene 170 m²/g, 0.16 cm³/g y 33 Å respectivamente. Se obtuvieron variaciones de hasta cuatro veces en el área, de hasta tres en el volumen de poro y hasta de 2 en el diámetro de poro promedio. Esto puede atribuirse a dos causas: 1) al hecho de que se trabajó con un ácido fuerte (HNO₃) y con un ácido de fuerza media, (H₃PO₄) con pK_a's de 2.148, 7.199 y 12.15, que pudo incluso haber actuado como una solución amortiguadora; 2) debido a la presencia de un ion (PO₄³⁻) con marcadas características estabilizantes para la titania (Hadjivanov y col., 1989; Criado y Real, 1983; Shannon y Pask, 1964), que pudiera estar presente como dopante. Esta última hipótesis, pudiera apoyarse en el hecho de que estudios anteriores han concluido que

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los materiales preparados

Material	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
IsoOH-0.05P-Isop	141	0.17	49
IsoOH-0.20P-Isop	81	0.08	41
IsoOH-0.40P-Isop	41	0.16	160
TerOH-0.05P-Isop	145	0.13	37
TerOH-0.20P-Isop	211	0.24	45
TerOH-0.40P-Isop	175	0.29	66
EtOH-0.05P-Isop	105	0.08	32
EtOH-0.20P-Isop	34	0.04	46
EtOH-0.40P-Isop	15	0.04	109
IsoOH-0.05P-Butóx	139	0.11	33
IsoOH-0.20P-Butóx	56	0.07	47
IsoOH-0.40P-Butóx	19	0.05	103
TerOH-0.05P-Butóx	170	0.16	37
TerOH-0.20P-Butóx	164	0.15	35
TerOH-0.40P-Butóx	128	0.14	43
EtOH-0.05P-Butóx	105	0.08	30
EtOH-0.20P-Butóx	79	0.06	32
EtOH-0.40P-Butóx	19	0.06	117
IsoOH-0.05N-Isop	72	0.12	69
TerOH-0.05N-Isop	33	0.04	54
TerOH-0.05N-Butox	65	0.10	62
IsoOH-0.00-Isop	29	0.07	61

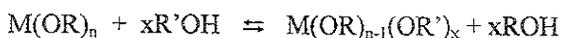
el resultado final, depende más del catalizador específico usado, que del pH de la solución. (Bersani y col., 1998).

Los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.05 presentan en general áreas mayores de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, independientemente del disolvente o del precursor, con volúmenes de poro que oscilan entre 0.08 y $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$, y diámetro de poro promedio entre 30 y 50 \AA . Los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.2 presentan variaciones más marcadas en el área específica, ya que mientras que en los materiales que se usó como disolvente isopropanol y etanol el área fue relativamente baja, en los que se utilizó terbutanol se obtuvieron áreas muy altas. Lo anterior puede explicarse debido al remplazo de agua por moléculas de alcohol que provoca tensiones superficiales más bajas y menos colapso de los poros durante el secado y calcinación, (Johnson y Mooi, 1968; White y col., 1989), la afirmación anterior parece correlacionar bien con los resultados obtenidos, ya que como se observa en la tabla 4.3 la tensión superficial de los alcoholes utilizados aumenta de la siguiente forma: etanol > isopropanol > terbutanol, por lo que el aumento en el área específica puede explicarse debido a un menor colapso de la estructura porosa de material.

Tabla 4.3 Tensión superficial de los disolvente utilizados

Disolvente	Tensión superficial dinas/cm
Agua	72.8
Etanol	22.2
Isopropanol	20.6
Terbutanol	19.3

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes, se pueden presentar dos casos: que los alcóxidos estén disueltos en sus alcoholes correspondientes o que estén disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos, en este último caso el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y éste forma parte del equilibrio. Es más complejo cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio de grupos alquilo, generando una reacción de alcoholólisis:



En general, la facilidad de intercambio se incrementa cuando el impedimento estérico de los grupos alquilo del alcóxido y del disolvente disminuye $MeO > EtO > Pr^iO > Bu^tO$ (Bradley, D. C. y col. 1978 y Varma y Mehrotra, 1960). Es decir que aparentemente para lograr materiales con mejores propiedades texturales, es necesario evitar las reacciones de alcoholólisis, ya que cuando se usaron alcoholes más ramificados (terbutanol), que tiene mayor impedimento estérico y por tanto menor facilidad para sustituirse ya sea por el butoxi o el isopropoxi de los alcóxidos de titanio se obtuvieron materiales con mejores propiedades texturales.

Por otro lado, es bien conocido que la hidrólisis de un alcóxido depende fuertemente de la longitud de la cadena del alquilo (Livage y Henry, 1986). Así, es posible ajustar la velocidad de gelificación de un alcóxido dado por el uso de disolventes diferentes (Chen y col., 1986).

Las variaciones en las propiedades del óxido resultante, sobre todo en

densidad del material por modificación del disolvente, se han estudiado para el caso de sílica (Peace y col., 1973) y se han encontrado diferencias significativas con sólo cambiar el grupo alquilo de MeOH a EtOH.

En los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.4, en los que el disolvente fue etanol o isopropanol las áreas son bajas, mientras que en los que se utilizó terbutanol el área fue alta, prácticamente lo mismo sucede con el volumen de poro. En lo referente a diámetro de poro, los soportes preparados con terbutanol presentan diámetros entre 40 y 65 Å, mientras que los preparados con etanol e isopropanol presentan diámetro promedio de poro de hasta 160 Å, lo que más bien puede interpretarse como espacio intermolecular y no tanto como porosidad del material.

Se observa también, que el área específica disminuye conforme aumenta la cantidad de ácido fosfórico, con excepción de TerOH-0.05P-isop, además que al aumentar la proporción ácido/precursor, aumenta el diámetro de poro promedio. Lo anterior puede explicarse debido a que las concentraciones altas de ácido retardan severamente la cinética de condensación (Livage y col., 1988), lo que lleva a suponer que sobretodo en el caso de materiales con relación ácido/alcóxido 0.4 no se dió la gelación del material, formándose un precipitado con partículas dispersas por lo que la formación de poros pequeños fue menor y debido a ello el área específica disminuyó.

Los resultados con el cambio en la proporción de ácido y por tanto en el pH, se deben al cambio en el grado de hidrólisis alcanzada antes de la polimerización, que determina el grado de entrecruzamiento de la red. (Ding y col., 1996).

En lo que se refiere al precursor, no se observa ninguna tendencia bien marcada, sin embargo, se sabe que los alcóxidos con grupos alquilo más grandes son más lentos para hidrolizarse y para difundirse. Dado que la polimerización requiere de hidrólisis parcial y de difusión, los alcóxidos más largos tienden a producir condensados poliméricos más pequeños, como consecuencia componentes de sus moléculas son más pequeños.

Las isothermas de adsorción para las muestras con la misma proporción de ácido, incluso para las muestras preparadas con ácido nítrico fueron similares. En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan las isothermas para una muestra con relación ácido/precursor 0.05, 0.20 y 0.40 respectivamente. Las curvas para las muestras con relación ácido/alcóxido 0.05 y 0.20 parecen ajustarse a una isoterma tipo IV (según clasificación de la IUPAC, Sing y col., 1985) que es típica de sólidos mesoporosos con una cantidad relativamente pequeña de microporos. Aunque, no se midió la región de microporos ($<20\text{Å}$), la tendencia que sigue la curva es de ese tipo. La isoterma para las muestras con relación ácido/alcóxido de 0.40 es más parecida a una isoterma del tipo II, donde se presenta la adsorción física en multicapas, sin embargo este tipo de isoterma no fue hecha para sólidos porosos, por lo que más bien debía hacerse una aproximación al tipo IV.

La forma de la curva de histéresis se puede aproximar al tipo E de la clasificación propuesta por De Boer (1958), que presenta poros en forma de capilares abiertos donde el radio interno de los poros puede ser de diferente tamaño, presentándose también poros en forma de botella.

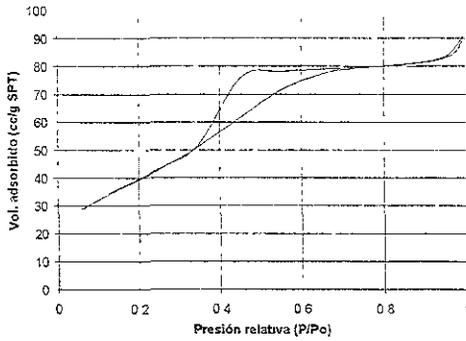


Figura 4.1 Isotherma adsorción-desorción característica de los materiales preparados con relación ácido/alcóxico 0.05

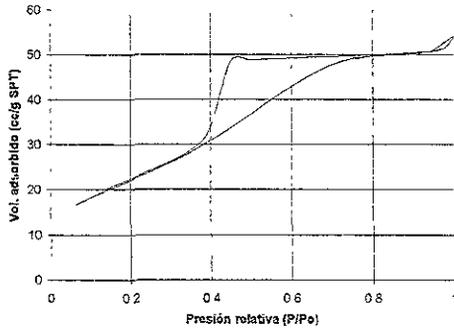


Figura 4.2 Isotherma adsorción-desorción característica de los materiales preparados con relación ácido/alcóxico 0.20

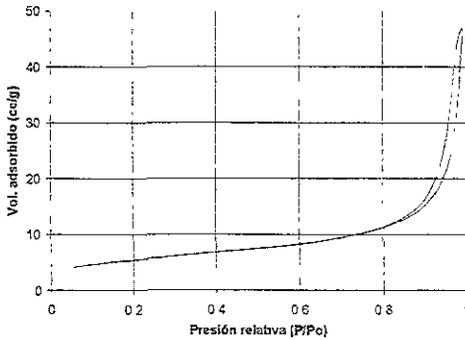


Figura 4.3 Isotherma adsorción-desorción característica de los materiales preparados con relación ácido/alcóxico 0.04

De los resultados anteriores se concluye que tanto la relación ácido/alcóxido como el tipo de disolvente, pero sobre todo el catalizador de la hidrólisis, tienen un efecto muy importante sobre el área específica como en general de las propiedades texturales del material. Las mejores propiedades texturales se obtienen con ácido fosfórico, alcoholes más ramificados o de mayor número de átomos de carbono y con relaciones ácido/alcóxido bajas. Es decir, una selección adecuada de los parámetros de síntesis, permite obtener materiales con características adecuadas para su uso como soporte en los catalizadores para hidrotratamiento.

Difracción de Rayos X

De los resultados de DRX, se observa que los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.05, presentan fases cristalinas o semicristalinas, ya que en los difractogramas se observan pequeñas zonas amorfas. En tales difractogramas se observan con toda claridad los picos de mayor intensidad en la distancia interplanar correspondiente a la titania en fase anatasa {3.52 (101), 2.378 (004), 1.892 (200), 1.699 (105), 1.667 (211) y 1.493(213)}. En la figura 4.4 se presenta el difractograma del material preparado con terbutanol, relación ácido/alcóxido 0.05 y butóxido de titanio como precursor, este difractograma es característico para la serie de

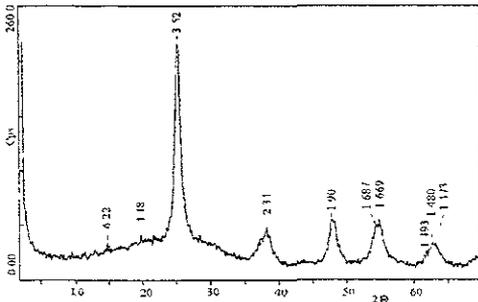


Figura 4.4 Difractograma de TerOH-0 05-isop

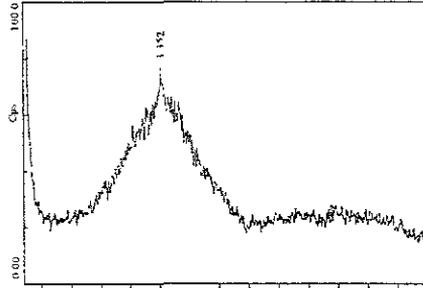


Figura 4.5 Difractograma TerOH-0 20-isop

materiales preparados con relación ácido alcóxido 0.05. De las titanias preparadas con relación ácido/alcóxido 0.2 y 0.4, se obtuvieron materiales amorfos o microcristalinos, un ejemplo de dichos difractogramas se presenta en las figuras 4.5.

En la figura 4.6 se presentan los difractogramas obtenidos para los materiales preparados con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis (IsoOH-0.05N-Isop, TerOH-0.05N-Butox. y TerOH-0.05N-Isop.), comparando estos materiales, con los preparados con ácido fosfórico, se observa que las intensidades de los picos de anatasa son menores que las de los preparados con ácido nítrico, siendo estos últimos más cristalinos que los preparados con ácido fosfórico. Lo anterior indica que el cambio de fase de amorfo a anatasa en los materiales preparados con ácido nítrico se da a temperaturas más bajas que en los preparados con ácido fosfórico.

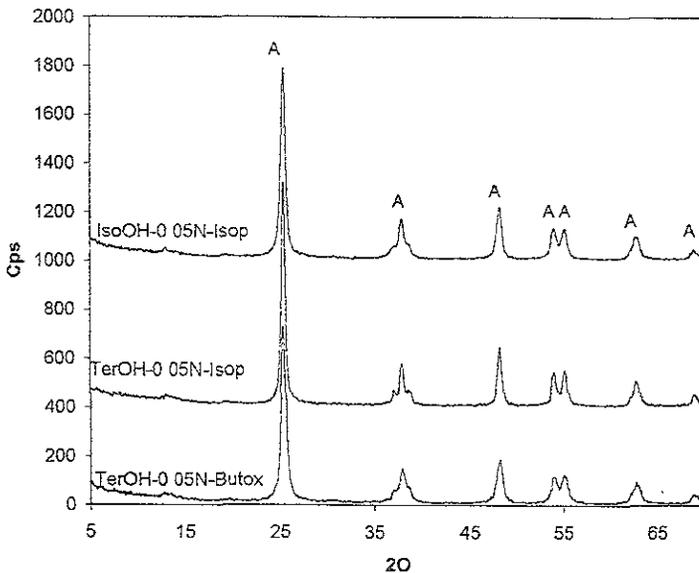


Figura 4.6 Difractogramas de los materiales preparados con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis

El tamaño promedio de cristal de los materiales cristalinos fue estimado usando la ecuación de Scherrer:

$$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos\theta)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo X, θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima. Los resultados se presentan en la tabla 4.4, en ellos se observa que el tamaño promedio de cristal es inversamente proporcional al área específica del material. Es decir, el aumento de área se explica, en parte por una disminución en el diámetro promedio de los cristalitas de anatasa presente, y es ésta una de las propiedades importantes del método sol-gel, la obtención de partículas nanométricas. Es también importante notar que no todo el aumento de área es debido al menor tamaño de los cristales, también dicho aumento se debe a una disminución en el diámetro promedio de poro en el material, es decir los materiales con mayor área presentan tanto cristales como poros pequeños.

Tabla 4.4 Tamaño promedio de cristal

MATERIAL	D (nm)
IsoOH-0.05N-Isop	13.9
TerOH-0.05N-Isop	17.7
TerOH-0.05N-Butox	12.9
IsoOH-0.05P-Isop	8.6
TerOH-0.05P-Isop	8.3
EtOH-0.05P-Isop	10.0
IsoOH-0.05P-Butox	8.4
TerOH-0.05P-Butox	7.7
EtOH-0.05P-Butox	9.8

En a tabla 4.4 se observa también que los materiales preparados con butóxido de titanio presentan tamaños de partícula más pequeños que los preparados con isopropóxido y esto debido a que como se mencionó anteriormente, los alcóxidos con grupos alquilo más grandes son más lentos para hidrolizarse y para difundirse. Dado que la polimerización requiere de hidrólisis parcial y de difusión, los alcóxidos más largos tienden a producir condensados poliméricos más pequeños; como consecuencia los óxidos componentes de sus moléculas son más pequeños.

El mismo comportamiento se observa al aumentar la longitud del grupo alquilo del disolvente, es decir cuando se utilizó etanol el tamaño promedio de los cristales fue mayor que cuando se utilizó isopropanol y a la vez este tamaño de los cristales de los materiales preparados con este último, fue mayor que el de los materiales preparados con terbutanol, esto se explica por el mismo efecto que el de los grupos alquilo en el precursor de la titania.

Espectroscopía Raman

En la figura 4.7 se presenta el espectro Raman para la titania preparada con isopropóxido de titanio como precursor, relación ácido/alcóxido 0.05 y terbutanol como disolvente, todos los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.05, presentan el mismo comportamiento, en estos, se pueden observar con toda claridad, las bandas de mayor intensidad correspondientes a la titania en su fase anatasa: 639, 516, 395 y 146 cm^{-1} (Campostrini y col., 1994). De los materiales preparados se puede observar, que ni el disolvente ni el precursor causan diferencias apreciables en el tipo de enlaces presentes en los materiales preparados, sin embargo la relación

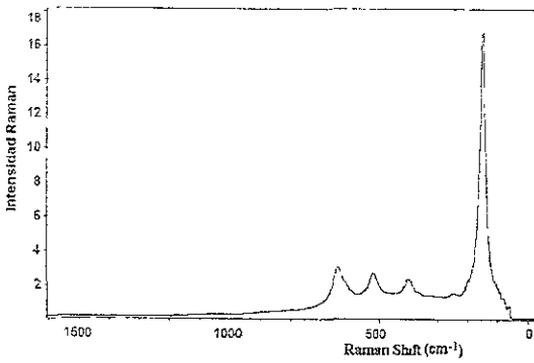


Figura 4.7 Espectro Raman para el material TerOH-0.05-isop

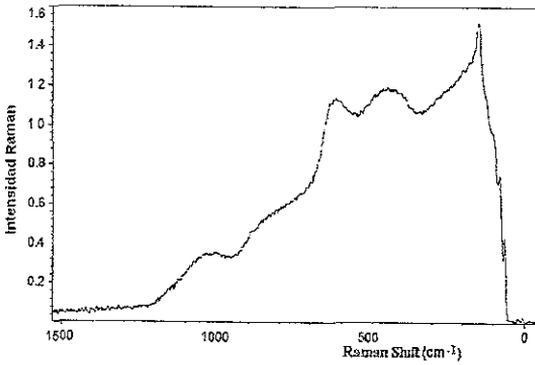


Figura 4.8 Espectro Raman para el material TerOH-0.20-isop

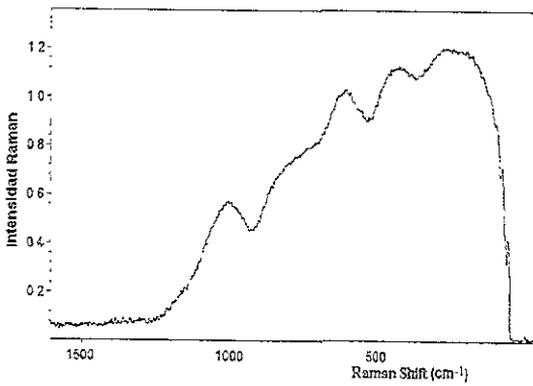


Figura 4.9 Espectro Raman para el material TerOH-0.40-isop

ácido/alcóxido si lo hace. En las figuras 4.8 y 4.9 se muestra la señal Raman para los materiales preparados con terbutanol como disolvente, isopropóxido de titanio como precursor y una relación ácido/alcóxido de 0.2 y 0.4 respectivamente, se observa que conforme aumenta la relación ácido/alcóxido disminuye apreciablemente la señal en espectroscopía Raman, presentándose únicamente algunos hombros cuyos máximos pudieran relacionarse con las bandas de mayor intensidad para la titania anatasa.

En las figuras 4.7 4.8 y 4.9 se presenta un hombro en aproximadamente 1020 cm^{-1} , (que aumenta su intensidad con el aumento de la relación ácido fosfórico/precursor) que se puede asociar con el enlace P-O, lo que pudiera estar generando materiales más estables térmicamente, ya que en trabajos anteriores (Hadjivanov y col., 1989; Criado y Real 1983) se menciona que el fósforo inhibe la transformación de anatasa a rutilo. Se ha propuesto (Criado y Real, 1983), que tal inhibición se da a través de un mecanismo que implica la quimisorción de iones fosfato sobre TiO_2 como un ligando bidentado que dificulta la movilidad iónica superficial. Los estudios que se han realizado hasta el momento del papel estabilizador del fósforo, han sido por adsorción de iones fosfato sobre la superficie de la titania anatasa, una vez que esta se había sintetizado. En tales estudios se ha propuesto un mecanismo de adsorción, consistente en una reacción de intercambio entre los grupos superficiales hidroxilo y el H_2PO_4^- , sin embargo, en el caso de los materiales aquí preparados los iones fosfato estuvieron presentes desde que se sintetizó la titania, por lo que la modificación pudo haber seguido caminos distintos, pero con resultados similares.

Análisis térmico diferencial

En la figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos en el análisis térmico diferencial de los materiales preparados con terbutanol como disolvente,

isopropóxido de titanio como precursor y una relación ácido/precursor de 0.05, 0.2 y 0.4. En ellos se observa que mientras que el material preparado con relación ácido/alcóxido 0.05 sólo presenta un pico de cambio de fase (anatasa a rutilo) alrededor de 912 °C, los materiales preparados con relación ácido/alcóxido 0.2 y 0.4 presentan dos cambios de fase, el primero, asociado con el cambio de fase de amorfo a anatasa (en 618 y 677 °C respectivamente), que no se observa en el material TerOH-0.05P-Isop debido a que dicha prueba se realizó a los materiales calcinados a 500 °C, es decir cuando el material anterior ya era cristalino. El segundo pico que se

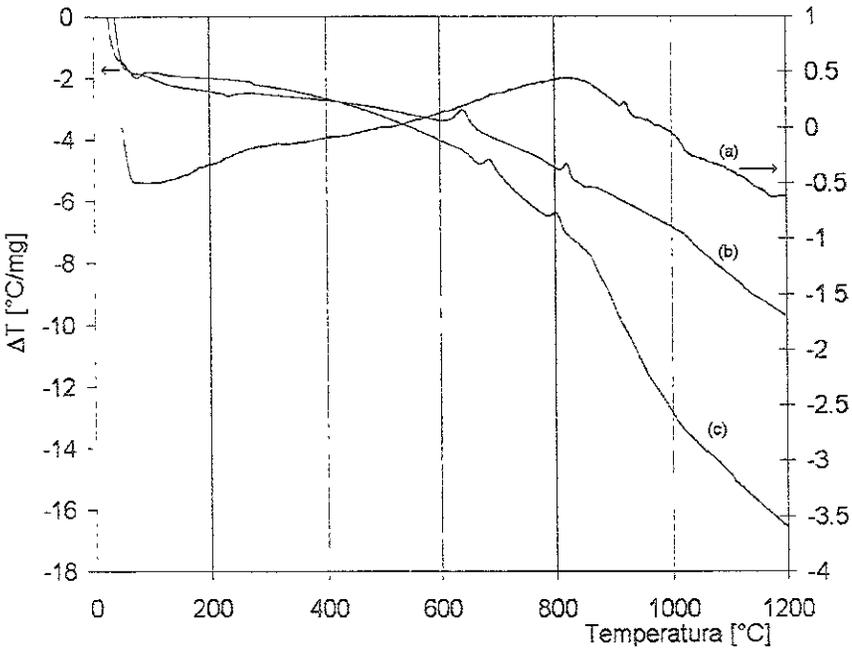


Figura 4.10 Termogramas DTA. (a) TerOH-0.05-isop, (b) TerOH-0.20-isop, (c) TerOH-0.04-isop.

observa en los materiales con relación ácido/alcóxido 0.20 y 0.40, en 820 y 805 °C respectivamente, pudiera estar asociado con un cambio de fase de la titania, o bien con cambios de fase relacionados con especies de fósforo. Para confirmar o desechar dichas suposiciones es que en el siguiente apartado se presentan los resultados de DRX de dichos materiales calcinados entre 600 y 1000 °C.

En la figura 4.11 se presenta el resultado de DTA para TerOH-0.05P-Isop y TerOH-0.05P-Butox, en ella se observa que el pico de cambio de fase de anatasa a rutilo aparece prácticamente a la misma temperatura para ambos materiales, es decir el precursor no altera la temperatura de cambio de fase.

En la figura 4.12 se presentan los termogramas para los materiales IsoOH-0.05N-Isop, TerOH-0.05N-Isop, y TerOH-0.05N-Butox, en todos ellos se observa una inflexión entre 800 y 900 °C que se puede asociar con el cambio de fase, aunque la información que puede obtenerse de este estudio es poco precisa, esto es debido a que sobre todo en los materiales preparados con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis, el cambio de fase de anatasa a rutilo es muy lento y esto provoca que el cambio exotérmico sea tan amplio (o extendido) que no se observe en la señal. A diferencia de lo que ocurría con los materiales preparados con ácido fosfórico como catalizador de la hidrólisis; esto coincide con estudios anteriores (Quin y col., 1994) donde se reporta que el cambio de fase de anatasa a rutilo es lento, comenzando a 620 °C, acelerándose a 730 °C y completándose a 915 °C.

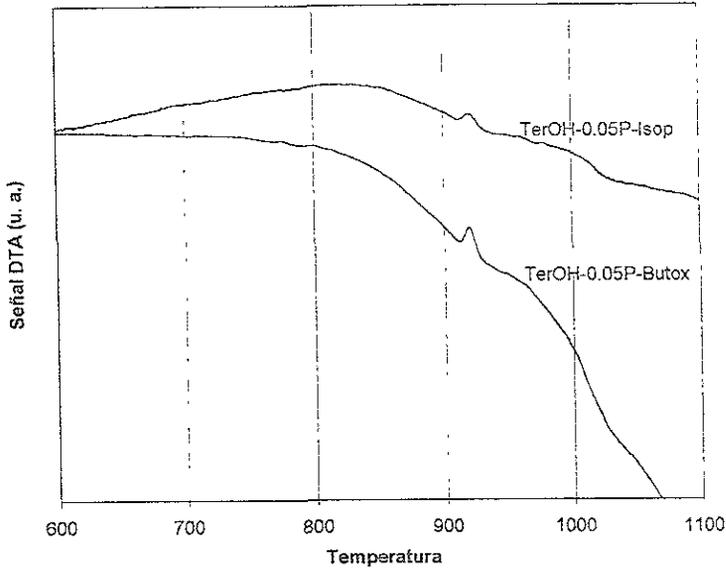


Figura 4.11 DTA para materiales en los que se ha cambiado el precursor de la titania.

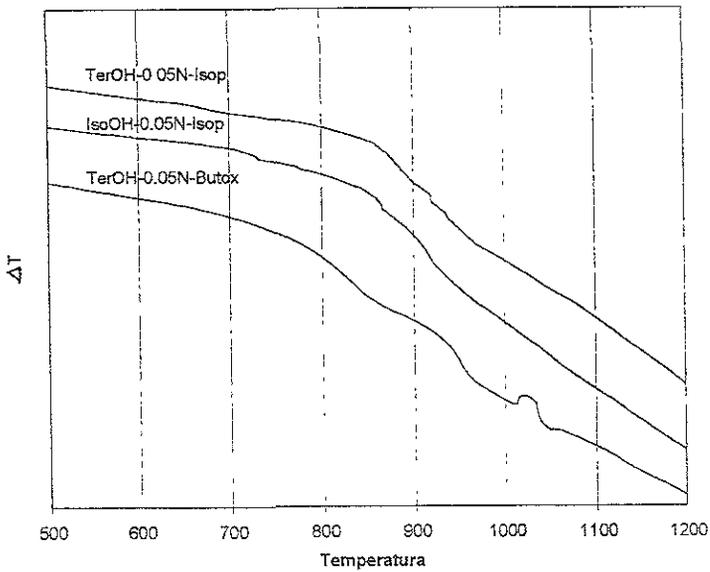


Figura 4.12 DTA para los materiales preparados con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis

Difracción de Rayos X de materiales no dopados y calcinados a diferentes temperaturas.

Con el objeto de comprobar los resultados obtenidos en la prueba de DTA y para tener la seguridad de que los picos que aparecen están asociados a cambios de fase de amorfo a anatasa o de anatasa a rutilo, así como tener una idea de que sucede con el tamaño de cristal del material cuando se da el cambio de fase de anatasa a rutilo, se seleccionaron algunos materiales y se calcinaron a diferentes temperaturas (entre 800 y 1100 °C). Los materiales seleccionados fueron: TerOH-0.05N-Butox, TerOH-0.05P-Butóx, TerOH-0.05P-Isop, TerOH-0.20P-Butóx y TerOH-0.40P-Butóx.

En la figura 4.13 se presentan los resultados de DRX para el material TerOH-0.05N-Butox a diferentes temperaturas de calcinación (800, 900 y 950 °C). En el material calcinado a 800 °C se presenta ya una mezcla de anatasa y rutilo, siendo de mayor intensidad los picos de la primera. En la muestra calcinada a 900 °C los picos de rutilo aumentan su intensidad considerablemente, a la vez que los de anatasa la disminuyen para desaparecer totalmente a 950 °C teniéndose a esta temperatura solamente la presencia de la fase rutilo de la titania.

Comparando los resultados anteriores con los del material TerOH-0.05P-Butox donde la única variación en la preparación es el ácido catalizador de la hidrólisis (cambia de ácido nítrico a ácido fosfórico), se observa una variación muy drástica en la temperatura de cambio de fase de anatasa a rutilo (Figura 4.14). A diferencia del material TerOH-0.05N-Butox, en la figura 4.14, se observa a 800 °C únicamente la presencia de la fase anatasa. Los picos correspondientes a la anatasa son poco intensos aun, lo que indica que el material no ha cristalizado totalmente. A

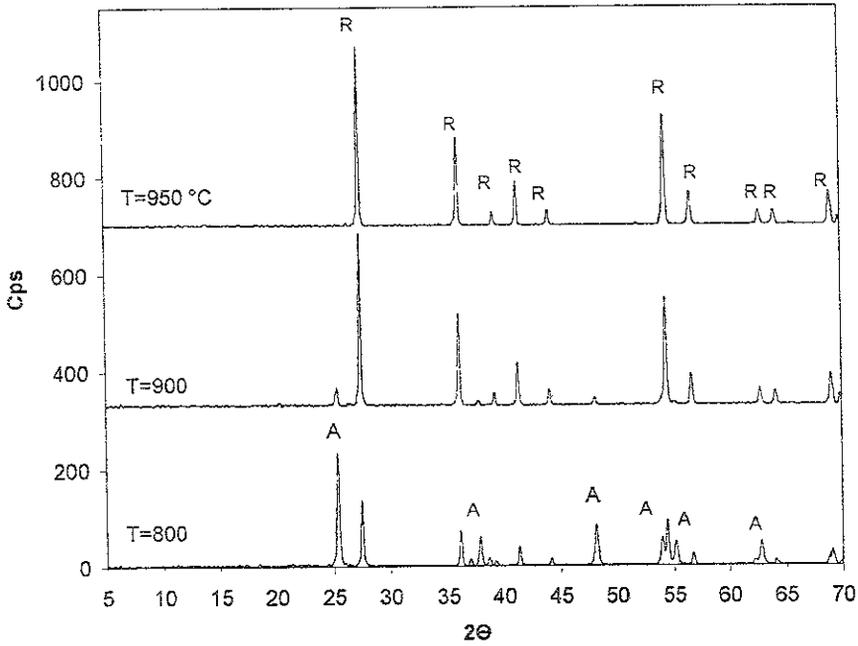


Figura 4.13 DRX del material TerOH-0.05N-Butox calcinado a diferentes temperaturas.

900 °C sigue existiendo como única fase la anatasa, posteriormente a 950 °C se observa predominantemente la presencia de anatasa, aunque comienzan a aparecer picos de baja intensidad de la fase rutilo; ya en 970 °C esta última la fase es la fase predominante y es hasta 1000 °C que prácticamente todo el material se ha transformado en rutilo. Es decir que hay un desplazamiento de entre 150 y 200 °C de la temperatura de cambio de fase de anatasa a rutilo, con solo cambiar el ácido nítrico por ácido fosfórico.

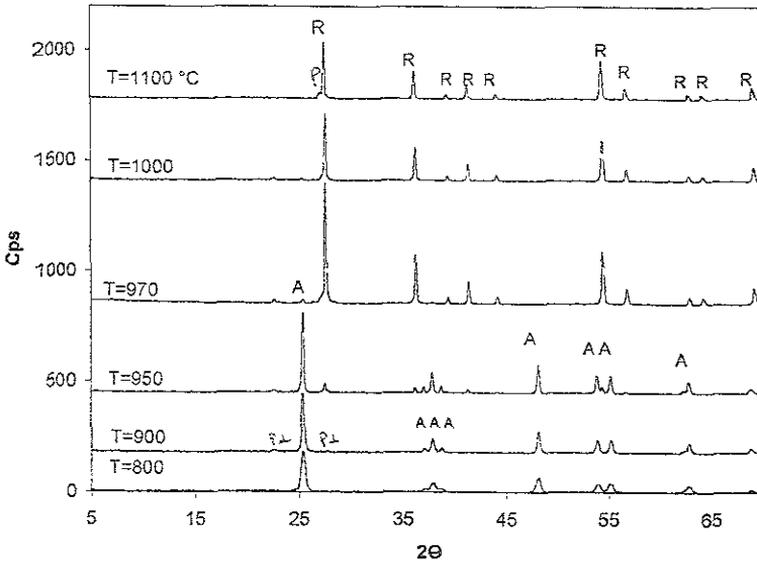


Figura 4.14 DRX del material TerOH-0.05P-Butox calcinado a diferentes temperaturas. A: Anatasa, R: Rutilo, P1: TiP_2O_7 , P: $(TiO)_2P_2O_7$.

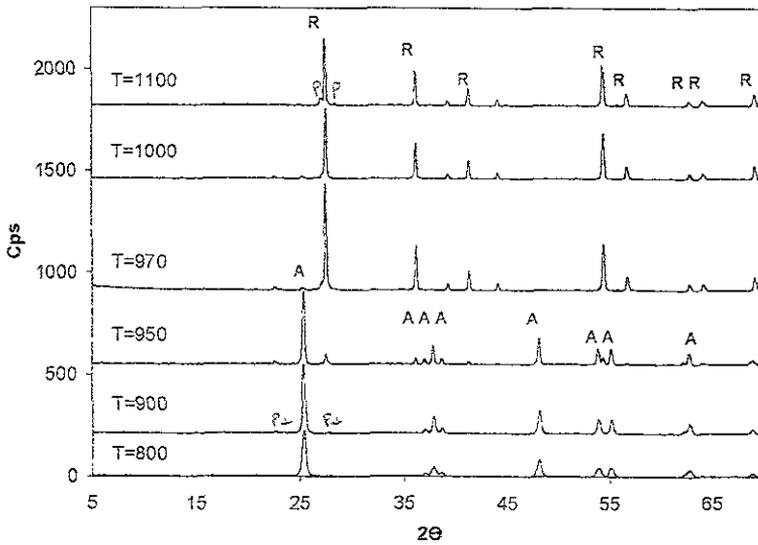


Figura 4.15 DRX del material TerOH-0.05P-Isop calcinado a diferentes temperaturas A: Anatasa, R: Rutilo, P1: TiP_2O_7 , P: $(TiO)_2P_2O_7$.

Los resultados aquí obtenidos confirman lo que se mencionó en la parte correspondiente al DTA, respecto a que el cambio de fase de anatasa a rutilo es más lento y a más baja temperatura en titania preparada con ácido nítrico que en titania preparada con ácido fosfórico. En la figura 4.13 se observa que a 800 °C ya se tienen picos de rutilo, que se mantienen hasta 900 °C, sin embargo posiblemente haya empezado a aparecer desde temperaturas más bajas, ya que a 800 °C, casi se igualan en intensidad los picos de anatasa y rutilo. Lo anterior confirma que en la titania preparada con ácido nítrico, hay un intervalo de 200 °C aproximadamente, desde que empieza el cambio de fase hasta que concluye, como el cambio de fase se da en un rango de temperaturas muy amplio, el pico exotérmico está muy extendido por lo que no está bien definido en la titania preparada con ácido nítrico; mientras que en la preparada con ácido fosfórico el cambio de fase se da en un intervalo menor a 50 °C, por lo tanto el pico exotérmico se define mejor.

La temperatura a la que aparece el pico de cambio de fase de anatasa a rutilo en los materiales preparados con ácido fosfórico como catalizador, no coincide exactamente con las fases que aparecen en los difractogramas, ya que mientras que en el análisis por DTA, el pico asociado al cambio de fase comienza a aparecer alrededor de 912 °C y concluye cerca de 950 °C, el difractograma del material calcinado a 950 °C muestra la presencia predominante de la anatasa con picos de baja intensidad de rutilo, siendo hasta 970 °C cuando se presenta el rutilo como la fase predominante en el material.

En el difractograma de la muestra (TerOH-0.05P-Butox) calcinada a 900 °C se observa la presencia de algunos picos de baja intensidad que pueden asociarse con el pirofosfato de titanio (TiP_2O_7), que desaparecen a 1000 °C. La desaparición de dicho compuesto pudiera deberse a la ruptura de los enlaces titania-fosforo que habían dado estabilidad al material. Como consecuencia de dicha ruptura se presenta el cambio de fase de anatasa a rutilo.

Al material TerOH-0.05P-Isop se le realizó la misma prueba que a la muestra TerOH-0.05P-Butox, (figuras 4.15), los resultados obtenidos son muy similares: a 800 y 900 °C la única fase presente es la anatasa, a 950 °C existen picos muy intensos de anatasa pero comienzan a aparecer los primeros picos de rutilo. En la muestra calcinada a 1000 °C, prácticamente sólo están presentes los picos de rutilo permaneciendo aun un pequeño pico aun de anatasa alrededor de $26^\circ (2\theta)$ que desaparece totalmente en 1100 °C. En este material aparecieron también a 900 °C picos poco intensos de pirofosfato de titanio que desaparecieron a 1000 °C.

En la tabla 4.5 se presenta el tamaño de cristal promedio para los materiales calcinados a diferentes temperaturas, se observa que conforme aumenta la temperatura de calcinación aumenta el diámetro promedio de los cristales, ésto concuerda con estudios anteriores (Bokhimi y col., 1995; Ding y col., 1996; Vargas y col., 1999), en los que se afirma que al aumentar la temperatura de calcinación las matrices de titania se vuelven más densas, esta densificación significa una reducción en la fracción porosa de la muestra, lo que trae como consecuencia el cambio de la fase anatasa a rutilo.

En los resultados de la tabla 4.5 se observa que el material preparado con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis, comienza a aumentar rápidamente su tamaño de cristal a bajas temperaturas, lo que provoca la transformación de anatasa a rutilo.

Tabla 4.5 Tamaño de cristal promedio (nm) en función de temperatura

Temperatura	TerOH-0.05N-Butox	TerOH-0.05P-Butox	TerOH-0.05P-Isop
500	12.9 (a)	7.7 (a)	8.3 (a)
800	32.9 (a)	17.4 (a)	20.8 (a)
900	40.8 (r)	28.6 (a)	28.9 (a)
950	41.3 (r)	37.9 (a)	38.2 (a)
970	n. d.	40.0(r)	40.6(r)
1000	n. d.	42.3(r)	42.6 (r)
1100	n. d.	44.6 (r)	44.5 (r)

n. d. = no determinado

(a) o (r) indica si el pico que se utilizó fue el de anatasa o el de rutilo.

Respecto al precursor de la titania (butóxido o isopropóxido), se observa una diferencia pequeña de tamaño del cristal hasta 1000 °C, siendo más pequeños los del material preparado con butóxido de titanio, para casi igualarse a 1100 °C. Esta diferencia es mas marcada hasta antes de 900 °C, ya que a partir de esta temperatura, a pesar de que el tamaño de partícula sigue siendo menor para los materiales preparados con butóxido de titanio, la diferencia en dicho tamaño es menor y se encuentra ya, dentro del rango de error de la formula de Sherrer (menor al 10%). Estos datos coinciden con el efecto del grupo alquilo que se discutió en secciones anteriores.

Con el objeto de interpretar los picos que aparecen en la figura 4.10 para los materiales TerOH-0.20P-Isop y TerOH-0.40P-Isop, se calcinaron dichos materiales entre 600 y 1000 °C, los resultados se presentan en las figuras 4.16 y 4.17 en las que se observa que entre 600 y 700 °C se da el cambio de fase de amorfo a anatasa, lo que coincide con el primer pico que aparece en la figura 4.10 (en 618 °C para TerOH-0.20P-Isop y en 677 para TerOH-0.40P-Isop), aunque también pudiera estar relacionado con la cristalización de compuestos de fósforo, ya que a 700 °C comienza a detectarse el compuesto TiP_2O_7 . Mientras que entre 800 y 900 °C se transforma el compuesto TiP_2O_7 a $(TiO)_2P_2O_7$, lo que podría explicar la aparición del segundo pico en la figura 4.10 (en 820 °C para TerOH-0.20P-Isop y en 805 °C para TerOH-0.40P-Isop).

El cambio de fase de anatasa a rutilo, para el material TerOH-0.20P-Isop, de acuerdo con la figura 4.16, se da entre 970 y 1000 °C. El difractograma de éste material a 970 °C muestra que la fase predominante de la titania es la anatasa, mientras que para el material TerOH-0.05P-Isop, que se preparó con una menor cantidad de H_3PO_4 , calcinado a la misma temperatura, ya solamente presentó picos de rutilo, lo que confirma nuevamente el efecto estabilizante de los iones fosfato sobre la fase anatasa de la titania.

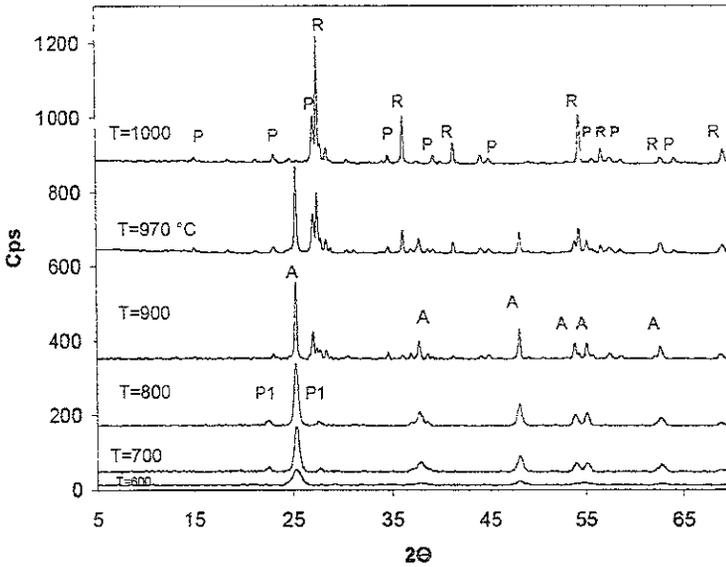


Figura 4 16 DRX del material TerOH-0.20P-Isop calcinado a diferentes temperaturas.

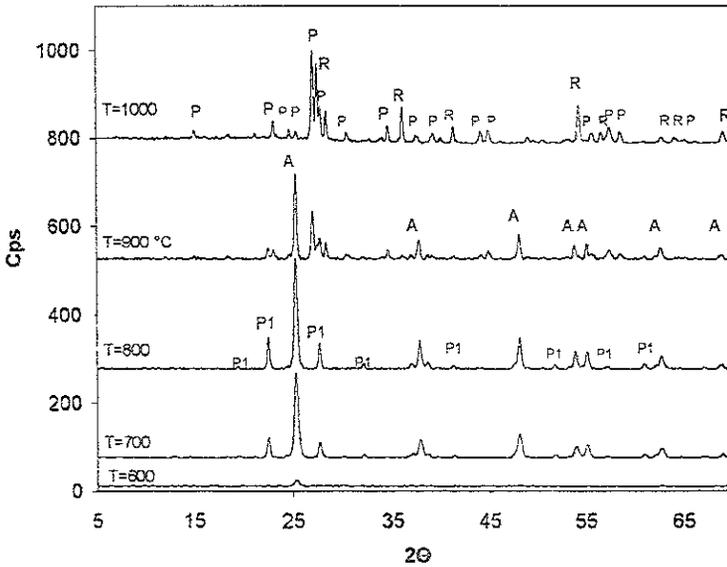


Figura 4 17 DRX del material TerOH-0.40P-Isop calcinado a diferentes temperaturas
 A: Anatasa, R: Rutilo, P1: TiP₂O₇, P: (TiO)₂P₂O₇

Choque térmico

En la tabla 4.6 se presentan resultados de choque térmico a 550 y 750 °C para algunos materiales. Se puede observar que las titanias preparadas resisten bien el choque térmico a 550 °C, con pérdidas de área entre 8 y 15%, mientras que un choque térmico a 750 °C causa una pérdida extensiva del área específica hasta en más del 85%, con la consecuente disminución del volumen de poro y el aumento en la distribución del tamaño del mismo. Sin embargo, los resultados de DRX de las muestras expuestas a un choque térmico de 750 °C indican la presencia únicamente de la fase anatasa de la titania, lo que demuestra la alta estabilidad térmica de dicha fase en los materiales aquí presentados.

Tabla 4.6. Resultado de las pruebas de choque térmico a 550 y 750 °C

CALCINADO A 500 °C			
MATERIAL	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
TerOH-0.05P-Isop	145	0.13	37
TerOH-0.05P-Butox	170	0.16	37
CHOQUE TÉRMICO 550 °C			
TerOH-0.05P-Isop	133	0.12	37
TerOH-0.05P-Butox	143	0.14	39
CHOQUE TÉRMICO 750 °C			
TerOH-0.05P-Isop	21	0.056	109
TerOH-0.05P-Butox	26	0.062	97

Prueba hidrotérmica

En la tabla 4.7 se presentan los resultados de la prueba hidrotérmica realizada a los materiales TerOH-0.05P-Isop y TerOH-0.05P-Butox, aquí se observa una pérdida de área mayor que en la prueba de choque térmico a 550 °C, pero menor que en la prueba a 750 °C. La pérdida de área específica con la prueba hidrotérmica a 550 °C fue de entre 22 y 29% mientras que para la prueba a 750 °C fue de entre 76 y 78 %. Después de realizada la prueba hidrotérmica se sometió el material a DRX y en todos los casos la única fase de la titania presente fue la anatasa.

En la siguiente sección, en la que se presentan los resultados de los materiales estabilizados con Ce^{3+} , se discutirá el efecto estabilizante de dicho catión y se compararán materiales estabilizados con los aquí presentados.

Tabla 4.7. Resultado de las pruebas hidrotérmicas a 550 y 750 °C

CALCINADO A 500 °C			
MATERIAL	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
TerOH-0.05P-Isop	145	0.13	37
TerOH-0.05P-Butox	170	0.16	37
PRUEBA HIDROTÉRMICA 550 °C			
TerOH-0.05P-Isop	113	0.10	38
TerOH-0.05P-Butox	121	0.12	39
PRUEBA HIDROTÉRMICA 750 °C			
TerOH-0.05P-Isop	35	0.08	118
TerOH-0.05P-Butox	37	0.09	102

Referencias bibliográficas

- Bersani, D, Antimoli, G, Lottici P P, y López, T *Journal of non crystalline solids* 232-234 (1998) 175-181
- Bokhimi, Morales, A, Novaro, O., J, López T., Sánchez, E, Gómez, R, *Mater Res* 10 (1995) 2788-2796
- Bradley, D C., Mehrotra, R C y Gaur D P En: *Metal alcoxides* (Academic Press, New York, 1978).
- Campostri, R., Carturan, G, Palmisano, L, Schiavello, M, Sclafani, A, *Materials Chemistry and Physics* 38 (1994) 277-283
- Chen, K. C., Tsuchiya, T. and Mackenzie, J. D *J Non-Cryst Solids* 63 (1984) 283
- Criado, J, Real C, *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 79 (1983) 2765-2771
- Ding, X. Z Liu, X. H, He, Y *J Matter. Sci Lett.* 15 (1996) 1789
- Hadjiivanov, K I., Klissurski D G y Davydov A. A *Journal of catalysis* 166, (1989) 498-505
- Johnson, M F. y Mooi, J, *J Catal.* 10 (1968) 342
- Livage, J. and Henry, M En *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites* (San Diego 1987).
- Livage, J., Henry, M y Sánchez, C, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988)259-342
- Quin D., Chang W., Zhou j., Cheb Y, *Termochim Acta* 236 (1994) 205.
- Peace, B. W., Mayhal, K. G and Montle, J F *Polymer* 14 (1973) 420
- Shanon R. D. and Pask *J Am Mineral*, 74 (1964) 1707
- Sing, H. S, Everett D. H, Haul, R. A., Moscou, L, Pierotti, R. A T. *Pure Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603-619
- Varma, I D and Meherotra, R. C *J Chem Soc* (1960) 2966.
- Yoldas, B E *Journal or Materials science* 21 (1986) 1087-1092
- White, A, Walpole, A., Huang, A. y Trimm, D., *Appl Catal.* 56 (1989) 187

2. TITANIA ESTABILIZADA CON CERIO

Con base en los resultados obtenidos en la sección anterior, se seleccionaron los mejores materiales para su estabilización con el catión Ce^{3+} . Como se mencionó anteriormente, el Ce^{3+} tiene un radio iónico que es marcadamente más grande que el del Ti^{4+} , por lo tanto se espera la estabilización de partículas pequeñas de TiO_2 por la presencia de dicho dopante (Vargas y col., 1999).

La selección de los materiales se realizó basándose en sus propiedades texturales, en la fase de la titania presente y en su temperatura de cambio de fase de anatasa a rutilo. De los 21 materiales presentados en la sección anterior, se eligieron los siguientes: TerOH-0.05P-Isop, TerOH-0.05P-Butox, TerOH-0.05N-Butox, IsoOH-0.05N-Isop y TerOH-0.20P-Isop.

Las titanias TerOH-0.05P-Isop y TerOH-0.05P-Butox se seleccionaron debido a que presentan buenas propiedades texturales, hay evidencia de la fase anatasa y presentan temperaturas de cambio de fase altas (cerca de $950\text{ }^{\circ}C$). Se eligieron también dos titanias preparadas con ácido nítrico, una de ellas para tener un punto de comparación entre los materiales preparados con diferentes ácidos catalizadores de la hidrólisis (TerOH-0.05N-Butox) debido a que el cambio en las propiedades texturales y en la estabilidad térmica fue muy marcado al cambiar dicho ácido; y la otra (IsoOH-0.05N-Isop) para investigar el efecto del cambio de disolvente durante la preparación del material final. También se eligió una titania en fase amorfa (TerOH-0.20P-Isop), la cual además de presentar buenas propiedades texturales, sirve como punto de comparación de un material preparado con una

menor cantidad de ácido catalizador de la hidrólisis la titania semicristalina TerOH-0 05P-Isop. La estabilización de estos 5 materiales se llevó a cabo como se describe en la parte experimental con 0.5, 2 y 5 % Ce en peso, aunque este valor debía confirmarse por análisis químico.

Los materiales en esta segunda etapa se prepararon nuevamente por el método sol-gel, agregándose el estabilizante disuelto en el agua utilizada para la hidrólisis. En esta etapa el objetivo fue estudiar el efecto del catión Ce^{3+} en las propiedades texturales y sobre todo la estabilidad térmica de los materiales seleccionados.

Los materiales sintetizados en esta primera etapa se presentan en la tabla 4.8. Las variables en la preparación de estos materiales fueron: el disolvente, que varió entre isopropanol ($CH_3CHOHCH_3$) y terbutanol [$(CH_3)_3COH$]; el ácido catalizador de la hidrólisis; ácido nítrico (HNO_3) o ácido fosfórico (H_3PO_4) y la proporción de los mismos, el alcóxido precursor de la titania y la proporción de Ce^{3+} .

La adición de una sal de Ce^{3+} en solución (incolora) al sol de TiO_2 cambia el color blanquecino del sol a un color amarillo claro, que de acuerdo con Makishima y col., (1990) puede ser debido a la presencia de un complejo Ti-O-Ce formado durante la adición de Ce. El mecanismo de este cambio de color no es conocido aun.

Los materiales sintetizados se caracterizaron como en la primera etapa por análisis textural, DRX, Espectroscopía Raman, y DTA. Además se realizaron pruebas hidrotérmicas y de choque térmico.

Tabla 4.8. Variables en la preparación de titania estabilizada con Ce^{3+}

Nomenclatura	Solvente	Ácido	Proporción de ácido*	Precursor**	% $Ce^{(+)}$
TerOH-0 05P-Isop-0 5C	Terbutanol	Fosfórico	0 05	Isopropóxido	0.5
TerOH-0 05P-Isop-2C	Terbutanol	Fosfórico	0 05	Isopropóxido	2
TerOH-0 05P-Isop-5C	Terbutanol	Fosfórico	0 05	Isopropóxido	5
TerOH-0 05P-Butox-0 5C	Terbutanol	Fosfórico	0.05	Butóxido	0 5
TerOH-0 05P-Butox-2C	Terbutanol	Fosfórico	0 05	Butóxido	2
TerOH-0 05P-Butox-5C	Terbutanol	Fosfórico	0.05	Butóxido	5
TerOH-0 05N-Butox-0.5C	Terbutanol	Nítrico	0.05	Butóxido	0 5
TerOH-0 05N-Butox-2C	Terbutanol	Nítrico	0 05	Butóxido	2
TerOH-0.05N-Butox-5C	Terbutanol	Nítrico	0.05	Butóxido	5
IsoOH-0 05N-Isop-0.5C	Isopropanol	Nítrico	0.05	Isopropóxido	0.5
IsoOH-0 05N-Isop-2C	Isopropanol	Nítrico	0.05	Isopropóxido	2
IsoOH-0 05N-Isop-5C	Isopropanol	Nítrico	0 05	Isopropóxido	5
TerOH-0.20P-Isop-0.5C	Terbutanol	Fosfórico	0 20	Isopropóxido	0 5
TerOH-0.20P-Isop-2C	Terbutanol	Fosfórico	0 20	Isopropóxido	2
TerOH-0 20P-Isop-5C	Terbutanol	Fosfórico	0.20	Isopropóxido	5

*El % Ce es el teórico agregado

Análisis textural.

En la tabla 4.9, se muestran los resultados obtenidos de área específica, volumen y diámetro promedio de poro, determinados por el método de adsorción-desorción de N_2 para los materiales estabilizados con el catión Ce^{3+} . En tales resultados se observa una variación importante en el área específica respecto a los materiales no estabilizados cuando el ácido catalizador de la hidrólisis fue ácido nítrico, es decir mientras que en el caso de TerOH-0 05N-Butox el área específica fue $65 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando éste se estabilizó con 5% Ce^{3+} , el área

fue de 108 m²/g; es decir hasta un 66% más de área específica Comparando de igual forma la titania no dopada con las dopadas se observa un aumento de hasta 70% en el volumen de poro El mismo efecto pero más marcado se observa en el caso del material (IsoOH-0.05N-Isop) que tiene un área de 72 m²/g, ésta aumenta a 114 m²/g cuando se agrega 0.5 % Ce, a 141 m²/g cuando se agrega 2% Ce y a 140 m²/g cuando se agrega 5% Ce, esto es una aumento cercano al 100 % en el área específica Respecto al volumen de poro, éste aumenta de 0.12 cm³/g en el material sin Ce hasta 0.23 cm³/g en el material con 2% de Ce, lo que representa un aumento de alrededor del 90% en el volumen de poro Respecto al diámetro promedio de poro este disminuye aunque muy ligeramente en los materiales dopados. Es decir se están generando poros más pequeños que tienden a aumentar el área, aunque el

Tabla 4.9. Propiedades texturales de los materiales estabilizados con Ce³⁺

Material	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
TerOH-0.05P-Isop-0.5C	178	0.19	42
TerOH-0.05P-Isop-2C	170	0.20	45
TerOH-0.05P-Isop-5C	173	0.21	47
TerOH-0.05P-Butox-0.5C	169	0.18	40
TerOH-0.05P-Butox-2C	177	0.19	41
TerOH-0.05P-Butox-5C	174	0.21	46
TerOH-0.05N-Butox-0.5C	88	0.16	74
TerOH-0.05N-Butox-2C	91	0.15	65
TerOH-0.05N-Butox-5C	108	0.17	63
IsoOH-0.05N-Isop-0.5C	114	0.19	67
IsoOH-0.05N-Isop-2C	141	0.23	65
IsoOH-0.05N-Isop-5C	140	0.21	60
TerOH-0.20P-Isop-0.5C	201	0.23	48
TerOH-0.20P-Isop-2C	223	0.28	54
TerOH-0.20P-Isop-5C	210	0.28	50

papel del Ce no es necesariamente el de crear poros más pequeños, sino más bien como se ha concluido en estudios anteriores de titania estabilizada con diferentes cationes (MacKenczie, K. J., 1975; Kamal, M. A. Y Pratsinis, S. E., 1994 y Chen, C. J. Y Wu, J. M. 1990), en el sentido de que se crea un exceso de vacancias de oxígeno. Esta deficiencia de oxígeno provee el espacio requerido a los aniones y cationes de la titania para producir la transición de fase de anatasa a rutilo. Una vez que la transición ha tenido lugar, la estructura cristalina se contrae para producir la fase más densa.

Los resultados aquí obtenidos pueden interpretarse como que el catión Ce^{3+} está provocando una retención de área de la titania, es decir que la pérdida de área específica durante la calcinación es menor, esto concuerda con estudios anteriores (Mendoza H. y col., 1998), en los que se midió el área específica del material antes y después de la calcinación y se observó que tanto el Ce como el La favorecían la retención de área de la titania tanto al calcinarla como al someterla a pruebas hidrotérmicas

Aunque el aumento de área en los materiales estabilizados con Ce y preparados con ácido nítrico es muy importante, no llega a igualar las áreas y en general las propiedades texturales de los materiales preparados con ácido fosfórico como catalizador de la hidrólisis, ésto incluso si se comparan con los materiales no dopados. Respecto a la modificación de estos materiales con Ce se observa que las propiedades texturales varían en menor proporción que en el caso de los materiales preparados con ácido nítrico, ya que mientras que la titania no estabilizada (TerOH-0.05P-Isop) tiene un área de $145 \text{ m}^2/\text{g}$, las estabilizadas con 0.5, 2 y 5% de Ce presentan áreas específicas de 178, 170 y $173 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, lo que representa un aumento de área de entre el 17 y el 23 %. En lo referente al volumen

de poro se da un aumento de $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la titania no estabilizada a $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ en el caso de la titania estabilizada con 5% Ce, que representa un aumento de más del 60%. En el caso de TerOH-0.05P-Butóx, el área del material no estabilizado fue de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ y la de los materiales estabilizados fue 169, 177 y 174 para 0.5, 2 y 5% Ce respectivamente, lo que implica que prácticamente no hay aumento en el área específica. En lo que se refiere al volumen de poro este aumenta ligeramente, lo que finalmente se puede interpretar como una mejora en la textura del material.

En conclusión los materiales dopados con Ce presentan mejores propiedades texturales, es decir mayor área y mayor volumen de poro. Las mejoras más importantes se dan en los materiales en los que se usó ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis, aunque las propiedades de estos materiales no llegan a igualar las de los materiales preparados con ácido fosfórico como catalizador de la hidrólisis.

Difracción de rayos X y espectroscopía Raman para los materiales calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$

En general, todos los materiales dopados con Ce, preparados con una relación ácido-alcóxido de 0.05 y calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, son semicristalinos presentando como única fase cristalina la titania anatasa, mientras aquellos preparados con una relación ácido-alcóxido de 0.20 son completamente amorfos. En las figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 se presentan los materiales de la serie TerOH-0.05P-Isop-xC, TerOH-0.05P-Butox-xC, TerOH-0.05N-Butox-xC y IsoOH-0.05N-Isop-xC respectivamente, en ellos no se observan diferencias apreciables en relación a la cristalografía y a las intensidades de los picos de la titania anatasa entre las series TerOH-0.05P-Isop-xC, TerOH-0.05P-Butox-xC, en las que la única modificación entre una y otra es el alcóxido precursor de la hidrólisis mientras que comparando esta serie con las preparadas con ácido nítrico como catalizador

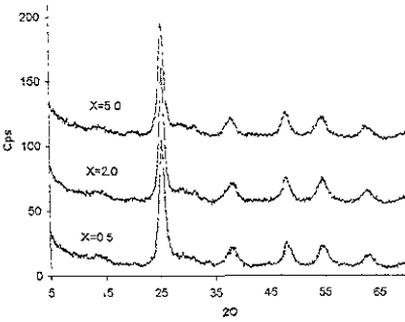


Figura 4.18 DRX de los materiales TerOH-0.05P-Isop-xC,

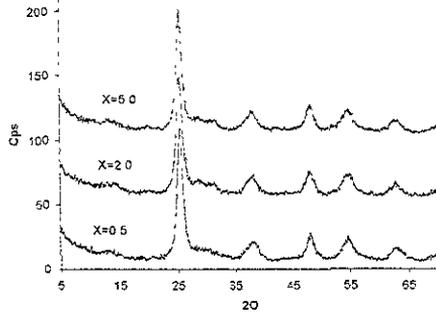


Figura 4.19 DRX de los materiales TerOH-0.05P-Butox-xC.

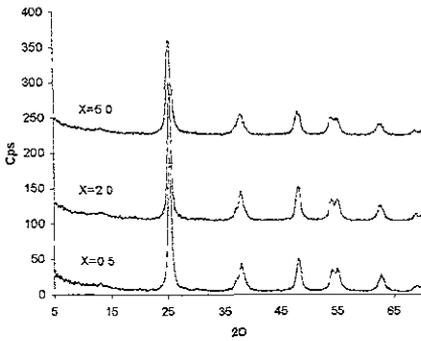


Figura 4.20. DRX de los materiales TerOH-0.05N-Butox-xC

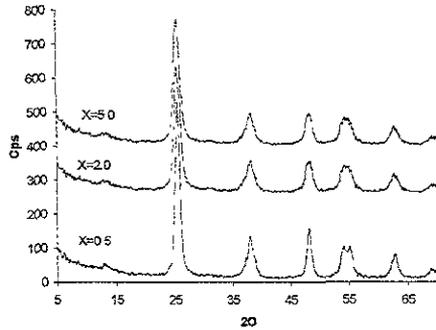


Figura 4.21. DRX de los materiales IsoOH-0.05N-Isop-xC

de la hidrólisis se observa que los picos de la titania anatasa se presentan con mayor intensidad. Lo anterior posiblemente se debe a lo observado en la sección anterior: el cambio de fase de anatasa a rutilo, se encuentra desplazado a temperaturas más bajas en los catalizadores en los que se utiliza ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis, de aquí se puede suponer que el cambio de fase de amorfo a anatasa en los catalizadores preparados con ácido nítrico, también se encuentra desplazado a

temperaturas más bajas lo que da como resultado que a la temperatura de calcinación de 500 °C estos materiales sean más cristalinos.

En las figuras 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25 se presentan los resultados de espectroscopía Raman de los materiales de la serie TerOH-0.05P-Isop-xC, TerOH-0.05P-Butox-xC, TerOH-0.05N-Butox-xC e IsoOH-0.05N-Isop-xC respectivamente en ellos se observa al igual que en DRX la presencia de la titania en fase anatasa como única fase presente.

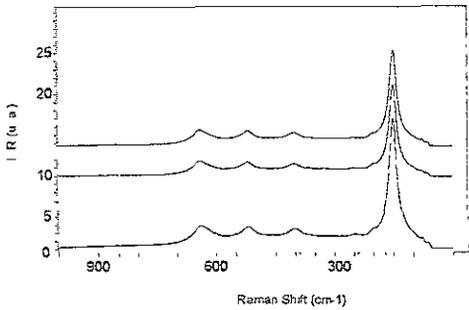


Figura 4.22. Espectro Raman para TerOH-0.05P-Isop-XC

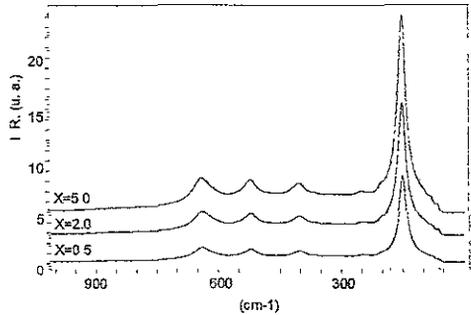


Figura 4.23. Espectro Raman para TerOH-0.05P-Isop-XC

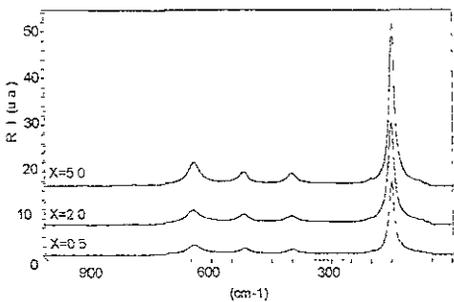


Figura 4.24 Espectro Raman para TerOH-0.05N-Butox-xC

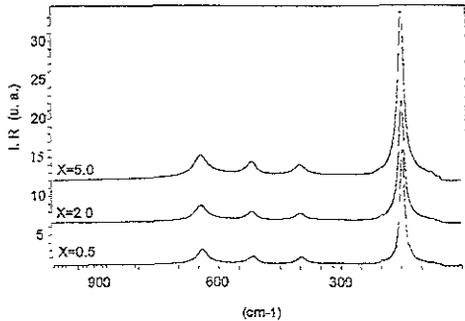


Figura 4.25 Espectro Raman para IsoOH-0.05N-Isop-XC

En la tabla 4.10 se presentan los resultados del tamaño de cristal para la muestras dopadas con Ce y calcinadas a 500 °C, en tales resultados se observa que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al área del material. Se observa también que las titanias que fueron preparadas con ácido nítrico como catalizador, disminuyeron considerablemente su tamaño de cristal respecto a las titanias no dopadas, lo que aunado a la disminución en el diámetro promedio de poro explica el aumento de área que se dio en los materiales. En las titanias preparadas con ácido fosfórico como catalizador, especialmente en los materiales TerOH-0.05P-Isop-xC se nota también disminución en el tamaño promedio de cristal, sin embargo dicha

Tabla 4.10 Tamaño de partícula (D) para los materiales dopados y calcinados a 500 °C

Material	D (nm)
TerOH-0.05P-Isop-0.5C	7.4
TerOH-0.05P-Isop-2C	7.6
TerOH-0.05P-Isop-5C	7.5
TerOH-0.05P-Butox-0.5C	7.8
TerOH-0.05P-Butox-2C	7.2
TerOH-0.05P-Butox-5C	7.4
TerOH-0.05N-Butox-0.5C	10.2
TerOH-0.05N-Butox-2C	10.9
TerOH-0.05N-Butox-5C	8.3
IsoOH-0.05N-Isop-0.5C	9.1
IsoOH-0.05N-Isop-2C	7.1
IsoOH-0.05N-Isop-5C	7.8

disminución no es tan marcada como en los materiales preparados con ácido nítrico. En la tabla 4.9 se observa que en éstos, se presentó también aumento en el área específica. Por último en la serie de materiales TerOH-0.05P-Butox-xC, no se detecta un cambio significativo en el tamaño de cristal y en la tabla 4.9 se observa que tampoco el área específica presentó un aumento considerable en estos materiales.

Análisis térmico diferencial

A las muestras estabilizadas se les realizó análisis térmico diferencial. Los resultados para los materiales TerOH-0.05P-Isop-0.5C, TerOH-0.05P-Isop-2C, TerOH-0.05P-Isop-5C se presentan en la figura 4.26 en ella se observa el inicio del pico de cambio de fase para el material con 0.5% Ce en 909 °C, para el material con 2% Ce en 924 °C y para el material con 5% Ce el pico de cambio de fase no es claro, ya que aparentemente se presenta un pico por arriba de 1000 °C, pero como se mostrará en los resultados obtenidos por DRX, este material por arriba de 1000 °C presenta como fase predominante el rutilo. Sin embargo para los materiales con 0.5 y 2% de Ce, se ve claramente el desplazamiento del pico exotérmico a temperaturas más altas conforme aumenta la cantidad de Ce. Este desplazamiento se observa mejor en el análisis térmico diferencial para la serie de los materiales TerOH-0.05P-Butox-05C, TerOH-0.05P-Butox-2C y TerOH-0.05P-Butox-5C que se presenta en la figura 4.27. Aquí se observa el inicio del pico en 906 °C para el material con 0.5% Ce, en 920 °C para el material con 2% Ce y en 947 °C para el material con 5% Ce y se ve claramente que al aumentar la proporción de Ce en el material el cambio de fase se desplaza a temperaturas más altas. Comparando estas dos series de catalizadores con sus respectivos no estabilizados, en los que el inicio del cambio de fase se encontraba en ambos casos alrededor de 912 °C, se observa que si bien en

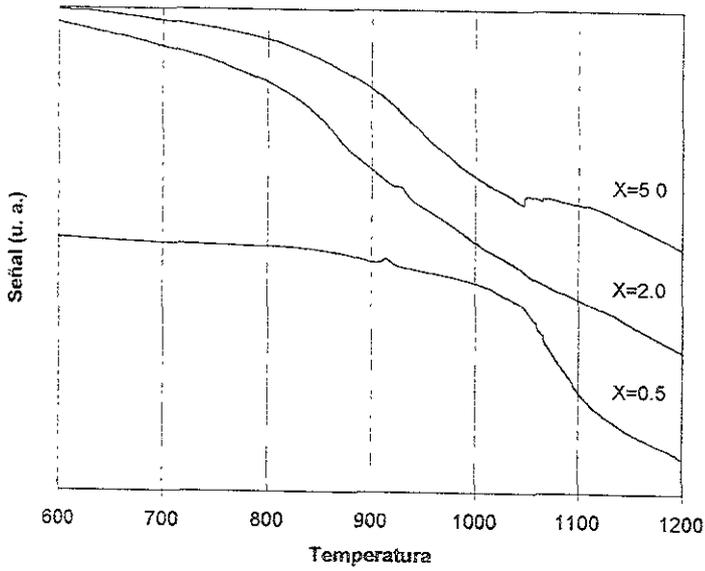


Figura 4.26 DTA para los materiales de la serie TerOH-0.05P-Isop-xC

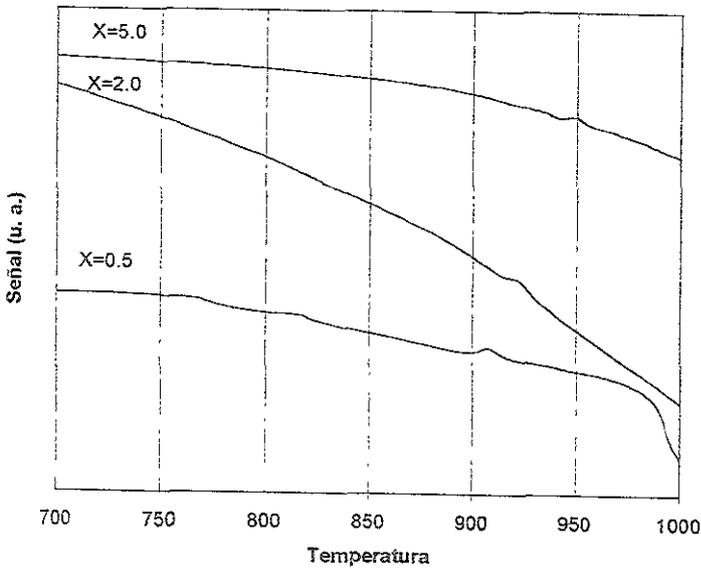


Figura 4.27 DTA para los materiales de la serie TerOH-0.05P-Butox-xC

los materiales dopados con 0.5% Ce la temperatura de cambio de fase disminuye ligeramente, en los dopados con 5% de Ce la temperatura de cambio de fase se desplaza hasta 35 °C respecto al material no dopado. En la figura 4.28 se presentan los resultados de DTA para los materiales TerOH-0.20P-Isop-0.5C y TerOH-0.20P-Isop-5C y para el material no dopado TerOH-0.20P-Isop, donde se observa que no hay desplazamiento de los picos exotérmicos de cambio de fase, aun cuando aumenta la proporción de Ce, lo que confirma lo mencionado en la sección de materiales no estabilizados, en el sentido de que dichos cambios de fase pueden estar asociados con especies de fósforo, o bien que si el primer pico se asocia con el cambio de la fase amorfa a anatasa, dicho cambio no se ve afectado por la presencia de Ce. Para poder confirmar estas observaciones, en la siguiente sección se presentan los resultados de DRX del material TerOH-0.20P-Isop-5C calcinado a temperaturas entre 600 y 1000 °C.

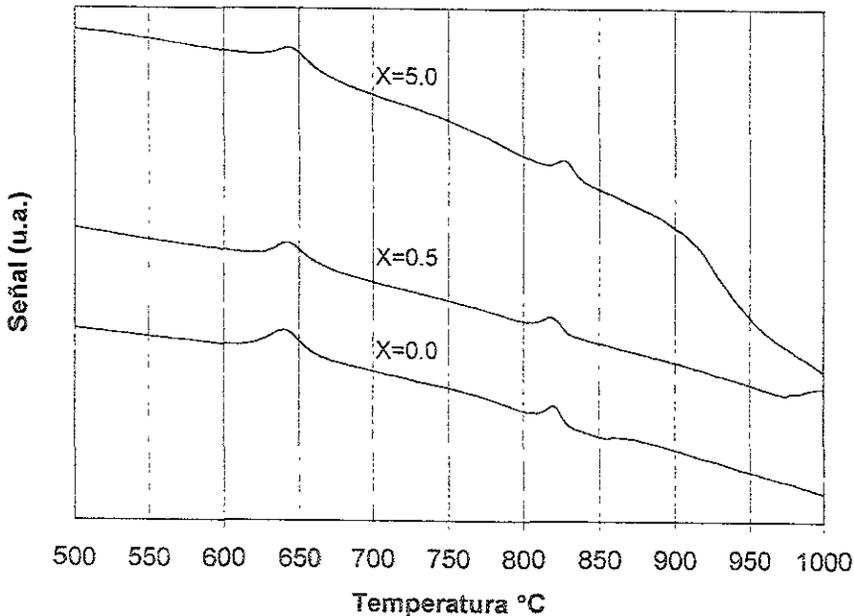


Figura 4.28. DTA para los materiales de la serie TerOH-0.20P-Isop-xC

En las figuras 4.29 y 4.30 se presentan los resultados de DTA para los materiales preparados con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis en éstos, el cambio de fase es muy lento por lo que no se observa un pico bien definido lo que hace difícil la comparación entre los materiales.

Difracción de Rayos X y espectroscopía Raman de materiales dopados con Ce y calcinados a diferentes temperaturas.

En las figuras 4.31 se presentan los resultados de DRX para el material TerOH-0.05P-Butox-5C a diferentes temperaturas de calcinación (800, 900, 950, 970, 1000 y 1100 °C) en ellos se observa un comportamiento muy similar al del mismo material sin la presencia del dopante hasta 950 °C donde se nota ya la presencia de picos de muy baja intensidad de rutilo, siendo esta ligeramente menor a los picos que aparecieron en la titanía no estabilizada.

Cuando el material se calcinó a 970 °C se ve claramente el efecto estabilizante del Ce, ya que mientras que en la titanía no dopada (Figura 4.14), casi había desaparecido totalmente la anatasa, en el material dopado y calcinado a la misma temperatura se detecta la existencia de una mezcla de anatasa y rutilo, siendo los picos de la primera aun muy intensos, convirtiéndose casi totalmente a rutilo a 1000 °C. El comportamiento del material TerOH-0.05P-Isop-5C, se presenta en la figura 4.32 y se observa que dicho comportamiento es muy similar al del TerOH-0.05P-Butox-5C, presentando a 970 °C picos asociados a la fase anatasa aun más intensos que los de este último material.

Como en los materiales no dopados, en los materiales a los que se agregó Ce, aparecieron especies titanio-fósforo como TiP_2O_7 y $(TiO)_2P_2O_2$, pero además se observó la presencia de especies fósforo-cerio como la monazita de cerio $CePO_4$, y fosfato de cerio CeP_5O_{14} , lo que confirman la presencia de estos dos compuestos en el material.

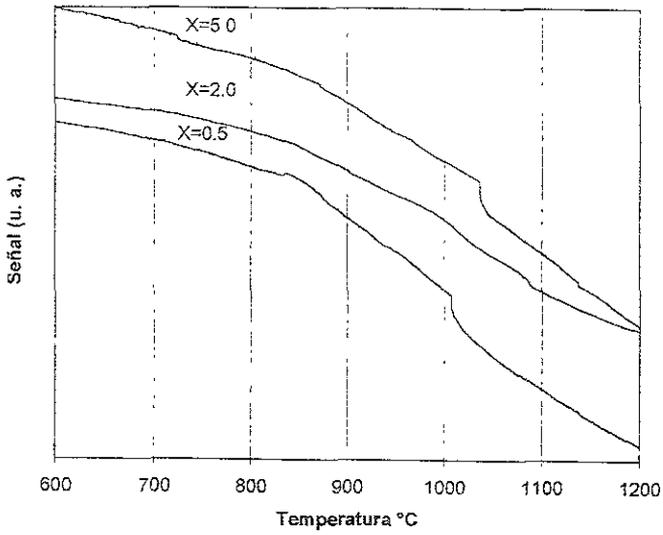


Figura 4 29. DTA para la serie de materiales IsoOH-0.05N-Isop-xC

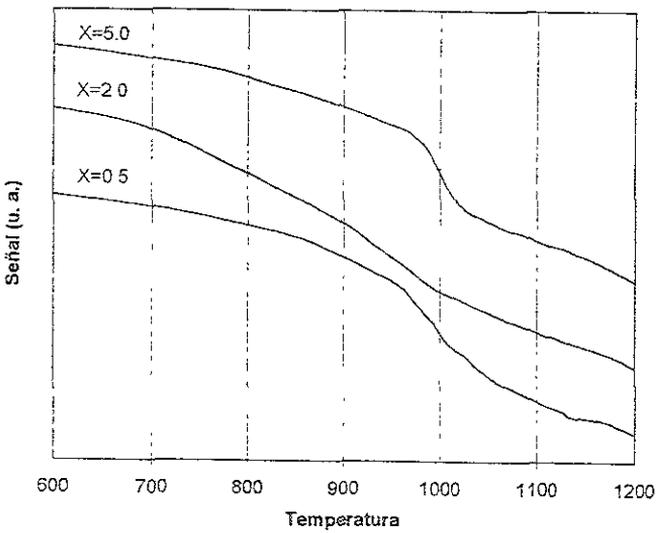


Figura 4 30 DTA para la serie de materiales TerOH-0.05N-Butox-xC

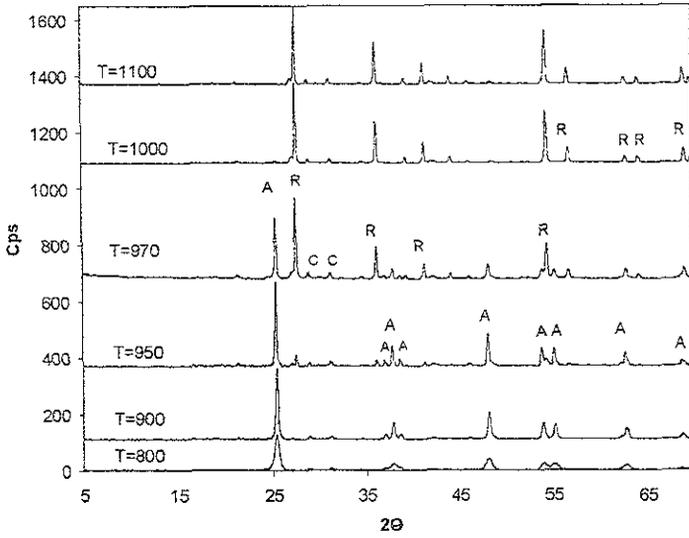


Figura 4.31. DRX del material TerOH-0.05P-Butox-5C calcinado a diferentes temperaturas. A: Anatasa, R: Rutilo, C: CeP₅O₁₄

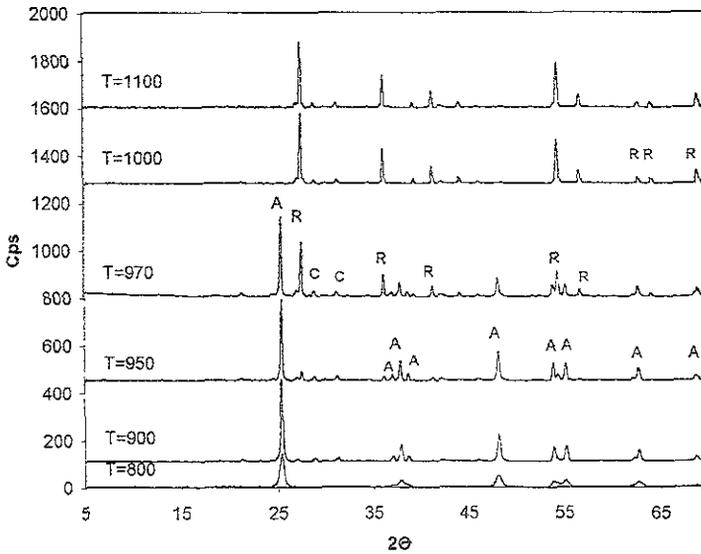


Figura 4.32. DRX del material TerOH-0.05P-Isop-5C calcinado a diferentes temperaturas. A: Anatasa, R: Rutilo, C: CeP₅O₁₄

En la tabla 4.11 se presentan los tamaños de cristal (D) para las muestras TerOH-0.05P-Isop-5C y TerOH-0.05P-Butox-5C calcinadas a diferentes temperaturas, aquí se observa que a temperaturas menores de 970 °C, es decir antes que la titania se transforme totalmente a rutilo, el tamaño de cristal de los materiales dopados con cerio es menor que el de los materiales no dopados (Tabla 4.5); sin embargo como se mencionó anteriormente este cambio no es suficientemente grande para poder explicar el aumento del área específica de hasta 2 veces respecto a los materiales no dopados. Una vez que se da el cambio de fase de anatasa a rutilo (1000°C), el tamaño de cristal de la titania dopada es ligeramente mayor que el de la titania no dopada para finalmente igualarse a 1100 °C. Comparando el tamaño de cristal de los materiales estabilizados con cerio cuando cambia el alcóxido precursor de la titania, se observa como en el caso de los materiales no dopados, que el tamaño de cristal de los materiales preparados con isopropóxido de titanio es mayor que el de los materiales preparados con butóxido de titanio, lo que concuerda con el efecto del grupo alquilo discutido anteriormente

Tabla 4.11. Tamaño de cristal promedio (nm) en función de temperatura

Temperatura	TerOH-0.05P-Butox-5C	TerOH-0.05P-Isop-5C
500	7.4 (a)	7.5 (a)
800	14.7 (a)	15.3 (a)
900	27.7 (a)	28.8 (a)
950	37.4 (a)	37.9 (a)
970	39.1 (a)	39.9 (a)
1000	43.3 (r)	43.6 (r)
1100	44.5 (r)	44.6 (r)

En la figura 4.33 se presentan los resultados de DRX a diferentes temperaturas de calcinación (600, 700, 800, 900, 970 y 1000 °C) para el material TerOH-0.20P-Isop-5C donde se observa un comportamiento muy similar al del material preparado bajo las mismas condiciones pero sin la presencia de cerio, excepto a la temperatura de 970 °C, en la que el material estabilizado solamente presenta la fase anatasa de la titania, mientras que el no estabilizado (Figura 4.16) presentaba picos de regular intensidad asociados al rutilo, lo que confirma la estabilización de la titania provocada por la presencia de Ce.

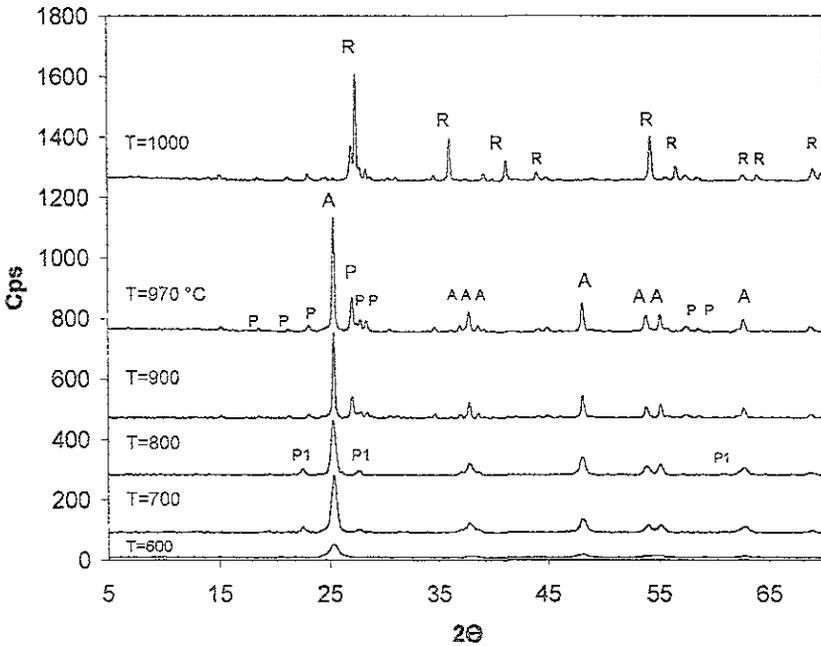


Figura 4.33. DRX del material TerOH-0.20P-Isop-5C calcinado a diferentes temperaturas.

Respecto a los resultados obtenidos en DTA para este material se observa, como en el caso del no estabilizado, que entre 600 y 700 °C se da el cambio de la fase amorfa a anatasa de la titania así como la cristalización del compuesto TiP_2O_7 y entre 800 y 900 °C el cambio de dicho compuesto a $(TiO_2)P_2O_7$, lo que pudiera estar generando los picos exotérmicos que se observan en la figura 4.28.

Choque térmico

En la tabla 4.12 se presentan los resultados de choque térmico a 550 y 750 °C para los materiales TerOH-0 05P-Isop-5C y TerOH-0 05P-Butóx-5C que resultaron ser los más estables en el análisis térmico diferencial, es decir los que presentaron el cambio de fase de anatasa a rutilo a temperatura más alta. Comparando estos resultados con los que mostraron los materiales calcinados a 500 °C (Tabla 4.9), se observa que para el choque térmico a 550 °C la disminución de área fue de 11 a 18%, mientras que para el choque térmico a 750 °C la pérdida de área fue de 66 a 68 %. Comparando los resultados aquí obtenidos con los presentados en la sección de materiales no estabilizados (tabla 4.6) se observa áreas siempre mayores en el caso de los materiales dopados con Ce, aunque para el caso del choque térmico de estos últimos materiales a 550 °C la pérdida de área específica porcentual fue ligeramente mayor que en el caso de los materiales no dopados, pero este comportamiento se invierte cuando se realiza el choque térmico a 750 °C, ya que mientras que para los materiales no dopados la pérdida de área fue de hasta el 85% en los materiales dopados es de alrededor de 68%, lo que pone en evidencia la mayor estabilidad térmica a altas temperaturas de los materiales dopados.

A todos los materiales que se presentan en la tabla 4.12 se realizó DRX y se observó la presencia de la fase anatasa de la titania en todos los casos.

Tabla 4.12. Resultado de las pruebas de choque térmico a 550 y 750 °C

CHOQUE TÉRMICO 550 °C			
MATERIAL	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
TerOH-0.05P-Isop-5C	142	0.19	50
TerOH-0.05P-Butóx-5C	154	0.20	52
CHOQUE TÉRMICO 750 °C			
TerOH-0.05P-Isop-5C	55	0.09	71
TerOH-0.05P-Butóx-5C	59	0.1	79

Prueba hidrotérmica

Los resultados de la prueba hidrotérmica para los materiales 2m2p-0.05P-Isop-5C y 2m2p-0.05P-Butóx-5C se presentan en la tabla 4.13. Aquí se observan nuevamente áreas más grandes que en el caso de los materiales no estabilizados. Comparando con los materiales dopados calcinados a 500 °C, se observan pérdidas de área de 26 a 30% para los materiales a los que se realizó la prueba hidrotérmica a 550 °C. Esta proporción aumenta hasta en un 70% cuando dicha prueba se realiza a 750 °C. Comparando estos materiales con los no estabilizados (tabla 4.7) se observa nuevamente, como en el caso del choque térmico, una diferencia más marcada cuando la prueba se realiza a temperatura más alta.

Los resultados de DRX para los materiales a los que se realizó la prueba hidrotérmica tanto a 550 como a 750 °C, mostraron la presencia de la fase anatasa en todos los casos.

Tabla 4.13. Resultado de las pruebas hidrotérmicas a 550 y 750 °C

PRUEBA HIDROTÉRMICA 550 °C			
MATERIAL	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
TerOH-0.05P-Isop-5C	121	0.19	59
TerOH-0.05P-Butóx-5C	128	0.18	57
PRUEBA HIDROTÉRMICA 750 °C			
TerOH-0.05P-Isop-5C	52	0.11	78
TerOH-0.05P-Butóx-5C	57	0.10	80

Referencias

- Chen, C. J. and Wu, J. M. *Mater. Sci Eng.* B5, (1990) 377-383.
 Kamal, M. A. and Pratsinis, S. E. *J Mater. Res.* 9, (1994) 1241
 Mackenzie K. J., *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 74 (1975) 29-34 y 77-84
 A. Makishima, M. Asami y K. Wada, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, 121, 310.
 Mendoza, H., Hernández, G., Díaz, E. y Schachat P. *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. III, 1998, 2027-2032.
 Vargas, S., Arroyo, R., Haro, E., Rodríguez, R., *J Mater. Res.* 14 (1999) 3932-3937
 Xie, Y., Tang Y., *Adv. Catal.* 1990, 37, 1.

3. PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la tercera etapa del proyecto, se prepararon catalizadores de NiMo con carga de 2.8 átomos de Mo/nm² y relación atómica (Ni/Ni+Mo)=0.3, soportados sobre titania dopada y no dopada, en fase amorfa y en fase cristalina (anatasa), preparadas con ácido fosfórico o con ácido nítrico, con butóxido de titanio o con isopropóxido de titanio, es decir se investigó el efecto del dopante, de la fase (amorfa o anatasa) y del método de preparación del soporte en la actividad catalítica, para ello se prepararon los siguientes catalizadores por el método descrito en la parte experimental:

NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C

NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C

NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C

NiMo/TerOH-0.05P-Isop

NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C

NiMo/TerOH-0.20P-Isop

Que se comparan en la prueba de actividad catalítica con el catalizador soportado sobre titania de baja área preparada sin ácido y sin Ce³⁺:

NiMo/IsoOH-0.00-Isop

En esta sección se presentan los resultados obtenidos tanto en la prueba de actividad catalítica de tiofeno para los catalizadores seleccionados en la que se incluyen las velocidades de reacción específicas e intrínsecas; así como las pruebas de: Sulfuración a Temperatura Programada (TPS), en la que se presentan los termogramas en forma comparativa de los catalizadores seleccionados, los consumos de H_2S y el Grado de Sulfuración Total (GST) y la Reducción de Sulfuros a temperatura Programada (TPR-S) después de TPS, en la que se presentan los termogramas obtenidos, los resultados cuantitativos del consumo de H_2 y de la producción de H_2S . Finalmente se presentan los resultados de TPR-S de los catalizadores después de reacción, que se comparan con los TPR-S después de TPS. Como caracterizaciones adicionales para poder entender los resultados de actividad catalítica se presenta la caracterización de los catalizadores por DRX y análisis textural.

Difracción de Rayos X de los catalizadores

En la figura 4.34 se presentan los difractogramas de los materiales en los que se preparó el catalizador, antes de agregar Ni y Mo, en la figura 4.35 se presentan los difractogramas de los mismos materiales pero después de haber preparado el catalizador. En estos resultados se puede observar que el Ni y el Mo o las especies resultantes de la combinación de ambos están distribuidos en la superficie en forma de partículas o cristalitos pequeños, con tamaños de cristal menor a 40 Å, por lo que no son detectables en DRX. Se observa también, que los materiales que antes de

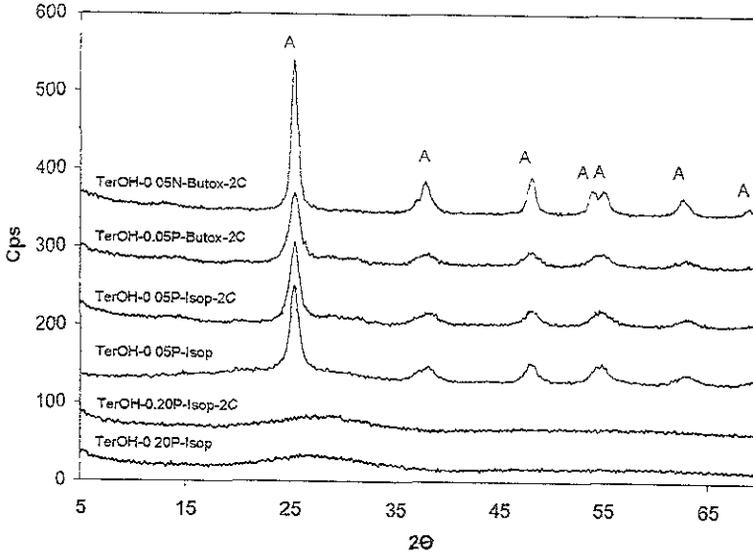


Figura 4.34. Difracción de Rayos X de los materiales antes de preparar el catalizador.

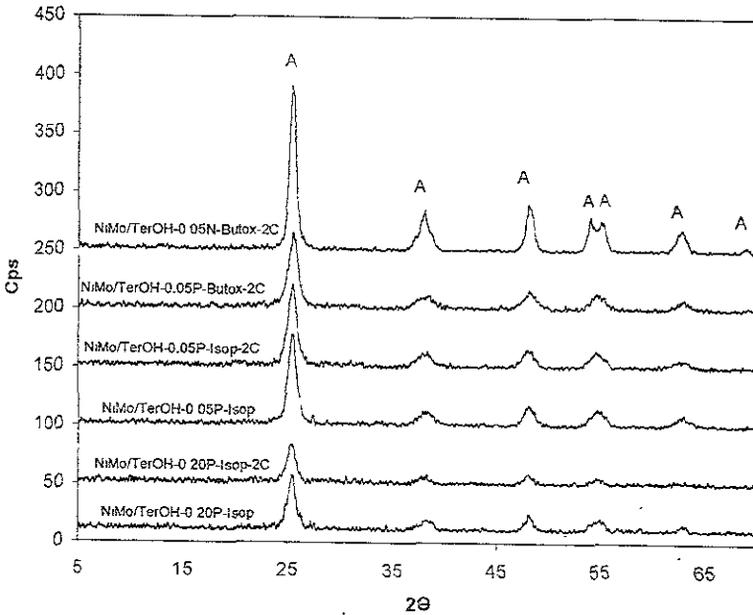


Figura 4.35. Difracción de Rayos X de los catalizadores.

preparar el catalizador eran amorfos cristalizan parcialmente en anatasa, lo que hace pensar que posiblemente el tiempo de calcinación del soporte (2 hrs.) no fue suficiente, es decir, debido a que durante la preparación del catalizador el material se calcinó por cuatro horas más a 500 °C, estas completaron el tiempo necesario para que se diera el cambio de fase de amorfo anatasa.

Análisis textural de los catalizadores

En la tabla 4.14 se presentan los resultados del análisis textural de los soportes antes de impregnar Mo y Ni, y en la tabla 4.15 se presenta el mismo estudio pero para los catalizadores; en estos últimos se presenta una disminución de área específica respecto a la titania sin impregnar en todos los casos, dicha disminución puede ser explicada por dos efectos diferentes: 1) El taponamiento de los poros pequeños en el soporte por especies de Ni y Mo, que se confirma con la disminución del volumen de poro y 2) En el caso de los materiales amorfos que cristalizaron parcialmente (TerOH-0.20P-Isop-2C y TerOH-0.20P-Isop) la disminución en el área específica se debe además del taponamiento de poros pequeños ya mencionado, a la cristalización del material que provoca disminución en el área por crecimiento del tamaño de los cristales.

Sulfuración a temperatura programada

En la figura 4.36 se presentan los resultados de la prueba TPS para los 6 catalizadores preparados, en ellos se observan dos regiones de consumo y dos regiones de producción de H₂S, la primera región de producción está relacionada

Tabla 4.14 Análisis textural de los soportes antes de impregnar Ni y Mo

Material	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro promedio (Å)
TerOH-0.05N-Butox-2C	91	0.15	65
TerOH-0.05P-Butox-2C	177	0.19	41
TerOH-0.05P-Isop-2C	170	0.20	45
TerOH-0.05P-Isop	145	0.13	37
TerOH-0.20P-Isop-2C	223	0.28	54
TerOH-0.20P-Isop	211	0.24	45

Tabla 4.15 Análisis textural de los catalizadores

Catalizador NiMo/TiO ₂	Area (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro promedio (Å)
TerOH-0.05N-Butox-2C	80	0.13	63
TerOH-0.05P-Butox-2C	113	0.11	40
TerOH-0.05P-Isop-2C	123	0.14	45
TerOH-0.05P-Isop	103	0.10	36
TerOH-0.20P-Isop-2C	100	0.21	83
TerOH-0.20P-Isop	54	0.10	72

con el desprendimiento de H_2S fisisorbido sobre la superficie del catalizador y que en principio no está relacionado con la actividad catalítica. Posteriormente las regiones de consumo están relacionadas con la sulfuración de Mo^{6+} por intercambio O-S y la de Mo^{4+} , de acuerdo al esquema de reacción propuesto por Arnoldy y col., (1985), para Mo/Al_2O_3 , que aunque no es el sistema en que se trabajó si es muy ilustrativo de la sulfuración del MoO_3 en estado de oxidación 4+ y 6+:

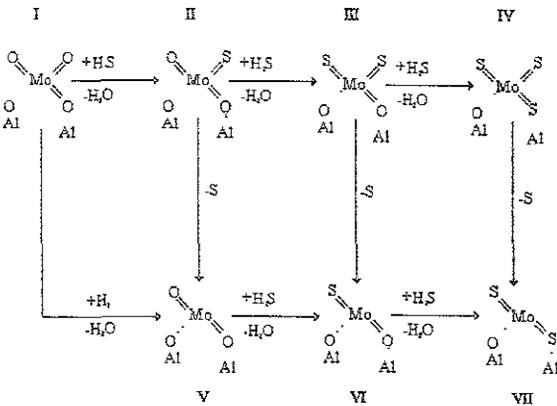


Figura 4.36 Esquema de reacción para los catalizadores Mo/Al_2O_3 sometidos a TPS

Hay una zona intermedia de producción de H_2S , debida a la reducción del Mo^{6+} donde el azufre desprendido reacciona con el hidrógeno de la mezcla de gases utilizada (H_2S/H_2) para dar H_2S .

En la figura 4.37 se presentan los termogramas obtenidos en TPS para los seis

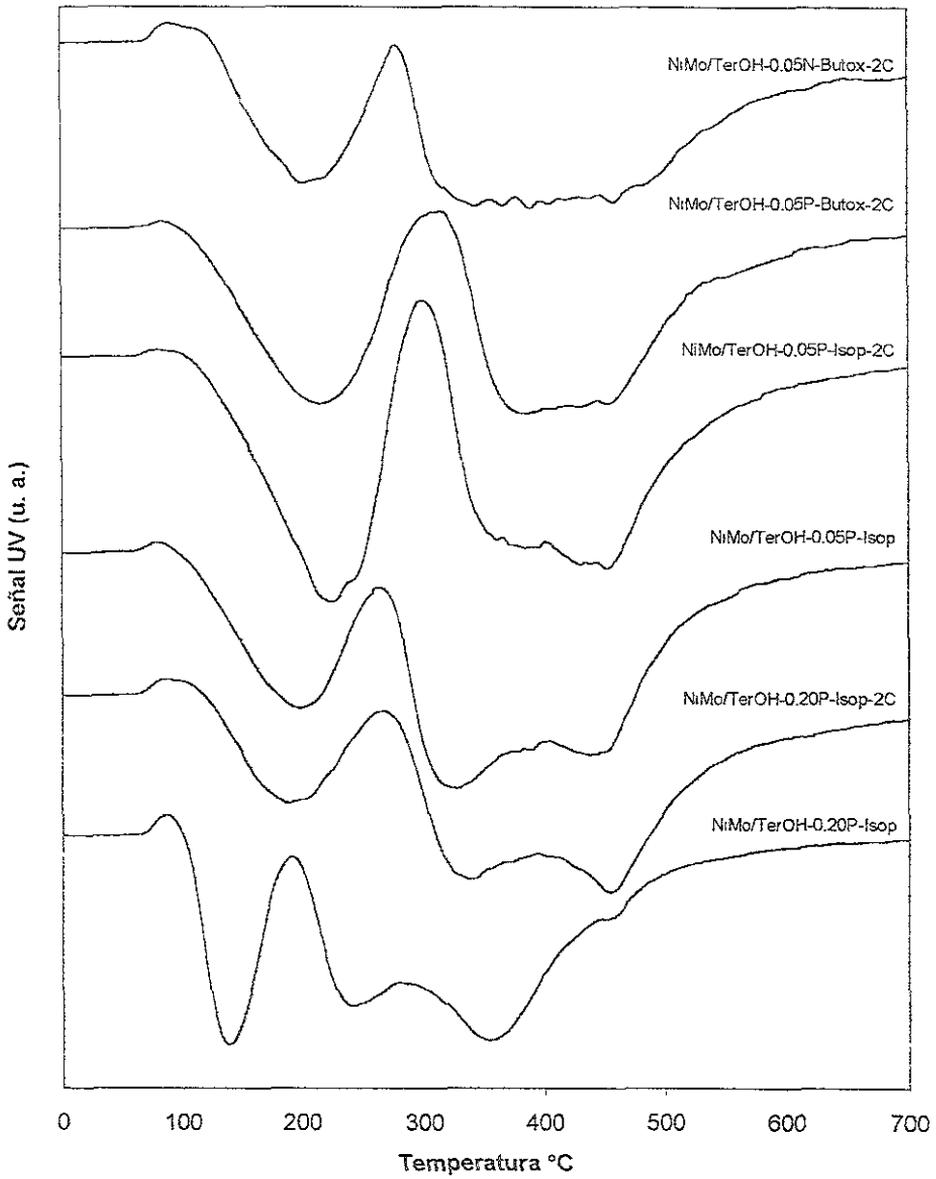


Figura 4 37. Sulfuración a Temperatura Programada de los catalizadores estudiados.

catalizadores preparados, y en ellos se observa que para los catalizadores soportados sobre titania semicristalina estabilizada con cerio (NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C y NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C) el segundo máximo de producción de ácido sulfhídrico se desplaza a temperaturas mayores, lo que significa, con base en el esquema de reacciones planteado en la figura 4.36 que en el caso de estos materiales, la sulfuración en forma de Mo^{6+} está más favorecida que en el resto de los catalizadores, a la vez, si se comparan los catalizadores preparados con titania amorfa, (NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C y NiMo/TerOH-0.20P-Isop) se observa nuevamente que el segundo máximo de producción de H_2S se desplaza a temperaturas más altas cuando hay presencia de cerio en el soporte, lo que se interpreta como que las especies de cerio presentes en el soporte, están modificando la ruta de sulfuración del catalizador, en otras palabras, dichas especies dificultan la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} .

En la tabla 4.16 se presentan los consumos de H_2S durante la prueba TPS para la región de sulfuración de Mo^{6+} y la región de Sulfuración de Mo^{4+} , así como la relación entre el consumo de H_2S y la cantidad de Molibdeno teórico en el catalizador, de esta forma es posible hacer la comparación entre catalizadores con áreas en el soporte distintas, ya que éstas son proporcionales al número de moles teóricos de molibdeno en el catalizador.

La división entre la región de sulfuración de Mo^{6+} y Mo^{4+} se tomó en el punto donde la pendiente del segundo pico de producción de H_2S cambia de signo.

Tabla 4.16 Consumo de H₂S por regiones

Catalizador NiMo/Titania	Sulfuración de Mo ⁶⁺		Sulfuración de Mo ⁴⁺	
	C _{H₂S} (mmoles)	C _{H₂S} /N _{Mo}	C _{H₂S} (mmoles)	C _{H₂S} /N _{Mo}
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.0234	0.2236	0.0709	0.6780
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0332	0.1612	0.0528	0.2568
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.0389	0.1980	0.0651	0.3316
TerOH-0.05P-Isop	0.0311	0.1832	0.0806	0.4752
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.0155	0.0632	0.0742	0.3026
TerOH-0.20P-Isop	0.0151	0.0649	0.0773	0.3325

En la tabla 4.16 se presentan los resultados de consumo de H₂S por mol de Mo para las dos regiones de consumo de H₂S, ahí se observa que el catalizador que mejor se sulfuró, fue el preparado con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis tanto en la región de sulfuración de Mo⁶⁺, como en la región de sulfuración de Mo⁴⁺, por lo que se espera sea uno de los más activos de la serie, sin embargo hay que recordar que las propiedades texturales de este soporte no son muy buenas ni tampoco sus temperaturas de cambio de fase son muy altas, sin embargo es el que calcinado a 500 °C presenta los picos más intensos y mejor definidos de la titania en fase anatasa. Le siguen en cuanto a consumo de H₂S los catalizadores semicristalinos preparados con relación ácido alcóxido 0.05, en especial los preparados con isopropóxido de titanio como precursor y finalmente los catalizadores que se sulfuran en menor proporción son los que se soportaron en titania amorfa (relación ácido/alcóxido 0.20).

Estos materiales presentan la tendencia general de los catalizadores de NiMo

soportados sobre titania estudiada previamente (Zanella, 1998), de sulfurarse preferencialmente como Mo^{4+} más que como Mo^{6+} , esto es siguiendo las trayectorias I-V-VI-VII y I-II-V-VI-VII del esquema presentado en la figura 4.36.

En la tabla 4.17 se presentan los resultados del grado de sulfuración total, calculado como el consumo de H_2S experimental dividido entre el consumo H_2S teórico, (el procedimiento es descrito por Zanella, 1998). En la tabla 4.17 se observa la misma tendencia que la observada en la tabla 4.16, el catalizador que mejor se sulfuró fue el soportado sobre titania preparada con ácido nítrico seguido por los soportados sobre titania preparada con relación ácido alcóxido 0.05 y finalmente los catalizadores soportados sobre materiales amorfos.

Tabla 4.17 Grado de Sulfuración Total

Catalizador NiMo/TiO ₂	Consumo exp. Mmoles H ₂ S	Consumo teo. Mmoles de H ₂ S	GST %
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.0943	0.2540	37.13
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0861	0.4995	17.22
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.1040	0.4769	21.81
TerOH-0.05P-Isop	0.1116	0.4120	27.10
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.0898	0.5954	15.1
TerOH-0.20P-Isop	0.0924	0.5644	16.4

Los datos presentados en la tabla 4.17 confirman que los catalizadores que fueron preparados con titania dopada con cerio se sulfuraron en menor proporción que los catalizadores preparados con la titania respectiva sin ser dopada, es decir

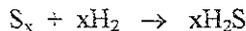
mientras que para el catalizador NiMo/TerOH-0.05P-Isop el GST es 27.1, para el catalizador NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C es de 21.81; o el caso de NiMo/TerOH-0.20P-Isop en el que el GST es de 16.4 mientras que para NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C es de 15.1.

3.2 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) después de TPS

Aquí se presentan los resultados de la reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados, cabe hacer notar que en esta sección se presenta la reducción de los catalizadores antes de haber sido expuestos a reacción. En la sección 3.4 se presenta el mismo estudio pero después de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, en la que el catalizador se puede desactivar, envenenar y cambiar su estructura

En la figura 4.38 se presentan los termogramas obtenidos de la señal UV y en la figura 4.39 se presentan los resultados obtenidos para la señal TCD. Como se mencionó anteriormente, el TCD detecta el consumo de hidrógeno, mientras que el UV detecta la producción de ácido sulfhídrico. El comportamiento de la señal TCD y la señal UV es muy parecido, presentando 3 regiones.

La primera región de producción de H₂S y consumo de H₂, va de temperatura ambiente hasta aproximadamente 300 °C, en ella se presenta un primer pico tanto de consumo de H₂ como de producción de H₂S de magnitudes similares, que se debe a la reducción de azufre quimisorbido a H₂S (Arnoldy, P. y col., 1985):



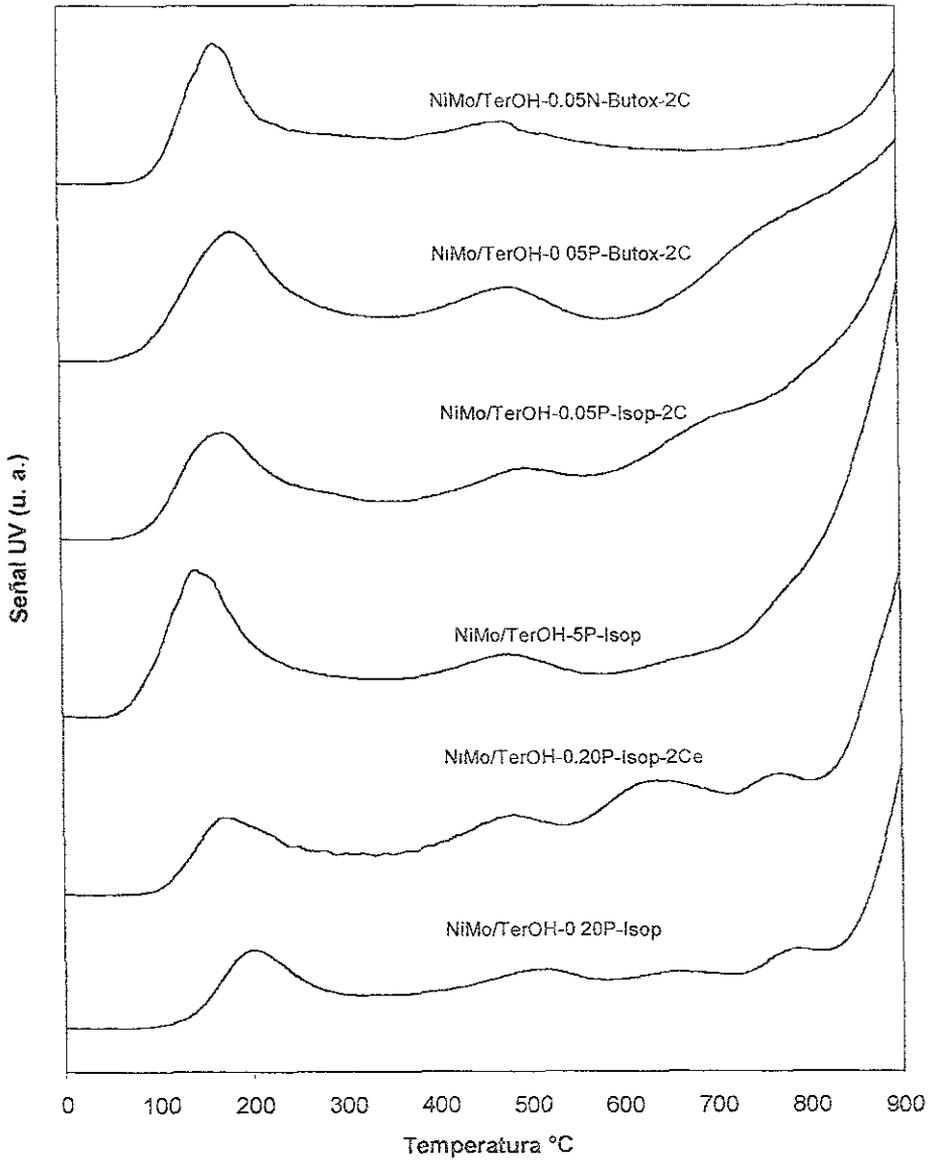


Figura 4.38. Producción de H_2S en TPR-S para los catalizadores estudiados después de TPS

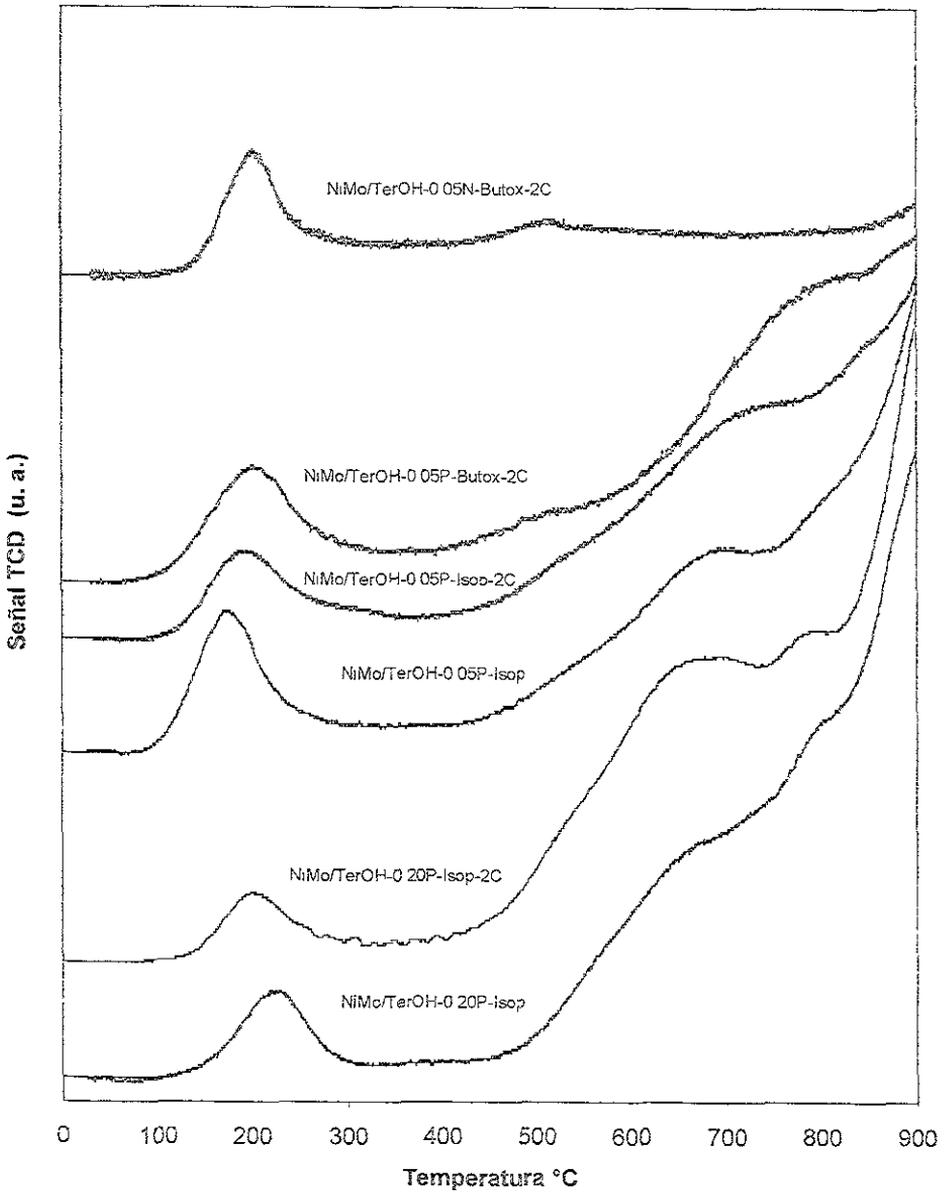
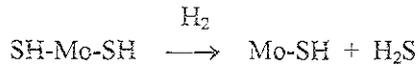


Figura 4.39. Consumo de H₂ en TPR-S para los catalizadores estudiados después de TPS

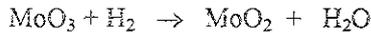
produciendo los sitios activos o también llamados sitios de coordinación insaturados, que son los responsables de la actividad catalítica.

La región 2 va de los 300 a los 700 C y se presenta un pico más amplio, que en algunos materiales es poco perceptible y está asociado a la reducción de oxisulfuros y grupos -S-H:



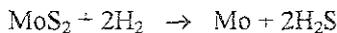
consume H_2 y produce H_2S , de ahí que exista señal tanto en el TCD como en el UV.

Mientras que a la vez puede presentarse la reducción de MoO_3 que no haya sido sulfurado:



en esta reacción solo se consume H_2 pero no se produce H_2S , por tanto sólo se obtiene la señal en el TCD.

Finalmente la región 3, que va de 700 hasta 1000 C, se observa que ambas señales crecen, aunque en mayor proporción la del TCD, lo que indica que se presenta la reducción de MoO_2 , pero además se da el aumento característico de la reducción de MoS_2 , por lo que predomina la reacción:



que consume hidrógeno y produce ácido sulfhídrico, generando señal en ambos detectores.

En las figuras 4.38 y 4.39 se observa que el primer pico es asimétrico, debido posiblemente a la presencia de diferentes especies reducibles en esta región, lo que puede atribuirse a la activación incompleta de los catalizadores (Cedeño y col., 1998), la cual debía completarse en las condiciones de reacción.

En la tabla 4.18 se presentan los consumos totales de H_2 , las producciones totales de H_2S y la relación entre ambos. Aquí se observa que los consumos de hidrógeno son superiores a las producciones de ácido sulfhídrico, esto puede ser debido a que algunas especies imposibles de sulfurar a las condiciones de activación trabajadas, son reducidas a partir de su estado de oxidación, algunos ejemplos de estas especies son el MoO_3 y especies de $Ni-TiO_2$. Por otra parte, se observa que los catalizadores que mayor producción de H_2S/Mo presentan son $NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C$, $NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C$ y $NiMo/TerOH-0.05P-Isop$, por lo que se espera que tengan la mayor actividad catalítica, pero esto se debe comprobar con la primera región de producción de H_2S , ya que son las especies reducidas en esta región las que se asocian a la actividad catalítica.

Tabla 4.18 Relación Consumo de H_2 producción de H_2S totales

Catalizador $NiMo/TiO_2$	Producción mmol H_2S	H_2S/Mo	Consumo mmol H_2	H_2/Mo	Relación H_2/H_2S
$TerOH-0.05N-Butox-2C$	0.1028	0.9829	0.1953	1.867	1.9
$TerOH-0.05P-Butox-2C$	0.1895	0.9214	0.5816	2.828	3.0
$TerOH-0.05P-Isop-2C$	0.2286	1.1641	0.5684	2.894	2.5
$TerOH-0.05P-Isop$	0.2552	1.5043	0.6852	4.039	2.7
$TerOH-0.20P-Isop-2C$	0.2239	0.9131	0.7836	3.196	3.6
$TerOH-0.20P-Isop$	0.1282	0.5516	0.7051	3.034	5.5

En la tabla 4.18 se observa también que los catalizadores preparados sobre titanio en fase amorfa, son los que presentan las más altas relaciones H_2/H_2S , lo que se asocia a una mayor cantidad de especies no sulfuradas o sulfuradas parcialmente, y esto concuerda con los datos obtenidos de GST, donde resultó que son estos los catalizadores menos sulfurados.

Debido a que en la región 1 es donde se forman los sitios activos o de coordinación, que son los responsables de la actividad catalítica (Arnoldy, P y col., 1985) en la tabla 4.19 se presentan las producciones de H_2S y consumos de H_2 así como la relación entre los mismos. La discusión de los resultados de dicha tabla se hará en la próxima sección, donde se presentan los resultados de actividad catalítica.

TABLA 4.19 Producción de H_2S y consumo de H_2 para la región 1

Catalizador NiMo/TiO ₂	Producción	H ₂ S/mmol	Consumo	H ₂ /mmol	Relación
	H ₂ S	MoO ₃	H ₂	MoO ₃	H ₂ /H ₂ S
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.0292	0.2792	0.0467	0.4465	1.6
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0330	0.1605	0.0495	0.2407	1.5
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.0271	0.1380	0.0354	0.1803	1.3
TerOH-0.05P-Isop	0.0338	0.1993	0.0541	0.3189	1.6
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.0196	0.0799	0.0353	0.1439	1.8
TerOH-0.20P-Isop	0.0059	0.0254	0.0130	0.0559	2.2

3.3 Actividad catalítica

La reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno se realizó a temperaturas constantes (260, 240, 220, 200 y 180 °C) hasta alcanzar condiciones estables y las conversiones siempre fueron menores al 15%, de tal forma que los resultados pueden interpretarse como los de un reactor diferencial. Las velocidades de reacción específicas (mol de tiofeno convertidos/g de catalizador*seg), fueron calculadas en base a las conversiones de tiofeno y se presentan en la tabla 4.20 (el procedimiento de cálculo se presenta en el apéndice 1).

Tabla 4.20 Velocidades de reacción específicas * 10⁷
(gmol de tiofeno convertido/g catalizador segundo)

Catalizador NiMo/TiO ₂	TEMPERATURA (C)				
	260	240	220	200	180
TerOH-0.05N-Butox-2C	3.19	1.49	0.82	0.42	0.27
TerOH-0.05P-Butox-2C	1.54	0.86	0.44	0.25	0.15
TerOH-0.05P-Isop-2C	2.91	1.41	0.80	0.42	0.22
TerOH-0.05P-Isop	1.25	0.64	0.34	0.20	0.13
TerOH-0.20P-Isop-2C	2.27	1.11	0.52	0.26	0.16
TerOH-0.20P-Isop	1.15	0.56	0.30	0.19	0.12

De los resultados obtenidos en la tabla 4.20 se observa que los catalizadores más activos resultaron ser los estabilizados con Ce, sobre todo el catalizador en el que el soporte fue preparado con ácido nítrico como catalizador de la hidrólisis (NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C), en el que se presentó la mayor actividad catalítica. Comparando la actividad de este catalizador con la del NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C se puede ver una diferencia apreciable en la actividad catalítica con el simple

hecho de haber utilizado ácido fosfórico en lugar de ácido nítrico durante la preparación del soporte. Esto posiblemente es debido a las propiedades de mayor cristalinidad del material TerOH-0.05N-Butox-2C respecto a NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C, sin embargo, se tiene el caso del catalizador NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C, que fue soportado sobre titanía amorfa, que aun después de preparado el catalizador presenta picos de muy baja intensidad de anatasa y tiene mayor actividad que el material NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C, con un mayor grado de cristalinidad. Es también importante hacer notar que a diferencia de este último material, el preparado con isopropóxido de titanio (NiMo/TerOH-0.05N-Isop-2C) presenta actividades altas, casi comparables con las del catalizador en el que el soporte fue preparado con ácido nítrico, lo anterior resulta, con los datos presentados hasta el momento, difícil de explicar, ya que en las diversas caracterizaciones que se realizaron a ambos materiales, resultaron tener propiedades de cristalinidad, y textura similares.

Por otro lado si se comparan las actividades obtenidas para los catalizadores soportados en titanias dopadas con cerio (TerOH-0.05P-Isop-2C y TerOH-0.20P-Isop-2C) con los correspondientes catalizadores soportados en titanias no dopadas (TerOH-0.05P-Isop y TerOH-0.20P-Isop), se observa un claro aumento en la actividad catalítica de los catalizadores soportados en titanias dopadas con cerio que puede ser explicado debido a una menor desactivación de los primeros respecto a los segundos durante las condiciones de reacción, pero esto se puede comprobar hasta que se presentan los datos de TPR-S de los catalizadores después de reacción.

Para poder tener una referencia con que comparar los resultados de velocidad de reacción de los materiales estudiados, se presentaran a continuación los

resultados de velocidad de reacción específica R_A (gmol de tiofeno convertidos/g de catalizador*seg) obtenidos en un estudio anterior (Zanella, 1998) para un catalizador de NiMo soportado sobre titania preparada por el método de precipitación con área específica de 29 m²/g y que se sometió a la misma prueba de actividad catalítica:

Temperatura °C	240	220	200	180
$R_A * 10^7$	1.0	0.49	0.30	0.13
$R_{Intrinseca} * 10^4$	8.25	3.75	2.29	1.06

Comparando los resultados de velocidad de reacción específica presentados en la tabla 4.20 con los de titania preparada por precipitación, se observa que los catalizadores NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C, NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C y NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C son más activos que el soportado sobre titania preparada por precipitación, mientras que el resto son menos activos.

Hasta este momento se ha discutido sobre velocidades de reacción específica, sin tomar en cuenta que el contenido de Mo en los catalizadores es diferente, aunque tienen la misma carga (2.8 átomos/nm²), el área específica es diferente, por tanto es necesario expresar la actividad por mol de molibdeno.

En la tabla 4.21 se presenta la actividad intrínseca (molécula de tiofeno/átomo de molibdeno *segundo) para los catalizadores a las temperaturas de trabajo (El procedimiento de cálculo se muestra en el apéndice 2). En dicha tabla se presenta una tendencia similar a la de las velocidades de reacción específica, excepto para el material NiMo/TerOH-0.20P-Isop donde la velocidad de reacción intrínseca casi se igualó a la del material con relación ácido/precursor 0.20. Se observa también que la

velocidad de reacción intrínseca para el catalizador (NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C), se incrementa apreciablemente sobre el resto, es decir que las vacantes de azufre creadas en este catalizador son más activas para hidrosulfurar tiofeno que las del resto de los catalizadores, siendo dichas velocidades intrínsecas ligeramente mayores a las que presentó el catalizador preparado sobre titanía de baja área, es decir a pesar de que el área aumentó casi 3 veces, la distribución de las especies de Mo y Ni fue muy buena y se produjo el efecto promotor que se ha atribuido a la titanía (Ramírez y col., 1999). En el resto de los catalizadores la velocidad de reacción intrínseca fue menor a la del catalizador soportado sobre tiania de 29 m²/g, lo que lleva a suponer que en estos catalizadores el Mo y el Ni no se distribuyeron adecuadamente en el catalizador, es decir, se encontraban aglomerados en pequeños cúmulos, ya que a pesar de haber aumentado considerablemente el área del soporte, y por tanto la cantidad de Mo, entre por ejemplo TerOH-0.05N-Butox-2C y TerOH-0.05P-Butox-2C no se observó un

TABLA 4.21 Velocidad de reacción intrínseca*10⁴
(Molécula de tiofeno convertida / átomo de molibdeno segundo)

Catalizador NiMo/TiO ₂	TEMPERATURA (C)				
	260	240	220	200	180
TerOH-0.05N-Butox-2C	8.82	4.13	2.30	1.16	0.75
TerOH-0.05P-Butox-2C	3.00	1.68	0.85	0.48	0.29
TerOH-0.05P-Isop-2C	5.32	2.64	1.53	0.83	0.49
TerOH-0.05P-Isop	2.66	1.37	0.73	0.42	0.28
TerOH-0.20P-Isop-2C	4.98	2.46	1.14	0.57	3.43
TerOH-0.20P-Isop	4.56	2.22	1.20	0.76	0.48

aumento considerable en la actividad, incluso disminuyó; lo que lleva a pensar que a pesar de que existía mucho molibdeno sulfurado, este estaba poco accesible para las moléculas de tiofeno o bien formando especies que no son activas en el proceso catalítico de HDS como se comprueba en la prueba TPR-S después de TPS, donde la producción de H_2S es baja en la primera región (temperatura ambiente a $300\text{ }^\circ\text{C}$) respecto al consumo total, mientras que la producción máxima de H_2S se presenta en la tercera región ($700\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$), que está asociada a la reducción de MoS_2 .

Comparando los resultados tanto de velocidad de reacción específica como intrínseca con los resultados de TPR-S después de TPS para la región 1 de producción de H_2S por mol de Mo, se observa que solamente en algunos casos se correlaciona adecuadamente la velocidad de reacción con dicha producción, lo que lleva a pensar que la desactivación de los materiales durante la prueba de actividad catalítica fue diferente para los distintos catalizadores, por lo tanto se realizó la prueba TPR-S a los catalizadores una vez sometidos a la prueba de actividad catalítica; los resultados de dicha prueba se presentan en la siguiente sección.

En el anexo 2 se presenta la relación entre el n-butano y los butenos, (1-buteno, cis-2buteno y trans-2buteno) calculada como el número de moles de n-butano divididos entre la suma de los moles de los butenos, correlacionando dichos datos con las conversiones de cada catalizador que se presentan en el mismo anexo, es posible determinar la selectividad hacia el producto saturado a una misma conversión, éstos resultados se presenta en la tabla 4.22, donde se observa que los catalizadores que menor actividad intrínseca presentaron (NiMo/ TerOH-0.05P-Isop

y NiMo/ TerOH-0.05P-Butox-2C) produjeron una mayor proporción del producto saturado (butano) respecto a los productos insaturados (1-buteno, *cis* 2-buteno y *trans* 2-buteno) Si se comparan los resultados aquí obtenidos con los del catalizador de baja área (29 m²/g) estudiado previamente; el que presentó una selectividad, a conversión X=0.05, de 0.19; se observa que los catalizadores aquí obtenidos, y sobretodo los que presentaron velocidades intrínsecas más cercanas a las de aquel, tienen selectividades del mismo orden, es decir entre 0.17 y 0.22.

Tabla 4.22 Selectividad a X=0.05

Catalizador NiMo/TiO ₂	Selectividad a X=0.05*
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.22
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.33
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.21
TerOH-0.05P-Isop	0.38
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.17
TerOH-0.20P-Isop	0.24

* X representa la conversión de tiofeno

3.4 Reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados (TPR-S) después de reacción.

En la figura 4.40, se muestra la señal del detector UV (producción de H_2S) y en la figura 4.41 la señal del TCD (consumo de hidrógeno), de los 6 catalizadores estudiados para la prueba TPR-S después de la prueba de actividad catalítica; las regiones a estudiar en éstos serán las mismas que se habían sugerido para dicha prueba después de haber sometidos a los catalizadores a TPS.

Si se comparan los resultados obtenidos en la prueba para los catalizadores antes (figuras 3.38 y 3.39) y después de ser expuestos a reacción (figuras 4.40 y 4.41), se pueden observar diferencias significativas, principalmente en la región 1 donde prácticamente desaparece el pico de producción de H_2S y consumo de H_2 , desplazándose a temperaturas más altas, que incluso algunas veces caen en la segunda región de consumo de H_2S y producción de H_2 , esto aparentemente está relacionada con un reacomodo de especies en las condiciones de reacción, y esto se observa con mayor claridad calculando las producciones totales de H_2S y los consumos totales de H_2 para poderlos comparar con los obtenidos en la sección 3.1, (tabla 4.18) tales resultados se presentan en la tabla 4.23 y muestran que durante la prueba de actividad catalítica no existe pérdida de sitios sulfurados de Mo, incluso en algunos casos aumenta la producción de H_2S , lo que indica que durante la reacción algunos de los sitios de Mo no sulfurados o sulfurados parcialmente se sulfuraron y de ahí el aumento en el consumo total de H_2S y como consecuencia lógica el aumento casi general en el consumo de H_2 , es decir los sitios sulfurados de Mo durante la reacción no se perdieron, sin embargo las especies sulfuradas de la

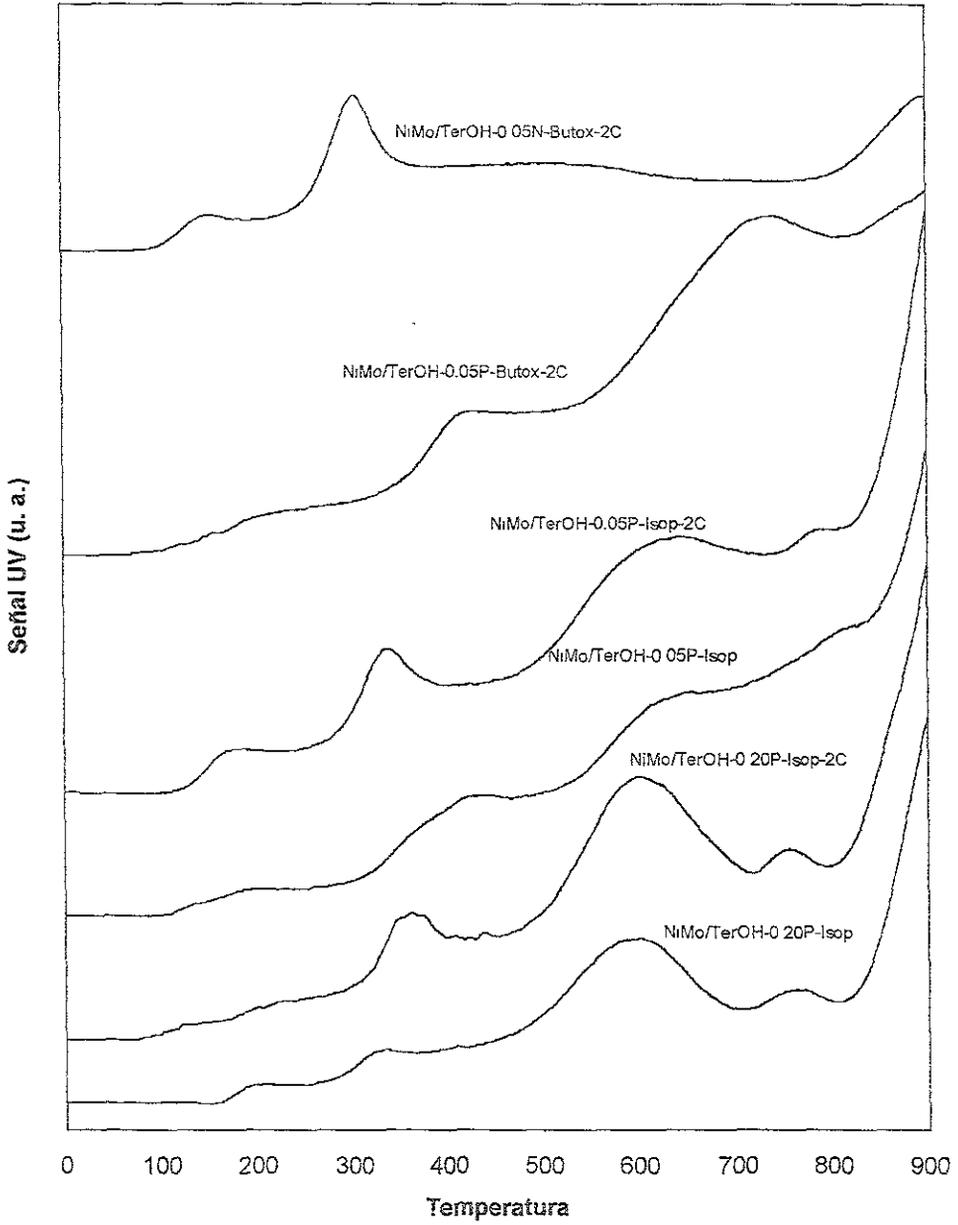


Figura 4 40. Producción de H₂S en TPR-S para los catalizadores estudiados después de la prueba de actividad catalítica

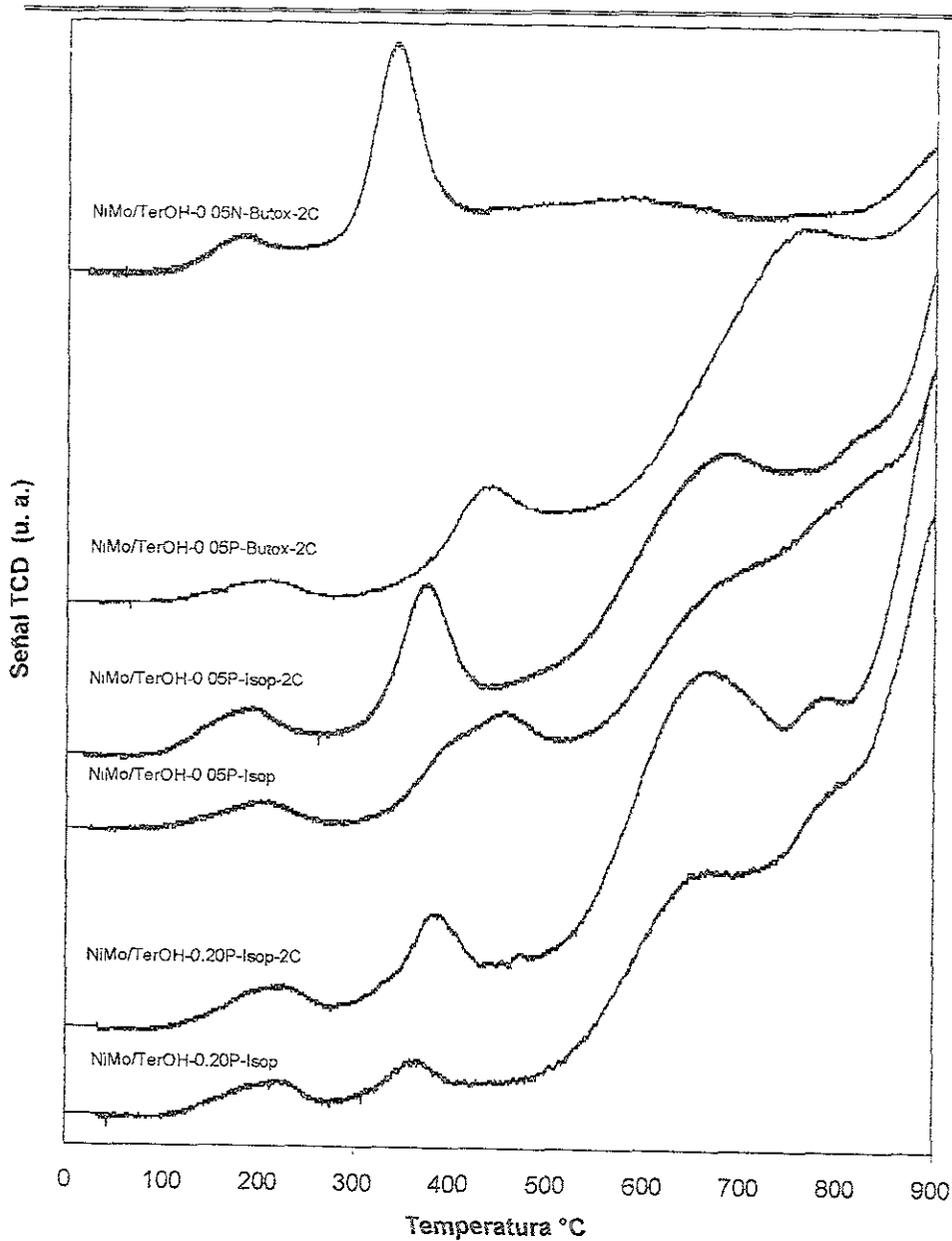


Figura 4.41. Consumo de H_2 en TPR-S para los catalizadores estudiados después de la prueba de actividad catalítica.

**Tabla 4.23 Relación Consumo de H₂ producción de H₂S totales
Después de la prueba de actividad catalítica**

Catalizador NiMo/TiO ₂	Producción Mmol H ₂ S	Consumo mmol H ₂	Relación H ₂ /H ₂ S
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.1092	0.2736	2.5
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.2384	0.6914	2.9
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.3285	0.8869	2.7
TerOH-0.05P-Isop	0.2782	0.7789	2.8
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.2512	0.8289	3.3
TerOH-0.20P-Isop	0.1787	0.6254	3.5

primera región de producción de H₂S asociados con los sitios de coordinación insaturada, es decir vacantes de azufre en los bordes y en las esquinas de los cristallitos de disulfuro de molibdeno, se convirtieron en especies no activas o no accesibles para las moléculas de tiofeno, debido posiblemente a sinterización del material que redujo el número de sitios activos en el catalizador. Lo anterior se corrobora con una rápida desactivación del catalizador observada durante las primeras horas de reacción. Como consecuencia de lo anterior, después de reacción hay un cambio muy significativo no solamente en la primera región tanto de consumo H₂ como en la de producción de H₂S, sino también en la segunda región, (300 a 700 °C) donde se observa que en los catalizadores sin haber sido expuestos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno el pico es muy pequeño, casi imperceptible, mientras que en los termogramas de después de reacción, tanto en la señal del UV como en la del TCD aparecen uno o más picos es decir las especies que inicialmente pertenecían a la primera región, se transformaron en especies de la segunda región, finalmente la región 3 presenta prácticamente el mismo comportamiento tanto antes como después de la prueba de HDS, es decir las especies asociadas a esta región no se ven alteradas durante la reacción.

En esta sección se presenta también el cálculo de la producción de H_2S y el consumo de H_2 así como la relación de ambos con el número de moles de molibdeno en el catalizador para la primera región de producción de H_2S (hasta $300\text{ }^\circ C$). Los datos se presentan en la tabla 4.24, donde se observa que las producciones de H_2S y los consumos de H_2 son menores que los de la misma prueba pero antes de exponerlos a reacción, sin embargo se debe notar que se dio un aumento significativo en la relación consumo de H_2 /producción de H_2S , lo que hace pensar que posiblemente las especies resultantes de la desactivación en la región 1, es decir la pérdida de sitios de coordinación insaturados, resultó en especies menos sulfuradas, que pueden ser reducidas con H_2 , posiblemente especies de Mo oxidadas. Comparando los resultados obtenidos en la tabla 4.24 de producción de H_2S en la región 1 con los de actividad catalítica se observa que correlacionan adecuadamente, lo que permite concluir que la desactivación de los catalizadores no es igual, para comprobar lo anterior en la tabla 4.25 se comparan las producciones de H_2S y los consumos de H_2 antes de realizar la prueba de actividad catalítica con

TABLA 4.24 Producción de H_2S y consumo de H_2 para la región 1 Después de exponer al catalizador a la prueba de HDS de tiofeno

Catalizador	Producción	H_2S /mmol	Consumo	H_2 /mmol	Relación
NiMo/TiO ₂	H ₂ S	MoO ₃	H ₂	MoO ₃	H ₂ /H ₂ S
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.0143	0.1367	0.0286	0.2735	2.0
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0032	0.0155	0.0095	0.0462	3.0
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.0109	0.0555	0.0251	0.1278	2.3
TerOH-0.05P-Isop	0.0031	0.0183	0.0110	0.0701	3.5
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.0049	0.0199	0.0159	0.0649	3.2
TerOH-0.20P-Isop	0.0019	0.0082	0.0068	0.0293	3.6

los resultados respectivos después de realizada la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, en dichos resultados se observa que hay catalizadores que presentan variaciones muy marcadas después de realizada la prueba de actividad catalítica en la producción de H₂S, es decir se desactivaron de manera apreciable, como el caso de NiMo/TerOH-0.05P-Butox-2C, NiMo/TerOH-0.05P-Isop y NiMo/TerOH-0.20P-Isop-2C; mientras que en otros la diferencia es menos marcada como en el caso de los catalizadores NiMo/TerOH-0.05N-Butox-2C y NiMo/TerOH-0.05P-Isop-2C, que de hecho fueron los que presentaron las actividades más altas. Por otro lado, las variaciones en el consumo de H₂ son menos marcadas, debido a que las especies resultantes de la desactivación son posiblemente especies oxidadas que consumen hidrógeno.

Tabla 4.25 Comparación consumo de H₂ - producción de H₂S antes y después de la prueba de actividad catalítica para la región 1 en TPR-S

Catalizador NiMo/TiO ₂	H ₂ S	H ₂ S	Relación	H ₂	H ₂	Relación
	Antes	Después	Antes/Desp	Antes	Después	Antes/Desp
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.0292	0.0143	2.0	0.0467	0.0286	1.6
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0330	0.0032	10.3	0.0495	0.0095	5.2
TerOH-0.05P-Isop-2C	0.0272	0.0109	2.5	0.0354	0.0251	1.4
TerOH-0.05P-Isop	0.0338	0.0031	9.4	0.0541	0.0110	4.9
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.0196	0.0049	10.9	0.0353	0.0159	2.2
TerOH-0.20P-Isop	0.0059	0.0019	3.1	0.0130	0.0068	1.9

Referencias bibliográficas

- Arnoldy, P., Van Den Heijkant, J. A., De Bok G. D., and Moulin J. A., *Journal of Catalysis* 92 (1985) 35-55
- Cedeño L., Ordoñez L., Cuevas R. Y Ramírez J., *Actas del XVI Iberoamericano de Catálisis*, Vol III (1998) 2033-2038
- Ordeñez, L., Tesis de Licenciatura: Estudio del grado de sulfuración de catalizadores Mo y NiMo, Facultad de Química UNAM, 1998.
- Ramírez, J., Cedeño, L. y Busca, G., *J. Catal.*, 184 (1999) 59-67
- Zanella. R., Tesis de Licenciatura: Efecto de la titania sobre la activación de catalizadores NiMo para HDS, FES-Cuautitlán UNAM, 1998.

*DISCUSIÓN GENERAL
Y CONCLUSIONES*

DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

En la primera etapa del trabajo se estudiaron algunas variables que afectan la síntesis de la titania mediante el proceso sol-gel, dichas variables fueron: el catalizador de la hidrólisis (ácido nítrico o ácido fosfórico), la relación de dicho catalizador respecto al precursor de la titania (0.05, 0.02 y 0.4), el precursor de la titania (butóxido o isopropóxido de titanio) y el disolvente (etanol, isopropanol o terbutanol).

De los resultados presentados anteriormente se desprende lo siguiente:

Efecto del ácido catalizador de la hidrólisis.

El ácido catalizador de la hidrólisis tiene una influencia muy marcada sobre las propiedades del material, ya que al cambiar entre ácido fosfórico y ácido nítrico se observan variaciones importantes. El aumento en el área específica para los materiales en los que se utilizó ácido fosfórico, se explica en parte debido a la formación de complejos titanio-fósforo del tipo TiP_2O_7 o $(TiO)_2P_2O_7$, cuya existencia se comprueba por DRX, los cuales evitan el crecimiento de los cristales de anatasa, lo que permite una mayor retención de área específica durante la calcinación, esto pudiera interpretarse también como una menor pérdida de área; lo anterior no se logra con NO_3^- ya que dicho anión no forma complejos con la titania, por lo que abandona el gel durante el proceso de secado disuelto en el agua remanente y el alcohol utilizados en el proceso sol-gel. Por otra parte, al estar en ácido en contacto con las paredes de los poros durante el secado, genera una degradación de la estructura del mismo, seguida por una reprecipitación del material. El HNO_3 es un ácido fuerte y el H_3PO_4 es un ácido de fuerza media, por lo que se espera que el primero cause una mayor degradación de los poros que el segundo, es

por eso que los materiales preparados con ácido nítrico tuvieron poros más grandes y como consecuencia menor área específica; es decir el aumento de área en los materiales preparados con ácido fosfórico es debido a una disminución en el tamaño de las partículas y a una menor porosidad del material.

Por otra parte, es bien conocido (Criado y Real, 1983; Hadjiivanov, 1989; Shanon y Pask, 1964) que la presencia de complejos titania-fósforo retardan la transición de la fase anatasa a rutilo. Aparentemente esto es debido a que el cambio de la fase anatasa a rutilo está asociado a la densificación del material, si se evita el crecimiento de los cristales, se evitará también el cambio de fase, por lo que este se desplaza a temperaturas más altas.

Efecto de la relación catalizador/alcóxido

El aumento en la proporción de ácido fosfórico respecto al alcóxido precursor de la titania, es decir una disminución de pH, produjo disminución en el área específica y aumento en el diámetro de poro, la función del ácido es la de protonar los grupos alcóxido cargados negativamente, aumentando, la cinética de reacción, ya que elimina los requerimientos de transferencia de protones en el estado de transición, sin embargo las concentraciones altas de ácido retardan severamente la cinética de condensación (Livage y col., 1988), por lo que la disminución en el área del material puede explicarse debido a que el tiempo de maduración durante el proceso sol-gel (6 hrs) no fue el suficiente para que los materiales con mayor cantidad de ácido pudieran gelificar, lo que produjo un precipitado con partículas dispersas por lo que la formación de poros pequeños fue menor y debido a ello el área específica disminuyó.

El desplazamiento del cambio de la fase anatasa a rutilo a temperaturas

mayores conforme se aumento la relación ácido/precursor se explica debido a la presencia de una mayor cantidad de complejos titanio-fósforo.

Efecto del disolvente.

En los resultados presentados se observa que al disminuir la tensión superficial del disolvente se mejoran considerablemente las propiedades texturales, lo que coincide con afirmaciones de Johnson y Mooi, (1968) y White y col., (1989), en el sentido de que existe un remplazo de agua por moléculas de alcohol que provoca tensiones superficiales más bajas lo que genera un menor colapso de los poros durante el secado y la calcinación.

Sin embargo, muchos otros factores, asociados con el disolvente pudieran estar variando las características del material, como el hecho de que los alcóxidos disueltos en alcoholes con grupos alquilo diferentes a los del primero pueden generar reacciones de alcoholólisis. Por otro lado, la hidrólisis de un alcóxido depende de la longitud de la cadena del alquilo, por lo que es posible ajustar la velocidad de gelificación del alcóxido por el uso de disolventes diferentes.

Efecto del precursor.

En lo referente al precursor, no se observan cambios significativos en las propiedades del material cuando éste se modifica, sin embargo se sabe que los alcóxidos con grupos alquilo más grandes son más lentos para hidrolizarse y para difundirse, dado que la polimerización requiere de hidrólisis parcial y de difusión, los alcóxidos más largos tienden a producir condensados poliméricos más pequeños, como consecuencia los componentes de sus moléculas son más pequeños, lo que se reflejó en una diferencia poco marcada de los tamaños de partícula obtenidos en DRX entre los materiales preparados con isopropóxido y los preparados con

butóxido de titanio.

Efecto del Ce como dopante

En la segunda etapa del trabajo, se realizó un estudio de titania dopada con diferentes proporciones de cerio (0.5, 2 y 5%), donde se observó una mejora muy importante de las propiedades texturales de la titania, sobre todo en la preparada con ácido nítrico como catalizador. En el caso de los materiales preparados con ácido fosfórico, también se notó una mejora en las propiedades texturales de la titania, aunque dicho aumento no fue tan importante como en el caso de los materiales preparados con ácido nítrico, lo que puede interpretarse por la existencia de un límite en el efecto estabilizante de los dopantes.

La temperatura de cambio de fase de las titanias dopadas con cerio fue hasta 35 °C mayor que el de las titanias no dopadas. Lo anterior es debido a los cationes de Ce^{3+} se introducen intersticialmente a la titania, llenando los espacios vacíos, reduciendo la movilidad atómica de los aniones y cationes de la titania, haciendo la fase anatasa más estable. El efecto estabilizante del Ce^{3+} es debido a que el radio iónico de éste es marcadamente mayor que el del Ti^{4+} .

Las titanias dopadas con cerio presentaron tamaños de cristal más pequeños, comparados con los de las titanias no dopadas, lo que coincide con estudios anteriores (Koebrugge y col., 1993), en el sentido de que la presencia de Ce en la titania dificulta el crecimiento de las partículas lo que retarda a su vez el cambio de la fase anatasa a rutilo. La diferencia en el tamaño de partículas entre titania dopada y sin dopar fue más marcado en los materiales preparados con ácido nítrico, que en los preparados con ácido fosfórico.

Vargas y col., (1999) han propuesto que la modificación de la temperatura de transición es debida a una deficiencia de oxígeno que provee el espacio requerido

para que los aniones y los cationes de la titania produzcan el cambio de fase. Cuando la transición tiene lugar, la estructura cristalina se contrae para producir la densificación de la fase rutilo. Este mecanismo es el que explica porqué la deficiencia de oxígeno promueve la transición de la fase anatasa a rutilo.

Actividad catalítica

De los resultados obtenidos en la prueba de actividad catalítica se concluye que las especies de cerio presentes en la titania dopada modifican la ruta de sulfuración del catalizador, es decir dificultan la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} , lo que se traduce en un menor grado de sulfuración total de dichos catalizadores respecto a los soportados sobre titania no dopada. A pesar de lo anterior, todos los materiales preparados muestran la tendencia general de los catalizadores NiMo soportados en titania de sulfurarse preferencialmente como Mo^{4+} más que como Mo^{6+} .

Los resultados de reducción de los catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S), antes y después de la prueba de actividad catalítica, muestran que después de ésta la mayor parte del pico de producción de H_2S en la primera región desaparece, lo que lleva a pensar en una fuerte desactivación del catalizador como consecuencia de la sinterización del material y aglomeración de especies activas Ni-Mo, lo que da como resultado un menor número de vacantes de azufre en los bordes y en las esquinas de los cristalitas de MoS_2 y por tanto una menor actividad catalítica.

A pesar de lo anterior se obtuvieron catalizadores con actividades específicas hasta 40% mayores de las que se habían obtenido anteriormente para catalizadores NiMo soportados en titania de baja área preparada por el método de precipitación, lo que puede explicarse debido a que había en el catalizador una mayor cantidad de especies de Ni-Mo, sin embargo no en todos los casos se obtuvieron velocidades de

reacción intrínsecas de la misma magnitud que las reportadas para catalizadores de NiMo soportados sobre titania de baja área, lo que junto con los resultados de análisis textural de los catalizadores permiten afirmar que las especies de Ni-Mo no se distribuyeron adecuadamente en toda el área del soporte, ya que bloquearon los poros pequeños de la titania generando una disminución en el área específica, provocando una menor cantidad de sitios disponibles para la reacción. Dicho taponamiento de poros se presentó en mayor proporción en los soportes en los que se utilizó ácido fosfórico durante la síntesis, ya que dichos materiales presentaron poros de menor tamaño que los preparados con ácido nítrico, lo que permite a su vez explicar porque el catalizador preparado sobre este último material fue el que presentó una mayor actividad tanto específica como intrínseca, es decir la distribución de especies de Ni-Mo sobre el soporte preparado con ácido nítrico fue mejor que sobre los preparados con ácido fosfórico.

Todo lo anterior permite concluir que:

- En el proceso sol-gel para producción de titania la variación del disolvente, del catalizador y de la proporción de éste respecto al precursor tienen un efecto muy marcado sobre las propiedades texturales y la estabilidad térmica del material, mientras que el precursor de la titania tiene un efecto menor; obteniéndose los mejores resultados con el uso de disolventes de baja tensión superficial, ácidos con aniones capaces de complejarse con la titania y evitar el crecimiento de las partículas de la misma, como el caso del ácido fosfórico y relaciones catalizador/precursor bajas para evitar el retardo de la cinética de condensación.
- Al dopar la titania con Ce se generan materiales más estables térmicamente y con mejores propiedades texturales, que al someterlos a la reacción de

hidrodesulfuración de tiofeno generaron catalizadores más activos debido a la menor pérdida de área específica durante la preparación del catalizador.

- Los catalizadores preparados con los materiales sintetizados presentaron fuertes desactivaciones cuando fueron sometidos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, sin embargo se obtuvieron catalizadores con velocidades de reacción específica hasta 40% mayores que las que se obtienen con catalizadores preparados sobre titanía de baja área específica.

Referencias bibliográficas.

- Criado, J, Real C, J Chem. Soc, Faraday Trans. 1, 79 (1983) 2765-2771.
Hadjivanov, K I, Klissurski D G y Davydov A. A Journal of catalysis 166, (1989) 498-505.
Shanon R. D. and Pask J. Am Mineral, 74 (1964) 1707.
Koebrugge, G W, Winnubst, L y Burggraaf, A J., J Mater Chem., 3 (11) (1993) 1095-1100
Vargas, S, Arroyo, R., Haro, E, Rodríguez, R, J Mater Res. 14 (1999) 3932-3937

ANEXOS Y APÉNDICES

21-1272		Wavelength = 1.54056									
TiO2		d(A)	h	k	l	d(A)	h	k	l		
Titanium Oxide		2.62	100	1	0	1	3966	4	2	1	9
		2.431	10	1	0	7	88	2	2	2	8
		2.378	20	0	0	4	9816	<2	4	1	3
Anatase syn		2.332	10	1	1	2	8793	2	4	0	4
Red		1.892	35	2	0	0	5464	2	4	2	0
Filter		1.6896	38	1	0	5	6000	<2	3	2	7
d-sp		1.6565	20	2	1	1	8283	4	4	1	5
Cut off		1.4930	4	2	1	3	8102	2	3	0	8
Int		1.4828	14	2	0	1	7971	4	4	2	4
Ref. Nat. Bur. Stand. (US) Monogr. 25 7 82 (1989)		1.3641	8	1	1	6	7928	2	0	0	12
		1.3378	6	0	2	0					
		1.2795	<2	1	0	7					
Sys. Tetragonal		1.2649	10	0	5						
S.G. I4 ₁ /amd (141)		1.2509	4	3	0	1					
a = 3.7652	b	c = 9.5139	A	C	2.5134						
α	β	γ	Z = 4	mp							
Ref. Ibid		1.1894	<2	0	0	6					
		1.1725	2	3	0	3					
		1.1664	6	2	2	1					
		1.1608	4	3	1	2					
		1.0600	2	0	1	7					
Dx = 3.883		1.0517	4	3	0	5					
Dm		1.0438	4	3	2	1					
SS/POM: F ₃₀ = 74(.0115 35)		1.0182	2	1	0	9					
Color. Colorless		1.0076	2	2	0	8					
Pattern taken at: 25 C		9967	2	3	2	3					
Sample obtained from National Lead Co		9555	4	3	1	6					
South Amboy, N.J. USA		9464	4	4	0	0					
Anatase and another polymorph		9246	<2	3	0	7					
brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by		9192	2	3	2	5					
heating above 700 C		9138	2	4	1	1					
Pattern reviewed by Holzer J. McCarthv											
G. North Dakota State Univ Fargo ND USA. ICDD Grant-in-Aid											
(1990). Agrees well with experimental and calculated patterns											
02 Ti type. PSC 1112 Validated by calculated pattern Mwt											
79.80 Volume[CD] 138 31											

21-1278		Wavelength= 1.54056				
TiO2		d(A)	Int	h	k	l
Titanium Oxide		0.247	100	1	1	0
		2.467	50	1	0	1
		2.297	6	2	0	0
Rutile, syn		2.188	25	1	1	1
		2.054	10	2	1	0
Rad CuKα1 λ 1.54056 Filter Mono d-sp		1.6874	60	2	1	1
Cut off Inl Diffract i/cor= 3.40		1.6237	20	2	2	0
Ref Natl Bur. Stand (US) Monogr 25, 7 93 (1969)		1.4797	10	0	0	2
		1.4528	10	3	1	0
		1.4243	2	2	2	1
		1.3598	20	3	0	1
Sys: Tetragonal SG: P4 ₂ /mnm (136)		1.3165	12	1	1	2
		1.2941	2	3	1	1
a= 4.5933 b c 2.9592 A C 0.6442		1.2709	1	3	2	0
c. Z 2 mp		1.2441	4	2	0	2
Ref Ibid.		1.2006	2	2	1	2
		1.1702	6	3	2	1
		1.1483	4	4	0	0
		1.1143	2	4	1	0
Dx. 4.250 Dm 4.230 SS/POM F ₂₀ = 10 ² (0.688 . 32)		1.0936	9	2	2	2
sa. 2.9467 η _{sp} 2.6505 av. Sign: + ZV:		1.0827	4	3	3	0
Ref Dana's System of Mineralogy 7th Ed. 1 575		1.0426	6	4	1	1
		1.0364	6	3	1	2
		1.0271	4	4	2	0
		1.0167	<1	3	3	1
Color: White		9703	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C Sample obtained from National Lead Co		9644	2	1	0	3
South Amboy NJ USA No impurity over 0.001% Two other		9438	2	1	1	3
polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic)		9072	4	4	0	2
converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on		9003	4	5	1	0
specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed 1 555		6592	6	2	1	3
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden		6774	6	4	3	1
R3R%=20.3. D.sp=Std., VEN100=1132-1187 Ref IMA Commission		6738	5	5	3	2
on Ore Microscopy QDF Pattern reviewed by Szymanski, W		6437	6	4	2	2
McCarthy G. North Dakota State Univ Fargo, ND, USA ICDD		6292	8	5	0	3
Grant-in-Aid (1990) Agrees well with experimental and		6186	12	5	2	1
calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by		61	2	4	4	0
brackets] were observed Naturally occurring material may be		7877	2	5	3	0
reddish brown 02 Ti type Rutile group, rutile subgroup						
Also called titania.Tungsten used as an internal stand						
PSC IP8 Validated by calculated pattern Mwt: 79.90						
Volume[CD] 6243						

Anexo I

2θ-1θ60		Wavelength = 1.54056									
TiO2		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Titanium Oxide		3.512	100	1	2	0	3.185	5	4	0	1
		3.465	83	1	1	1	3.116	2	2	0	3
		2.90	90	1	2	1	2.852	2	0	0	1
Brookite		2.729	4	2	0	0	2.281	10	0	2	1
		2.476	25	0	1	2	2.167	2	4	3	1
Rad: CuKα1 λ 1.54056 Filter Ni Beta d-sp		2.409	18	2	0	1	2.074	1	1	2	4
Cut off Int. Diffract 1/ICOR:		2.370	8	1	3	1	1.952	4	0	0	3
Ref Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)		2.344	4	2	2	0	1.186	2	0	6	0
		2.332	4	2	1	1	1.132	2	4	4	1
		2.296	5	0	4	0	1.1217	4	0	4	1
		2.254	8	1	1	2	1.0399	3	5	2	1
Sys. Orthorhombic S.C. Pcab (61)		2.214	18	0	2	2	1.0399	4	4	2	3
a: 5.4558 b: 9.1819 c: 5.1428 A: 95.942 C: 95.601		2.193	18	2	2	1	1.0356	2	2	6	1
α β γ Z B mp		1.9855	18	0	3	2	1.0237	4	3	2	1
Ref: Ibid		1.8934	30	2	3	1	9873	2	1	2	5
		1.8514	18	1	3	2	9828	4	0	7	2
		1.8332	3	2	1	2	9829	1	2	5	4
		1.7568	3	2	4	0					
Dx: 4.120 Dm: 4.140 SS/FOM: F30 = 58(0116 45)		1.6998	20	3	2	0					
		1.6617	30	2	4	1					
		1.6486	5	1	5	1					
ω: 2.5931 η: 0.6 2.5843 σ: 2.7004 Sign. + 2V: ~2°		1.6098	13	1	1	3					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I 588 (1944)		1.5968	2	2	3	2					
		1.5408	7	1	2	3					
		1.4942	10	0	5	2					
Color: Black		1.4729	4	1	6	0					
Pattern taken at 25 C Specimen from Magnet Cove AR, USA		1.4656	9	3	1	2					
(USNM 97661) Spectrographic analysis 0.1-1.0% Si 0.01-0.1%		1.4609	12	2	5	1					
each of Al, Fe, and V; 0.901-0.01% Mg, Niobian brookite from		1.4515	12	2	0	3					
Mozambique [Chemical analysis (wt.%) TiO2 80.7, Nb2O5 14.1,		1.4415	8	1	3	3					
FeO 5.53]. Carvalho et al. Fax. Chem. Geol. Ser. A, 7, 61 (1974)		1.4336	10	2	1	3					
reports an identical pattern. Intensities verified by calculated		1.4187	9	1	6	1					
pattern 02 Ti type PSC: 0P24 To replace 18-617 and		1.3640	5	4	0	0					
validated by calculated pattern. Mwt 79.90 Volume [CD]		1.3358	8	3	3	2					
257.63											

ANEXO 2

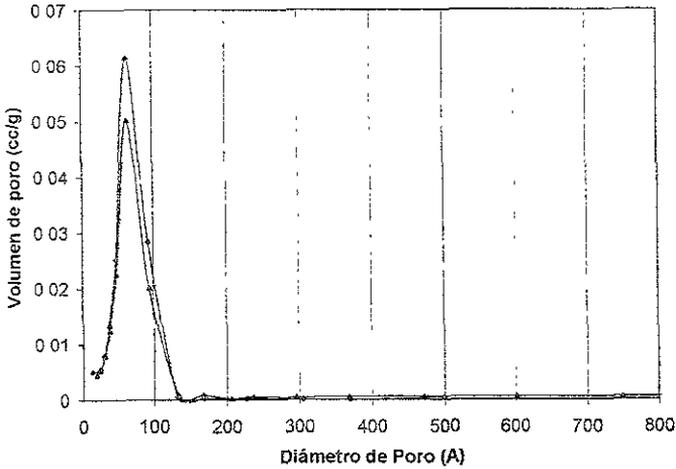
Tabla II.1. Relación n-Butano/Butenos

Catalizador NiMo/TiO ₂	TEMPERATURA (C)				
	260	240	220	200	180
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.5846	0.3166	0.2021	0.1749	0.0988
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.4421	0.3376	0.2562	0.1372	0.0572
TerOH-0.05P-Isop-2Ce	0.4358	0.2859	0.1716	0.1679	0.0910
TerOH-0.05P-Isop	0.4987	0.2859	0.1716	0.1079	0.0909
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.2893	0.1881	0.1328	0.0811	0.0609
TerOH-0.20P-Isop	0.2828	0.1314	0.1077	0.0891	0.0631

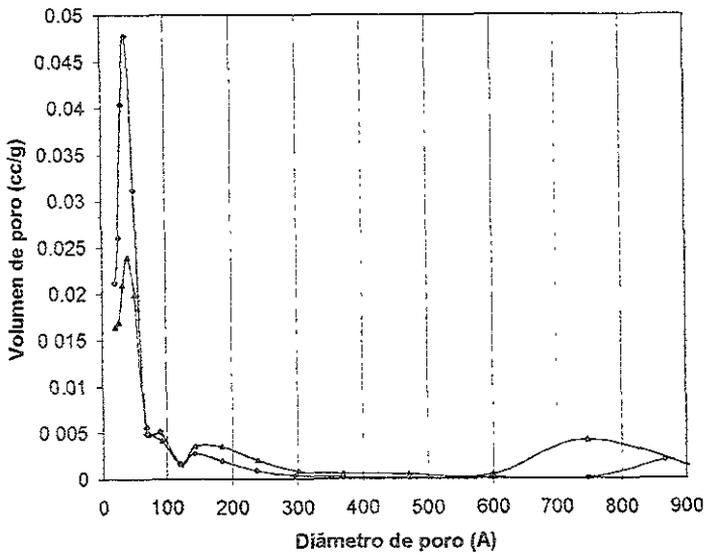
Tabla II.2. Conversion total de tiofeno

Catalizador NiMo/TiO ₂	TEMPERATURA (C)				
	260	240	220	200	180
TerOH-0.05N-Butox-2C	0.1619	0.0756	0.0414	0.0213	0.0138
TerOH-0.05P-Butox-2C	0.0783	0.0439	0.0222	0.0125	0.0075
TerOH-0.05P-Isop-2Ce	0.1480	0.0718	0.0450	0.0211	0.0114
TerOH-0.05P-Isop	0.0634	0.0326	0.0172	0.0101	0.0067
TerOH-0.20P-Isop-2C	0.1157	0.0563	0.0264	0.0132	0.0079
TerOH-0.20P-Isop	0.0586	0.0285	0.0155	0.0098	0.0061

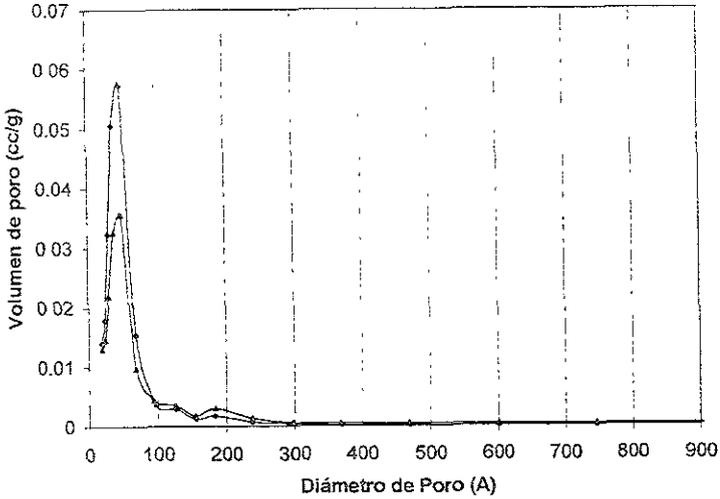
ANEXO 3 Distribución de tamaño de poro para catalizadores y soportes



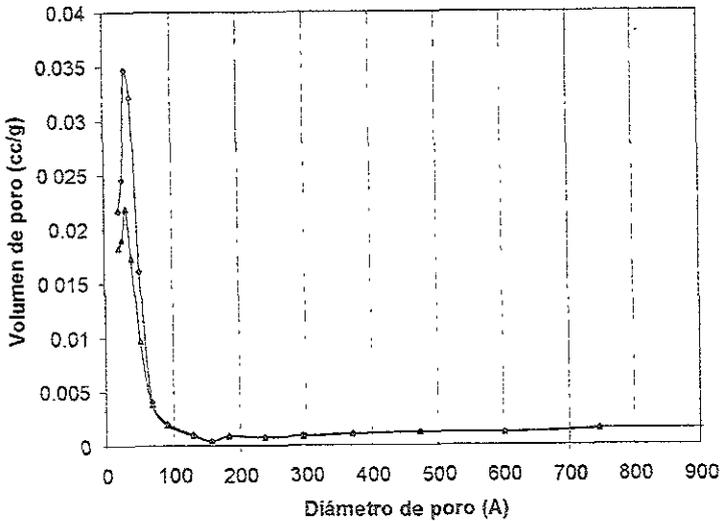
Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.05N-Butox-2C antes (\diamond) y después (\triangle) de preparar el catalizador



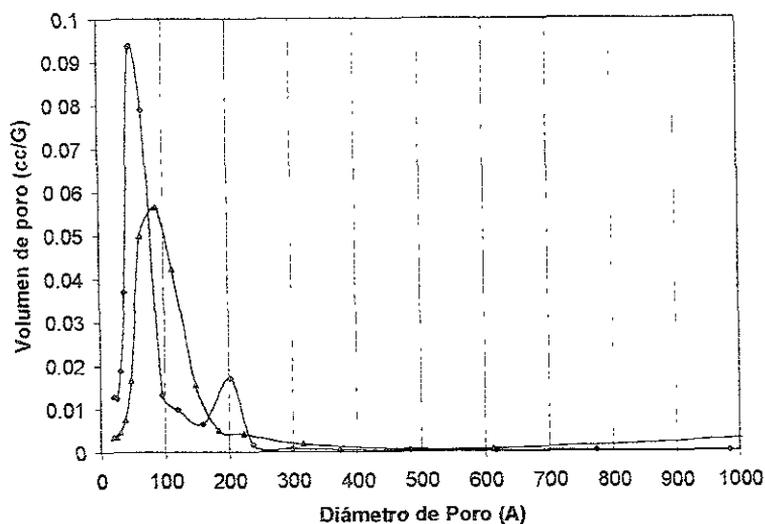
Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.05P-Butox-2C antes (\diamond) y después (\triangle) de preparar el catalizador.



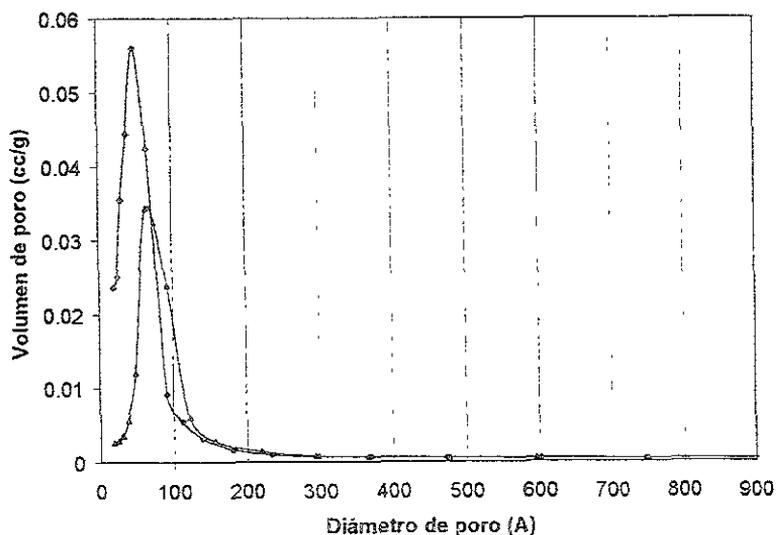
Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.05P-Isop-2C antes (\diamond) y después (\blacktriangle) de preparar el catalizador.



Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.05P-Isop antes (\diamond) y después (\blacktriangle) de preparar el catalizador



Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.20P-Isop-2C antes (\diamond) y después (\blacktriangle) de preparar el catalizador



Distribución de tamaño de poro para el material TerOH-0.20P-Isop antes (\diamond) y después (\blacktriangle) de preparar el catalizador

ANEXO 4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS.

La velocidad de reacción específica y la temperatura de reacción se pueden correlacionar de manera lineal para obtener la energía de activación (E_A) por medio de la ecuación

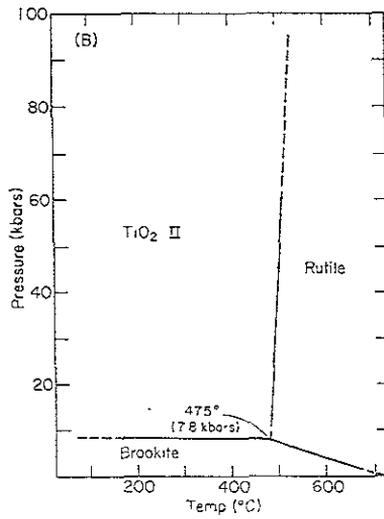
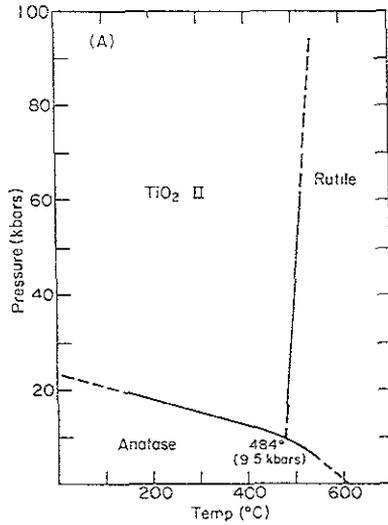
$$\ln R_A = \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln A$$

Los datos de energía de activación obtenidos de la pendiente de la línea recta obtenida de correlacionar de $\ln R_A$ vs $1/T$ son los siguientes:

Tabla IV 1 Energía de activación

Catalizador	E_A (kcal/mol)
NiMo/2m2p-0.05N-Butox-2C	14.79
NiMo/2m2p-0.05P-Butox-2C	14.23
NiMo/2m2p-0.05P-Isop-2C	14.69
NiMo/2m2p-0.05P-Isop	13.61
NiMo/2m2p-0.20P-Isop-2C	16.25
NiMo/2m2p-0.20P-Isop	12.56

ANEXO 5 Diagrama de fases de la tiania.



REF. Dachille, F, Simons, P Y y Roy R, Amer Mineral. 53 (1968) 1931, 1932

APÉNDICE 1

Cálculo de la velocidad de reacción específica

El diseño del experimento se realizó de tal forma que el reactor pudiera considerarse diferencial, ésto se logra esencialmente a bajas conversiones de tiofeno, con esta consideración, el balance de materia es

$$R_A = (F_{A0} / W) * X_A$$

donde R_A = Rapidez de reacción específica (gmol tiofeno / g de catalizador * s)

F_{A0} = Rapidez de alimentación de tiofeno (gmol/s)

X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

W = Masa del catalizador (g)

F_{A0} se calcula a partir de

$$F_{A0} = Q_A * C_{A0} = \frac{Q_A P}{RT}$$

donde Q_A = Flujo volumétrico de tiofeno ml/s

C_{A0} = Concentración del flujo de alimentación de tiofeno

Para calcular el flujo volumétrico de tiofeno (Q_A) se utiliza la siguiente ecuación

$$Q_A = Y_A Q_T$$

donde

Q_T = Flujo total de gas que se mide en la corrida, mismo que se mantiene estable en cada una de ellas, teniendo un valor de 20 cm³/min, a las condiciones de la Ciudad de México

La fracción mol de tiofeno (Y_A) se puede calcular de la siguiente manera

$$Y_A = \frac{P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}}{P_{\text{Total}}} = \frac{P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}}$$

Donde $P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}$ = Presión de vapor de tiofeno

P_{man} = Presión manométrica

P_{atm} = Presión atmosférica

Para calcular la presión de vapor de tiofeno ($P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}$) a la temperatura de 3 °C (temperatura del baño de hielo), de acuerdo a la ecuación de Antoine como:

$$\ln P^{\circ} = A + \frac{B}{C - T(K)} = 16\,0243 + \frac{2869\,07}{518 - 276.15K} = 3\,2359$$

$$P^{\circ} = 25\,4301 \text{ mm Hg}$$

sustituyendo este valor en la ecuación se obtiene

$$Y_A = \frac{25\,4301}{P_{\text{man}} + 583} = \frac{25\,4301}{P_{\text{Total}}} \left[\frac{\text{mmHg}}{\text{mmHg}} \right]$$

$$Q_I = 20 \left[\frac{\text{mLmezcla}}{\text{min}} \right] * \left[\frac{1\text{Lmezcla}}{1000\text{mLmezcla}} \right] * \left[\frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right] = 0.000333 \frac{\text{Lmezcla}}{\text{s}}$$

$$C_{A0} = P_{\text{Total}} * \left[\frac{1}{276.15K} \right] * \left[\frac{\text{molK}}{0.08206\text{Latm}} \right] = 0.0441 * P_{\text{Total}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

$$F_{10} = 0.000333 \left[\frac{L_{mezcla}}{s} \right] * \frac{254301}{P_{total}} \left[\frac{moles_{tof.}}{moles_{mezcla}} \right] * 0.0441 * P_{total} \left[\frac{mol}{L} \right]$$

$$F_{AO} = 4.923 * 10^{-7} \frac{mol \text{ tofeno}}{s}$$

Sustituyendo el valor de F_{AO} en la ecuación de balance de materia, se obtiene la constante de rapidez de reacción

$$R_A = 4.923 \times 10^{-7} * \frac{X_A}{W}$$

Por lo que resulta sencillo calcular la constante de velocidad de reacción, ya que solo se necesita conocer los valores de X_A y W

El peso del catalizador (W) fue de 0.25 g en todos los experimentos por lo que la única variable fue la conversión

APENDICE 2

La actividad intrínseca permite la comparación entre catalizadores cuyas áreas específicas son distintas

Partiendo de la velocidad de reacción para un reactor diferencial

$$(-R_A) = F_{A0}X_A/W = (\text{mol tofeno/gcat} \cdot \text{seg})$$

y definiendo las siguientes relaciones para la velocidad intrínseca (TOF)

$$\text{TOF} = -R_A \left[\frac{\text{mol tofeno}}{\text{gcat} \cdot \text{seg}} \right] * N \left[\frac{\text{moleculas tof}}{\text{mol tofeno}} \right] * \frac{1}{C * 1E18} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{at} \cdot \text{W}} \right] * \frac{1}{S_g} \left[\frac{\text{g soporte}}{\text{m}^2} \right] * W \left[\frac{\text{g cat}}{\text{g sop}} \right]$$

La cual se presenta como se muestra a continuación

$$\text{TOF} = \frac{-R_A * N * W}{C * 1E18 * S_g} \left[\frac{\text{moleculas tofeno}}{(\text{atomoNi} + \text{Mo}) * \text{seg}} \right]$$

Donde:

- N Es el número de Avogadro
- C Es la carga de metal base (Molibdeno)
- Sg Es el área específica del soporte
- W Es la relación de masa del catalizador al soporte que se define como

$$W = \frac{1g_{soport} + Xg_{MoO_3} + Yg_{NiO}}{1g_{soport}}$$

Para obtener los gramos de MoO₃ se tiene que

$$Xg_{MoO_3} = Sg \left[\frac{m^2}{g_{soport}} \right] * \frac{C}{1E-18} \left[\frac{\text{átomo Mo}}{m^2} \right] * \frac{1}{N} \left[\frac{\text{moles MoO}_3}{\text{átomo Mo}} \right] * PM_{MoO_3} \left[\frac{g_{MoO_3}}{\text{mol}_{MoO_3}} \right]$$

Como la relación

$$\frac{\text{átomo}_{Ni}}{\text{átomo}_{Ni} + \text{átomo}_{Mo}} - 0.3 = R$$

Es igual para todos los catalizadores y debido a que la cantidad de átomos de molibdeno por gramo de soporte se puede calcular mediante

$$\text{átomo de Mo} = Sg \frac{m^2}{g_{soport}} * \frac{C}{1E-18} \left[\frac{\text{átomo Mo}}{m^2} \right]$$

$$Y_{AL NiO} = \frac{R}{1-R} \text{átomos Mo}$$

Donde Y_{AL NiO} = Átomos de NiO por gramos de soporte.