

00521  
85



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“SINTESIS DE SOPORTES DE OXIDOS MIXTOS  $Al_2O_3-TiO_2$   
RECUBIERTOS CON TITANIA PARA  
HIDROTRATAMIENTO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**VANESSA } MARTÍNEZ CORNEJO**



México, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**A**

2003



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.

# PAGINACION

# DISCONTINUA

## Jurado asignado:

Presidente	Prof. Rogelio Cuevas García
Vocal	Prof. María Cristina Torres Lomeli
Secretario	Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara
1er. Suplente	Prof. Ma. de los Ángeles Vargas Hernández
2do. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

### Sitio donde se desarrollo el Tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)  
Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Química, UNAM

### Asesor del Tema



M. en C. Rogelio Cuevas García

### Supervisor Técnico



Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

### Sustentante



Vanessa Martínez Cornejo

## AGRADECIMIENTOS

### **A mi mamá:**

Ma. de Jesús Cornejo por todos tus sacrificios y desvelos, para que logrará cumplir con esta meta. Gracias por llevarme siempre con paso seguro, nunca dejarme caer, por ser mi guía, mi consejera en los momentos más difíciles y por tu amor. Gracias por todo lo que me has dado, y para lo cual nunca tendré palabras suficientes para agradecértelo.

### **A mi tío:**

Rafael Cornejo Caballero, porque ha sido como un padre para mí, mi maestro y por apoyarme a base de muchos sacrificios durante este largo trayecto.

### **A mis tíos:**

Ma. Esther Cornejo y Gabriel Cornejo, por darme el impulso y apoyo necesario para llegar hasta aquí.

### **A mis hermanos:**

Andrei y Ricardo por todas las penas, alegrías y travesuras que hemos compartido. Y sobre todo ¡OTAKUS por siempre!

### **A mis primos:**

Ana, José Manuel, Marco Antonio y Nena por todos los momentos agradables que me dieron y su apoyo.

**A Dios.**

**Al M. en C. Rogelio Cuevas García:**

Por su infinita paciencia, por estar siempre estar dispuesto a compartir sus conocimientos y su valiosísima guía para la realización de esta tesis. Y sobre todo por ser un gran maestro y amigo.

**A la Dra. Aída Gutiérrez Alcandre:**

Por sus asesorías y valiosos comentarios en Raman, DRS e IR con Pivalonitrilo. Y principalmente por su paciencia y aportación en la revisión de este trabajo escrito.

**Al Ing. Iván Puente Lee:**

Por su colaboración para las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX.

**Al proyecto FIES-98-113-11 "Investigación fundamental para la producción de crudo sintético por hidrotreamiento de crudo Maya":**

Por facilitar las sustancias y equipo utilizado durante la realización de esta Tesis.

**Al I.Q. Javier García López:**

Por su paciencia y comprensión mientras realice esta tesis. Y gracias por ser un gran amigo.

**A la I.Q. Alejandra Vargas Tah:**

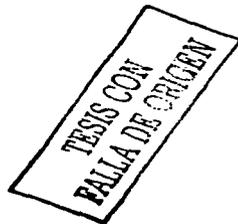
Por compartir tus conocimientos, apoyarme y ser una persona muy especial. Gracias amiga.

**A mis amigos:**

Alejandra Yllescas, Bianca, César, Cuahutemoc, Edith, Emilia, Fabiola, Farid, Gary, Edgar, Iván, Israel, Lorena, Luciano, Maribel, Memo, Tetos, Víctor y tantas otras personas que he tenido el gusto de conocer.

**Y para cerrar con broche de Oro:**

A Carlos Pastrana Jiménez por su colaboración en esta tesis en el "Efecto de la temperatura en la síntesis de los soportes de óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$  por el método sol-gel". Pero principalmente por ser mi amigo, mi compañero, por escucharme, hacerme reír y por todos los momentos que pasamos juntos, y que no cambiaría por nada del mundo. Porque el significado del amor lo conocí contigo.



## INDICE

<b>CAPITULO 1</b>	
<b>RESUMEN</b> .....	4
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>ANTECEDENTES</b> .....	17
3.1 SINTESIS DE SOPORTES BASADOS EN $TiO_2$ Y $Al_2O_3$ .....	20
3.1.A MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO DE ALÚMINA CON TITANIA.....	21
3.1.B SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS ALÚMINA-TITANIA POR COPRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	22
3.2 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOL-GEL.....	24
3.3 IMPORTANCIA DE LA ESTRUCTURA POROSA.....	26
3.3.1 AGENTES REGULADORES DE LA DISTRIBUCIÓN DE VOLUMEN DE POROS (ARDVP).....	27
3.4 OBJETIVO.....	30
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	31
4.1. SÍNTESIS DE LOS SOPORTES $Al_2O_3-TiO_2$ (1:1) POR EL MÉTODO SOL-GEL.....	32
4.1.1 EFECTO DEL pH.....	33
4.1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	33
4.2. CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS $Al_2O_3-TiO_2$ .....	34

4.2.1	ÁREA ESPECÍFICA, VOLUMEN TOTAL DE POROS Y DIÁMETRO DE POROS.....	34
4.2.2	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	35
4.2.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	36
4.3	RECUBRIMIENTO DE LOS ÓXIDOS MIXTOS $Al_2O_3-TiO_2$ CON TITANIA.....	36
4.4.	CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS $Al_2O_3-TiO_2$ RECUBIERTOS CON TITANIA.....	38
4.4.1	ÁREA ESPECÍFICA, VOLUMEN TOTAL DE POROS Y DIÁMETRO DE POROS.....	38
4.4.2.	ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN.....	38
4.4.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON MOLÉCULAS SONDA.....	39
4.4.4	MISCROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	40
4.4.5	ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).....	41
<b>CAPÍTULO 5</b>		
	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>42</b>
	<b>PRIMERA PARTE:</b>	
	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES <math>Al_2O_3-TiO_2</math>.....</b>	<b>44</b>
5.1	EFFECTO DEL pH.....	44
5.1.1	ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE POROS Y VOLUMEN TOTAL DE POROS.....	44
5.1.2	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	46
5.1.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).....	48
	DISCUSION.....	50
5.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA.....	51
5.2.1	ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE POROS Y VOLUMEN TOTAL DE POROS.....	51
5.2.2	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	52
5.2.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).....	55

---

DISCUSIÓN.....	56
<b>SEGUNDA PARTE:</b>	
EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LOS SOPORTES DE ÓXIDOS MIXTOS SINTETIZADOS CON TITANIA.....	58
5.3 RECUBRIMIENTO DE TITANIA.....	58
5.3.1 PROPIEDADES TEXTURALES.....	58
5.3.2 ESPECTROSCOPÍA FT-RAMAN.....	60
5.3.3 MISCROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	61
5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).....	73
5.3.5 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO CON MOLÉCULAS SONDA.....	76
<b>CAPÍTULO 6</b>	
CONCLUSIONES.....	78
<b>APENDICES</b>	
<b>APENDICE I</b>	
CÁLCULO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS P. HIDRÓXIDO Y 25%+CA.....	82
<b>APENDICE II</b>	
CÁLCULO DE LA MONOCAPA TEÓRICA DE TiO <sub>2</sub> EN EL SOPORTE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	84
<b>APENDICE III</b>	
CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA (E <sub>g</sub> ).....	85
<b>APENDICE IV</b>	
DECONVOLUCIONES PARA LOS ESPECTROS DE PIVALONITRILLO ADSORBIDO.....	86
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>88</b>

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

***CAPITULO I***

***RESUMEN***

## I RESUMEN

En México la mayor parte de la producción de petróleo corresponde al crudo Maya. Este crudo se caracteriza por su alto contenido de asfaltenos, metales y azufre, haciendo que procesarlo sea bastante complicado. Por ejemplo, se destaca que para el procesamiento de crudos tan pesados como el maya es necesario utilizar soportes con un sistema con poros de gran tamaño.

Por otra parte, debido a las restricciones ambientales se exigen carburantes con menores contenidos de azufre y aromáticos. Para disminuir el contenido de los heteroátomos y aromáticos en el crudo es necesario el proceso de hidrotratamiento (HDT), sin embargo es indudable la necesidad de mejorar los catalizadores de este proceso. Buscando lo anterior, se han seguido varias líneas de investigación. Entre las que destacan:

- a) Modificación del soporte del catalizador.
- b) Cambio en la naturaleza de la fase activa.
- c) Incorporación de aditivos.

El presente trabajo de investigación se centra en el cambio del soporte en este tipo de catalizadores.

Comúnmente se ha utilizado como soporte para HDT la  $\gamma$ -alúmina, sin embargo se ha encontrado que los catalizadores soportados sobre titanía son más activos que los soportados sobre alúmina. No obstante, la titanía tiene un área específica cuatro veces menor que la alúmina.

Se ha intentado vencer esta desventaja por distintos métodos de preparación como: la impregnación de titanía sobre alúmina y síntesis de óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$ .

No obstante, por ninguno de estos métodos se ha obtenido los resultados deseados. En el método de impregnación se ha encontrado que los poros del soporte se obstruyen al

aumentar la cantidad de titanía adicionada a los soportes y por lo tanto, disminuye el área específica. Este problema podría evitarse si se cuenta con un soporte con una estructura porosa adecuada.

En cuanto al método sol-gel para catalizadores de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , las investigaciones realizadas han mostrado que existe alúmina en una mayor proporción en la superficie de lo esperado, aunque se ha notado que los soportes obtenidos por este método presentan una mayor área específica que los preparados mediante impregnación.

Tomando en cuenta lo anterior en este trabajo nos hemos propuesto encontrar un soporte con las características de la titanía, pero conservando una gran área específica y con un sistema poroso adecuado. Para lo cual nuestros objetivos fueron los siguientes:

1. Estudiar los parámetros de síntesis pH y Temperatura que permiten la obtención de un soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (50:50) preparado por el método sol-gel. Esto con el fin de obtener un soporte con las propiedades texturales adecuadas para que sus poros no se obstruyan si se quiere adicionar titanía a su superficie.

Debe destacarse que el soporte sintetizado sería un buen soporte para los catalizadores usados en el procesamiento de crudos pesados como el maya.

2. Evaluar la posibilidad de recubrir el soporte anterior con titanía. Esto para conseguir un soporte con propiedades superficiales de la titanía.

En resumen en este trabajo nos enfocaremos en la síntesis de un soporte novedoso para los catalizadores de hidrot ratamiento.

Para la primera parte se estudia el efecto de los parámetros de síntesis en los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  utilizando isopropóxido de aluminio y titanio, y como agente regulador de distribución de volumen de poros carbonato de amonio. Se prepararan dos series, en una se variará el pH y en otra la temperatura de preparación. Para así saber a que pH y temperatura se obtiene las mejores propiedades texturales.

En la segunda parte se impregnaron los soportes con isopropóxido de titanio por humidificación en lecho fluidizado. Se prepararon con  $\frac{1}{2}$ , 1 y  $1\frac{1}{2}$  monocapa teórica de titanio. Posteriormente se realizó la caracterización de los soportes impregnados.

En cuanto a los resultados, en la primera parte obtuvimos soportes con una buena área específica y distribución de poros bimodal, cumpliéndose así las características necesarias para poder impregnar con titania.

En la segunda parte, en especial con la técnica de caracterización FT-IR de pivalonitrilo se determinó que los soportes impregnados con titania presentan una superficie con una mayor proporción de átomos de titanio respecto a los de aluminio, comparados con soportes similares preparados por otros autores.

***CAPITULO 2***  
***INTRODUCCIÓN***

## 2 INTRODUCCIÓN

En México, el crudo maya representa un porcentaje mayor al cuarenta y ocho por ciento de las reservas totales de crudo. Debido al alto porcentaje de las reservas del crudo maya, este crudo representa hasta un 68% de la producción de crudo del país (Fig. 2.1).

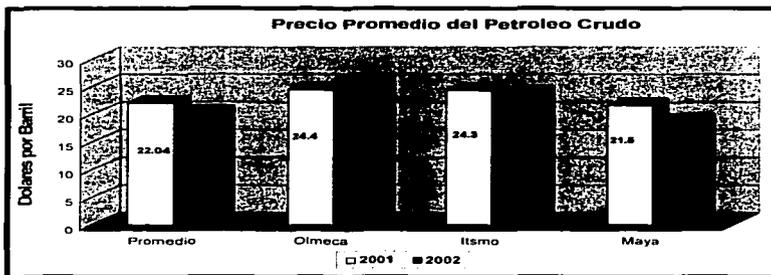


Fig.2.1 Porcentajes de producción de crudo en el año 2002  
Fuente: BDI PEMEX

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

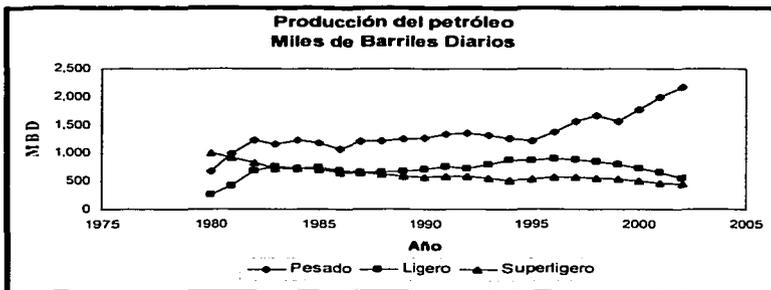
El crudo Maya se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales y asfaltenos así como un bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Esto hace que su precio por barril en el mercado sea más bajo que el de otros crudos más ligeros (Figura 2.2); por esta razón junto con las condiciones económicas imperantes, el país tiende a exportar un porcentaje mayor de crudos ligeros. En consecuencia, en las refinерías de México se espera procesar una mayor proporción de crudo Maya en el futuro (ver figura 2.3).

Por otra parte, se busca la disminución de emisiones nocivas a la atmósfera debido a la relevancia de las cuestiones ambientales. Estas emisiones están causadas en gran parte por los heteroátomos (S, N, Metales y aromáticos) presentes en el crudo.



**Figura 2.2** Precio del petróleo crudo en dólares por barril.

Por lo tanto, el sistema de refinerías en México se encuentra entre dos hechos que les exigen al máximo; por un lado la necesidad de procesar crudos cada vez más pesados y por el otro las exigencias mucho más severas impuestas a los carburantes, entre ellas una disminución en el contenido de azufre y aromáticos. En consecuencia, los retos derivados de la refinación de mezclas de crudos con alta proporción de Maya se hacen mucho más complejos.



**Figura. 2.3** Producción de Petróleo crudo en miles de barriles diarios

Fuente: BDI PEMEX, 2002.

Para lograr cumplir con los retos impuestos, actualmente se siguen varias líneas de investigación buscando lograr un tratamiento integral de crudos tipo pesado, entre ellas:

- **Proceso:** Desarrollo de nuevas tecnologías relacionadas con los requerimientos particulares de la refinación del crudo maya.
- **Catalizadores:** Investigar y desarrollar catalizadores para los procesos críticos en la refinación del crudo Maya.
- **Simulación y optimización:** Desarrollo de modelos de comportamiento de componentes clave en procesos específicos.

En este trabajo nos enfocaremos en el desarrollo de mejores catalizadores, a través del desarrollo de un soporte novedoso, para el proceso de hidrot ratamiento de crudos pesados. A continuación describiremos el proceso de hidrot ratamiento.

## **EL HIDROT RATAMIENTO**

El Hidrot ratamiento (HDT) es un término generalmente aplicado a procesos, donde cierto corte de petróleo se "limpia" haciéndolo pasar sobre un catalizador en presencia de hidrógeno. Si el objetivo es reducir el contenido de azufre entonces hablamos de hidrodesulfuración o HDS; si es N, hidrodesnitrogenación o HDN; si es saturar olefinas, hidrogenación o HYD y si es la reducción de aromáticos, Hidrodesaromatización ó HDA. Para el procesamiento del crudo maya uno de los primeros pasos es la eliminación de Ni y V, en la reacción de hidrodesmetalización (HDM). Durante el procesamiento del crudo en la HDS, se presentan todas las reacciones ya descritas, aunque, generalmente el énfasis del proceso es sobre una de ellas.

La HDS de las fracciones del petróleo es uno de los procesos catalíticos principales en la industria de refinación del petróleo, existe la necesidad de eliminar azufre orgánico, el cual es un compuesto no deseable por los problemas que presenta. Dentro estos problemas se citan los siguientes:

- Corrosión de equipo.
- Deterioro en la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de catalizadores de reformación catalítica.

La variedad de moléculas que contienen azufre en los cortes del petróleo 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 eliminar, debido a cierta aromaticidad que presentan: En la Figura 2.4 se presentan las moléculas azufradas y su reacción en HDS.

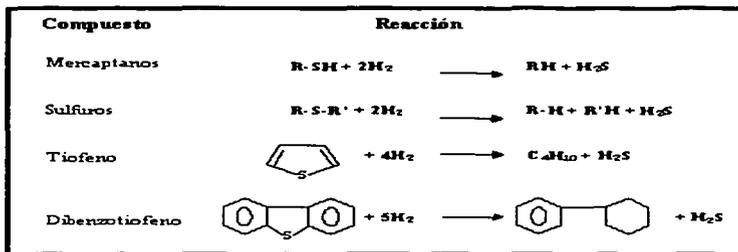


Figura 2.4. Reacciones de HDS de los compuestos con azufre presentes en el petróleo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### Soportes basados en titanía para catalizadores de HDT

Los catalizadores utilizados en las reacciones de HDT están formados por un metal base que puede ser Molibdeno ó Tungsteno, más un metal promotor como es el Cobalto o el Níquel sobre un soporte de gran área, generalmente alúmina.

Tomando en consideración la importancia de los problemas ambientales y ante la necesidad de tratar crudos pesados, surgen en el tratamiento de los cortes de petróleo ciertos problemas que son particulares para ese tipo de corte. Por ejemplo, al tratar crudos

con alto contenido de metales (HDM), estos tapan los poros de los catalizadores convencionales y disminuye la actividad de Hidrotratamiento. Por lo tanto, se requieren poros grandes para facilitar la difusión de los componentes de gran tamaño a través de los poros del catalizador. Además y debido a que los metales se depositan dentro de los poros es necesario contar con un volumen de poros grande. Para cumplir con las necesidades expuestas es necesario mejorar las características de los catalizadores actuales.

La investigación de nuevos catalizadores de HDT apunta a tres vías para su mejoramiento:

- a) Modificación del soporte del catalizador.
- b) Cambio en la naturaleza de la fase activa.
- c) Incorporación de aditivos.

*Este trabajo se enfoca en la síntesis de un soporte novedoso que cumpla con los requerimientos necesarios para un catalizador para el HDT de crudo Maya. En esta búsqueda no nos centraremos únicamente en las propiedades texturales del soporte, sino que se tratara de sintetizar un soporte que contribuya a obtener mejoras en la actividad. A continuación se analizara como se pretende crear esta última ventaja, para ello revisaremos porque un soporte es utilizado en HDT.*

Luck <sup>F11</sup>, propone que un soporte de catalizadores para HDT debe tener las siguientes características:

- Debe estabilizar los óxidos de los metales de los grupos VIB y VIII con una alta dispersión y baja interacción entre el óxido y el soporte.
- Debe tener alta pureza.
- Debe contribuir a la formación de sitios activos.
- Debe tener una distribución de tamaño de poro y área adecuada.
- Debe tener estabilidad térmica, bajo condiciones de reacción y regeneración.
- De bajo costo y que no interfiera en la recuperación de metales.

La  $\gamma$ -alúmina presenta estas propiedades. Sin embargo, estudios relacionados a catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  han mostrado que la alúmina no es un soporte inerte. Una desventaja de la alúmina es la presencia de interacciones fuertes y por lo tanto indeseables metal-soporte, especialmente a bajas cargas del metal base Mo ó W, lo cual puede impedir en cierta medida la conversión del metal oxidado en la fase activa sulfurada. También se ha señalado que los iones de los metales promotores Co ó Ni en particular pueden interactuar con la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , produciendo compuestos inactivos catalíticamente: como el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ó  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o pueden ocupar sitios octaédricos y/o tetraédricos en la superficie externa.

Por otro lado, se ha determinado que *los catalizadores soportados sobre titanita presentan una actividad intrínseca mayor que los soportados en alúmina*. Ramírez y colaboradores<sup>[2]</sup> compararon la actividad de la titanita contra de la alúmina y sílica-alúmina. Sus resultados principales se muestran en la siguiente tabla:

$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.2	3.3
$\text{Mo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$		
$\text{Mo}/\text{TiO}_2$	3.3	14.5

**Tabla 2.1.** Efecto del soporte en la actividad del catalizador en la HDS del tiofeno

Sin embargo, la titanita tiene varias desventajas, una es que su área específica es pequeña, usualmente de 10 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  y aún cuando sean preparadas por métodos especiales solo alcanzan algunas decenas de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Otra desventaja, es que la estructura cristalina relacionada a la actividad para catálisis, la anatasa, presenta una baja estabilidad térmica. Adicionalmente se ha determinado que la titanita presenta poca resistencia mecánica. Todo esto hace que los soportes basados en titanita no sean aplicados industrialmente en toda la extensión como su potencial lo sugeriría.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Por lo anterior las investigaciones sobre soportes con titanía se han centrado en dos objetivos: lograr un soporte con las propiedades de la titanía pero conservando una gran área específica y alta estabilidad térmica. Para ello se han seguido dos caminos distintos:

- a) Recubrir alúmina con titanía: Donde se pretende conservar las buenas propiedades texturales de la alúmina y con el recubrimiento adecuado conseguir la gran actividad de la titanía.
- b) Síntesis de óxidos mixtos alúmina-titanía. Se busca un nuevo soporte que combine las propiedades de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  desde la estructura misma del soporte.

Para recubrir la titanía con la alúmina el método más comúnmente utilizado ha sido la impregnación. No obstante, por este método se ha encontrado que con el aumento de la cantidad de titanía presente en los soportes, esta se encuentra segregada y se presenta obstrucción de los poros de la alúmina, provocando un gran decremento del área específica<sup>[3][4]</sup>.

De lo anterior podemos concluir que para lograr entonces una impregnación exitosa sería necesario primero contar con un soporte con un sistema poroso adecuado.

En la síntesis de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se ha utilizado el método sol-gel, obteniéndose un soporte con gran área específica. No obstante, los soportes presentan una proporción de grupos Al-OH superficiales más grande de lo esperado<sup>[5]</sup>, adicionalmente los soportes ricos en titanía presentan áreas superficiales bajas.

Como se recordara de lo discutido anteriormente, en nuestros objetivos esta el de sintetizar un soporte con un diámetro y volumen de poros grande.

Los óxidos mixtos preparados por el método sol-gel generalmente presentan un sistema de poros pequeños, sin embargo son muchos de los parámetros de síntesis que afectan directamente las propiedades texturales del soporte como son el pH y la temperatura. Además como se trató en líneas más arriba es preferible contar con un soporte que presente características bimodales, es decir que presente poros pequeños y poros de

gran tamaño. Para cambiar las propiedades texturales es necesario el uso de un agente regulador de la estructura de los poros.

Por lo tanto, para lograr obtener la impregnación con éxito de estos óxidos mixtos  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  con titanía sería necesario primero buscar los parámetros de síntesis adecuados, para obtener las mejores propiedades texturales.

Dado que la literatura demuestra que los catalizadores soportados en titanía son más activos que los soportados en la alúmina. Para conseguir un soporte que altere el accionar de la fase activa, la superficie de este material debe parecerse a la titanía.

Por lo anterior el presente trabajo experimental tiene dos problemas a resolver.

- a) Sintetizar un soporte basado en óxidos mixtos  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  con un sistema poroso bidisperso.

Este sistema es necesario por que se busca: En el presente trabajo, evitar que los poros se obstruyan con la adición de titanía y en trabajos posteriores la aplicación del soporte para el tratamiento del crudo maya.

- b) Recubrir el soporte sintetizado con titanía y evaluar el recubrimiento logrado.

La hipótesis con la que trabajaremos es la siguiente:

*Los óxidos mixtos  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  preparados por el método sol-gel con volumen de poro controlado, se deben recubrir mejor con titanía, comparados con los recubrimientos de la alúmina pura con titanía.*

Para lograr lo anterior en el siguiente capítulo se presenta una investigación bibliográfica orientada a los procedimientos y posibles problemas que encontraremos en la síntesis buscada.

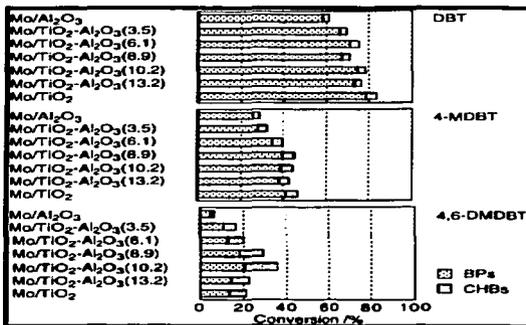
***CAPITULO 3***  
***ANTECEDENTES***

### 3. ANTECEDENTES

En el método sol-gel se pueden controlar los parámetros de síntesis, hecho que aquí se aprovecha para obtener un sistema de poros controlado. Dado que nos interesa el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , en primera instancia se presenta un resumen de los trabajos encontrados en la literatura sobre la síntesis de diversos soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y sus ventajas en las reacciones de HDS.

Yoshinaka y K. Segawa<sup>[6]</sup> llevaron a cabo reacciones de HDS de (dibenzotiofeno) DBT, 4-MDBT (metildibenzotiofeno) y 4,6-DMDBT (dimetildibenzotiofeno) sobre soportes de alúmina con titanio incorporado en su superficie. En la Fig. 3.1 se muestran los resultados de la HDS sobre el catalizador de Mo de este experimento. Para todos los compuestos, la actividad catalítica del  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se incrementa con la cantidad de titania en la superficie de la  $\gamma$ -alúmina. Así el catalizador  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con carga de 10.2% en peso de Titania muestra la más alta conversión de los soportes basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Los autores concluyeron que los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  preparados por el método de "grafting" son capaces de vencer las desventajas de la titania y las de la  $\gamma$ -alúmina, ya que las interacciones de el Mo con la  $\gamma$ -alúmina son más fuertes que las que hay entre el Mo y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ; por lo cual los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  son candidatos para reemplazar a la  $\gamma$ -alúmina.

Sin embargo, una atenta observación del artículo analizado, muestra que el autor no presenta la distribución porosa de su catalizador. En un trabajo posterior<sup>[7]</sup> de los mismos autores, se presenta la sistema poroso y muestra una distribución de poros monomodal con un diámetro de poro pequeño (alrededor de 38 Å) y además se reporta segregación en el soporte de la titania. Como señalamos en el capítulo anterior tal diámetro de poros es inadecuado para los fines que perseguimos en este trabajo.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1 Conversión reportada por Yoshinaka y K. Segawa [6] en el catalizador de Mo para la HDS del DBT, 4-MDBT y 4,6- DBT, MoO<sub>3</sub>; 6% en peso. Los soportes fueron preparados por "grafting", los números en el paréntesis son TiO<sub>2</sub>/wt%.

De cualquier forma, se destacan las ventajas que se obtienen en el catalizador final al incorporar titanía en la superficie de la alúmina. Pero no debemos olvidar que en la síntesis de óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> las propiedades texturales son muy importantes.

Como estamos interesados en los métodos de preparación de soportes basados en TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el fin de comparar resultados obtenidos, se continúa la revisión de algunos trabajos referentes a la preparación de estos soportes.

### 3.1 SINTESIS DE SOPORTES BASADOS EN $\text{TiO}_2$ Y $\text{Al}_2\text{O}_3$

La titania se dispersa de distintas maneras sobre la alúmina, formando diferentes estructuras según Boorman<sup>[9]</sup> y Kuichi<sup>[9]</sup> (figura 3.2). La formación de multicapas presenta un problema porque se desea obtener el máximo beneficio de la titania, es decir, se busca formar una monocapa de titania sobre la alúmina, para aprovechar el efecto promotor que tiene la titania<sup>[10]</sup>.

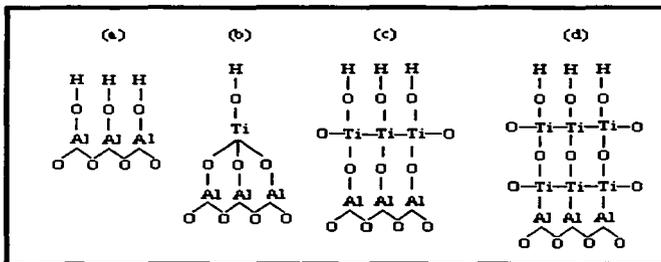


Fig.3.2 Dispersión de la  $\text{TiO}_2$  sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) Alúmina, (b) Aislado, (c) Monocapa, (d) Multicapas.

Los trabajos de investigación se centran en la obtención de monocapas de titanio sobre la alúmina. Por otra parte, se ha determinado que el tipo de recubrimiento que se obtiene es una función del método de preparación. A continuación revisaremos los métodos de recubrimiento de la alúmina.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1.A MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO DE ALÚMINA CON TITANIA: GRAFTING, IMPREGNACIÓN Y PRECIPITACIÓN.

Dentro de los métodos de preparación para el recubrimiento de la alúmina con titanio se han reportado los siguientes:

- A) Método de "grafting".
- B) Método de precipitación.
- C) Método de impregnación.

El método de grafting consiste en colocar una cierta cantidad de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con tamaño de partícula de 0.315-0.5 nm, en un tubo de cuarzo y se calienta a  $120^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{N}_2$  por un lapso de 2 horas y después se hace pasar una corriente de nitrógeno saturado con  $\text{TiCl}_4$  hasta que la alúmina cambia de blanco a amarillo y se hace fluir una corriente de nitrógeno para eliminar el  $\text{TiCl}_4$  que no ha reaccionado. Después se lava con una corriente agua hasta que la alúmina cambia otra vez a blanco. Entonces la muestra es secada a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante una noche y posteriormente se calcina a  $500^\circ\text{C}$  por 6 horas.

El método de precipitación consiste en añadir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a soluciones de  $\text{TiCl}_4$  en agua destilada controlando el pH y manteniendo el sistema en agitación. Después se agrega poco a poco y por lapsos de una hora, una solución diluida de hidróxido de amonio hasta obtener un  $\text{pH} = 7.5$ . El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua destilada hasta que no aparezcan iones cloruro al titular el filtrado con  $\text{Ag}^+$ . El sólido se seca durante una noche y luego se calcina a  $500^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

En el método de impregnación se coloca una cierta cantidad de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una solución de isopropóxido de Titanio (IPT) en isopropanol. Posteriormente el isopropanol se remueve por evaporación bajo agitación a  $70^\circ\text{C}$ . El sólido resultante se expone al aire durante una noche con la finalidad de facilitar la hidrólisis del IPT, entonces las muestras se secan a  $120^\circ\text{C}$  por 12 horas y se calcinan a  $500^\circ$  por 6 horas.

En uno de los primeros trabajos sobre el tema, Wei y Xin <sup>[3]</sup>, prepararon muestra por el método de precipitación, impregnación y “grafting”. Para las muestras preparadas por el método de impregnación obtuvieron un buen recubrimiento de la titanía en la alúmina; sin embargo, al aumentar la cantidad de titanía en el soporte el área específica disminuyó debido a que algunos poros son obstruidos. Para el caso del grafting se obtuvo una distribución altamente homogénea; pero, al aumentar el número de operaciones de grafting el área específica también disminuía. En el caso de los soportes preparados mediante precipitación, el  $\text{TiO}_2$  cubrió menos del 50% de la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los métodos anteriormente señalados cubren la parte del recubrimiento del soporte con la titanía. Respecto a la síntesis del sistema de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  que elegimos como nuestro soporte se han encontrado los reportes siguientes.

### **3.1.B SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS ALÚMINA TITANIA POR COPRECIPITACIÓN QUÍMICA (SOL-GEL)**

Otro de los métodos de preparación que se han estudiado es la coprecipitación de los correspondientes isopropóxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ramírez y colaboradores<sup>[11]</sup>, variaron durante las preparaciones la relación  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y observaron con esta variación que se alteraban las propiedades físicas de la superficie del mismo y también se modifican la reactividad de los sitios activos en los catalizadores sulfurados. En la tabla 3.1 vemos los resultados de área específica obtenidos por estos autores de los óxidos mixtos sintetizados, como se puede notar, la coprecipitación de  $\text{TiO}_2$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  producen sólidos con más alta área específica que la alúmina  $\text{Ti-Al}(0.0)$ . El área específica aumenta cuando la proporción de titanía en el soporte va de 0.1 a 0.5, teniendo su máximo en 0.5 donde se alcanza un área específica de 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . A contenidos mayores de  $\text{TiO}_2$  el área específica decrece, pero sin llegar a tener valores tan bajos como el de la titanía pura  $\text{Ti-Al}(1.0)$ . Esto demostró que pequeñas cantidades de alúmina estabilizan el área específica presente en los soportes.

Ramírez y col.<sup>[12]</sup> en un trabajo posterior, prepararon una serie de catalizadores de Mo sobre óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por coprecipitación. Los catalizadores fueron probados

en la HDS de tiofeno, a presión atmosférica. Los resultados mostraron que las especies de titanio formadas durante la sulfuración y la misma HDS, participan en el efecto promotor del Co al Mo. Este efecto sinérgico se relacionó con las propiedades electrónicas de la reducción parcial y/o sulfuración de a superficie del  $TiO_2$  y en particular a la presencia de iones  $Ti^{3+}$ . También aparentemente este efecto se presenta necesariamente para la fase de titanio donde tiene un poco de contacto con el  $MoS_2$ , puesto que el contacto es mantenido a través de la banda de conducción de los sólidos

Soporte	Área específica m <sup>2</sup> /g
Ti-Al (0.0)	250
Ti-Al (0.1)	270
Ti-Al (0.3)	325
Ti-Al (0.5)	340
Ti-Al (0.7)	385
Ti-Al (0.8)	395
Ti-Al (0.9)	220
Ti-Al (0.95)	215
Ti-Al (1.0)	30

TESIS CON  
 FALTA DE ORIGEN

**Tabla 3.1** Área específica para los soportes preparados por el método de coprecipitación, reportado en [8]. Los números entre paréntesis representan la relación molar  $Ti/(Ti+Al)$ .

El hecho de que el catalizador molibdeno/titanio-alúmina exhiba una alta actividad primaria en la HDS del tiofeno se puede explicar por la modificación del estado del catalizador después de la activación. La HDS del tiofeno se realiza en los sitios de  $Mo^{4+}$  con una vacancia de azufre ó muy bajo estado de valencia<sup>[13]</sup>.

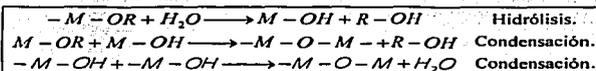
En resumen, los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel presentan mejores características superficiales, con mayor área específica y mayor acidez, que los presentados por la impregnación de titanio en alúmina y una mejor dispersión de la titanio en la superficie del soporte<sup>[14]</sup>. Por lo cual se trabajara este método de síntesis del soporte. Sin embargo, los óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$  preparados por el método sol-gel, cumplen con todas estas características, pero se genera un soporte con una superficie rica en  $Al_2O_3$  (más de lo esperado)<sup>[5]</sup>.

Una vez decidido que se utilizara el método sol-gel en la síntesis de nuestros óxidos mixtos, subsiste el problema de un sistema poroso adecuado. Para resolver esto se revisara un poco acerca del mecanismo de síntesis sol-gel y después sobre el uso de agentes reguladores de la distribución de volumen de poros (ARDVP).

### 3.2 DESCRIPCIÓN DE MÉTODO DE SÍNTESIS SOL-GEL.

El método sol-gel permite un alto grado de control en la preparación de óxidos mixtos a nivel molecular y por lo tanto en las propiedades ácidas y texturales. *Un control cuidadoso de los parámetros de preparación, como son las concentraciones, el orden de adición y las condiciones de secado, pueden mejorar la distribución micro estructural de los componentes que, a su vez, se relaciona directamente con las propiedades texturales y químicas de la muestra calcinada.*

El método sol-gel utiliza alcóxidos para su respectiva síntesis. Las preparaciones sol-gel con alcóxidos metálicos como precursores son normalmente acompañados con un alcohol como solvente y una pequeña cantidad de agua como co-reactante. Las reacciones de hidrólisis y condensación se resumen a continuación:



Uno de los parámetros importantes de dichas reacciones es el punto de gelación, donde el crecimiento macro-molecular causa un rápido aumento en la viscosidad de la mezcla de reacción. El gel (algunas veces llamado alcogel) es una difase semisólida en la cual el gel sólido encapsula al solvente. Varios parámetros pueden controlarse durante la hidrólisis y la condensación. Como son el alcóxido precursor, la concentración del mismo, el solvente, la temperatura, la concentración de agua y el contenido de ácido o base. En algunos casos se le aplica un tratamiento de redispersión el cual permite un afinamiento de la estructura. El solvente puede removerse por 1) secado por evaporación o 2) secado a condiciones supercríticas. El secado a condiciones supercríticas tiene la ventaja de eliminar

el vapor / líquido de la interfase durante el secado. El producto que se obtiene con el secado a condiciones supercríticas se le conoce como "aerogel". Las muestras secadas por evaporación se les llaman "xerogel". La siguiente tabla muestra la rapidez relativa de la hidrólisis y la condensación, como afectan a la red estructural del gel.

Hidrólisis	Condensación	Resultados
Lenta	Lenta	Coloide / Sol
Rápida	Lenta	Gel Polimérico
Rápida	Rápida	Gel coloidal / Precipitado gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

Tabla 3.2 Efecto de las velocidades de hidrólisis y condensación en la estructura de un gel.

La combinación de óxidos disímiles tiene un potencial para el aumento de acidez superficial, si bien para explicar esta acidez se han creado algunas hipótesis, experimentalmente se ha determinado que los parámetros importantes para controlar la acidez son: grado de homogeneidad, los óxidos que se planea utilizar y la composición. En el trabajo de Tanabe y col.<sup>[15]</sup> se muestra que el sistema  $TiO_2-SiO_2$ , preparado con dos métodos distintos, la diferencia en la homogeneidad de las muestras cambia las propiedades texturales respectivas. Muestras no homogéneas presentan áreas superficiales altas pero las muestras homogéneas presentan una mayor resistencia a los tratamientos térmicos.

Una desventaja, desde el punto de vista económico, del método sol-gel es que normalmente utiliza alcóxidos para la respectiva síntesis. Sin embargo, el uso de alcóxidos permite que durante dicha síntesis se puedan alterar varios parámetros como son la molécula del alcóxido precursor, la concentración del mismo, el solvente, la temperatura, la cantidad de agua y el contenido de ácido o base.

Cuando se preparan óxidos mixtos a partir del método sol-gel, es importante la elección del alcóxido precursor, pues de esa manera se controla la homogeneidad del material resultante a través de la reactividad de los alcóxidos. Como ya se mencionó existen dos velocidades que controlan el proceso: la velocidad de hidrólisis y la velocidad de condensación. Cuando las reactividades son muy distintas, de manera cualitativa se espera que el alcóxido más reactivo hidrolíce y condense primero. El alcóxido menos activo se

convierte tiempo después encapsulando o cubriendo los productos de condensación del primer alcóxido dando como resultado final un producto segregado. Desde el punto de vista de la catálisis, si se requiere acidez es deseable una alta diferencia de electronegatividades, entre los metales de los óxidos. Sin duda, esto garantiza una amplia diferencia de reactividades. Para evitar estos problemas se han tratado las siguientes alternativas:

1. Los diferentes alcóxidos de un metal deben presentar reactividades diferentes, entonces se eligen alcóxidos diferentes pero con actividades similares<sup>[16]</sup>.
2. Prehidrólisis. Se comienza con una hidrólisis del alcóxido menos reactivo y al tiempo adecuado se agrega el alcóxido más reactivo<sup>[17]</sup>.
3. La reactividad del alcóxido precursor puede alterarse substituyendo los grupos del alcóxido por diferentes ligandos<sup>[18]</sup>, a esta técnica se le conoce como modificación química.
4. Puede controlarse la velocidad de todas las reacciones. Por ejemplo, introduciendo el agua de hidrólisis muy lentamente con humedad atmosférica.

En algunos casos se utiliza un proceso de maduración, el cual puede visualizarse como un tratamiento de redispersión a través de los equilibrios de disolución-precipitación del material, que permite un afinamiento de la estructura<sup>[19]</sup>.

### **3.3 IMPORTANCIA DE LA ESTRUCTURA POROSA**

El método sol-gel da lugar a muy buenas características superficiales, sin embargo son varios los parámetros que durante la síntesis afectan las propiedades del producto final. Por tanto perturbando estos parámetros de síntesis se puede manipular la naturaleza y propiedades texturales en el producto del sol gel. Las más importantes de estos parámetros son la molécula precursora, las concentraciones, el solvente, la temperatura, la concentración del agua y el pH.<sup>[20]</sup> En este trabajo nos enfocaremos en los parámetros de síntesis pH y temperatura.

Adicionalmente, se ha señalado el problema de propiedades texturales inadecuadas. Eso incluye un área pequeña y una pobre distribución porosa. Recientemente se han identificado ciertos aditivos que pueden agregarse durante la preparación y que controlan dichas propiedades. A continuación se hablará de estos agentes reguladores de la estructura porosa.

### **3.3.1 AGENTES REGULADORES DE LA DISTRIBUCIÓN DE VOLUMEN DE POROS (ARDVP).**

De acuerdo a sus características químicas, existen dos tipos de agentes reguladores de la estructura porosa: los polímeros orgánicos y las sales inorgánicas. T. Klimova y col.<sup>[21]</sup> sintetizaron óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$  con relación molar 0.5, estos óxidos fueron preparados por el método sol-gel con isopropóxido de aluminio y titanio, se les agregó durante la síntesis polímeros como polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), poliacrilamida (PAA), y polivinilalcohol (PVA), con diferentes grados de polimerización cada tipo de polímero, estudiaron el efecto en las propiedades texturales del óxido mixto resultante. Cuando los polímeros se agregan en la etapa de hidrólisis se observó un incremento en el área específica y en el volumen total de poros. También estudiaron el efecto que causa en las propiedades texturales el aumento en el peso molecular del polímero, observaron que al aumentar el peso molecular sólo se logran cambios menores en el área específica y el volumen de poros. En las curvas de distribución de volumen de poros observaron un incremento en el volumen de poros. Desde el punto de vista económico es, en realidad, caro utilizar polímeros orgánicos, por lo cual en el presente trabajo se prefiere utilizar los ARDVP basados en sales inorgánicas.

De las sales inorgánicas, el carbonato de amonio es el que presenta propiedades como ARDVP. T. Klimova preparó sólidos  $Al_2O_3-TiO_2$  (relación molar  $Ti/Al = 0.5$ ) adicionando carbonato de amonio (CA), en el experimento, la solución de CA con una concentración controlada fue usada en el proceso de formación de los hidróxidos metálicos. Las mediciones texturales indicaron que al agregar CA durante la preparación de óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$  por el método sol-gel, el área específica y el volumen total de poros

umentan. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos por Klimova y col.<sup>[22]</sup> al agregar CA durante la preparación de los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos se expresan como Ti / Al (C, W) donde C es el CA agregado en gramos y W el agua usada para la hidrólisis en mililitros.

Muestra	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
Ti/Al (0.0.125)	233	0.243
Ti/Al (2.4.125)	248	0.373
Ti/Al (6.3.125)	343	0.874

Tabla 3.3. Área específica y volumen total de poros de las muestras preparadas por T. Klimova y Colaboradores [22].

En el trabajo mencionado, se analizaron también los cambios en las propiedades texturales del óxido mixto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> utilizando diferentes temperaturas de calcinación, la siguiente grafica muestra que los mejores cambios en el área específica de alúmina pura y alúmina-titanio ocurren a 473 K. Dichos autores observaron que a esta temperatura los análisis TGA detectan una pérdida de peso en la alúmina pura, en línea con esto el análisis DTA confirma la existencia de un pico a la misma temperatura, que fue identificado como el compuesto NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O en la alúmina pura. Para el óxido mixto se detecto un sólido completamente amorfo. Sin embargo, la relación 1:1 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> indica una interacción entre los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> con los hidróxidos de aluminio y titanio. A continuación se presentan los resultados del área específica en función de la temperatura de calcinación.

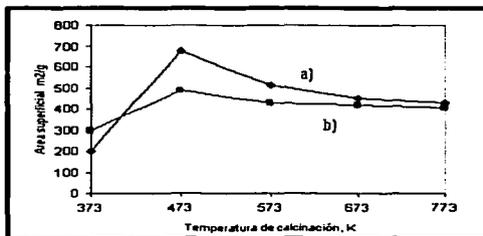


Figura 3.3 Área específica obtenida en función de la temperatura de calcinación. a) Alúmina, b) Al-Ti.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Los autores mencionados concluyeron que el área específica es una función directa de la cantidad de CA agregada. Utilizando más CA también aumenta el área específica de los catalizadores y en cuanto a la distribución del volumen de poros, el sistema cambia de monomodal a bimodal. Adicionalmente se halló que con la cantidad de CA agregada durante la preparación aumenta la fuerza ácida de los sitios y de alguna manera también su densidad superficial. Líneas arriba se destacó la importancia de la acidez para el tratamiento de cortes pesados y se piensa que los catalizadores preparados sobre soportes de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{Ti}/\text{Al} = 0.5$ ) presentan además de las bondades de la presencia del Ti, una componente de acidez importante, por lo que es el sistema que se ha elegido para la síntesis de los óxidos mixtos.

Sin embargo, en el trabajo arriba mencionado no se habla de la reproducibilidad en las muestras sintetizadas. Las distribuciones porosas que se obtenían no eran constantes. Lo cual quiere decir que todavía existían parámetros de síntesis no estudiados adecuadamente. Esto nos motivó a estudiar tanto el pH como la temperatura.

Con las investigaciones bibliográficas realizadas en el presente capítulo podemos definir los objetivos de este trabajo de investigación.

### 3.4 OBJETIVOS.

*a) Sintetizar un soporte basado en el óxido mixto  $Al_2O_3-TiO_2$  con una relación molar 50:50 con estructura porosa controlada.*

*b) Recubrir el soporte preparado con diversos contenidos de titanía y evaluar el recubrimiento con la titanía.*

Para cumplirlo esta investigación estará dividida en dos partes:

- I. Estudio de los parámetros de síntesis pH y Temperatura de los óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$  por el método sol-gel, con volumen de poro controlado. Con la finalidad de identificar el efecto de estas dos variables.

Una vez que se tiene el soporte con un características texturales adecuadas se procede a realizar la impregnación.

- II. Recubrimiento y caracterización de los óxidos mixtos sintetizados. Con el fin conocer si se logra el recubrimiento del titanio sobre la alúmina.

Este recubrimiento se evaluara con microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta visible (UV-Vis DRS) y la adsorción de Pivalonitrilo como molécula sonda seguida con infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

***CAPITULO 4***  
***DESARROLLO***  
***EXPERIMENTAL***



calcinación fue elegida porque se espera usar los soportes de catalizadores de HDT. En este proceso las temperaturas usuales de operación son 350°C (623 K). El soporte debe ser estable a esas temperaturas, lo que se logra calcinando a mayores temperaturas.

El estudio de los parámetros de síntesis de los soportes se dividirá en dos secciones:

- A. Efecto del pH.
- B. Efecto de la temperatura.

#### 4.1.1 EFECTO DEL pH

Las muestras se prepararon según el método descrito párrafos arriba, a temperatura ambiente. Se prepararon una serie de cuatro muestras utilizando para controlar el pH hidróxido de amonio y ácido nítrico. Nos referiremos a los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  como  $\text{TiAl}(\alpha)$ , siendo  $\alpha$  el pH que se utilizó durante la etapa de maduración. Respecto a la calcinación la temperatura, 500°C, fue la misma en todas las preparaciones.

No. Muestra	Variable	pH
1	TiAl (5)	5
2	TiAl (7)	7
3	TiAl (9)	9

Tabla 4.1. Muestra preparadas a distintos pH

#### 4.1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Los resultados de la etapa anterior muestran que el mejor pH de síntesis corresponde a  $\text{pH}=9$  (ver capítulo de resultados y discusión). Por lo tanto a partir de este punto, todas las muestras se prepararon con el método descrito en la sección 4.1 a un pH constante e igual a 9, la temperatura se varió durante la etapa de hidrólisis y de maduración. Se trabajó a  $T = 0^\circ \text{C}$ ,  $6^\circ \text{C}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ,  $40^\circ \text{C}$  y  $60^\circ \text{C}$ .

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

No. Muestra	Temperatura	Concentración, %
1	TiAl (0)	0
2	TiAl (0)	26
3	TiAl (25 <sup>*</sup> )	25
4	TiAl (0)	40
5	TiAl (60)	60

Tabla 4.2. Muestra preparadas a distintas temperaturas

Adicionalmente se sintetizaron dos muestras, una que fue preparada sin agregar el ARDVP (P.Hidróxido) y otra con 25% más de CA (25%+CA). Los cálculos utilizados en la preparación respectiva se reportan en el Apéndice I.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS $Al_2O_3$ - $TiO_2$ .

Para evaluar el efecto del cambio en el pH y la temperatura sobre el sistema poroso del soporte preparado se hicieron diferentes caracterización tales como:

- Área Específica, diámetro de poro y volumen total de poro.
- Análisis Térmico Diferencial.
- Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier.

### 4.2.1 ÁREA ESPECÍFICA, VOLUMEN TOTAL DE POROS Y DIÁMETRO DE POROS.

**Técnica:** El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se determina la cantidad de  $N_2$  gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a la atmosférica. El análisis de resultados se realizó a través del método Brunauer, Emmett y Teller (BET)<sup>[23]</sup>, el cual supone que la adsorción se da en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de los vapores.

\* Temperatura ambiente.

El volumen de poros se determinó con base a la cantidad de  $N_2$  adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la saturación.

Los cambios en el área específica, diámetro de poros y el volumen total de poros de los óxidos mixtos  $Al_2O_3$ -  $TiO_2$  se estudiaron por el método BET con un instrumento Marca Micromeritics, modelo ASAP 2000.

**Procedimiento experimental:** Se pesó aproximadamente 10 mg del soporte en un portamuestras, la muestra se limpia durante 2 horas a 270 °C y 500  $\mu$ m Hg, después se desgasifica durante 3 horas a la misma temperatura y una presión < 10  $\mu$ mHg. Posteriormente se realiza la medición, colocándose el portamuestras con el soporte en un dewar con nitrógeno líquido.

#### 4.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

**Técnica:** Esta técnica se basa en el registro de la diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ) entre una muestra y una referencia inerte, como una función de la temperatura cuando la muestra experimenta cambios físicos y químicos. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre ambas muestras se registra de manera continua, si la muestra en estudio experimenta una reacción endotérmica, su temperatura será más baja que la de la referencia. Por el contrario, si la muestra en estudio presenta una temperatura mayor que la referencia inerte, se cede calor y ocurre una reacción exotérmica. Las aplicaciones del análisis térmico diferencial son muchas y variadas e incluyen el estudio de descomposiciones térmicas y la determinación de la temperatura donde ocurren las transiciones de fase así como la determinación de diagramas de fase. En catálisis, se utiliza para obtener información sobre el comportamiento térmico de los catalizadores.

**Procedimiento experimental:** El análisis térmico se hizo mediante el equipo SDT (Simultaneous DSC-TG-DTA) Modelo 2960 de la marca Thermal Analysis Instruments. Se pesan cantidades iguales del soporte a evaluar y alúmina (en su fase cristalográfica  $\alpha$ ) y se

colocan cada uno en un portamuestras, y se llevan a una temperatura de 1100 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Todo ello en presencia de la mezcla aire (50 mL/min.) y nitrógeno (50 mL/min.)

#### **4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

**Técnica:** Cuando un átomo o molécula es colocado en un campo electromagnético, hay una transferencia de energía entre el campo y los niveles de energía cuantizados de las moléculas. Cuando la energía es absorbida, la medición de la energía transmitida contra la frecuencia de la radiación produce un espectro único a la molécula excitada. Si la frecuencia de la radiación está en el rango IR, el espectro es debido a transiciones en niveles de energía vibraciones y rotacionales. La espectroscopia de IR da información cualitativa acerca de la forma en que las moléculas adsorbidas son enlazadas a las superficies.

**Procedimiento experimental:** Las mediciones se hicieron en un espectrómetro FTIR Marca Nicolet Modelo 510 en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a 500 barridos y una resolución de 2 $\text{cm}^{-1}$ . Se hicieron pastillas con 75% de KBr y 25% de muestra.

### **4.3 RECUBRIMIENTO DE LOS ÓXIDOS MIXTOS $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ CON TITANIA.**

Una vez sintetizado el óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  con el área y volumen de poro adecuado, procedimos a soportar la titania sobre dicho óxido mixto. Esta impregnación se realizó utilizando una solución de isopropóxido de titanio en alcohol n-propílico. Para favorecer la formación de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  se humidificó la muestra utilizando el método de fluidizado, porque en la literatura se reporta que por éste método se obtiene la mejor dispersión de la titania sobre la alúmina<sup>[24],[25]</sup> y en nuestro caso esperamos obtener el mismo resultado para la dispersión ahora de la titania sobre el óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . A continuación se hace una descripción del método:

**Método de fluidizado:** Se coloca el soporte en una columna de vidrio con un plato poroso (figura 4.1) y se hace pasar aire saturado de humedad durante 24 horas. La cantidad de aire es la necesaria para lograr la fluidización del soporte, obteniendo así una humidificación homogénea. El flujo de aire utilizado es igual a 1 L/min., a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Después de la humidificación, se procede a secar el soporte dentro de una estufa a 100°C durante 24 horas. Por último se calcina a 500°C durante 4 horas, con el objetivo de favorecer la formación de la monocapa de titania sobre la superficie del óxido mixto.

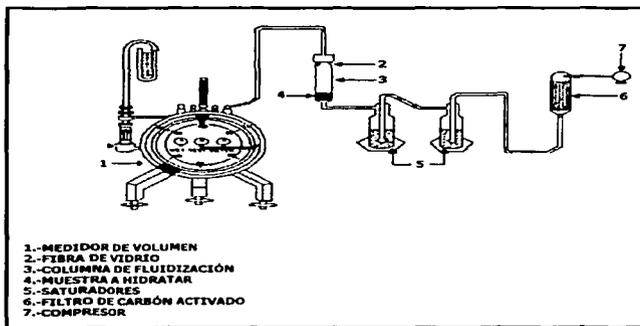


Figura 4.1. Humidificación de los soportes por el método de fluidizado.  
Tomado de la bibliografía [24]

TESIS CON  
 PATENTE

Utilizando el método descrito anteriormente se impregnaron 1.5 g del soporte sintetizado con  $\frac{1}{2}$ , 1 y  $1\frac{1}{2}$  monocapa teórica (MCT), como se muestra en la Tabla 4.3.

No. Muestra	Muestra	Recubrimiento
1	TiAl	0
2	TiAl/Ti(05)	$\frac{1}{2}$ MCT
3	TiAl/Ti(10)	1 MCT
4	TiAl/Ti(15)	$1\frac{1}{2}$ MCT

Tabla 4.3. Soportes impregnados con titania.

Los cálculos de las preparaciones respectivas se muestran en el Apéndice II.

#### **4.4 CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ RECUBIERTOS CON TITANIA**

La caracterización de los soportes impregnados es un requisito indispensable para conocer la manera en que se encuentra distribuida la titania sobre el óxido mixto y así comprobar si, finalmente, se obtuvo el recubrimiento de titania que se estaba buscando. A continuación se listan las caracterizaciones realizadas:

- Área específica, volumen total de poros y diámetro de poros..
- Espectroscopia FT-Raman.
- Espectroscopia de FT-IR utilizando moléculas sonda.
- Microscopia electrónica de Barrido (SEM)
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS).

##### **4.4.1 ÁREA ESPECÍFICA, VOLUMEN TOTAL DE POROS Y DIÁMETRO DE POROS.**

Una breve explicación sobre esta técnica ya se dio en páginas anteriores. Para las muestras recubiertas el Área específica, volumen total de poros y diámetro de poros. y el volumen total de poro también fueron medidos utilizando el equipo Micromeritics ASAP 2000 y empleando la técnica del BET para el análisis de resultados.

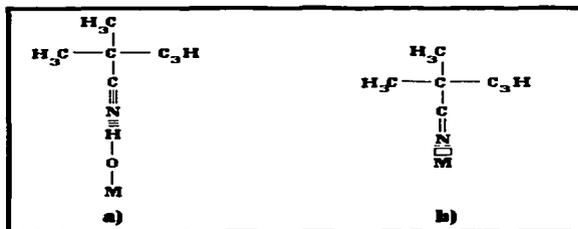
##### **4.4.2 ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN**

*Técnica:* Espectroscopia FT-Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que da información clave de la estructura de las moléculas. La espectroscopia FT-Raman y de FT-IR dan información complementaria; la cual se puede utilizar para determinar la estructura de una molécula. En general, la espectroscopia FT-Raman ha sido usada para la identificación de estructuras superficiales y la coordinación de las mismas.

**Procedimiento experimental:** Las muestras se analizaron bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente en un espectrómetro FT-Raman Nicolet modelo 950 con un detector de Germanio y un láser Nd:YAG.

#### 4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON MOLÉCULAS SONDA

**Técnica:** La espectroscopia de FT-IR con moléculas sonda adsorbidas se ha utilizado durante muchos años para la identificación de la naturaleza de los sitios superficiales en óxidos de área elevada. Esto se logra observando los corrimientos en la frecuencia de la vibración entre la sonda y un sitio específico, o la aparición de otras vibraciones debido a la formación de una estructura superficial nueva. Esta información, permite la caracterización de la naturaleza química de complejos superficiales mediante la comparación de su espectro IR con aquellos compuestos conocidos. Para este trabajo se utilizó como molécula sonda el *pivalonitrilo* (PN). La selección de esta molécula sonda se basa en que el pivalonitrilo es una base débil y se ha comprobado que es útil para la detección de sitios ácidos de Lewis fuertes, así como los sitios ácidos de Bronsted ya que su espectro de IR se caracteriza por que presenta una banda muy intensa en  $2235\text{ cm}^{-1}$ , que se desplaza a mayores frecuencias cuando interactúa con centros aceptores de electrones<sup>[26]</sup>.



**Figura 4.2** Interacción del pivalonitrilo con sitios superficiales del soporte:  
a) Con sitios ácidos de Bronsted; b) Con sitios ácidos de Lewis

**Procedimiento experimental:** Estos estudios de infrarrojo se efectuaron en un espectrómetro FT-IR Magna 760 NICOLET, con una celda especial con ventanas de KBr. Las muestra perfectamente molidas fueron compactada (10 toneladas) en pastillas muy delgadas con una densidad de 14 mg/cm<sup>2</sup>.

Las pastillas hechas con los polvos de las muestras bajo estudio, se colocan en una celda especial acoplada a una línea de alto vacío ( $1 \cdot 10^{-4}$  mmHg), para posteriormente someterlas a un pretratamiento durante una hora a 450°C. Se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se le hace vacío antes de efectuar un tratamiento a 450°C durante una hora, previo a la adsorción de la molécula sonda. Después del pretratamiento, nuevamente se deja enfriar hasta temperatura ambiente para inmediatamente introducir a 1.7 Torr la molécula de pivalonitrilo.

Se toma el espectro IR antes y después de evacuar el gas. Una vez realizado lo anterior, se desgasifica la muestra a diferentes temperaturas (T= 100, 200 y 300 °C) durante 15 minutos en vacío. Al final de cada temperatura se toma el espectro correspondiente, a 100 barridos por espectro y utilizando una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.4.4 MISCROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

**Técnica:** El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos, tiene un tipo de funcionamiento diferente respecto al microscopio electrónico de transmisión. La técnica utiliza un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para "barrer" la superficie de la muestra. Con dicho haz se genera una imagen punto a punto de la muestra. La imagen resultante tiene una calidad tridimensional definida. De esta manera, el SEM nos permite estudiar la estructura, topografía y rasgos superficiales de polvos o piezas sólidas y nos puede dar una idea general de la morfología de las fases presentes, así como de la dispersión y tamaño de los cristales presentes, pues representa la tridimensionalidad de la muestra en el análisis.

Las muestras fueron observadas en un Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900LV. Utilizando un haz de electrones de 40 KeV y una presión atmosférica de 40  $\mu\text{m}$  de Hg.

Adicionalmente se realizó un análisis por EDX, el cual consiste en un espectro de rayos X en donde la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, mientras que la medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo.

Este análisis se realizó en el mismo microscopio utilizando para el SEM, un equipo marca Oxford.

#### **4.4.5 ESPECTROSCOPIA UV-Vis DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)**

**Técnica:** UV-Vis-DRS es una de las técnicas experimentales más poderosas que permite obtener información sobre la estructura electrónica de los componentes de sistemas heterogéneos. Asimismo, los espectros de UV-Vis-DRS aportan información acerca de la simetría de coordinación tetra u octaédrica de los metales en los materiales estudiados.

Las bandas de absorción que se observan en compuestos que contienen iones de metales de transición se deben a transiciones electrónicas de transferencia de carga o a transiciones *d-d* que se observan cuando orbitales *d* degenerados se separan por la colocación de unión metálico de transición en un campo cristalino.

**Procedimiento experimental:** Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian modelo Cary 5E UV-Vis-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia. Para su análisis las muestras fueron colocadas en una celda con ventanas de cuarzo.

***CAPÍTULO 5***  
***RESULTADOS***  
***Y***  
***DISCUSIÓN***

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo esta dividido en dos partes:

**PRIMERA PARTE:** Análisis de los resultados de caracterización para la síntesis, por el método sol-gel, de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (1:1) se dividirá en dos partes:

- Efecto del pH en las propiedades texturales.
- Efecto de la Temperatura en las propiedades texturales.

**SEGUNDA PARTE:** Evaluación del recubrimiento con titania de los soportes de óxidos mixtos.

PRIMERA PARTE

CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES  $Al_2O_3-TiO_2$ .

5.1 EFECTO DEL pH

5.1.1 ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE POROS Y VOLUMEN TOTAL DE POROS

En la tabla 5.1 se presentan los resultados de las mediciones de las propiedades texturales. Estas mediciones indican que al disminuir el pH durante la etapa de preparación de los soportes mixtos  $Al_2O_3-TiO_2$ , el área específica sufre un decremento considerable, al igual que el volumen total de poro. Los resultados muestran que para la muestra preparada a pH de 9 el área específica es 311  $m^2/g$ , mientras que a pH = 5 el área es de solo 209  $m^2/g$ . Sin embargo, a un pH más grande (10.64) también se presenta un decremento.

Respecto a las muestras preparadas como referencia, es decir Ti-Al (25%+CA) y (P. Hidróxido), se tiene que la muestra con 25% mas de carbonato de amonio exhibe un aumento en el área específica y el volumen total de poro, en comparación a la muestra Ti-Al (9).

Ti Al (5)	0.18	209
Ti Al (9)	0.92	311
Ti Al (25%+CA)	1.01	316
(P.H. 10.64)		

Tabla 5.1 Óxidos mixtos preparados por sol-gel, ARDVP CA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A continuación se presentan las curvas de distribución de volumen de poros para las muestras sintetizadas. Se observa un cambio en la distribución en función del pH al descender el valor de este parámetro se pasa desde un sistema monodisperso con una distribución amplia y no muy bien defina hasta una distribución donde dominan los poros

relativamente pequeños de 30 Å. En especial nótese la similitud de las preparaciones a bajo pH (TiAl (5) y TiAl (7)) con la muestra preparada en ausencia de carbonato de amonio. La adición de una mayor cantidad de carbonato lleva a un sistema bidisperso.

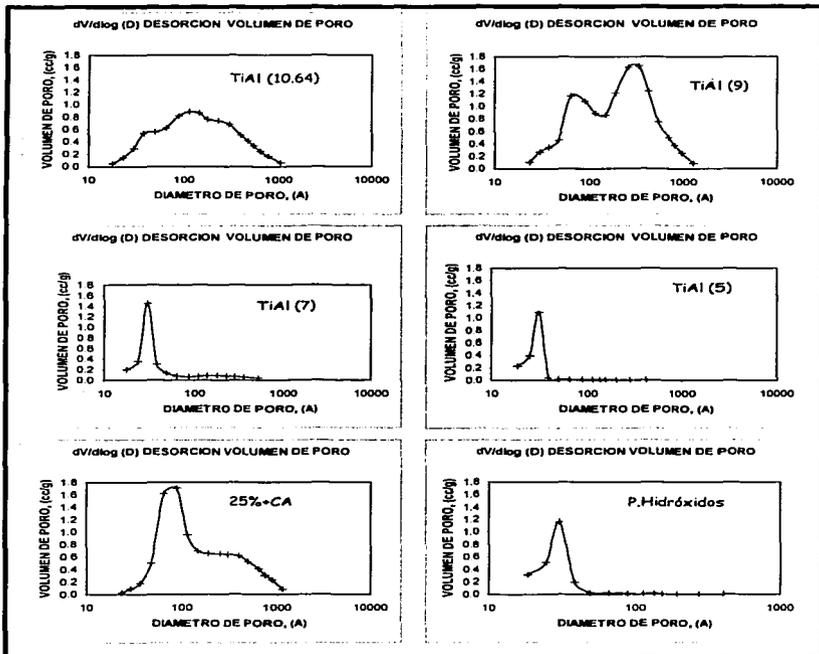
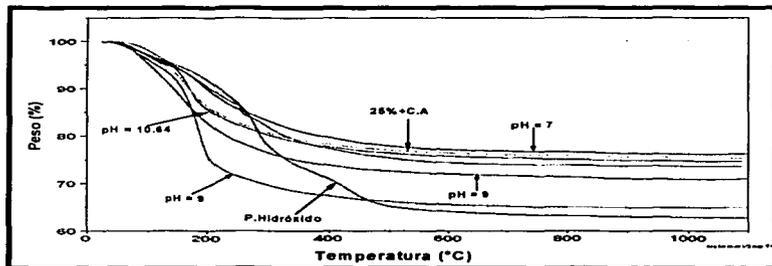


Figura 5.1. Gráficos de Distribución de Volumen de Poro, para las muestras sintetizadas a distintos pH's

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.1.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

En la figura 5.2 se presenta la pérdida en % peso contra T. Los puntos de inicio y finalización de los procesos con pérdida de peso se observan mejor en el DTG, que se exhibe en la figura 5.3. Se observa que para todas las muestras se empiezan a perder peso alrededor de los 100°C y este proceso termina aproximadamente a los 150 °C, esto corresponde a la pérdida de H<sub>2</sub>O.



TESIS CON  
 PATENTE DE INVENCION

Figura 5.2. Variación del % de peso en función de la Temperatura de las muestras preparadas con pH controlado.

A continuación se presenta un segundo proceso acelerado de pérdida en peso. En general, todas las muestras presentan el mismo comportamiento, excepto la muestra preparada a pH = 5 que presenta una ligera pérdida de peso alrededor de los 300°C, además de una pérdida de peso violenta en 260 °C.

Como comparación, también se presenta la muestra P. Hidróxido; esta muestra es la precipitación de los hidróxidos en ausencia de carbonatos. Puede comprobarse que el comportamiento que presenta es totalmente distinto. Pero, es bastante similar a la muestra preparada a pH = 5.

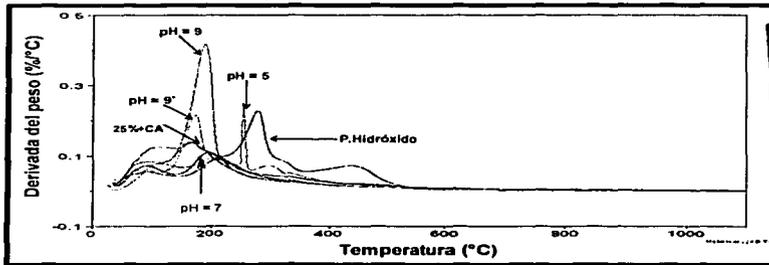


Figura 5.3. DTG de las muestras preparadas a varios pH's

En la figura 5.4 (DTA) se presenta un primer pico endotérmico que corresponde a la evaporación del agua físicamente adsorbida, alrededor de los 100°C. A continuación se presenta la conversión de compuestos de aluminio y de titanio, al óxido mixto respectivo, reacción también endotérmica. El máximo, tanto en cantidad de gases desprendidos como en magnitud de la energía requerida corresponde a la preparación a pH= 9. Una atenta observación de los DTA muestra un desplazamiento de los máximos de esta transformación hacia mayores temperaturas cuando disminuye el pH de la preparación.

Se debe resaltar que la muestra P.Hidróxido presenta el máximo de la transformación endotérmica a mayor temperatura que cualquier muestra con carbonato en la preparación. Esto indica que con la presencia de carbonato, en las muestras existe un compuesto distinto de los hidróxidos. Es muy probable, por tanto, que el gas que eclosiona sea CO<sub>2</sub>. A partir de los 500°C todas las curvas siguen el mismo patrón a excepción de la curva de las muestras TiAl (25%+CA) y TiAl (10.64), donde hay una transformación menos endotérmica.

Adicionalmente, se preparó otra muestra con el fin de observar la reproducibilidad en la preparación de este soporte que denotaremos por pH = 9'. Dicha muestra, también se observa en el TG, DTA y DTG. Las diferencias que encontramos entre este soporte pH = 9' y el de pH = 9, se deben principalmente al agua adsorbida en las muestras, que depende de diversos factores fuera de nuestro control, por ejemplo la humedad ambiental.

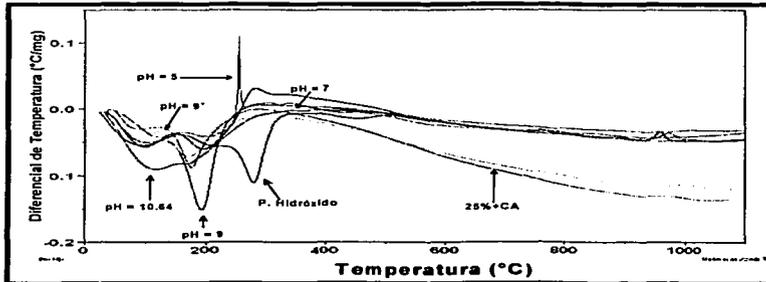


Figura 5.4 DTA de las muestras preparadas a diferentes pH's.

Finalmente con el TG-DTG y el DTA se puede explicar el pico exotérmico que se presenta en la muestra preparada a  $\text{pH} = 5$ . Una pérdida acelerada de peso junto con una reacción altamente exotérmica se interpreta como una combustión de algún compuesto orgánico. Este proceso sugiere, entonces, que a este pH alguno de los isopróxidos empleados ya no es completamente soluble y entonces observamos las trazas remanentes en el sólido sintetizado. Adicionalmente, puede observarse una transición de fase aproximadamente a los  $950^{\circ}\text{C}$ , hecho que señala la alta estabilidad de los soportes sintetizados.

### 5.1.3 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FT-IR)

En la figura 5.5 se presentan los espectros del infrarrojo para los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con KBr antes de calentar las muestras.

De la literatura<sup>[27]</sup> se señala que las vibraciones del grupo OH se encuentran en la región de  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ . Se distingue especialmente entre  $3650$  y  $3800\text{ cm}^{-1}$  esta zona para nuestros soportes. En general, todas las muestras se parecen en la zona de los hidróxidos, donde se presenta una banda ancha y asimétrica. Debemos recordar que es un

espectro de hidróxidos, lo que incluye una gran cantidad de agua quimiadsorbida y/o físisorbida que hace difícil el análisis. La muestra P.Hidróxido, muestra esta zona mejor definida y en la muestra con más carbonato la banda correspondiente a los hidróxidos empieza a mayores números de onda.

Respecto a la zona de carbonatos y bicarbonatos, nótese la similitud entre las muestras pH = 5 y P.Hidróxido, ambas muestras presentan una banda en  $1400\text{ cm}^{-1}$ , recordando que dichas muestras no presentan el pico endotérmico en  $170\text{-}200^\circ\text{C}$ , podemos afirmar que dicho pico se forma por la descomposición de algún tipo de carbonato y que la pérdida en peso, detectada en el TG, es causada por la expulsión de  $\text{CO}_2$ . La muestra pH = 7 se encuentra a "medio camino" entre la de pH = 5 y la de pH = 9. Finalmente la muestra a pH = 10.64 presenta un espectro que corresponde a la formación de carbonato bien definido.

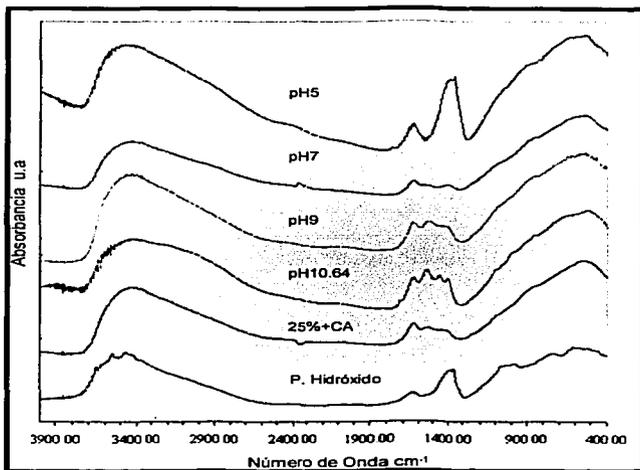


Figura 5.5. Espectros FT-IR de los soportes con KBr antes de calcinar

## Discusión

Con la información que se tiene se puede concluir entonces que el decremento en el área específica de las muestras a pH's bajos se debe a la falta de iones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en solución. Para confirmar lo anterior se realizó el cálculo de la distribución de especies en agua<sup>[28]</sup>, que se presentan en la figura 5.6. Dicho cálculo muestra que a  $\text{pH} = 6.38$  y menores, la especie predominante es  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Otro hecho que se presenta es que la muestra preparada a  $\text{pH}$  de 10.64, también presenta un descenso en el área específica, al igual que en el volumen de poro. Se puede comprobar con los cálculos de solubilidad que a  $\text{pH}$  mayores a 10 la especie predominante es el  $\text{CO}_3^{2-}$ . Esto sugiere que la especie que participa en la reacción es el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Si esto es cierto, entonces dentro del mecanismo de reacciones esta especie se inserta en el polímero en crecimiento de hidróxidos en la etapa de hidrólisis o condensación transfiriendo su protón para la formación de agua como especie saliente.

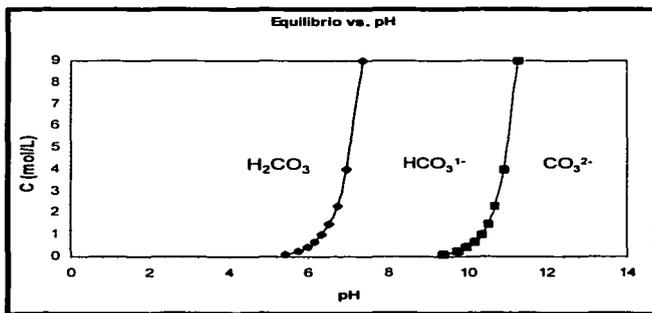


Figura 5.6. Grafica de equilibrio  $\blacklozenge \text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\blacksquare \text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ .

## 5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

## 5.2.1 ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE POROS Y VOLUMEN TOTAL DE POROS

En el análisis del área específica, ver tabla 5.2, se observa que el máximo se localiza en 25°C. Tanto a temperaturas mayores como a menores provocan un descenso en el área específica. Lo mismo ocurre con el volumen total de poros, aunque debe destacarse que en este caso el descenso es más pronunciado con temperaturas más altas.

Muestra	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
Ti-Al (0)	0.92	298
Ti-Al (6)	0.88	312
Ti-Al (25)	0.97	395
Ti-Al (40)	0.48	334
Ti-Al (60)	0.38	321
(P.Hidróxido)	0.73	265

Tabla 5.2. Propiedades texturales de las muestras preparadas

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Como se puede observar en las siguientes gráficas al trabajar a temperaturas de 0 y 6°C se obtiene una distribución monomodal y bien definida con poros de hasta 100 Å de diámetro. La muestra de 25°C, presenta una distribución ancha que podría considerarse bimodal. Mayores temperaturas llevan a distribuciones monomodales con diámetros pequeños (30 Å). Estas muestras presentan una distribución idéntica a la muestra P.Hidróxido.

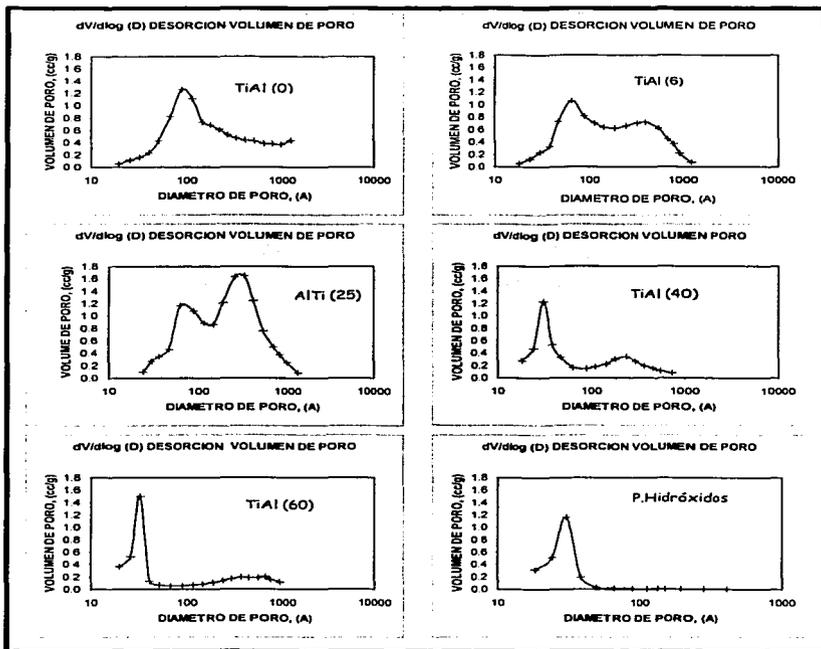


Figura 5.7. Gráficas de distribución de poro para muestras sintetizadas a diferentes temperaturas

### 5.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

En la Figura 5.8 se presenta la grafica de pérdida de peso contra la temperatura T y en la figura 5.9 el DTG respectivo. Como ya se señaló en la etapa anterior el primer compuesto en ser eliminado es el agua. A continuación se presenta la eliminación del CO<sub>2</sub>.

relacionada con la formación del carbonato en la estructura. Las dos muestras que se prepararon a 25°C presentan la expulsión de CO<sub>2</sub>. A partir de los 400°C vemos que todas las curvas llevan la misma variación, para después mantenerse constante. Dentro de la figura se presenta la muestra P.Hidróxidos como referencia. Esta muestra es la única que presenta un comportamiento distinto de todas las muestras, pierde peso de manera diferente que las demás muestras debido a la ausencia de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e hidróxido de titanio, pero conserva estabilidad térmica por la alúmina.

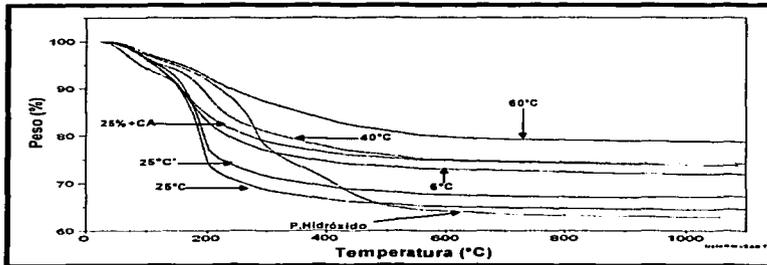


Figura 5.8. % de pérdida en peso en función de la temperatura para las muestras preparadas.

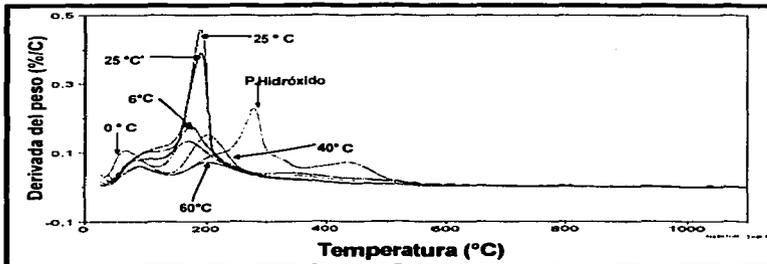


Figura 5.9. DTG de las muestras en función de la temperatura

En la figura 5.10 (DTA), se observa que el primer pico corresponde a la pérdida de agua para todas las curvas. A continuación se presenta la salida del  $\text{CO}_2$  entre 160 y 200°C. Las muestras preparadas a 40 y 60 °C, presentan un pico exotérmico muy pequeño que podría indicar la presencia de algunos compuestos orgánicos que no había en el material. A continuación se presenta un pico pequeño endotérmico. Observando el comportamiento de la muestra P. Hidróxidos\* puede hablarse de la transformación del hidróxido de aluminio a  $\gamma$ -alúmina, por lo que se sospecha que en estas muestras aparece la segregación de la alúmina. Volviendo al pico de expulsión del  $\text{CO}_2$ , las curvas con mayores picos son las muestras preparadas a 25 grados centígrados y su réplica, seguida por la curva a 6 grados centígrados.

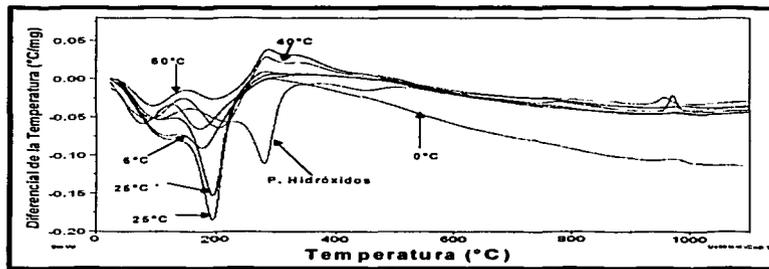


Figura 5.10. DTA de las muestras con temperatura controlada.

Aquí también se preparó de la muestra a 25° C, una repetición con el fin de conocer la reproducibilidad de este soporte. Se determinó que las variaciones entre el soporte a 25° C y 25° C\* se deben principalmente a la absorción de agua por el tiempo de almacenamiento antes de realizar las caracterizaciones del TG, DTA y DTG.

\* La P. Hidróxidos tiene un pico en la temperatura de 280°C correspondiente al cambio de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

En el espectro de FT-IR de las muestras con KBr (Figura 5.11) observamos los hidróxidos del titanio y de aluminio antes de calcinar. Observamos en estos una región de banda ancha entre  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la región de los hidróxidos. En casi todas las muestras vemos entre  $1300-1700$  un triplete en la zona de los bicarbonatos-carbonatos, que esta ausente en la muestra de  $60^{\circ}\text{C}$  y la muestra P.Hidróxido, esto señala la posibilidad de que al aumentar la temperatura el  $\text{HCO}_3^-$  disminuya su concentración en la solución. La zona mejor definida es la de la preparación a  $25^{\circ}\text{C}$ . A temperaturas bajas es posible la existencia de un efecto cinético asociado a la reacción de hidrólisis de los isopróxidos o la reacción de condensación, que debería investigarse más.

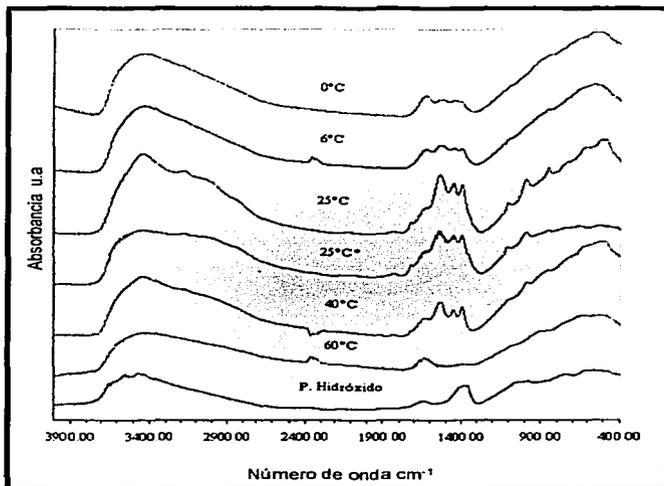
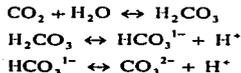


Figura 5.11. Espectros FT-IR de los soportes con KBr antes de calcinar.

TESIS CON  
 P. 111 111

## Discusión

La explicación de los fenómenos observados se presenta tomando en consideración la curva de disolución del  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura. Este gas presenta la siguiente reacción (de disolución) en equilibrio.



A continuación el ácido carbónico ya formado, participa en los equilibrios  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{CO}_3^*$ , que se estudiaron en la sección anterior. La curva de solubilidad de  $\text{CO}_2$  se presenta en la figura 5.12 <sup>[29]</sup>.

De acuerdo a esta gráfica, al incrementar la temperatura nuestro carbonato se pierde en forma de  $\text{CO}_2$ , disminuyendo la concentración en solución del  $\text{HCO}_3^{1-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que como ya habíamos visto en el estudio de pH son necesarios para obtener áreas específicas mayores.

Respecto al efecto de pérdida de área a temperaturas más bajas, la explicación se presenta al estudiar la solubilidad del carbonato de amonio (CA). Esta disminuye con el descenso de temperatura (ver figura 5.13). Entre mayor es la solubilidad del CA se tienen más iones  $\text{HCO}_3^{1-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  durante la síntesis de los óxidos mixtos y por lo tanto se obtienen mejores propiedades texturales.

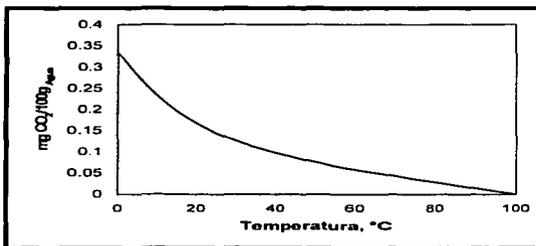


Figura 5.12. Solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua en función de la temperatura.

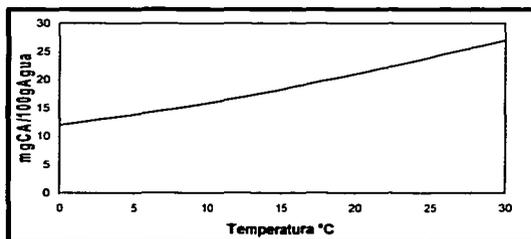


Figura 5.13. Solubilidad del Carbonato de amonio en agua en función de la temperatura.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**SEGUNDA PARTE:****EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LOS SOPORTES DE ÓXIDOS MIXTOS SINTETIZADOS CON TITANIA****5.3 RECUBRIMIENTO DE TITANIA**

De la primera parte de este trabajo encontramos que los soportes que nos permiten tener el sistema poroso que se buscaba, son aquellos preparados a  $\text{pH} = 9$  y a temperatura ambiente. Como se indica en la parte experimental, estos soportes fueron impregnados con distintas cantidades de titania y posteriormente se caracterizaron para evaluar el tipo de recubrimiento que se logra con este procedimiento. A continuación se presenta la discusión de resultados para estas caracterizaciones.

**5.3.1 PROPIEDADES TEXTURALES**

Los resultados experimentales de área específica y volumen total de poros para las muestras recubiertas se presentan en la tabla 5.3. Estos resultados muestran que al aumentar la cantidad de titania impregnada en el soporte, el volumen total de poros decrece. En cuanto al área específica sucede lo mismo, excepto para la muestra de  $\text{AlTi/Ti}$  (15).

Muestra	Área Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen total de poro ( $\text{cc/g}$ )
TiAl	346	1.29
TiAl/Ti (05) MCT	293	0.87
TiAl/Ti (10) MCT	258	0.72
TiAl/Ti (15) MCT	276	0.59

Tabla 5.3. Propiedades texturales de las muestras impregnadas

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al analizar las curvas de distribución de volumen de poro se tiene que para la muestra sin impregnar (AlTi), como se había diseñado tiene un carácter bimodal, con una mayor cantidad de poros de mayor diámetro. Para las muestras TiAl/Ti (05) y TiAl/Ti (10), estas presentan también un carácter bimodal, sin embargo, se observa una disminución en los poros de mayor tamaño. En cuanto al soporte TiAl/Ti (15), continua el descenso en el volumen para los poros de diámetros mayores; pero se observa un aumento en volumen de los poros de menor diámetro. Este último aumento podría explicar porqué dicho soporte presenta un aumento en el área específica.

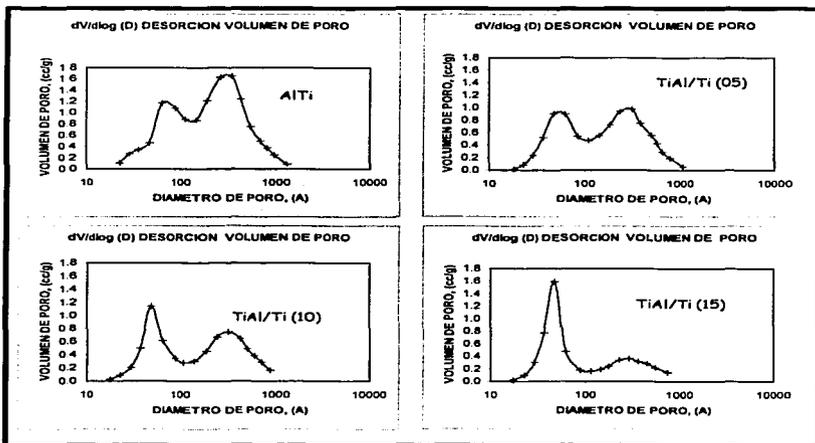


Figura 5.14. Distribución del volumen de poros para los soportes impregnados

Con lo anterior se comprueba que al aumentar la cantidad de titanio adicionada al soporte, el volumen de poro presenta un decremento. Pues al efectuar la impregnación se recubre la parte interna de los poros con la subsiguiente disminución en el diámetro del poro. Lo cual se ve reflejado en el aumento progresivo de los poros de menor tamaño, que

observamos en la distribución de volumen de poros de los soportes impregnados, así el soporte TiAl/Ti (15), es el que presenta la mayor cantidad de poros de menor tamaño.

### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN

El espectro Raman de los soportes impregnados con titanía se muestra en la figura 5.15. Este espectro muestra dos bandas intensas y bastante anchas que se extienden de 2400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  y de 1000 a 100  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. Para ambas bandas los máximos están localizados en 1600  $\text{cm}^{-1}$  y 200  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estas bandas se deben a que la alúmina presenta un fenómeno conocido como fluorescencia. Debido a este fenómeno no puede obtenerse mayor información de estos espectros.

Sin embargo, la literatura reporta<sup>[30]</sup> que la espectroscopia de Raman es una técnica muy sensible en la determinación de la presencia de  $\text{TiO}_2$  segregado, debido a la gran intensidad de modos Raman de estos compuestos que aparecen en 144, 196, 396, 520, 636, y 798  $\text{cm}^{-1}$ . Tomando en consideración lo anterior, podemos observar que la única muestra que presenta algún pico de los anteriormente mencionados ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) es la muestra TiAl/Ti (15), lo que señala la presencia de  $\text{TiO}_2$  segregado en este soporte.

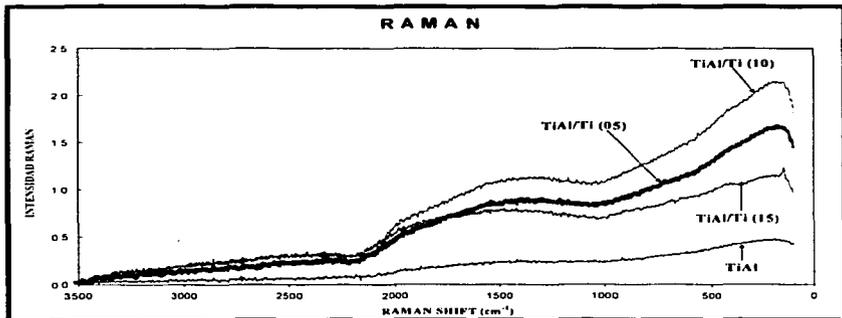


Figura 5.15. Espectros FT-Raman para las muestras impregnadas.

### **5.3.3 MISCROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO**

#### **(SEM)**

El SEM es una técnica que nos permite "ver" la morfología de los soportes preparados.

En la figura 5.16(a) se observa el soporte TiAl, que presenta algunas características de la alúmina y en la superficie partículas que probablemente son de titanía. En la figura 5.16 (b), vemos una ampliación ( $\times 2.5$  veces) de la misma zona del soporte en donde observamos que estas partículas no se encuentran dispersas homogéneamente.

En la Figura 5.17 (a) correspondiente al soporte TiAl/Ti (05) podemos observar que su superficie es muy semejante al soporte TiAl, sin embargo en la Figura 5.17 (b), ampliación de la 5.17 (a), la superficie empieza a presentar una mayor uniformidad que la presentada por el soporte TiAl, no obstante presenta algunas partículas en la superficie.

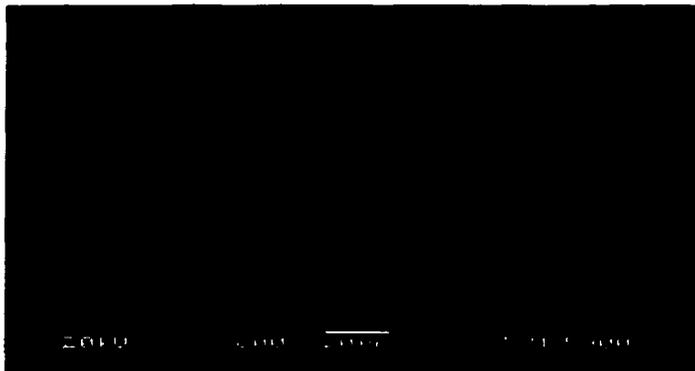


Figura 5.16 (a) Micrografia del soporte TiAl

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.16 (b) Micrografia del soporte TiAl ampliando x 2.5 veces

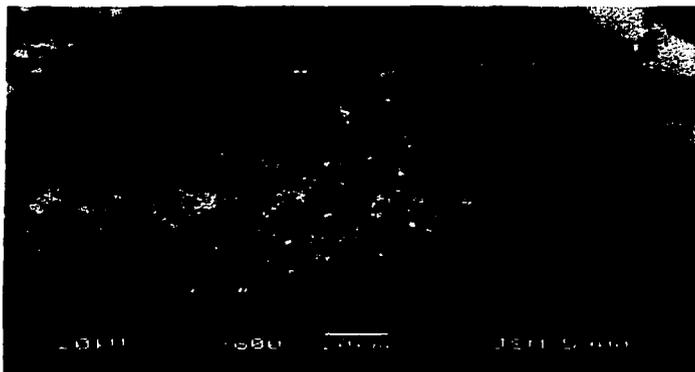


Figura 5.17 (a) Micrografía del soporte TiAl/Ti (05)



Figura 5.17 (b) Micrografía del soporte TiAl/Ti (05) ampliando x 2.5 veces

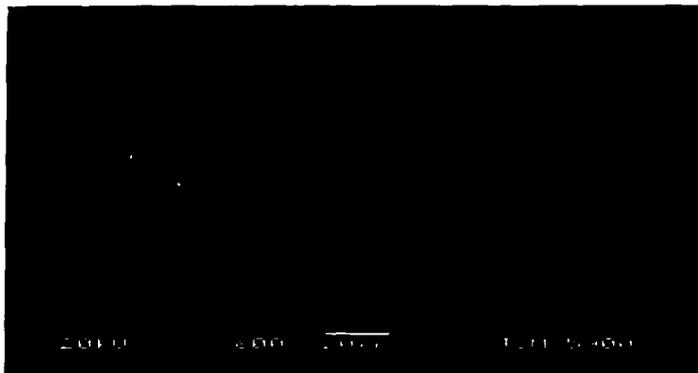
En la Figura 5.18(a) vemos la micrografía correspondiente al soporte TiAl/Ti (10), observamos todavía algunas partículas dispersas, pero en general la superficie es más homogénea que en las anteriores micrografías. Al ver la ampliación de la misma zona (figura 5.18 (b)) apreciamos una superficie con pocas de las partículas segregadas, lo que nos lleva a sugerir que se logró una buena dispersión del titanio en la superficie del soporte.

Por último en la Figura 5.19 (a) y (b) correspondientes a la muestra TiAl/Ti (15) vemos un cambio en la morfología de nuestra superficie, presenta ya aglomeración de partículas en la superficie del soporte muy probablemente  $\text{TiO}_2$ , lo que nos indica que para este soporte la titanía se encuentra segregada en el soporte.

Analizando estas figuras, obtenemos que para los soportes TiAl y TiAl/Ti (05), características muy similares, además de un recubrimiento no uniforme y parcial de la superficie de la titanía.. De acuerdo al trabajo desarrollado por Martha Gonzáles [24] con el método de preparación utilizado en sistemas alúmina recubierta con titanía se segrega la titanía formando pequeños agregados de forma esférica. La prueba de FT-Raman no confirma esta observación, pero se debe tomar en consideración en nuestro caso el soporte que se esta recubriendo es un óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  de relación molar (50:50), esto explica en parte porque se observan estas estructuras esféricas.

En cuanto a la superficie de la muestra TiAl/Ti (10) parece ser que sus características casi corresponden a una titanía bien dispersa sobre el óxido mixto, además se observa una superficie muy homogénea con solo algunas pequeñas partículas en la superficie.

Para el soporte TiAl/Ti (15) las características observadas en estas imágenes están de acuerdo con lo obtenido en los espectros de FT-Raman, ya que en esta muestra comenzamos a observar aglomeraciones que corresponderían a la segregación de la titanía en el soporte.



**Figura 5.18(a)** Micrografías del soporte TiAl/Ti (10)



**Figura 5.18 (b)** Micrografía del soporte TiAl/Ti (10) ampliado  $\times 2.5$  veces



Figura 5.19 (a) Micrografía del soporte TiAl/Ti (15)

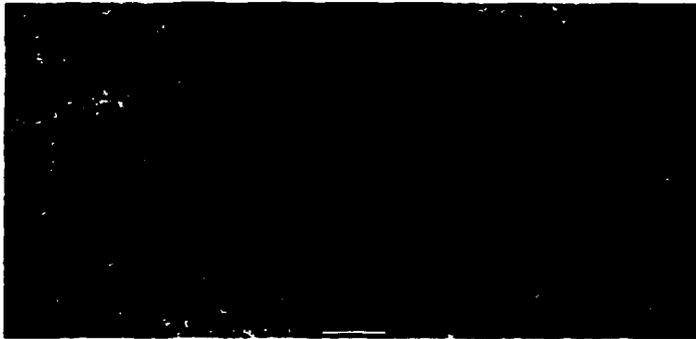


Figura 5.19 (b) Micrografía del soporte TiAl/Ti (15) ampliando x 2.5 veces.

Con las caracterizaciones por EDX nos dan datos de cómo se encuentra distribuida los diferentes elementos que conforman el soporte a nivel del "bulk". Este análisis se realizó para Oxígeno, Aluminio y Titanio para seguir sus cuentas en la emisión correspondiente de rayos X característicos.

En la figura 5.20 que corresponde al soporte original TiAl se muestra la cantidad de O, Al y Ti dispersa en el soporte. El aluminio es el elemento que presenta una señal mayor pero se observa bien disperso en el soporte, al igual que el titanio y el oxígeno. Más aún, como coinciden los puntos claros de los tres elementos es muy posible que ambos metales estén en realidad como óxidos. Para comprobar el ambiente químico a nivel local se presenta en la figura 5.21 otra zona del soporte TiAl, se observa que la titania se encuentra dispersa en una proporción muy semejante a la del aluminio, pero el aluminio se sigue encontrando en una mayor cantidad.

En las figuras 5.22 y 5.23 podemos observar los resultados obtenidos por EDX correspondiente al soporte TiAl/Ti (05). En la figura 5.22 vemos que la dispersión aluminio, titanio y el oxígeno en la muestra son muy semejantes a la del soporte TiAl. Sin embargo, la micrografía 5.23 muestra un mayor número de puntos brillantes, lo que indica que la cantidad de titania aumento con respecto al anterior soporte.

El soporte TiAl/Ti (10), lo podemos ver en las figuras 5.24 y 5.25. En la figura 5.24 vemos que el Al y Ti se encuentran en una proporción igual, esto lo podemos observar con mayor detenimiento en la figura 5.25, en donde se puede apreciar que ya tenemos una superficie uniforme, con igual proporción de titanio y aluminio.

En cuanto al soporte TiAl/Ti (15) vemos en las figuras 5.26 y 5.27, que la proporción de Ti en este soporte es mucho mayor de la que encontramos de O y Al, en comparación con las demás muestras. Esto es muy probable que se deba a que en esta muestra ya encontramos TiO<sub>2</sub>, segregado.

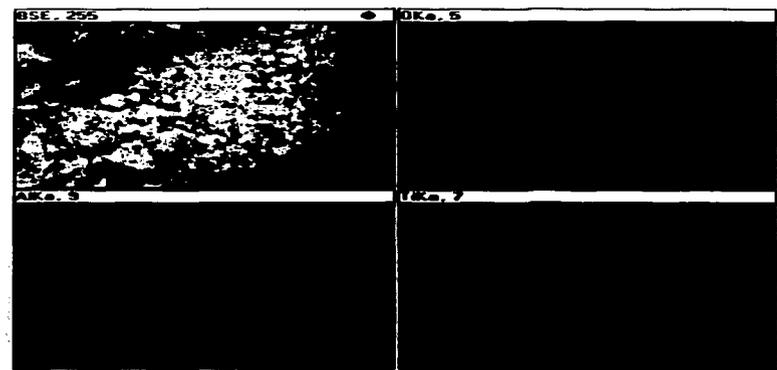


Figura 5.20 EDX para el soporte TiAl

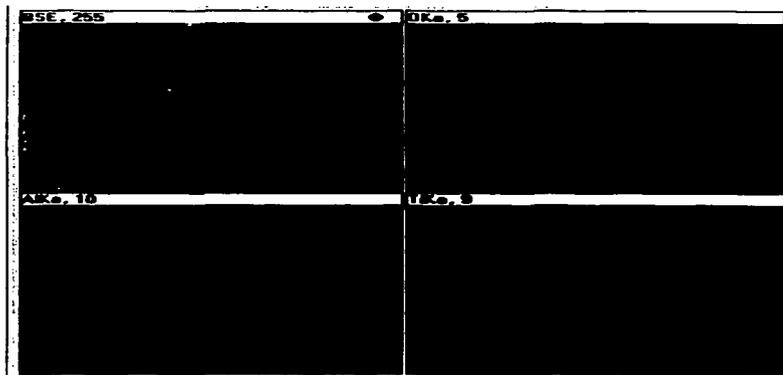


Figura 5.21 EDX amplificación del soporte TiAl.

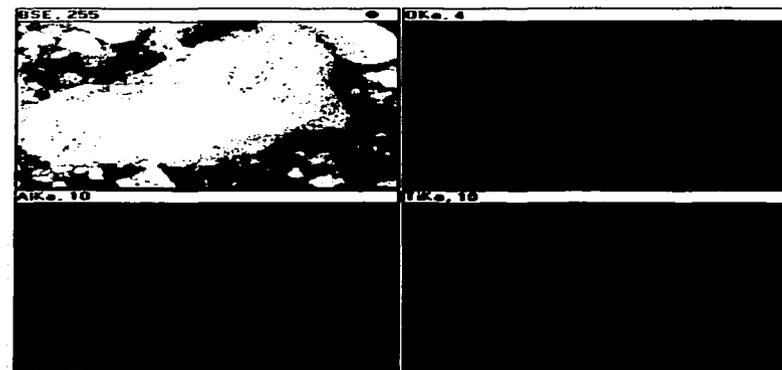


Figura 5.22 EDX para la muestra TiAl/Ti (05).

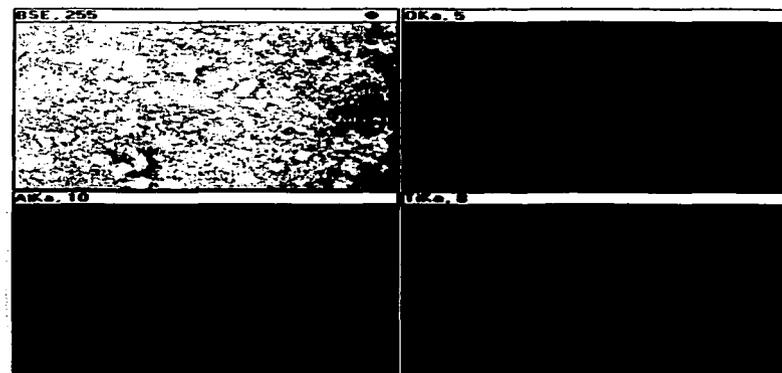


Figura 5.23 EDX ampliación para el soporte TiAl/Ti (05)

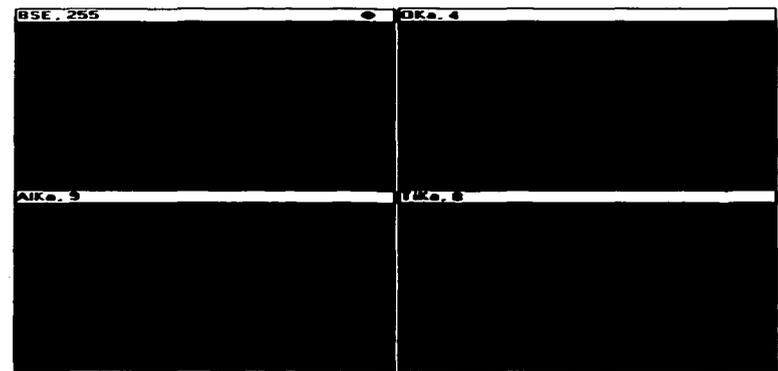


Figura 5.24 EDX para el soporte TiAl/Ti (10)

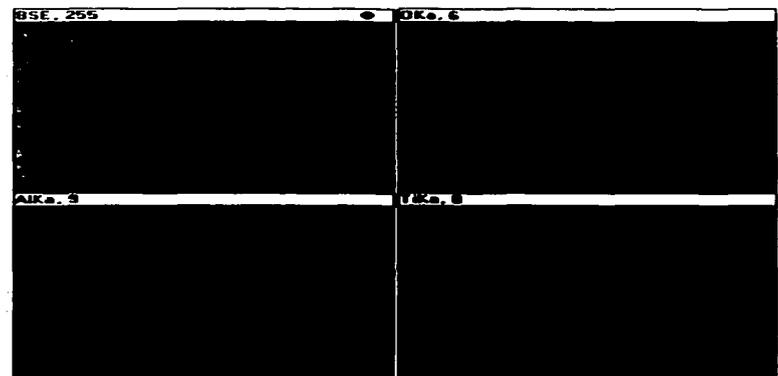


Figura 5.25 EDX amplificación para la muestra TiAl/Ti (10)

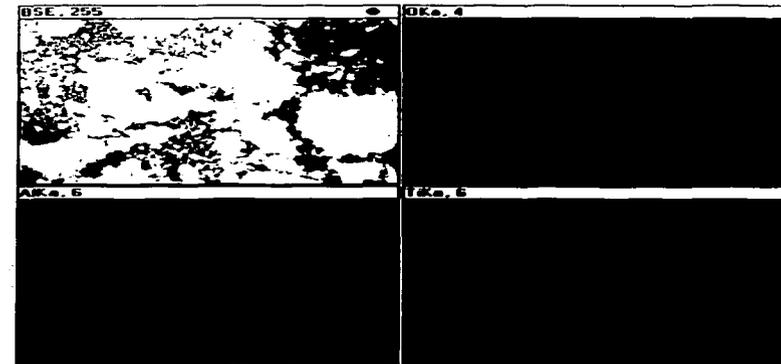


Figura 5.26 EDX para la muestra TiAl/Ti (15)

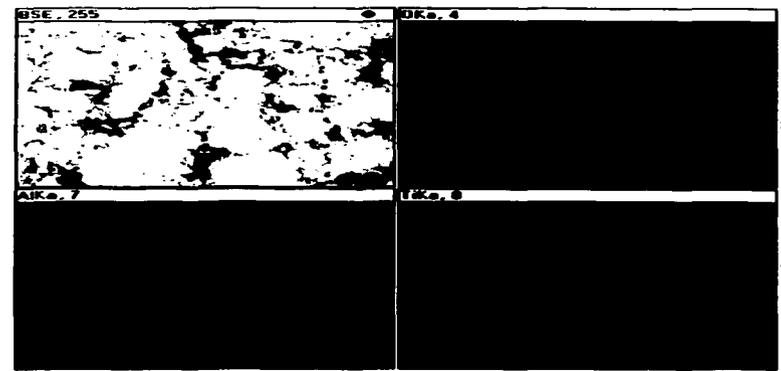


Figura 5.27 EDX amplificación del soporte TiAl/Ti (15)

La composición de los soportes analizados por EDX se presenta en la tabla 5.4 y 5.5, además del los porcentajes teóricos como comparación. Se observa que el %Peso y %Atómico para titanio va creciendo mientras que estos mismos porcentajes para la alúmina van disminuyendo, al aumentar la cantidad de titanio presente en el soporte. En cuanto al Oxígeno vemos que se mantiene estable. Estos resultados nos indican que efectivamente la cantidad de titanio presente en la muestra fue aumentando conforme más titanio se agrega a la muestra y disminuyendo así el porcentaje de alúmina presente en la superficie del soporte.

En cuanto a los porcentajes teóricos de elemento y atómico vemos que no difieren mucho de los obtenido por el EDX, lo que nos indica que la cantidad impregnada en el soporte fue la adecuada.

Soporte	% Peso Experimental			%Peso Teórico		
	O	Al	Ti	O	Al	Ti
TiAl	43.87	29.43	26.7	44.22	29.47	26.31
TiAl/Ti (05)	44.34	26.17	29.50	43.43	25.17	31.39
TiAl/Ti (10)	43.91	24.64	31.45	44.60	22.70	32.68
TiAl/Ti (15)	40.39	19.65	39.96	42.68	19.44	37.88

Tabla 5.4. %Peso Experimental y Teórico de los soportes impregnados obtenido por EDX

Soporte	% Atómico Experimental			%Atómico Teórico		
	O	Al	Ti	O	Al	Ti
TiAl	62.46	24.84	12.69	62.46	25.17	12.37
TiAl/Ti (05)	63.61	22.26	14.13	62.97	21.45	15.58
TiAl/Ti (10)	63.61	21.17	15.22	63.41	19.4	17.15
TiAl/Ti (15)	61.77	17.82	20.41	63.71	17.43	18.86

Tabla 5.5. %Atómico Experimental y Teórico de los soportes impregnados obtenido por EDX

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3.4 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

La Figura 5.28 presenta los espectros UV-Vis-DRS para los soportes TiAl, TiAl/Ti(X) y además como referencia el espectro DRS del TiO<sub>2</sub>. El soporte TiAl es la muestra que presenta un borde de absorción con menor intensidad comparada con los demás soportes con inicio en 330 nm, pero presenta una banda más ancha centrada en 260 nm, que se debe a la presencia de cationes Ti<sup>+4</sup> cercanos uno a los otros. En cuanto al soporte TiAl/Ti (05) vemos que presenta un borde de absorción con inicio en 395 con la intensidad más alta de todos los soportes.

En el espectro del soporte TiAl/Ti (10) vemos que su inicio se presenta en 355 nm con un borde de absorción de mayor intensidad en 210 nm. Para el soporte TiAl/Ti (15) presenta su borde de absorción con inicio en 370 nm, con el límite superior presente en 290 nm, que son los características que se reportan en la literatura especializada han encontrado para soportes ricos en titanio<sup>[31]</sup> y como podemos ver es el soporte que se acerca más al borde de absorción de la TiO<sub>2</sub>.

El aumento en la intensidad de las bandas para los diversos recubrimientos con titanio de los soportes se puede explicar asumiendo que a menor cantidad de titanio presente en el soporte, el titanio se encuentra enlazado al aluminio a través de puentes de oxígeno. Cuando se aumenta la cantidad de titanio en la muestra, una mayor cantidad de uniones Ti-O-Ti están presentes y las transiciones electrónicas se presentarán a mayores valores en el número de onda, que corresponde a menores energías de la banda prohibida.

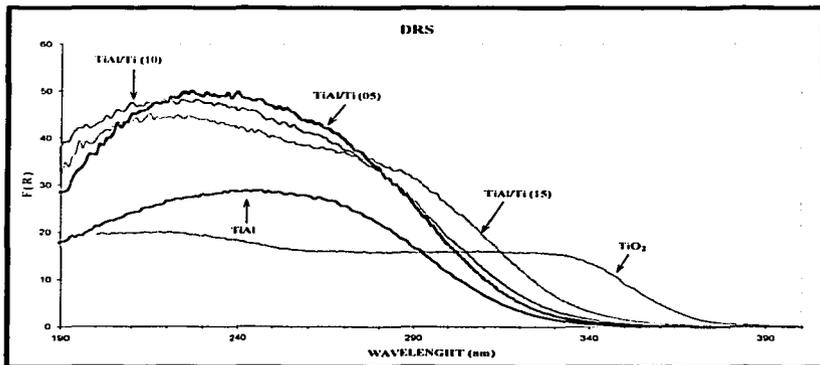


Figura 5.28. Espectros de DRS para los soportes sintetizados

Para poder interpretar los resultados aportados por esta técnica, se calculó para cada uno de los soportes la energía de la banda prohibida “Eg” energía necesaria para hacer pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción\*, ver Apéndice III. Estos resultados se muestran en la tabla 5.6., además del valor tomado de la literatura<sup>[32]</sup> de la energía de “gap” para los catalizadores de WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> y el de los soportes de alúmina y titania, como comparación.

SOPORTE	Eg (eV)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.2
TiAl*	3.9
TiAl/Ti (05)	3.9
TiAl/Ti (10)	3.9
TiAl/Ti (15)	3.7
TiO <sub>2</sub> *	3.4
WO <sub>3</sub> *	4.3
MoO <sub>3</sub> *	4.0

Tabla 5.6 Energía de la banda prohibida para las muestras impregnadas.

\* Esta energía se conoce en inglés como “gap energy”

\* Valores tomados de la bibliografía [32]

Los anteriores resultados se visualizan mejor en la Figura 5.29 en donde observamos que el valor de energía para la banda de conducción de todos los soportes sintetizados es menor que la de la banda de valencia de los catalizadores. Esto nos indica que estos soportes actuarán con propiedades de conducción mayores respecto a los óxidos de tungsteno y molibdeno, logrando así un intercambio electrónico entre el titanio presente en el soporte y el metal base de los posibles catalizadores de hidrotratamiento, haciendo factible la transferencia del electrón de las especies  $Ti^{+3}$  producidas por la reducción del  $Ti^{+4}$  hacia las especies de  $W^{+4}$  ó  $Mo^{+4}$ , dando así la posibilidad de generar más sitios activos. Lo que nos lleva a pronosticar que al aumentar los sitios activos también aumentara la capacidad de hidrodesulfuración.

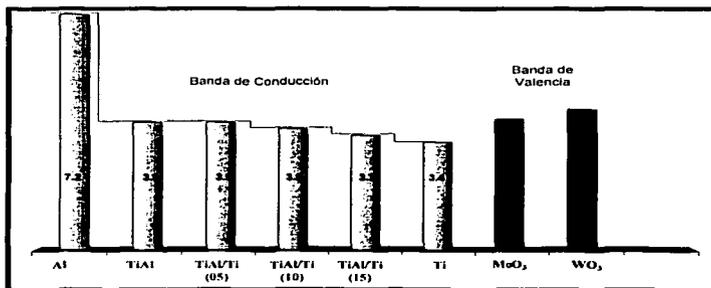


Figura 5.29 Banda de conducción y de valencia para las muestra impregnadas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON MOLÉCULAS SONDA

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la adsorción con pivalonitrilo (PN), que tiene como fin caracterizar los sitios ácidos superficiales de las muestra bajo estudio. En general, se estudian dos componentes de la acidez: la fuerza y el número de sitios. En este trabajo nos interesa el número de sitios ácidos presentes en nuestros soportes, con el fin de conocer el recubrimiento presente en nuestras muestras.

Debido a las características químicas diferentes entre el aluminio y el titanio, cuando adsorbemos PN sobre nuestros soportes deben aparecer, de acuerdo con la literatura, tres bandas distintas en:  $\sim 2305\text{ cm}^{-1}$  la banda de absorción del PN sobre sitios ácidos de Lewis de aluminio. En  $\sim 2281\text{ cm}^{-1}$  la banda de absorción sobre sitios ácidos de Lewis de Ti. Y finalmente en  $2245\text{ cm}^{-1}$  la adsorción del PN en grupos hidroxilos del soporte.

En la figura 5.30 se presentan los espectros obtenidos. Básicamente se observan solo dos bandas muy intensas cuyo máximo se localiza alrededor de  $2284\text{-}2281\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a sitios ácidos de Lewis y en  $2252\text{-}2247\text{ cm}^{-1}$  para la adsorción de PN a través de puentes de hidrogeno. Por la localización de la primera banda, se deduce que predominan en la superficie sitios de titanio. Como comparación se presentan los resultados obtenidos por Gutiérrez-Alejandre y col.<sup>[31]</sup>, que corresponden a soportes basados en óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y sintetizados por sol-gel ricos en titanio. Podemos observar que se presenta un hombro localizado en  $2305\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de sitios CUS de aluminio superficiales, aun para los altos contenidos de titanio. Por lo tanto los resultados parecen indicar que en las muestras preparadas en el presente trabajo encontramos un mayor contenido de titanio superficial. Debido a que las bandas son anchas, no se descarta la posibilidad de la contribución de sitios ácidos de Lewis correspondientes a Al.

Con el objeto de investigar cuál es la contribución de los sitios ácidos de Al, en el apéndice IV se realiza el procedimiento de deconvolución para estimar la exposición de los sitios de aluminio en la superficie de los materiales sintetizados.

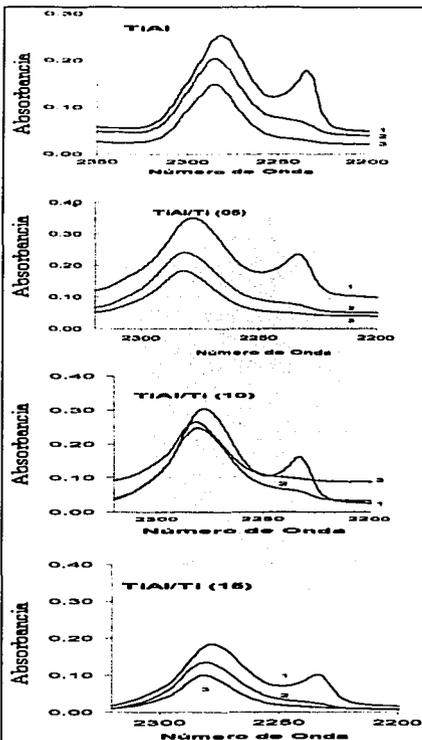


Figura 5.30 Espectro IR de los soportes con pivalonitrilo adsorbido:

- 1 PN sin evacuar.
- 2 PN evacuado a T ambiente.
- 3 PN evacuado a T=100°C.

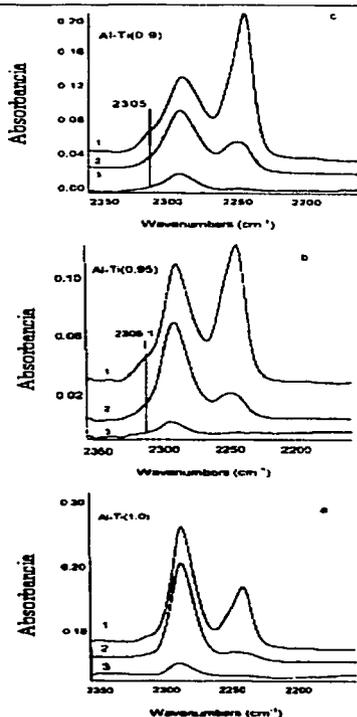


Figura 5.31 Espectro del pivalonitrilo adsorbido en la región vCN para muestras de catalizadores basados en titanio. Tomado de [31], en donde Al-Ti(X) es  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y (X) es la relación  $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$

***CAPÍTULO 6***  
***CONCLUSIONES***

## 6 CONCLUSIONES

### **PRIMERA PARTE: SINTESIS DE LOS SOPORTES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS $Al_2O_3$ - $TiO_2$**

- Al disminuir el pH de preparación de los óxidos mixtos  $Al_2O_3$ -  $TiO_2$  por el método sol-gel, las propiedades texturales (área específica, volumen total de poros) sufren un decremento considerable debido a que se inhibe el funcionamiento del carbonato de amonio como agente regulador de la distribución de volumen de poros, esto debido al decremento de iones  $HCO_3^{1-}$  y  $CO_3^{2-}$  presentes durante el proceso de maduración.
- Se encontró que las mejores propiedades texturales se encuentran en el equilibrio de iones  $HCO_3^{1-}/CO_3^{2-}$  localizado a pH's de entre 9 y 10.
- Respecto al parámetro de síntesis temperatura, encontramos que con la disminución de ésta, tanto el área específica como el volumen total de poro sufren un decremento causado porque la solubilidad del carbonato de amonio esta en relación directa con la temperatura y por lo tanto, a temperaturas bajas tendremos menos iones carbonato y en solución lo que afecta la acción del ARDVP. A temperaturas mayores de 40 °C, los iones en solución se pierden debido a su transformación en  $CO_2$  gaseoso.
- Las condiciones de preparación adecuadas para obtener mejores propiedades texturales de los soporte de óxidos mixtos  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  por el método sol-gel con relación molar  $Ti/Al=0.5$  son a pH's de entre 9 y 10 y a temperaturas de 25 a 30°C.
- Se recomienda controlar la atmósfera de una mejor manera, quizá realizando las preparaciones en atmósfera autógena, evitando en lo posible la salida del  $CO_2$ .

---

## **SEGUNDA PARTE: EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LOS SOPORTES**

- Los óxidos mixtos impregnados con TiAl/Ti (05), TiAl/Ti (10) y TiAl (15) presentan una decrecimiento en el volumen de poros conforme aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>. Además de presentar una disminución progresiva en los poros de mayor tamaño y una aumento creciente en los poros de menor tamaño.
- La caracterización por FT-Raman, muestra que el único soporte con evidencia de titanina segregada es el de contenido de TiAl/Ti (15).
- La caracterización por UV-Vis-DRS nos demuestra que los soportes preparados mediante impregnación permitirán una mejor interacción electrónica entre el Titanio del soporte y el metal del catalizador.
- Utilizando las técnica SEM/EDX, observamos una buena dispersión de aluminio y titanio en los soportes preparados. Destaca el soporte TiAl/Ti (10), porque presenta una distribución bastante homogénea.
- En cuanto al estudio de la adsorción de PN por infrarrojo, encontramos que casi no se observan en la superficie para ninguna de las muestras la presencia de alúmina. Sin embargo, dado los resultados de las deconvoluciones nos indican que los sitios ácidos de la alúmina en vez de disminuir aumentan con el contenido de Ti, se recomienda hacer como trabajo futuro un análisis XPS, que nos permitirá conocer la relación atómica en la superficie del titanio y la alúmina.

***APE.NDICES***

APENDICE I

**CÁLCULO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS  
P.HIDRÓXIDO Y 25%+CA**

Para preparar la muestra P. Hidróxidos se hicieron los siguientes cálculos:



Para obtener cuántos moles de nitrato de aluminio corresponderían al isopropóxido de aluminio se hicieron los siguientes cálculos.

$$2.8050 \text{ g IPT} \times \left( \frac{1 \text{ mol IPT}}{204.25 \text{ g IPT}} \right) = 1.3773 \times 10^{-2} \text{ moles IPT}$$

Desco obtener el mismo número de moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

$$1.3773 \times 10^{-2} \text{ moles IPT} \times \left( \frac{375.13 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3} \right) = 5.1517 \text{ g de Al}(\text{NO}_3)_3$$

Y con este dato se preparó la muestra P.Hidróxido, utilizando las mismas proporciones de n-propanol, agua y como precipitante Hidróxido de amonio.

Para preparar el soporte con 25%+CA se hicieron los siguientes cálculos:



$$7.5080 \text{ g de } (NH_4)_2CO_3 \times \left( \frac{\text{mol } (NH_4)_2CO_3}{96 \text{ g } (NH_4)_2CO_3} \right) = 0.0782 \text{ mol de } (NH_4)_2CO_3$$

$$0.0782 \text{ mol de } (NH_4)_2CO_3 \times 0.25 = 0.0195$$

$$0.0782 \text{ mol de } (NH_4)_2CO_3 + 0.0195 = 0.0977 \text{ mol de } (NH_4)_2CO_3$$

Con este dato calculamos cuantos gramos de CA necesitamos agregar para sintetizar un soporte con 25% más de carbonato de amonio.

$$0.0977 \text{ mol de } (NH_4)_2CO_3 \times \frac{96 \text{ g } (NH_4)_2CO_3}{\text{mol } (NH_4)_2CO_3} = 9.3792 \text{ g } (NH_4)_2CO_3$$

Y con este valor se preparó este soporte, utilizando las mismas cantidades de IPA, IPT y H<sub>2</sub>O que para de los demás soportes.

APENDICE II

CÁLCULO DE LA MONOCAPA TEÓRICA DE TiO<sub>2</sub> EN EL SOPORTE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

La cantidad necesaria de titania para obtener la cobertura teórica de una monocapa sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> se estimó de la siguiente manera:

Se estimó asumiendo que la densidad ionizada del plano (010) de la anatasa es 6.25 Ti<sup>4+</sup>/nm<sup>2</sup>

I MONOCAPA TEÓRICA

$$\left(6.25 \frac{\text{Ti}^{4+}}{\text{nm}^2}\right) \times \left(\frac{345.9153 \text{ m}'}{\text{g de soporte}}\right) \times \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol TiO}_2}{6.022 \cdot 10^{23}}\right) = \frac{3.59 \cdot 10^{-3} \text{ mol TiO}_2}{\text{g de soporte}}$$

Con este dato preparamos 1.5 g de soporte:

$$1.5 \text{ g de soporte} \times \left(\frac{3.59 \cdot 10^{-3} \text{ mol TiO}_2}{\text{g de soporte}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol IPT}}{1 \text{ mol TiO}_2}\right) \times \left(\frac{284.26 \text{ g IPT}}{1 \text{ mol IPT}}\right) = 1.53079 \text{ g IPT}$$

Ahora calculamos el volumen de IPT V<sub>IPT</sub> necesario:

$$V_{\text{IPT}} = 1.53079 \text{ g IPT} \times \left(\frac{1 \text{ ml}}{0.955 \text{ g}}\right)$$

$$V_{\text{IPT}} = 1.6028 \text{ ml de IPT}$$

Obtuvimos midiendo el volumen de mojado que el volumen de impregnación de 1g de soporte es 2.8ml, por lo tanto para 1.5 g:

$$V_r = 1.5 \text{ g de soporte} \times \left(\frac{2.8 \text{ mL}}{\text{g de soporte}}\right) = 4.2 \text{ mL}$$

Para completar esta cantidad utilizaremos el n-propanol:

$$V_{\text{NPP}} = 4.2 \text{ mL} - 1.6028 = 2.59 \text{ mL n-propanol}$$

En la siguiente tabla se muestran las cantidades necesarias para preparar los soportes:

SOPORTE	V <sub>IPT</sub> (mL)	V <sub>NPP</sub> (mL)
TiAl/Ti (05)	0.8	3.4
TiAl/Ti (10)	1.6	2.6
TiAl/Ti (15)	2.4	1.8

## APENDICE III

### CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA (E<sub>g</sub>)

La Energía de gap o de banda prohibida es la energía necesaria para hacer pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

De los espectros se traza para cada uno, una tangente que se prolonga hasta el eje de las X este valor es  $\lambda$  y se sustituye en la siguiente ecuación, correspondiente a la energía de un fotón:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{1239.6}{\lambda}$$

Donde:

Constante de Planck	$h = 4.132 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$
Velocidad de la luz en el vacío	$c = 3 \times 10^{17} \text{ nm/s}$

Este valor es la Energía de gap. A continuación se dan los valores de  $\lambda$  y su correspondiente energía de gap para las muestras impregnadas:

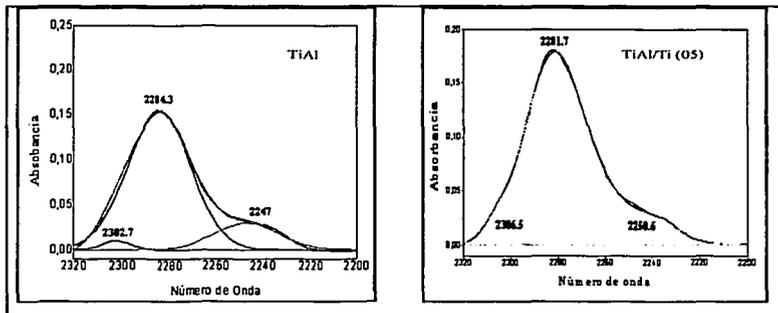
TiAl	322	3.9
TiAl/Ti (05)	322	3.9
TiAl/Ti (10)	338	3.8
TiAl/Ti (15)	328	3.7

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**APÉNDICE IV.**

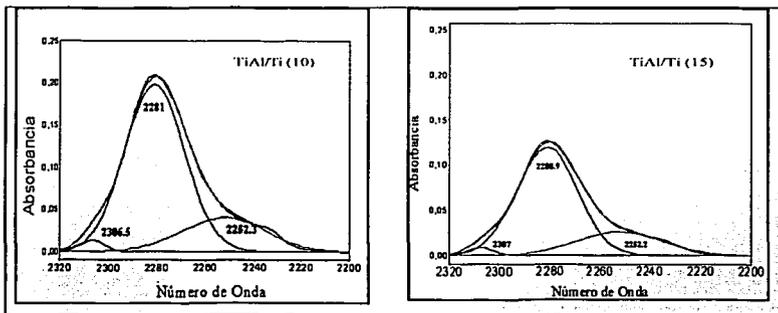
**DECONVOLUCIÓN APLICADA A LOS ESPECTROS DE IR PIVALONITRILLO ADSORBIDO.**

Debido a la anchura de las bandas obtenidas en los espectros de IR PN adsorbido, que nos llevan a sospechar la presencia de sitios de aluminio superficial y con el fin de identificar y cuantificar las contribuciones correspondientes a las posibles bandas de los sitios ácidos de la alúmina y la titanía, se hizo un análisis mediante el método matemático de deconvolución. Para tal efecto se utilizó el programa de computo Origin 7.0 y se aplicó a los espectros de las muestras TiAl y TiAl/Ti (X) con PN a temperatura ambiente. En cada caso el número de bandas y la posición se dejaron libres y el programa realizó el mejor ajuste. Sin embargo, las posiciones de los máximos corresponden bien con lo reportado en la literatura <sup>[31]</sup> para la interacción del pivalonitrilo, tanto para los sitios ácidos de Lewis de aluminio ( $2305\text{ cm}^{-1}$ ) como los del titanio ( $2281\text{ cm}^{-1}$ ). En la figura 5.32 se muestran los resultados de este procedimiento para los soportes sintetizados.



**Figura AIV** Deconvoluciones de los espectros TiAl y TiAl/Ti (X) con PN a temperatura ambiente.

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**



**Figura AIV. (continuación).** Deconvoluciones de los espectros TiAl y TiAl/Ti (X) con PV a temperatura ambiente.

Como podemos ver en todos los espectros se obtuvo un buen ajuste, obteniéndose una correlación mayor de 0.998 para todos los casos. Los espectros más intensos corresponden a las muestras TiAl/Ti (05) y TiAl/Ti (10).

Adicionalmente se calcularon la relación de los sitios ácidos de titanio con los de alúmina, utilizando las intensidades de cada una de las bandas obtenidas de las deconvoluciones. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Soporte	TiAl	TiAl/Ti (05)	TiAl/Ti (10)	TiAl/Ti (15)
Intensidad SAl	0.00966	0.011847	0.013695	0.008432
Intensidad STi	0.15395	0.17351	0.19612	0.11964
STi/SAl	16.033	14.645	14.202	14.188

Como se puede ver en estos resultados que el número de sitios ácidos de aluminio aumentan al incrementarse la cantidad de titanio presente en el soporte, lo cual no debería suceder, sino todo lo contrario, por lo cual se recomienda para trabajos futuros utilizar XPS para analizar la superficie del soporte

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

# ***BIBLIOGRAFÍA***

## BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> Luck F., Bull. Soc. Chem. Belg., Vol. 100 (1991) 11.
- <sup>2</sup> Ramírez, J., Fuentes, S., Vrinat, M. y Breyse, M., Applied Catalysis, Vol. 52 (1989) 211-224
- <sup>3</sup> Wei Z. B., Xin, Q. Guo X., Grange P. y Delmon B., Applied Catalysis, Vol. 63 (1990) 305-317
- <sup>4</sup> Pophal C., Kameda F. Yoshinaka S. y Segawa K., Catalysis Today, Vol. 39 (1993) 21-32.
- <sup>5</sup> Gutiérrez-Alejandre, A., Caracterización de catalizadores W soportados sobre óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Tesis de Maestría, UNAM (1995) 35.
- <sup>6</sup> Yoshinaka S. y Segawa K., Catalysis Today, Vol. 45(1998) 293-298.
- <sup>7</sup> Yoshinaka S. y Segawa K., Catalysis Today, Vol. 63 (2000) 123-131.
- <sup>8</sup> Boorman P. M., Chong K, Kidd R. A. and Lewis J. M., Journal of Catalysis, Vol. 128, 537-550
- <sup>9</sup> Kuchi Okawa, Atsuchi, Satsuma, Tadachi Hattoshi and Yuochi, Catalytic Science and Technology, Vol. 1 (1991) 507-508
- <sup>10</sup> Borque M. P., López-Agudo A. y Olguin A, Applied Catalysis A: General, Vol. 180 (1999) 53-61
- <sup>11</sup> Ramirez J, Cedeño L. y Vrinat M., Applied of Catalysis, Vol. 93 (1993) 163-180.
- <sup>12</sup> Ramirez J., Cedeño L., y Busca G., Journal of Catalysis, Vol.184 (1999) 59-67.
- <sup>13</sup> Wei Z. B, Xin Q., Guo X., P. Grange y B. Delmon, Applied Catalysis, Vol.75 (1991) 179-191.
- <sup>14</sup> Gutiérrez-Alejandre A., Gonzalez M., Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 23(1998) 265-275.
- <sup>15</sup> K.Tanabe, T. Simiyoshi, K. Shibata, J. Kitawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 46 (1973) 1064.
- <sup>16</sup> C. Brinqler, G. Shrerer, Sol-Gel Science, J. Of Non-Crystal Solids, Vol. 63 (1984) 145.
- <sup>17</sup> J.M. Thomas, U.S. Patent 3791 808 (1994), B.E.Joldas, Journal of Mater Sci., Vol. 12 1203.
- <sup>18</sup> C. Chavez, J. Livage, M. Henry, F. Baboneau, J of Non-Crystal Solids, Vol. 100 (1998) 65.
- <sup>19</sup> B.E. Handy, M. Maciejewski, A. Baiker, A. Wokaum, J. Mater. Chem., Vol. 8 (1992) 833.
- <sup>20</sup> Miller, B. y Ko, E., Catalysis Today, Vol. 35 (1997) 268-292.
- <sup>21</sup> Klimova T., Carmona E., Ramirez J., J. Of. Materials Science, Vol. 33 (1998) 1981-1990.
- <sup>22</sup> Klimova T., Gonzalez H., Ramirez J, Preparation of Catalysts VII b. Delmon, 1998.807-815.
-

- 
- <sup>23</sup> Brunauer S., Emmett P.H, E. Teller, Journal American Chemistry Society, Vol. 60 (1938) 309
- <sup>24</sup> González-Cruz M., Desarrollo y Caracterización de Catalizadores de Hidrotratamiento soportados sobre alúmina recubierta por titanio, Tesis de Maestría, 1996
- <sup>25</sup> Ordoñez L., Desarrollo de Soportes Catalíticos de Alúmina recubierta con titanio para catalizadores de Hidrodesulfuración (HDS), Tesis de Maestría (2001).
- <sup>26</sup> Odebrand C.U.I, Brandin, Busca G., Journal of Catalysis, Vol. 135 (1992) 505
- <sup>27</sup> Richard A, Curtis L., Handbook of infrared spectra of inorganic compounds, Vol. 1 120.
- <sup>28</sup> Marcel F, Atlas D' Equilibres Electrochimiques, Diagrammes d' Equilibres. 450-455.
- <sup>29</sup> Robert H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, **Physical and Chemical Data**. 120-128.
- <sup>30</sup> Ramírez J., y Gutiérrez-Alejandro A., Journal of Catalysis, Vol. 170 (1997), 108-122
- <sup>31</sup> Gutiérrez –Alejandro A., Busca G y Ramírez J., Microporous Materials, Vol. 12 (1997) 79-71
- <sup>32</sup> Macías G, Hidrogenación e Hidrodesulfuración sobre catalizadores NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Tesis de Licenciatura (2002)