

66  
reg



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES DE ESPECIALIZACIONES  
FAC. DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE OXIDOS DE TITANIO  
Y ALUMINIO, PARA SU USO COMO  
SOPORTES CATALITICOS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A :  
**JOSE ANGEL HERNANDEZ ORTIZ**



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. en C. LUIS CEDEÑO CAERO  
**VOCAL:** DR. RAFAEL HERRERA NAJERA  
**SECRETARIO:** M. en C. ROGELIO CUEVAS GARCIA  
**1er SUPLENTE:** DR. ADRIAN BENITEZ P.  
**2o SUPLENTE:** DRA. TATIANA KLIMOVA

**SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**LABORATORIO DE CATALISIS Y FLUIDIZACION,  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA,  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO,  
FACULTAD DE QUIMICA,  
U. N. A. M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

M. en C. LUIS CEDEÑO CAERO



**SUSTENTANTE:**

JOSE ANGEL HERNANDEZ ORTIZ



---

## DEDICATORIAS

**A Dios.**

*Por haberme dado la vida, y guiarme por el camino del bien y por darme fuerzas para seguir adelante.*

**A Mis Padres Lucio y María de la Paz.**

*Por haberme engendrado y haberme dado un hogar maravillosa al lado de ustedes. Con toda mi amor.*

**¡ Los Quiero !**

**A Mis Hermanas; María Luisa, José Luis, Susana, Josefina, Francisco, José Humberto y Rosaria.**

*Por siempre brindarme su cariño y su apoyo.*

**A Mis Sobrinos y sus Padres; Nicolas, Verónica Esperanza, Walter Carlos, Rosa María, Gerardo Alin, Luis David, María de Lourdes y Hugo.**

*Para que sea un motivo de superación en la vida.*

**A María Trinidad.**

*Por estar siempre a mi lado brindándome su apoyo y su cariño.*

*Quien con el Brillo de su amor alegra todo.*

**A Mis Amigos y Campañeros; Vicente L., Alejandra S., Jorge A., Mario R., Luis S., Raúl Q., Carlos R., Nicolas, Martha A., Lilia A., Juan (el químico), Ricardo V. (el gato), Andrés (el metalero), Marcelino L., Marco A., Mauricio N., Sergio M., Rodolfo F. y Antonio M.**

*Por aceptarme como soy sin pretender cambiarme.*

**A la Memoria de Gerardo Cuesta Marcial**

*Por permitirme compartir con el los primeros años en la Facultad de Química.*

*¡Descanse en Paz!*

---

---

## AGRADECIMIENTOS

*A mi Asesor M. en C. Luis Cedeño Cuero.*

*Por transmitirme sus conocimientos y experiencias para el desarrollo de este trabajo.*

*A Rogelio Cuevas García y Rufino Nava Mendoza.*

*Por sus consejos e ideas.*

*Al Dr. José Luz González Chavéz.*

*Por su amistad y su apoyo brindado en la realización de este trabajo.*

*A Mis Compañeros De Laboratorio; Horacio, Alma, Perla, Marcela, Alejandra, Marco, Cornelio, Alfredo, Angel, Guillermo, Martha y Guillermo Costilla.*

*Por brindarme su amistad y hacer agradable mi estancia en el laboratorio.*

*A la U.N.A.M.*

*Por seguir formando profesionales para México y ser el orgullo de los Universitarios.*

*A la Facultad de Química.*

*Por haberme brindado mi formación profesional.*

*A Mls Profesores.*

*Por transmitirme su grandiosos conocimientos.*

*Un agradecimiento muy especial a María Trinidad Bueno Carmona por su valiosa ayuda en la elaboración de este trabajo.*

---

## INDICE

<b>INDICE</b>	<i>i</i>
<b>INTRODUCCION</b>	1
<b>OBJETIVOS</b>	2
<b>CAPITULO I. GENERALIDADES</b>	3
1.1 Soportes para Catalizadores de Hidrotratamiento (HDT)	4
1.2 Proceso Sol-Gel	6
1.3. Parámetros que describen la Textura de los Soportes	7
1.3.1. Area Superficial Específica	8
1.3.1.1 Método BET	8
1.3.2. Distribución de Tamaño de Poro	8
1.3.2.1 Isotermas de Adsorción	9
1.3.2.2 Curvas de Histéresis	10
1.4. Electrocínética y El Potencial Zeta	12
1.4.1 Doble Capa Electroquímica	12
1.4.2 Influencia de Iones en Solución	14
1.5. Acidez Superficial	15
1.5.1 Técnica de Desorción a Temperatura Programada (TPD)	17
<b>CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	19
2.1 Preparación de Soportes Catalíticos ( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) por el Proceso-Sol-Gel	20
2.2 Potencial Zeta en el Proceso de Gelación	22
2.3. Técnicas de Caracterización de los Soportes	24
2.3.1. Determinación del Area Superficial y Tamaño de Poro	24
2.3.1.1 Preparación de la Muestra	24
2.3.1.2 Prueba de Adsorción - Desorción	26
2.4 Determinación del Punto de Cero Carga	26
2.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD) de Amoniaco	27

<b>CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES.</b>	29
3.1 Potencial Zeta Durante la Gelación del Soporte	30
3.2. Area Superficial y Distribución de Tamaño de Poro	31
3.2.1 Isotermas de Adsorción	31
3.2.1 Area Superficial Especifica	32
3.2.3 Loops de Histeresis ( forma de los poros )	34
3.2.4 Distribución del Tamaño de Poro	34
3.3. Punto de Cero Carga	36
3.3.1 Determinación del Electrolito Soporte	36
3.3.2 PZC para Diferentes Soportes	38
3.4 Acidez Superficial	39
<b>CONCLUSIONES</b>	42
<b>ANEXOS</b>	43
I Determinación del Area Superficial	AI-1
II Distribución de Tamaño de Poro	AII-1
III Cálculo de la Calidad de NH <sub>3</sub> Desorbido en el TPD	AIII-1
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	50

## INTRODUCCION

Debido al gran incremento en el costo de las fuentes de energía, la mayor demanda de combustibles derivados del petróleo y además de los problemas de contaminación ambiental que provoca el uso de combustibles fósiles, es necesario obtener combustibles más limpios de contaminantes (tales como metales pesados, hidrocarburos aromáticos, compuestos de azufre y nitrógeno) de cortes de petróleo cada vez más sucios, por lo cual se requiere de procesos de hidrotratamiento (HDT) más eficientes y con condiciones de operación más rigurosas.

El uso de condiciones de proceso más críticas, requiere de un gasto mayor en proceso, por lo tanto se deben buscar otras alternativas para disminuir estos.

Una manera de disminuir estos costos es el empleo de procesos más eficientes, en los cuales se pueda disminuir el uso de servicios tales como vapor de calentamiento, combustibles, agua de enfriamiento y energía eléctrica. Otro aspecto muy importante es el desarrollo de catalizadores con mayor eficiencia y mayor selectividad. Dichos catalizadores deben de ser resistentes a las condiciones de proceso, de bajo costo y recuperables.

En los procesos de HDT el catalizador más utilizado emplea Molibdeno como metal activo el cual en algunas ocasiones es promovido con Níquel y/o Cobalto. Por lo regular los soportes catalíticos más empleados son los óxidos metálicos como:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.

Para que un óxido metálico pueda ser usado como soporte catalítico no debe de provocar reacciones adversas al proceso, ni inhibir las reacciones principales. Por otro lado se ha encontrado<sup>1</sup> que los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$  son más activos debido a una mejor dispersión de la fase activa y una menor interacción entre la fase activa y el soporte, pero con la desventaja de baja área superficial. Sería deseable un soporte catalítico con las ventajas de la alúmina y la titania.

En el presente trabajo hablaremos de la importancia de los soportes catalíticos en catálisis heterogénea y especialmente del soporte mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , así como algunas de sus principales caracterizaciones, para lo cual hemos dividido el trabajo en cuatro capítulos.

En el capítulo I Generalidades, mostramos los principales soportes empleados en los catalizadores de HDT, el proceso sol-gel para obtener óxidos mixtos, los parámetros que describen la textura de un soporte tales como: área superficial específica y la distribución de tamaño de poro empleando las curvas de histéresis y las isotermas de adsorción. También hablaremos de la importancia de la electrocinética y potencial zeta y finalmente hablamos de la acidez de los soportes, la gran variedad de técnicas desarrolladas para determinar este

---

<sup>1</sup>Ramírez J., S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, Appl. Catal., 52, 211 (1989)



parámetro y especialmente de la técnica termoanalítica que es la desorción a temperatura programada.

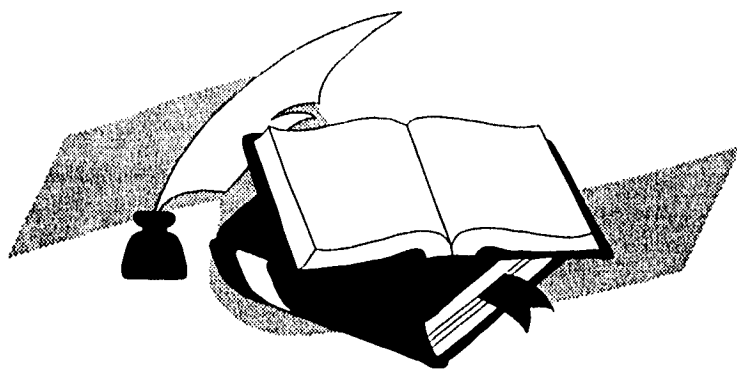
En el capítulo II Desarrollo Experimental, describimos la parte experimental desarrollada para cada una de las caracterizaciones utilizadas. Se habla primero del método sol-gel para preparar una serie de soportes mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la medición del PZ del gel durante su preparación, después describimos paso a paso la técnica para obtener el área de los soportes obtenidos y la distribución de tamaño de poro por el método multipunto. Enseguida desarrollamos la técnica de migración electroforética para obtener el PZ de los soportes a varios pH y obtener el punto de cero carga (PZC) de éstos. Finalmente se realizó la desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco en los soportes.

El capítulo III, es la parte donde presentamos los resultados y la discusión de los mismos para cada una de las técnicas de caracterización empleadas. Primero mostramos el PZ en el proceso de gelación, los resultados de área obtenidos para después pasar a la distribución de radio de poro, el punto de cero carga y finalmente la acidez de las muestras.

En el capítulo IV, damos nuestras conclusiones en base a todos los resultados obtenidos y los fundamentos teóricos desarrollados en torno a estos.

## OBJETIVOS

- Preparar soportes catalíticos para catalizadores de hidrotreatmento por el método Sol-Gel con diferentes contenidos de alúmina y titania.
- Hacer un estudio de los parámetros que describen la textura de los soportes preparados, para lo cual les determinaremos el área superficial y su distribución de tamaño de poro.
- Implementar la técnica de migración electroforética y determinar el punto de cero carga por medio de ésta, para cada uno de los soportes obtenidos.
- Determinar el número total de sitios ácidos y la densidad de sitios ácidos para cada uno de los soportes, empleando la técnica termoanalítica de desorción a temperatura programada de amoníaco.



***GENERALIDADES***

---

## GENERALIDADES

En este capítulo presentamos en primer término, las características que debe de cubrir un soporte para un catalizador y en especial los de hidrot ratamiento (HDT). También mostramos los aspectos teóricos en la preparación de soportes por el método sol-gel, la teoría para determinar el área superficial y el tamaño de poro, los aspectos teóricos sobre electrocinética y potencial zeta y finalmente la importancia de la acidez superficial tanto de los soportes como de los catalizadores.

### 1.1 SOPORTES PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO (HDT)

Investigaciones recientes proponen que el soporte catalítico es determinante en la actividad de los catalizadores de HDT.<sup>1</sup> En términos generales, las propiedades de los catalizadores (dispersión, acidez superficial, etc.) se ven influenciadas significativamente por las propiedades del soporte, cuando éstos se impregnan con pequeñas cantidades de compuestos activos. Cuando la carga metálica es grande, la influencia del soporte es menos determinante pero sigue siendo importante.<sup>2</sup>

Un buen soporte para catalizadores de HDT debe cumplir con ciertos criterios tanto físicos como económicos entre los que se deben incluir los siguientes:<sup>3</sup>

- a) Que establezca a los óxidos de los metales de los grupos VIB y VIII (metal base y metal promotor respectivamente)
- b) Que contribuya a la formación de los sitios activos en fases altamente dispersas, con baja interacción entre el óxido y el soporte.
- c) Alta pureza, o al menos ausencia de cualquier impureza que tenga alguna influencia negativa en la fase activa.
- d) Que no se presenten reacciones indeseables debidas al soporte.
- e) Alta estabilidad térmica bajo las condiciones de reacción.
- f) Buena resistencia mecánica y facilidad de moldeo para darle la forma de extruidos adecuados.
- g) Sin efectos adversos durante el proceso de recuperación de los metales de los catalizadores usados
- h) Adecuada estructura de poros y área superficial.

---

<sup>1</sup>Cuevas García R., "Catalizadores de CoMo/TiO<sub>2</sub> y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con Flúor", TESIS Maestría, Fac. Química, U.N.A.M., México D. F. (1993)

<sup>2</sup>Kueta J., Appl Catal., 27, 21 (1986)

<sup>3</sup>Luck F., Bull. Soc. Chim. Bel., 100(11&12), 781 (1991)

De las características mencionadas anteriormente la alúmina cumple con la mayoría de éstas, por lo que es el soporte más empleado en la preparación de catalizadores de HDT. De las formas cristalográficas que presenta la alúmina, la más empleada es la gamma ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Otros soportes que han encontrado uso en catalizadores de HTD aparte de la  $\gamma$ -alúmina tenemos:  $\text{SiO}_2$ , Carbono  $\text{TiO}_2$ -MeOx (donde Me = Zr, Ce, Mn, Mg, Zn),  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ , minerales naturales (bauxitas, arcillas, sepiolitas, etc.), cerámicas, zeolitas y sílice-alúmina.

De todos ellos un soporte prometedor es la titania. Se ha encontrado que los catalizadores de HDT preparados sobre titania son más activos y eficientes que los equivalentes en el soporte tradicional (alúmina). Pero cuenta con la desventaja de baja área superficial.

Investigaciones hechas por Nishijima<sup>4</sup> y Shimada<sup>5</sup> en catalizadores de sulfuro de Mo con diferentes soportes catalíticos empleados en HDT encontraron que entre los óxidos examinados el orden de efectividad de los soportes para cada actividad catalítica de las reacciones de hidrocracking (HYC), hydrogenación (HYD) e hidrosulfuración (HDS) es la siguiente:

HYC de difenilmetano:	$\text{TiO}_2 \gg \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{MgO}$
HYD de 1-metilnaftaleno:	$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 \gg \text{MgO} > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$
HDS de dibenzotiofeno:	$\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$

La caracterización de los catalizadores demostró que la actividad catalítica depende de la estructura y propiedades del óxido del metal, el cual es el precursor de las especies sulfuradas activas. Sobre los soportes de alúmina y titania encontraron una alta dispersión de polimolibdato en dos dimensiones, la cual favorece la actividad de HYD, en contraste, los resultados indican que la actividad para HYC requiere de formas electronegativas de las especies de Mo, las cuales inducen los sitios ácidos de Brønsted.

<sup>4</sup>A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, *Polyhedron* 5(1&2), 243 (1986)

<sup>5</sup>H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima, *J. Catal.*, 110, 275 (1988)

Forger y Anderson<sup>6</sup> han reportado el uso de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte catalítico para el catalizador de iridio en la reacción de cracking de n-butano a metano, etano y propano, así como del 2,2-dimetil propano a metano, etano e isobutano, con buenos resultados de actividad, selectividad y estabilidad. Rodenas<sup>7</sup> et. al. reportaron el uso óxidos binarios de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalizadores con diferentes relaciones (Ti/Al) los cuales se emplearon en la isomerización de 1-buteno y en la deshidratación de 2-butanol. con excelentes resultados de actividad y selectividad.

Se ha observado que el uso de soportes de óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) en catalizadores de HDT empleados en las reacciones de HYD e HDS incrementan la actividad catalítica.

Todos estos resultados nos llevan a la conclusión de que los soportes mixtos titania-alúmina se les puede modificar algunos de los siguientes parámetros; área superficial, diámetro de poro y acidez superficial.

## 1.2 PROCESO SOL-GEL

El proceso Sol-Gel es actualmente una técnica aplicable a la preparación de una amplia variedad de materiales policristalinos y amorfos empleados en cerámicos de alta tecnología, ópticos, electrónicos y más recientemente en aplicaciones catalíticas.

Este proceso, que básicamente es una técnica húmeda, consiste de las siguientes etapas:

- 1) preparación de la solución de los alcóxidos metálicos
- 2) hidrólisis
- 3) polimerización
- 4) secado
- 5) calcinación

Las ventajas de este proceso sobre las preparaciones tradicionales (reacciones en estado sólido) son: productos de alta pureza, homogeneidad, control de macro y micro estructuras y bajas temperaturas de procesamiento.

Estas propiedades de homogeneidad y control de macro y micro estructuras son particularmente importantes, ya que nos permite obtener, tanto en materiales conocidos como en nuevos materiales, propiedades, acaso no obtenidas por otros métodos.

<sup>6</sup>Forger K., Anderson J. R., Appl. Catal., 23, 139 (1986)

<sup>7</sup>Elvira Rodenas, Tsutomu Yamaguchi, Hideshi Hattori, Kozo Tanabe, J. Catal., 69, 434 (1981)

El proceso Sol-Gel tiene la particularidad de formar geles altamente porosos (hasta del 90%), lo cual en aplicaciones catalíticas, resulta ser una gran ventaja, ya que nos proporciona una alta área superficial.

Un problema que se presenta en este método es el rompimiento de las paredes de los poros (cracking) debido a los esfuerzos generados durante el secado de los geles. La generación de esfuerzos en el secado es función del tamaño del poro y de la rapidez de evaporación del líquido en el poro.

En este proceso, si dos compuestos metálicos son usados, se obtiene un óxido binario; con tres, un óxido ternario, las posibilidades son entonces infinitas. La extensa disponibilidad de soportes apropiados permite el uso de catalizadores metálicos soportados requeridos en la variedad de procesos industriales. Las propiedades físicas del soporte pueden ser aprovechadas para propósitos catalíticos.

Este método fue ampliamente estudiado por Nava<sup>8</sup> para la síntesis del soporte mixto de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  precursor del titanato de aluminio y provee la posibilidad de preparar soportes mixtos con diferentes proporciones de  $TiO_2$  y por lo tanto, con propiedades superficiales diferentes, deseables en un soporte de catalizador de HDT.

### **1.3. PARÁMETROS QUE DESCRIBEN LA TEXTURA DE LOS SOPORTES**

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Algunas veces, el propio material catalítico puede prepararse en una forma con una alta área superficial. Cuando esto no es posible, se pueden usar materiales que sí se puedan preparar de esta forma, como portadores (soportes) sobre los cuales se dispersa el metal activo (sustancia catalítica).

La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, imponen la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial.

El método para predecir los efectos cuantitativos de la transferencia de masa y de energía en el interior de las partículas requiere de un modelo geométrico para evaluar la cantidad y la distribución de los espacios vacíos, así como la abertura de los mismos dentro del complejo de la estructura porosa de la partícula. Los parámetros del modelo deben evaluarse en base a propiedades geométricas confiables y de fácil obtención, los parámetros más importantes son: área superficial, distribución de volumen de poros, densidad del material y volumen de espacios vacíos.

---

<sup>8</sup>Nava Mendoza R., "Desarrollo y Caracterización del Soporte Catalítico Titanato de Aluminio Sintetizado por la ruta Sol-Gel", TESIS Lic., Fac. Química, U.N.A.M., México D.F. (1990)

### **1.3.1. Área Superficial Específica**

Es la medida del área superficial accesible por unidad de masa de sólido, ésta superficie es la suma del área superficial interna asociada con los poros y del área superficial externa desarrollada por los límites externos de las partículas.

#### **1.3.1.1 Método BET**

El método clásico para determinar áreas superficiales es el método BET<sup>9</sup> (Brunauer-Emmett-Teller), el cual está basado en la adsorción de un gas a la temperatura de condensación de este sobre una muestra de material sólido. Los volúmenes observados se corrigen a condiciones normales de temperatura y presión y se grafica contra la relación entre la presión y la presión de vapor ( $P/P_0$ ) a la temperatura de operación. Brunauer-Emmett-Teller después de un análisis cuidadoso de numerosos datos, concluyeron que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Conociendo el volumen de la monocapa y refiriéndonos a un gramo de muestra, podemos determinar el área superficial de la muestra por gramo de la misma. Este método es también conocido como método multipunto.<sup>10</sup>

Otro procedimiento, es el método de un solo punto en el cual se hace pasar una mezcla gaseosa, de composición conocida (de helio u otro gas no adsorbible y del gas adsorbible nitrógeno), sobre la muestra sólida, hasta que el sólido haya adsorbido la cantidad del gas adsorbible correspondiente al equilibrio. Por diferencia de conductividad entre la mezcla de entrada y de salida, se determina la cantidad de gas que adsorbió la muestra y considerando la relación propuesta por BET podemos determinar directamente el área de la muestra. Este método tiene la desventaja de que los resultados obtenidos son menos precisos que los del método multipunto, pero el tiempo empleado es menor.<sup>9,11</sup>

### **1.3.2. Distribución de Tamaño de Poro**

Es la distribución de volumen de poro contra el tamaño de poro. Este es un factor importante para el comportamiento cinético de un catalizador poroso, pero el cálculo de cada una de las distribuciones siempre involucra algunas suposiciones que debemos tener en mente en la práctica. La distribución del tamaño de poro depende de la forma de los poros presentes en el sólido.

---

<sup>9</sup>Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)

<sup>10</sup>Smith J. M. "Ingeniería de la Cinética Química", Compañía Editorial Continental, México D.F. (1991)

<sup>11</sup>Instruction Manual Pulse Chemisorb 2100, Micromeritics

Dos métodos importantes para medir la distribución de tamaño de poro son, el análisis de las curvas de histéresis en la adsorción física y por porosimetría de mercurio. El método basado en las curvas de histéresis es usado para la determinación de los mesoporos, los cuales se encuentran en el intervalo de 20 a 100 Å, mientras que la porosimetría con mercurio se aplica para la determinación de los macroporos en un intervalo mayor a 200 Å.<sup>12,13</sup>

La distribución de tamaño de poros puede representarse en curvas acumulativas o diferenciales. La última forma es la representación más informativa y consiste de una gráfica de la derivada del volumen de poro por unidad de peso con respecto al tamaño de poro, como una función del tamaño de poro.

Tanto el método de adsorción física como el de penetración de mercurio producen curvas de distribución de volumen acumulativas, como un primer resultado, y las curvas diferenciales son obtenidas por diferenciación numérica o gráfica.

Todos los métodos de distribución de tamaño de poro producen resultados en términos de modelos idealizados para la forma de los poros.

La forma del poro es generalmente difícil de describir con buena precisión. Razón por la que los poros son usualmente clasificados en grupos correspondientes para diferentes tipos de formas: cilíndricos, botella de tinta y ranuras entre placas, que son los principales tipos. Pero en la práctica diferentes tipos de poros pueden estar presentes en un sólido y pueden existir interconexiones entre ellos.

### *1.3.2.1 Isotermas de Adsorción*

En 1940 Brunauer et. al. propusieron la clasificación de las isotermas de adsorción física en 5 grupos diferentes, numeradas del I al V. Es bien sabido que la clasificación relaciona las formas de las isotermas con el tamaño medio del poro del adsorbente y la intensidad de las interacciones adsorbente-adsorbato. Los 5 tipos de isotermas de adsorción son representadas esquemáticamente en la figura 1.3.2.1.

Isotermas de tipo I: son características de adsorbentes microporosos.

Isotermas de tipos II y III: son observadas para adsorbentes macroporosos. Las isotermas tipo II ocurren frecuentemente y las isotermas tipo III son poco frecuentes y corresponden a interacciones adsorbato-adsorbente muy débiles.

Isotermas de tipos IV y V: son obtenidas para adsorbentes mesoporosos. Las isotermas tipo IV son extensamente consideradas. Las isotermas tipo V (corresponden a interacciones adsorbato-adsorbente muy débiles) son raramente encontradas.

---

<sup>12</sup>Gregg S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967)

<sup>13</sup>Anderson J. R., Boundart M., "Catalysis: Science and Technology", Ser. Catal. Sci. Technol. (1981)



En la práctica, la forma de la isoterma generalmente da una buena idea del tamaño medio de los poros presentes en el sólido. Algunas veces, sin embargo, una isoterma no puede ser relacionada a un grupo definido de esta clasificación debido a los diferentes tipos de poros que están presentes en el adsorbente. Estas isotermas "mixtas" son indicativas de una porosidad general del sólido.

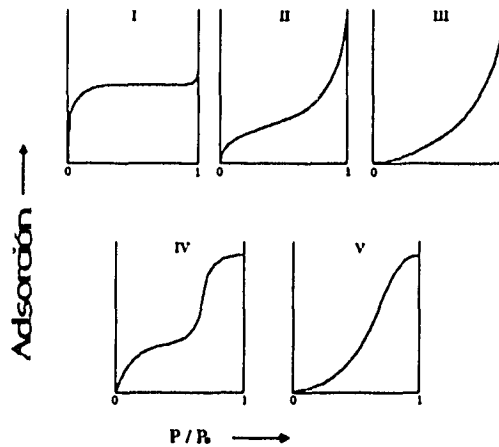


figura 1.3.2.1 Isotermas de Adsorción

### 1.3.2.2 Curvas de Histéresis

El efecto de la estructura de los poros en la adsorción de multicapas, es que hace posible que el líquido se adsorba en los poros. El líquido en los poros tendrá un menisco altamente curvo que provoque la depresión de la presión de vapor del líquido inferior a su valor normal. La histéresis de la adsorción-desorción se produce debido a que los poros se llenan y vacían por procesos diferentes.

Otra forma de obtener información de la textura porosa del adsorbente es observar la forma del loop de histéresis. La presencia de un loop de histéresis es observado siempre con isotermas de tipos IV y V y algunas veces con isotermas de tipos II y III.

Existen una clasificación de loops de histéresis en 5 principales grupos, que ha sido propuesta por de Boer,<sup>12</sup> donde cada grupo es relacionado a la forma general de los poros presentes en el sólido como se ilustra en la figura 1.3.2.2.

<sup>12</sup> Gregg S J. op. cit

## Tipos de Histéresis:

Tipo A; Poros tubulares abiertos por anibos extremos, con varias formas de la sección transversal.

Tipo B; Forma de ranuras con paredes paralelas

Tipo C; Distribución heterogénea de los poros, la cual puede mostrar una distribución tipo A.

Tipo D; Poros en forma de ranuras más tapados (obstruidos).

Tipo E; Distribución de poros que pueden dar origen al tipo A, pero para la cual las dimensiones responsables para la adsorción están distribuidas heterogéneamente, mientras que las dimensiones responsables para la desorción son de igual tamaño.

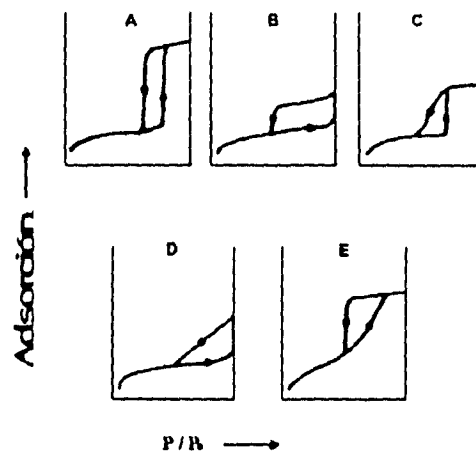


Figura 1.3.2.2 Tipos de histéresis presentes en los sólidos (propuesta por de Boer).

La identificación de la forma de los poros a partir de la curva de histéresis es en la práctica poco confiable. El análisis de las curvas de histéresis se debe llevar a cabo usando un procedimiento en el cual el efecto de las fuerzas de adsorción en la ecuación de Kelvin,<sup>14</sup> y el efecto del tamaño de poro en el espesor de la capa adsorbida sean tomados en cuenta.

<sup>14</sup>Tomado de Smith J. M., op. cit.

En la sección de desorción el vapor está en equilibrio con el líquido en los poros, y la ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el tamaño de poro de la superficie cóncava del menisco de líquido, la relación de Kelvin debe de corregirse con respecto al espesor de las capas adsorbidas en la pared del capilar. Por tanto, si se mide la cantidad desorbida para varios valores de  $P/P_0$ , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del tamaño de poro proporciona la distribución de tamaño de poro.

#### 1.4. ELECTROKINÉTICA Y POTENCIAL ZETA

##### 1.4.1 Doble Capa Electroquímica

Cuando dos fases son puestas en contacto éstas desarrollan en general, una diferencia de potencial entre ellas (la formación de una doble capa electroquímica en la interfase)<sup>15</sup>. La doble capa electroquímica en la interfase es visualizada como una carga fija ó carga de superficie pegada a la partícula o superficie sólida, mientras que la otra capa está distribuida más o menos difusamente en el líquido en contacto con la partícula. Esta capa contiene un exceso de iones contrarios, opuestos en signo a la carga fija, y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. Se dice que los iones contrarios e iguales en contacto inmediato con la superficie se localizan en la capa de Stern. Los iones alejados de la superficie forman la capa difusa<sup>16</sup>.

En un sistema interfacial con carga donde cuando al menos una de las fases es un fluido, si existe un movimiento relativo entre las dos fases se presenta un número de fenómenos electrocinéticos. El movimiento relativo del fluido causa el transporte de iones contrarios en la capa difusa, lo cual da lugar a los varios tipos de fenómenos electrocinéticos. El efecto medido y aplicado depende de si se aplica una fuerza mecánica o un campo eléctrico.

Si un líquido se encuentra en una roca porosa o en un capilar y se aplica una presión sobre el líquido, se genera un potencial, el cual se conoce como *potencial de flujo*.

Por otro lado, si se aplica un potencial a través de las terminaciones del capilar, el líquido fluirá en respuesta al campo eléctrico, a éste fenómeno se le conoce como *electroósmosis*.

---

<sup>15</sup>Robert J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications", Academic Press, London (1988)

<sup>16</sup>Ronaldo Herrera Urbina, "Potencial Zeta y sus Aplicaciones" CURSO Fac. Ingeniería U.N.A.M., México D.F. (1993)

En la sección de desorción el vapor está en equilibrio con el líquido en los poros, y la ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el tamaño de poro de la superficie cóncava del menisco de líquido, la relación de Kelvin debe de corregirse con respecto al espesor de las capas adsorbidas en la pared del capilar. Por tanto, si se mide la cantidad desorbida para varios valores de  $P/P_0$ , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del tamaño de poro proporciona la distribución de tamaño de poro.

#### 1.4. ELECTROKINÉTICA Y POTENCIAL ZETA

##### 1.4.1 Doble Capa Electroquímica

Cuando dos fases son puestas en contacto éstas desarrollan en general, una diferencia de potencial entre ellas (la formación de una doble capa electroquímica en la interfase)<sup>15</sup>. La doble capa electroquímica en la interfase es visualizada como una carga fija ó carga de superficie pegada a la partícula o superficie sólida, mientras que la otra capa está distribuida más o menos difusamente en el líquido en contacto con la partícula. Esta capa contiene un exceso de iones contrarios, opuestos en signo a la carga fija, y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. Se dice que los iones contrarios e iguales en contacto inmediato con la superficie se localizan en la capa de Stern. Los iones alejados de la superficie forman la capa difusa<sup>16</sup>.

En un sistema interfacial con carga donde cuando al menos una de las fases es un fluido, si existe un movimiento relativo entre las dos fases se presenta un número de fenómenos electrocinéticos. El movimiento relativo del fluido causa el transporte de iones contrarios en la capa difusa, lo cual da lugar a los varios tipos de fenómenos electrocinéticos. El efecto medido y aplicado depende de si se aplica una fuerza mecánica o un campo eléctrico.

Si un líquido se encuentra en una roca porosa o en un capilar y se aplica una presión sobre el líquido, se genera un potencial, el cual se conoce como *potencial de flujo*.

Por otro lado, si se aplica un potencial a través de las terminaciones del capilar, el líquido fluirá en respuesta al campo eléctrico, a éste fenómeno se le conoce como *electroósmosis*.

---

<sup>15</sup>Robert J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications", Academic Press, London (1988)

<sup>16</sup>Ronaldo Herrera Urbina, "Potencial Zeta y sus Aplicaciones" CURSO Fac. Ingeniería U.N.A.M., México D.F. (1993)

Si las partículas dispersas son sólidos o gotas de aceite y la suspensión se coloca en un campo eléctrico, las partículas se moverán; a este fenómeno se le conoce como *electroforesis*. Midiendo la velocidad de la partícula bajo un campo externo conocido, nos dará información acerca de su carga neta o su potencial superficial con respecto a la masa de la fase que la suspende.

Además de los fenómenos electrocinéticos, estas técnicas constituyen un método útil para medir los efectos eléctricos en fenómenos de adsorción. Las mediciones de la movilidad electroforética nos da una cantidad conocida como *potencial zeta* ( $\zeta$ ) que es una propiedad del sólido en suspensión y es determinado experimentalmente y medido en la doble capa electroquímica que existe en el límite entre dos fases. El estudio de las propiedades electrocinéticas, principalmente la movilidad electroforética de una partícula en suspensión, es la manera de determinar el *punto de cero carga*, (PZC). El PZC de un material se define como la condición a la cual el potencia electrocinético es igual a cero. Obteniendo los valores del potencial zeta a diferentes valores de pH se puede determinar el valor del pH al cual el potencial zeta es cero, es decir, se determina el PZC.

Como se puede observar en la figura 1.4.1, la magnitud del potencial zeta depende de la posición del plano de cizallamiento. Los resultados de algunas investigaciones indican que el plano de corte se localiza muy cerca de la superficie, por lo que una aproximación razonable consiste en considerar que el potencial zeta es una medida del potencial en el plano de Stern.

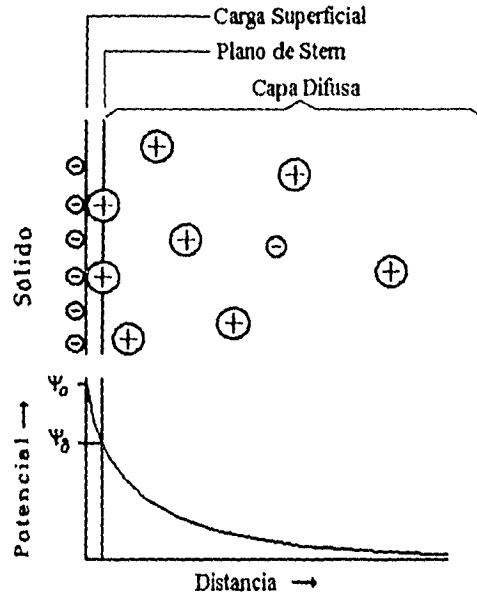


Figura 1.4.1 Potencial Zeta y El modelo de la doble capa eléctrica.

#### 1.4.2 Influencia de Iones en Solución

Los fenómenos que dependen sustancialmente de la magnitud del potencial zeta se pueden controlar en parte modificando la naturaleza de la doble capa electroquímica. El espesor de la doble capa se puede reducir mediante la adición de cualquier electrolito al sistema. Regulando la actividad de los iones determinantes del potencial en solución puede conducir al PZC y bajo éstas condiciones la doble capa no existe. Otro método para resolver problemas asociados con la presencia de la doble capa en el límite de dos fases, consiste en reducir el potencial zeta a cero mediante la adsorción específica de iones contrarios activos de superficie. Estos iones pueden ser inorgánicos u orgánicos; su acumulación en la interfase depende de las propiedades de las fases, por ejemplo: sólido y electrolito, gas y electrolito, líquido y electrolito. Si la adsorción de iones con carga opuesta a la de la superficie reduce el potencial zeta a cero, la doble capa no se elimina sino que se comprime y se forma un condensador bimolecular, el cual consiste de la carga de superficie y la carga en el plano de Stern.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>D. W. Fuerstenau, "Physics and Chemistry of Porous Media", Am. Inst. of Physics, New York (1984)

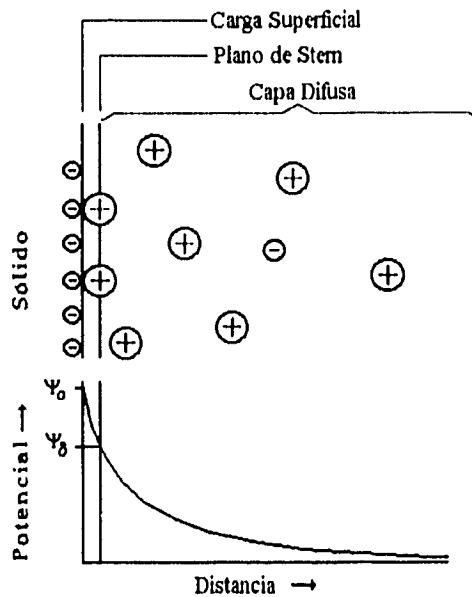


Figura 1.4.1 Potencial Zeta y El modelo de la doble capa eléctrica.

#### 1.4.2 Influencia de Iones en Solución

Los fenómenos que dependen sustancialmente de la magnitud del potencial zeta se pueden controlar en parte modificando la naturaleza de la doble capa electroquímica. El espesor de la doble capa se puede reducir mediante la adición de cualquier electrólito al sistema. Regulando la actividad de los iones determinantes del potencial en solución puede conducir al PZC y bajo éstas condiciones la doble capa no existe. Otro método para resolver problemas asociados con la presencia de la doble capa en el límite de dos fases, consiste en reducir el potencial zeta a cero mediante la adsorción específica de iones contrarios activos de superficie. Estos iones pueden ser inorgánicos u orgánicos; su acumulación en la interfase depende de las propiedades de las fases, por ejemplo: sólido y electrólito, gas y electrólito, líquido y electrólito. Si la adsorción de iones con carga opuesta a la de la superficie reduce el potencial zeta a cero, la doble capa no se elimina sino que se comprime y se forma un condensador bimolecular, el cual consiste de la carga de superficie y la carga en el plano de Stern.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>D. W. Fuerstenau, "Physics and Chemistry of Porous Media". Am. Inst. of Physics, New York (1984)

Los tipos de iones se pueden clasificar de acuerdo al efecto que tiene su adsorción en las características eléctricas de la doble capa electroquímica, en los siguientes grupos:

- a) Iones determinantes del potencial, éstos iones son especies que pueden pasar libremente entre las dos fases. Su presencia en la interface da lugar a la carga de superficie y su actividad determina la magnitud del potencial de superficie.
- b) Iones indiferentes sin afinidad por la superficie, son iones que funcionan como iones contrarios en la región difusa de la doble capa. Su función principal es mantener la neutralidad electrostática de la interfase.
- c) Iones inorgánicos con afinidad por la superficie, éstos iones se adsorben específicamente en la capa de Stern mediante fuerzas de enlace adicionales a las de atracción electrostática simple.
- d) Iones orgánicos con afinidad por la superficie, son iones que se adsorben físicamente en la capa de Stern mediante fuerzas electrostáticas y asociación de las cadenas de hidrocarburo o iones que se adsorben químicamente mediante enlaces químicos con sitios superficiales.

El potencial zeta es usado ampliamente en ciencia de coloides, procesamiento de minerales, corrosión, electrocatálisis, comportamiento de fluidos, adsorción y bioquímica.

Como se mencionó en el párrafo anterior el potencial zeta es usado en muchos campos de la ciencia. En catálisis su aplicación a sido la deposición de metales, particularmente Kolesov<sup>18</sup> estudió la depositación de tungsteno en grafito desde un solvente dipolar (butanol). Otra de sus aplicaciones en este campo es la determinación de la superficie aparente cubierta por la depositación de un metal ( $\text{MoO}_3$ ) sobre un óxido ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) hecha por Gil-Llambias y Escudey-Castro.<sup>19</sup> Para los soportes de HDT es particularmente interesante obtener el PZC, para que la solución impregnante del catalizador tenga un pH adecuado que promueva una mejor dispersión de la fase activa.

### 1.5. ACIDEZ SUPERFICIAL

La acidez de compuestos sólidos al estar relacionadas generalmente con las propiedades catalíticas de los mismos, ha sido objeto de numerosas investigaciones. Existen varios trabajos<sup>20,21</sup> que tratan de estudiar la naturaleza y fuerza de los centros ácidos dado que a esta se atribuye una dependencia con la dispersión de los fases activas de los catalizadores de HDT.

---

<sup>18</sup>Kolesov I. K., Lunina M. A., Klachaturyan M. A., *Colloid J. (U.S.S.R.)* 39, 850 (1977)

<sup>19</sup>Francisco J. Gil-Llambias, A. M. Escudey Castro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 478 (1982)

<sup>20</sup>Tanabe K., "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, (1970)

<sup>21</sup>Forni L., *Catal. Review.*, 8, 65 (1974)



En la preparación de soportes por el método Sol-Gel existen parámetros relativamente fáciles de controlar tales como la temperatura de calcinación y por ende el área. Resultados presentados por Nava muestran que al aumentar la temperatura de calcinación el área superficial específica del soporte disminuye. Por otra parte la acidez es un parámetro en estudio por lo cual se sabe poco de como incrementarla, de su distribución, carácter y de la fuerza de los sitios ácidos superficiales en un soporte catalítico.

Los sitios ácidos se clasifican como de Brønsten cuando donan protones y como de Lewis cuando aceptan un par de electrones. Algunas reacciones al ser catalizadas en medio ácido lo son también en medio heterogéneo por sólidos con centros ácidos lo suficientemente fuertes. Debido a esto, algunos soportes como la  $\gamma$ -alúmina poseen propiedades catalíticas propias y ejercen gran influencia en las propiedades del catalizador mismo.

El método más extensamente usado en la actualidad para incrementar la fuerza ácida de óxidos sólidos es la sustitución de grupos superficiales, por ejemplo oxhidrilos, por moléculas electronegativas con carácter de bases duras; esto confiere a los centros ácidos ya existentes en la superficie, una mayor fuerza, pero no incrementa el número de sitios ácidos.

Algunos óxidos metálicos binarios, tales como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , y  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  son conocidos por mostrar propiedades ácidas y han sido utilizados como catalizadores. Al preparar mezclas de dos óxidos metálicos por el método de coprecipitación, se encontró que su acidez es mucho más alta que la de los correspondientes óxidos simples. En el caso de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observó un cambio de acidez con la variación de la composición.<sup>22</sup>

De los muchos procedimientos cuantitativos para la determinación de acidez en compuestos sólidos, encontramos los siguientes:

- a) las valoraciones con amoníaco y aminas (son las más utilizadas en catálisis),
- b) método de indicadores de adsorción, a partir de las isotermas de quimisorción de indicadores Hammett sobre sitios ácidos,
- c) el método Benesi,
- d) la técnica de desorción a temperatura programada, usando  $\text{NH}_3$  como adsorbato y
- e) el método espectrofotométrico basado en la adsorción de aminas de diferente  $\text{pK}_A$  e impedimento estérico.

Las técnicas anteriores usan diferentes variantes: valoración en medios no acuosos utilizando como titulante aminas e indicadores de Hammett de diferente  $\text{pK}_A$ , quimisorción de compuestos básicos y estudios calorimétricos de neutralización de los centros ácidos con diferentes sustancias básicas.

<sup>22</sup>Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J., Sumiyoshi T., Tanabe K., Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2985 (1973)

### 1.5.1 Técnica de Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Estudios sobre desorción a temperatura programada (TPD), han establecido que la desorción térmica de gases en los sólidos puede utilizarse como una técnica simple, capaz de describir en detalle el comportamiento de los enlaces de interacción del sólido y del gas adsorbido. El caso del método "Flash Filament", es una versión específica de desorción térmica que involucra el uso de altos vacíos y del calentamiento rápido del filamento, con lo cual se logra la desorción del adsorbato. En la actualidad es una técnica bien establecida que permite obtener valiosa información acerca de la desorción de gases sobre superficies metálicas limpias<sup>23</sup>.

Amenomiya y Cvetanovic<sup>24</sup> en sus investigaciones de TPD utilizaron etileno como gas de adsorción sobre alúmina expuesta a una corriente de gas inerte como acarreador, llevando acabo la desorción térmica en alto vacío, la cual fue monitoreada por un detector cromatográfico de gases de filamento caliente y así se determinó el espectro de desorción térmica. El principio básico fue el mismo del método "Flash Filament" y el adsorbente sólido no esta restringido a filamentos metálicos sino que es aplicable a cualquier material sólido, además de que el uso de altos vacíos no son necesarios para la aplicación de la técnica TPD.

La interpretación del espectro de TPD (figura 1.5.1.a) es la siguiente, conforme el sólido (adsorbente) es calentado los gases adsorbidos se van evacuando y en algunos casos se llegan a descomponer. Al incrementar la temperatura, la velocidad de desorción aumenta hasta llegar a un máximo, para luego regresar a cero si es que la superficie ha quedado limpia de adsorbato completamente.

Según T. Curtin y McMonagle<sup>25</sup> un termograma de TPD presenta tres zonas de desorción (figura 1.5.1.b), la primera es la de sitios ácidos débiles que se encuentra en el intervalo de 20 a 200 °C, la segunda la de los sitios ácidos medios comprende el intervalo de 200 a 350 °C y finalmente la tercera zona es la de los sitios ácidos fuertes que se encuentra en el intervalo de 350 a 500 °C. Los espectros usualmente poseen varios picos, la forma y posición de éstos picos está relacionada a los procesos de desorción y consecuentemente proveen información acerca de la manera en que el gas es adsorbido en el sólido.

<sup>23</sup>R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya. Catal. Rev. - Sci. Eng., 6(1), 21 (1972)

<sup>24</sup>Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic. J. Phys. Chem., 67, 144 (1963)

<sup>25</sup>T. Curtin, J. B. McMonagle, B. K. Hodnett, Appl. Catal., 93, 75 (1992)

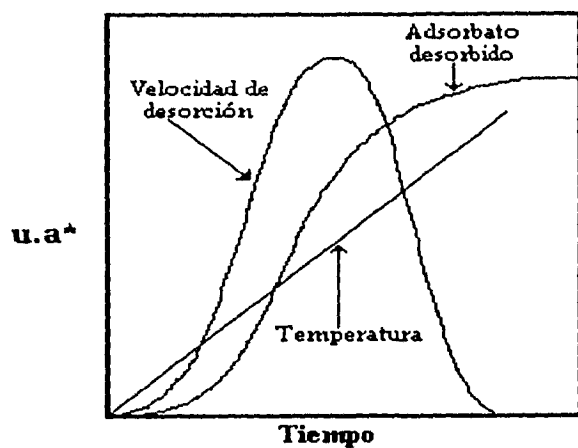


Figura 1.5.1.a Espectro de TPD.

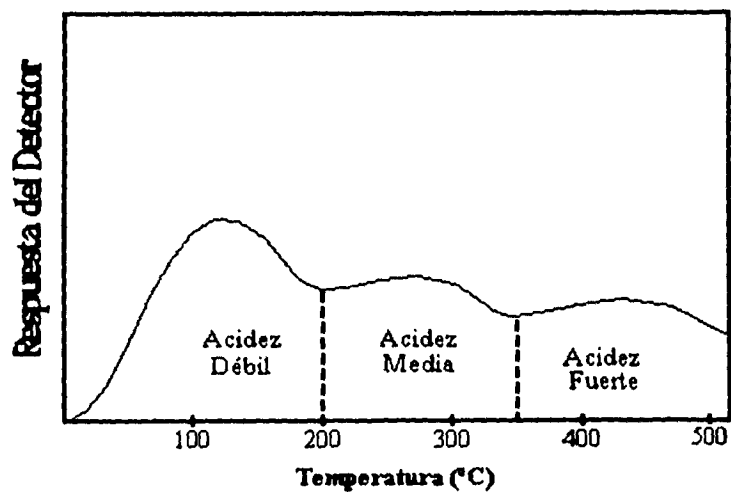
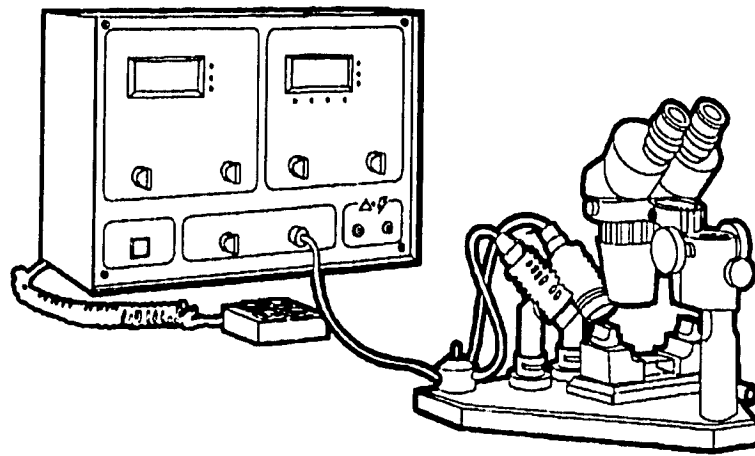


Figura 1.5.1.b Distribución de zonas de acidez de un TPD



***DESARROLLO  
EXPERIMENTAL***

---

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente la preparación de los soportes mixtos por el método Sol-Gel y las técnicas de caracterización aplicadas a los soportes mixtos preparados.

### 2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES MIXTOS $TiO_2$ - $Al_2O_3$ POR EL PROCESO SOL-GEL

Se preparó una serie de soportes con diferentes relaciones  $TiO_2:Al_2O_3$ , cuyas relaciones son  $R= 0.0, 0.3, 0.5, 0.8$  y  $1.0$ , donde:

$$R = \frac{\text{mol } TiO_2}{\text{mol } TiO_2 + \text{mol } Al_2O_3}$$

las cantidades que se prepararon de cada soporte fueron cinco gramos.

A continuación se detalla cada una de las etapas llevadas a cabo en el proceso Sol-Gel. La técnica Sol-Gel para la elaboración de soportes de óxidos mixtos, consiste de cinco etapas principales las cuales son:

#### a) Preparación de la solución de los alcóxidos metálicos.

i) Se muele y se pesa rápidamente la cantidad necesaria de isopropóxido de aluminio (IPA) para evitar que se hidrate con la humedad del ambiente.

ii) Inmediatamente se disuelve en alcohol n-propílico en un recipiente seco con agitación rápida aproximadamente durante una hora.

iii) Disuelto el IPA se agrega la cantidad requerida de isopropóxido de titanio (IPT), éste último se agrega lentamente (gota a gota) con agitación rápida

para

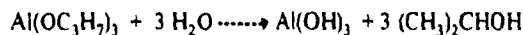
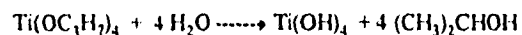
obtener un buen mezclado. Se mantiene la agitación durante seis horas.

#### b) Hidrólisis

i) Al término de las seis horas, se agrega agua desmineralizada y acidulada (con  $HNO_3$  a un pH de 2 a 3), lentamente (gota a gota) para lograr la máxima precipitación que una gota pueda dar.

ii) Habiendo agregado toda el agua se disminuye la agitación, de tal manera que se presente una sola fase turbia para evitar los esfuerzos de corte a los que son sensibles los geles. En esta etapa el tiempo de agitación es de veinticuatro horas.

#### iii) Reacciones de hidrólisis.



c) Polimerización.

i) Finalizado el tiempo de agitación de la hidrólisis se deja reposar la solución durante seis horas, de esta manera se logra la polimerización y la sedimentación del gel polimerizado en el fondo.

d) Secado.

i) Se filtra el gel a vacío, en un matraz Kitasato con papel Wattman No. 41, hasta un secado completo.

ii) Después el gel es lavado con agua destilada y caliente (a una temperatura aproximada de 75 °C). Se lava cuatro veces con un litro de agua (para cinco gramos de soporte).

iii) Se deja secando hasta que éste completamente seco.

e) Calcinado.

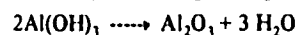
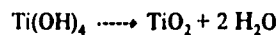
i) Seco el soporte se procede a molerlo en un mortero a polvo fino, enseguida se mete a la estufa durante 24 horas a 100 °C (contenido en un crisol).

ii) Al término de las 24 horas en la estufa se saca el crisol con el soporte y se coloca dentro de la mufla, en ésta se calcinará el soporte a una temperatura de 500 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

iii) Alcanzados los 500 °C se mantiene ésta temperatura durante veinticuatro horas.

iv) Transcurridas las veinticuatro horas se deja enfriar el soporte lentamente, hasta la temperatura ambiente.

v) Reacciones de oxidación.



Los soportes preparados fueron denominados con la siguiente nomenclatura:

SOPRX.X

donde :

X.X es la fracción mol de titania contenida en el soporte.

Así se tiene lo siguiente

SOPR0.0

SOPR0.3

SOPR0.5

SOPR0.8

SOPR1.0

## 2.2 POTENCIAL ZETA EN EL PROCESO DE GELACIÓN

En el proceso Sol-Gel durante las etapas de hidrólisis y polimerización se presenta una solución coloidal. A las partículas coloidales existentes en estas etapas, es posible determinarles su potencial zeta (potencial electrocinético) durante el tiempo que duran estas etapas. En la determinación del potencial zeta se empleó el equipo ZETA-METER SYSTEM 3.0(+) (figura 2.2). La técnica utilizada en esta determinación es presentada detalladamente a continuación.

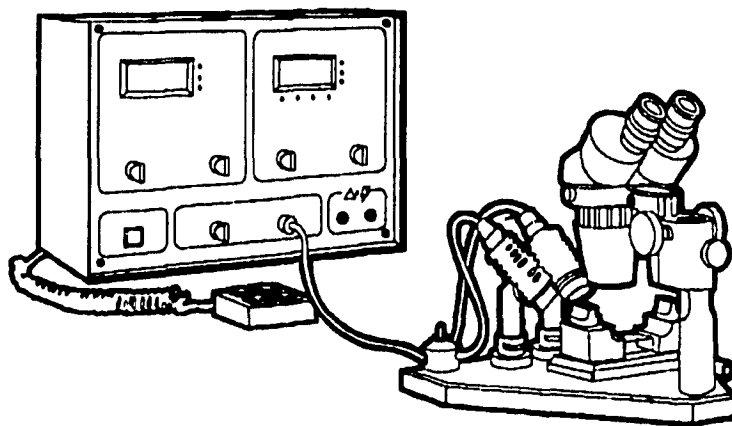


Figura 2.2 ZETA-METER 3.0(+).

- i) Se toma una muestra de 1 ml de la solución coloidal con una pipeta y se vierte en un vaso de precipitados.
- ii) Se diluye la muestra en 30 ml de alcohol n-propílico, después se agita suavemente con la mano para obtener una muestra homogénea.
- iii) Se procede a llenar la celda electroforética.
- iv) Una vez llena la celda se tapa con los electrodos, colocando primero el ánodo de platino en el lado contrario a la respiración de la celda, cuidadosamente es colocado el cátodo de platino en el otro extremo de la celda asegurándonos de que no queden burbujas de aire en el interior.
- v) Procedemos a colocar la celda en la base móvil (Microscope Stage) del equipo la cual se localiza debajo de los oculares del microscopio. Conectamos los electrodos a la parte frontal del panel (Output Jacks) con el par de cables que tiene provistos, asegurándonos que el switch de funciones se encuentre en la posición "standby".

- vi) Determinamos la conductancia específica de la muestra.
- vii) Alineamos el ocular del microscopio hasta que coincida con las marcas que se encuentran en la pared de la celda, como se observa en la figura 2.2.1 Para ello contamos con la base móvil y la luz frontal a media intensidad (perilla "light intensity").

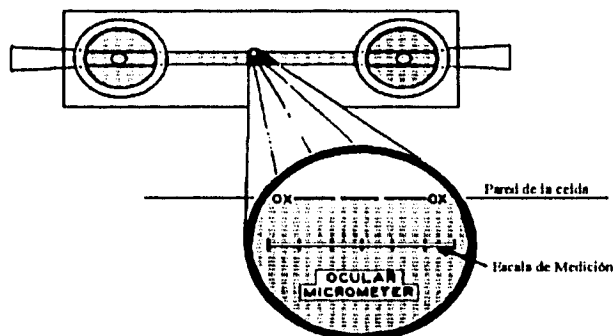


Figura 2.2.1 Alineación del ocular con la celda.

- viii) Empleando la luz lateral y sin aplicar voltaje, nos aseguramos de que las partículas coloidales no se muevan, si éstas lo hacen es indicativo de que quedaron burbujas encerradas en la celda.
- ix) Asegurándonos que no hay movimiento, ponemos el switch de funciones en la posición de "energizen electrodes", enseguida observamos a través de los oculares que las partículas coloidales se mueven todas en una dirección. Si se mueven a la izquierda las partículas estarán cargadas negativamente y si se mueven hacia la derecha su carga es positiva.
- x) Seleccionamos la escala con la que trabajaremos. Elegimos un coloide dentro de la pista (tracking line) y lo seguimos, cuando cruza una línea presionamos la tecla "track" en el "keypad" manteniéndola presionada hasta que cruce la siguiente línea (correspondiente a la división que estamos usando) entonces soltamos la tecla.
- xi) Repetimos el paso x durante quince veces (ó el número de veces que uno establezca).



xii) Cuando terminamos de medir un cierto número de coloides, regresamos la función switch a la posición de "stanby", desconectamos los electrodos lavamos la celda y los electrodos.

xiii) Con la tecla "status" en el "keypad" leemos: el número de muestras, el valor promedio del potencial Zeta (PZ) y la desviación estándar. Finalmente medimos la temperatura de la muestra.

### **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES**

Se caracterizaron los soportes preparados empleando las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno para la determinación del área superficial específica y la distribución de tamaño de poro, migración electroforética para la obtención del punto de cero carga de los soportes y la técnica termoanalítica de desorción a temperatura programada de amoníaco para la determinación de acidez de los soportes.

#### **2.3.1. Determinación del Área Superficial y Distribución de Tamaño de Poro**

En la obtención del área superficial específica y la distribución de tamaño de poro se empleó el equipo ACCUSORB 2100E de Micromeritics (figura 2.3.1), el principio de operación del equipo para la obtención de la distribución de tamaño de poro está basado en la fisisorción y desorción de nitrógeno sobre la muestra. Para la determinación del área de la muestra se basa en la adsorción de nitrógeno en la etapa previa. El procedimiento para el uso del equipo en la construcción de las isotermas de adsorción y desorción se presenta a continuación:

##### **2.3.1.1 Preparación de la Muestra**

- i) Colocamos las celdas con las muestras (previamente pesadas) en el equipo y abrimos las válvulas de las muestras colocadas.
- ii) Hacemos vacío en las muestras con las válvulas VACUUM y GAUGE 2 para facilitar este (asegurarse que la presión no sea mayor de 0.1 mm Hg).
- iii) Colocamos las mantillas y calentamos las muestras hasta una temperatura de 200 °C y mantenemos el calentamiento durante 16 horas.
- iv) Terminado el tiempo de calentamiento a vacío, se cierran las muestras y retiran las mantillas de calentamiento.
- v) Colocamos nitrógeno líquido alrededor de la muestra y esperamos a que se tenga el equilibrio térmico.
- vi) Calibramos a cero manteniendo las válvulas de VACUUM y GAUGE 2 abiertas y todas las muestras cerradas. Después se pone en automático.

- vii) Cerramos las válvulas de GAUGE 2 y VACUUM y checamos que las muestras estén bien desgasificadas (una por una). Esto es abriendo cada muestra por separado y si la presión es menor de 0.001 indica que la muestra está bien desgasificada.
- viii) Con todas las muestras cerradas, se abre la válvula de helio hasta una presión de 550 mm Hg ( $H_1$ ) después se abre la muestra y se mide la presión al equilibrio ( $H_2$ ) (esperamos de 3 a 5 min) . Para muestras simultáneas se repite este punto.
- ix) Retiramos el nitrógeno líquido y volvemos a desgasificar la muestra durante treinta minutos.

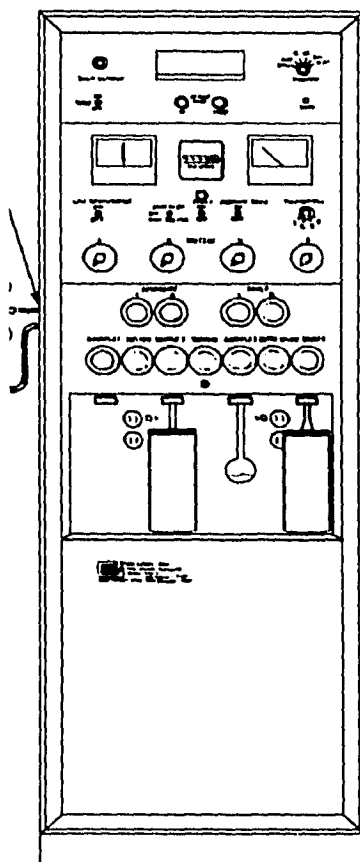


Figura 2.3.1 Equipo ACCUSORB 2100E.

**2.3.1.2 Prueba de adsorción-desorción**

- i) Terminada la desgasificación volvemos a colocar el nitrógeno líquido y agregamos un litro de nitrógeno líquido a la trampa.
- ii) Calibramos a cero igual que en la medición de volumen desplazado por helio.
- iii) Abrimos el EXTRA VOLUMEN y agregamos nitrógeno hasta una presión de 50 mm Hg ( $P_1$ ), cerramos EXTRA VOLUMEN y medimos ( $P_1$ ).
- iv) Abrimos la muestra y si la presión llega a ser menor que uno, entonces abrimos el EXTRA VOLUMEN y esperamos a que se equilibre la presión ( $P_2$ ).
- v) Se repiten los pasos ii y iii, con la variante de ir incrementando la presión de 30 en 30 mm Hg hasta llegar a una presión al equilibrio aproximada de 300 mm Hg; después los incrementos serán de 60 en 60 mm Hg hasta alcanzar una presión menor de 580 mm Hg. (los incrementos de presión se hacen con la muestra cerrada).
- vi) Saturada la muestra de nitrógeno líquido condensado, se desorbe éste, haciendo decrementos en el sistema con la muestra cerrada.
- vii) Los decrementos se hacen de 60 en 60 mmHg, a partir de la máxima presión de equilibrio alcanzada y con la muestra cerrada.

En el anexo I se muestran las ecuaciones básicas para el cálculo del área superficial y en el anexo II se presenta una secuencia de cálculo para obtener la distribución de tamaño de poro y el volumen acumulativo a partir de los datos experimentales de la prueba de adsorción-desorción.

**2.4 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CERO CARGA**

Para la determinación del punto de cero carga se empleó un ultra sonido BRANSON 2200, en el cual se acondicionó la muestra y el ZETA-METER SYSTEM 3(+) donde se realizaron las mediciones de potencial zeta. En esta determinación se preparó una suspensión con LiCl como electrólito soporte y agua desmineralizada. Debido a que tenemos un compuesto con características diferentes a las sustancias puras, por lo que fue necesario hacer un estudio del electrólito el cual no se debe adsorber en la muestra, es decir, un electrólito indiferente a la superficie de la muestra, para eso se probaron dos electrólitos siendo éstos  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{LiCl}$  a diferentes concentraciones donde éste último resultó el adecuado debido a que no mostró afinidad por las muestras. La cantidad utilizada de muestra fue de 0.05 g en 0.5 litros de solución y las concentraciones de  $\text{LiCl}$  empleadas fueron  $C = 10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  M

Acondicionamiento:

- i) Distribuimos la solución en varios vasos para ajustarlos a diferentes pH's.
- ii) A cada muestra se le ajustó el pH (con LiOH ó HCl  $10^{-2}$  M) y colocamos el vaso en el ultra sonido por diez minutos.
- iii) Después de diez minutos, se mide el pH, si es necesario se reajusta, se le coloca nuevamente en el ultra sonido diez minutos más.
- iv) Finalmente volvemos a medir el pH y si es necesario se ajusta, para enseguida medirle el potencial zeta.

Potencial Zeta:

Para cada valor de pH se determinó el potencial zeta siguiendo los pasos dados en los puntos iii a xiii del Potencial Zeta en el Proceso de Gelación.

## 2.5 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE AMONIACO

La caracterización por desorción a temperatura programada (TPD) fue llevada a cabo en un equipo convencional de TPD que utiliza un detector de termoconductividad y gas helio como gas acarreador. La técnica experimental de desorción a temperatura programada consta de tres etapas principales para llevarla a cabo. Las etapas son:

Limpieza.

- i) Colocar la muestra a analizar en el reactor, previamente pesada.
- ii) Calentar con corriente de aire desde temperatura ambiente hasta 500 °C en un tiempo de 20 minutos.
- iii) Calentar durante una hora a 500 °C manteniendo la corriente de aire.
- iv) Cambiar la corriente de aire por helio y mantener la temperatura de 500 °C durante una hora.
- v) Finalmente se enfría hasta temperatura ambiente.

Adsorción.

- i) Cambiar la corriente de helio por la mezcla de  $\text{NH}_3/\text{He}$  (10/90 V/V), para adsorber el amoniaco en la muestra, durante una hora.
- ii) Calentar con corriente de helio hasta 100 °C para eliminar el amoniaco en exceso (condensado), desde temperatura ambiente en siete minutos.
- iii) Enfriar hasta temperatura ambiente
- iv) Calibrar el detector y que el flujo permanezca constante ( $\approx 25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

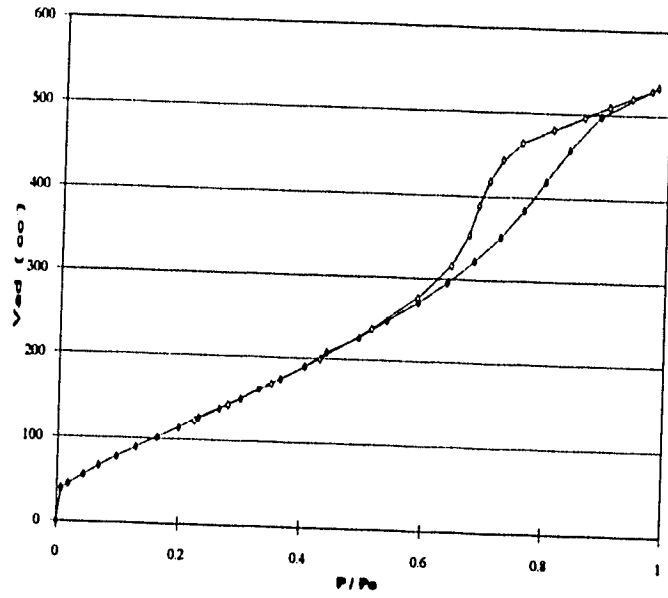
Registro de Termograma.

- i) Programar el controlador para que se tenga una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (desde 25 °C hasta 500 °C).

ii) Posicionar la plumilla en alguna línea de referencia de temperatura en el registrador.

iii) Iniciar el registro del termograma al tiempo que el programa del controlador es iniciado.

El procedimiento de cálculo necesario para determinar la acidez por TPD es mostrado en el anexo III.



***RESULTADOS Y SU DISCUSION***

---

RESULTADOS Y SU DISCUSION

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos para cada una de las técnicas de caracterización empleadas, haciendo algunas comparaciones para el caso de los óxidos comerciales ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) con los obtenidos por el método sol-gel.

3.1 POTENCIAL ZETA DURANTE LA GELACIÓN DEL SOPORTE

Como se explicó en el capítulo anterior en la sección 2.2 se siguió el proceso de gelación durante la preparación de los siguientes soportes: SOPR0.0, SOPR0.5 y SOPR1.0. En la figura 3.1 se presenta una gráfica de tiempo vs. PZ con los resultados obtenidos para los soportes mencionados. En la figura 3.1 se observa que para el soporte SOPR0.0 en las primeras mediciones no muestra valores de carga superficial bajo como lo muestran los otros dos soportes (SOPR0.5 y SOPR1.0). Los resultados obtenidos en esta etapa nos muestran que las partículas de los hidróxidos formados durante la gelación tienen una carga superficial muy baja (-4 a 4 mV), lo cual disminuye la repulsión electrostática entre las partículas y de esta forma se ve favorecida la polimerización de los hidróxidos.

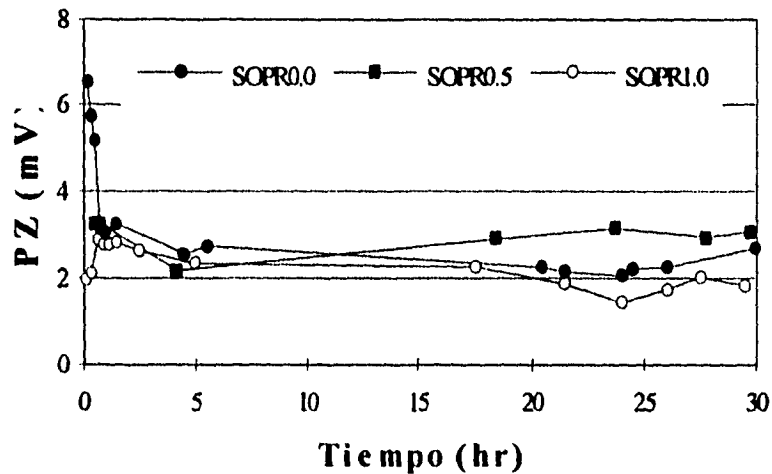


Figura 3.1 Potencial Zeta en el proceso de gelación

En la figura 3.1 se observa que en la primera hora después de haberse iniciado la hidrólisis se formaron casi en su totalidad los hidróxidos correspondientes. Ya que através del microscopio del equipo (ZETA METER 3.0(+)) se pudo apreciar con el paso del tiempo los geles de los hidróxidos continuaban creciendo hasta un cierto tamaño los cuales ya no se observaban a través del mismo.

### 3.2. AREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

#### 3.2.1 Isotermas de Adsorción

En la figura 3.2.1 se presenta una gráfica de Volumen adsorbido vs. la relación P/Po donde se muestra una isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida experimentalmente para el soporte SOPR0.0 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel). De acuerdo a la clasificación propuesta por Brunauer et. al.<sup>1</sup> ésta isoterma es del tipo IV. Similares isotermas fueron obtenidas para las otras relaciones de los óxidos mixtos preparados por el método sol-gel (TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), así como para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. Este tipo de isoterma (IV) la presentan sólidos que poseen poros en el intervalo transicional de Dubinin<sup>2</sup>, es decir, que poseen un tamaño de poro comprendido en el rango de 10 a 100 Å. La TiO<sub>2</sub> comercial por otra parte presentó una isoterma del tipo II en la prueba de adsorción de nitrógeno realizada.

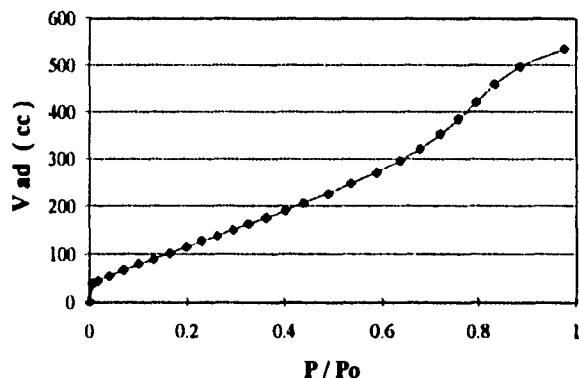


Figura 3.2.1 Isoterma de adsorción obtenida para el soporte SOPR0.0

<sup>1</sup>Anderson J. R., Boundari M., "Catalysis: Science and Technology", Ser. Catal. Sci. Technol. (1981)

<sup>2</sup>Gregg S. J., Sing K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967)



Como se mencionó en el primer capítulo (Generalidades) del presente trabajo existen 5 grupos diferentes de isotermas de adsorción, de las cuales las más generales son las del tipo IV las cuales son observadas para adsorbentes mesoporosos y las isotermas del tipo II se observan en adsorbentes macroporosos. Observando las isotermas obtenidas para nuestros soportes y para la alúmina comercial el tipo de isoterma obtenido es del tipo IV por lo que tenemos adsorbentes mesoporosos. Para el caso de la titania comercial para la cual se obtuvimos una isoterma del tipo II por lo que la titania es un adsorbente macroporoso<sup>3</sup>.

### 3.2.2 Area Superficial Especifica

Después del análisis del proceso de adsorción de nitrógeno, se calcularon los valores de las áreas superficiales específicas de los soportes. Estos resultados obtenidos se presentan en la figura 3.2.2 donde tenemos una gráfica de Area del soporte vs. R (relación de los soportes).

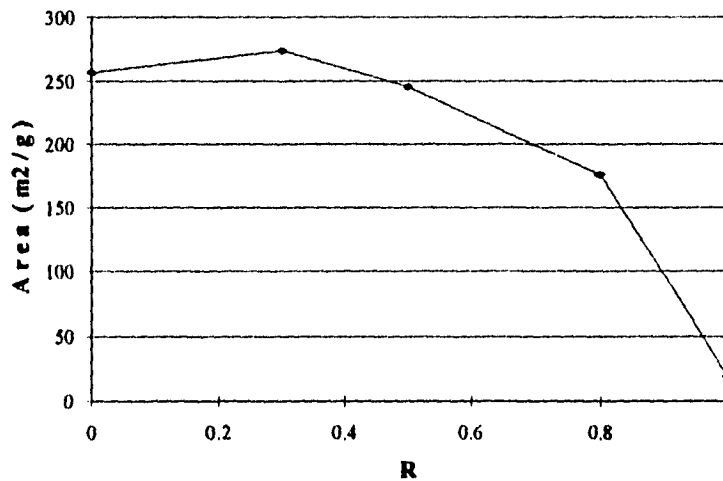


Figura 3.2.2 Resultados de las áreas de los soportes en función del contenido de titania  
 $R = \text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$

<sup>3</sup>Anderson J. R., op. cit.

---

**RESULTADOS Y SU DISCUSION**

En la figura 3.2.2 observamos que el área superficial específica ( $S_g$ ) muestra para contenidos mayores de  $TiO_2$  en el soporte una disminución del  $S_g$ , obteniéndose la menor  $S_g$  para el soporte SOPR1.0 de sólo  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ . Encontrándose un máximo para el soporte SOPR0.3, cuya  $S_g$  ( $274 \text{ m}^2/\text{g}$ ) es superior a la obtenida para el soporte de  $Al_2O_3$  Sol-Gel ( $257 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Los soportes SOPR3.0 y SOPR5.0 presentan una  $S_g$  similar a la de la  $Al_2O_3$  Sol-Gel. Comparando nuestros resultados con los obtenidos por Tenorio<sup>4</sup> encontramos una tendencia similar del comportamiento del área respecto al contenido de titania presente en el soporte.

En la tabla 3.2.2 se muestran los valores de las áreas obtenidas de  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  preparados por el método sol-gel (SOPR0.0 y SOPR1.0 respectivamente) y las comerciales. En ésta podemos observar que para la  $Al_2O_3$  sol-gel obtuvimos un área superficial mayor a la de la  $Al_2O_3$  comercial, mientras que para la  $TiO_2$  obtuvimos un área menor con respecto a la comercial.

	Area Superficial ( $S_g = \text{m}^2/\text{g}$ )	
	$Al_2O_3$	$TiO_2$
Comercial	195	48
Sol-Gel	257	19

Tabla 3.2.2 Area Superficial Específica ( $S_g$ ) de los óxidos puros.

---

<sup>4</sup>Tenorio L. J. A., "Preparación de catalizadores sobre soportes mixtos para reacciones de Hidrotratamiento", TESIS Lic., Fac. de Ciencias Químicas Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos Veracruz (1991)

### 3.2.3 Loops de Histéresis (forma de los poros)

Después de obtenida la isoterma de adsorción de nitrógeno se procedió a obtener la curva de desorción de nitrógeno con lo cual, se obtuvieron el loop de histéresis correspondiente a cada soporte. En la figura 3.2.3 se muestra el loop de histéresis obtenido para el soporte SOPRO.3. Todos los soportes preparados por el método Sol-Gel y la alúmina comercial presentaron loops de histéresis similares. La titania comercial no presentó histéresis de ningún tipo.

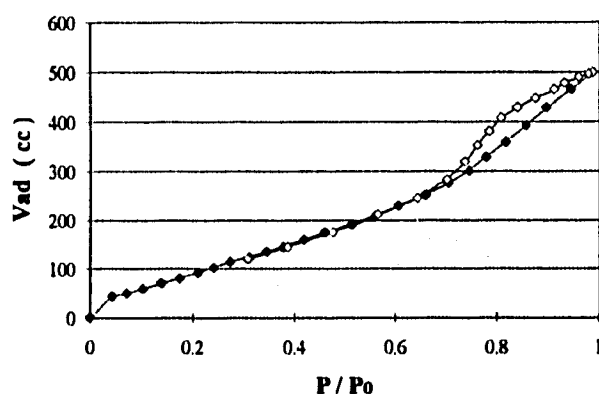


Figura 3.2.3 Loop de histéresis obtenido para el soporte SOPRO.3

De acuerdo a la clasificación propuesta por de Boer, las histéresis obtenidas para los soportes Sol-Gel y para la alúmina comercial son del tipo A, la cual indica que los soportes poseen poros tubulares abiertos en ambos extremos y de varios tamaños de sección transversal.

### 3.2.4 Distribución de Tamaño de Poro

Después de hacer el análisis de los resultados de los loops de histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno sobre los soportes comerciales y los preparados por el método sol-gel, se obtuvieron las gráficas de volumen de poro acumulativo y la distribución de radio de poro para todas las muestras, lo cual se presenta en la figura 3.2.4.

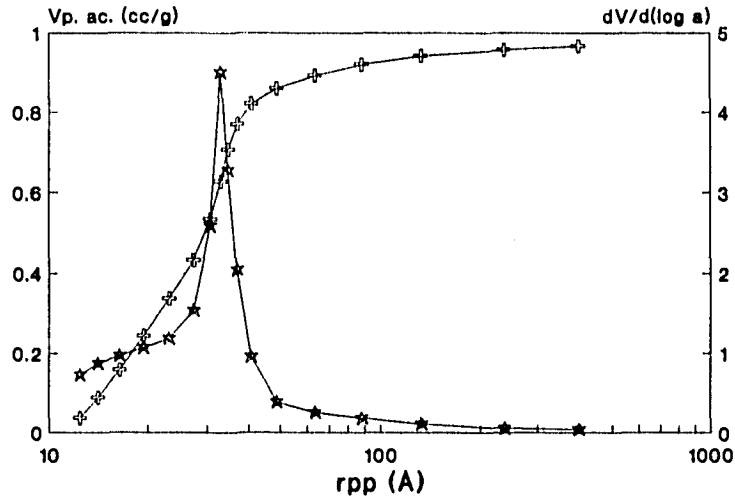


Figura 3.4 Distribución de radio de poro y volumen acumulativo.

Gráficamente se determinó el radio de poro promedio para la serie de soportes sol-gel, éstos valores son mostrados en la tabla 3.2.4.

Todas las gráficas de distribución de radio de poro muestran una distribución unimodal excepto para el caso de la  $TiO_2$  comercial en la cual no obtuvimos la histéresis correspondiente y en base a la isoterma de adsorción mostrada (Isoterma tipo II), nos indica la existencia de poros de la muestra en la region de los macroporos.

	Sol-Gel					Comerciales	
R	0.0	0.3	0.5	0.8	1.0	$TiO_2$	$Al_2O_3$
$r_{pp}$ Å	33	42	20	19	40	-----	35

Tabla 3.2.4 Radio de poro promedio ( $r_{pp}$ ) de los soportes catalíticos.

De estos resultados podemos observar que el soporte SOPRO.3 presenta un mayor tamaño de poro y además la mayor área superficial específica (Sg), mientras que el soporte SOPRO.5 a pesar de tener una Sg cercana al soporte SOPRO.3 el tamaño de poro es menor.

### 3.3. PUNTO DE CERO CARGA

Para determinar el valor de pH en el cual se encuentra el punto de cero carga (PZC) de un óxido metálico por la técnica de electroforesis, es necesario trabajar la muestra en un intervalo de pH de 3 a 11, con los resultados obtenidos se elabora una gráfica de pH vs. PZ e interpolando gráficamente donde el PZ cambia de signo, leeremos el valor de pH correspondiente al punto de cero carga.

#### 3.3.1 *Determinación del Electrolito Soporte*

Se emplearon 2 electrolitos soportes para ver cual de ellos era indiferente en los soportes, ya que para hacer nuestras mediciones necesitamos un electrolito que no interaccione con nuestro soporte. Los electrolitos probados fueron: LiCl y LiNO<sub>3</sub> con diferentes concentraciones (10E-3, 10E-4 y 10E-5 M). De los electrolitos mencionados elegimos trabajar con el LiCl ya que no mostró interacción con los soportes a diferencia del LiNO<sub>3</sub> que si interaccionaba con ellos. Al mencionar que el electrolito no interacciona con los soportes nos referimos a que el electrolito al probarlo con distintas concentraciones y en un intervalo de pH de 3 a 11, para todas las concentraciones el PZC daba en el mismo pH. Cabe aclarar que para ajustar el pH de las soluciones empleando el electrolito soporte elegido (LiCl) se empleó ácido clorhídrico e hidróxido de litio, debido a que éstos poseen los mismos iones en solución que el electrolito soporte (Li y Cl). En la figura 3.3.1 se muestran los resultados obtenidos para tres diferentes concentraciones de electrolito elegido LiCl con las concentraciones: 10E-3, 10E-4 y 10E-5 M. En la figura observamos que las tres curvas alcanzan un valor de PZ = 0 en el mismo valor de pH por lo cual podemos decir que el LiCl es un electrolito indiferente para nuestra muestra y lo cual nos indica que tenemos el punto de cero carga de la muestra.

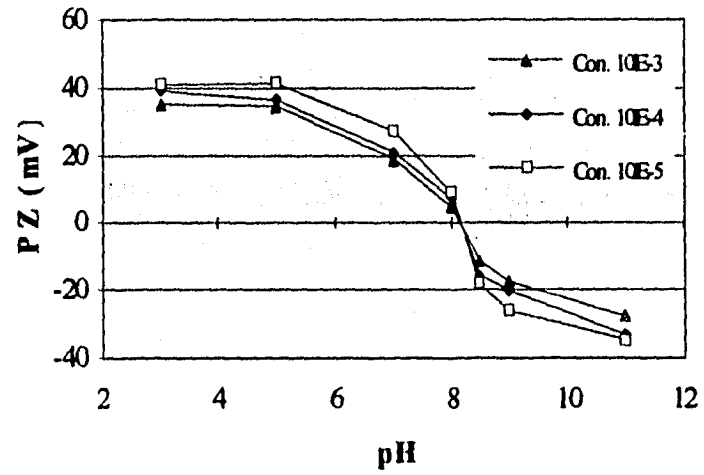


Figura 3.3.1 Curva de pH vs PZ de  $Al_2O_3$  Sol-Gel a diferentes Concentraciones del Electrolito Soporte elegido LiCl

3.3.2 PZC para diferentes Soportes

En la figura 3.3.2 se muestra una representación gráfica de el punto de cero carga para la serie de soportes mixtos. En esta figura se observa que los soportes mixtos (SOPRO.3, SOPRO.5 y SOPRO.8) presentan un PZC similar al de la  $TiO_2$  Sol-Gel. Sólo se presenta una diferencia significativa para  $Al_2O_3$  Sol-Gel que presentó el mayor PZC.

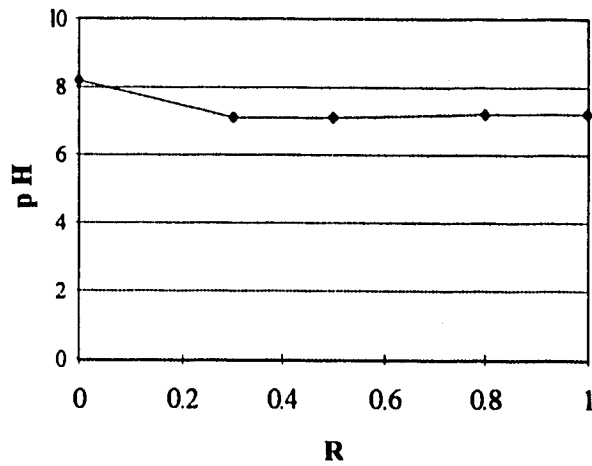


Figura 3.3.2 Variación de PZC vs. R

En la tabla 3.3.2 se muestran los valores de punto de cero carga obtenidos para los soportes  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  comerciales y los preparados por el método sol-gel. En dicha tabla observamos que para la  $Al_2O_3$  obtuvimos una diferencia de una unidad de pH mientras que para la  $TiO_2$  la diferencia fue no significativa.

	Punto de Cero Carga (PZC)	
	$Al_2O_3$	$TiO_2$
Comercial	9.2	7.3
Sol-Gel	8.2	7.2

Tabla 3.3.2 PZC de los óxidos puros.

Estos resultado nos inducen a pensar que la superficie de los óxidos mixtos ( $TiO_2$ - $Al_2O_3$ ) tienen características similares a la de la  $TiO_2$ .

3.4 ACIDEZ SUPERFICIAL

En la figura 3.4 se muestran los termogramas obtenidos para la serie de soportes mixtos de Titania-Alúmina. Estos termogramas muestran un pico característico de acidez débil (de 20 a 200°C) y dos zonas poco definidas para acidez de fuerza media (200 a 350°C) y acidez fuerte (350 a 500°C).

Analizando los termogramas podemos observar que a medida que el contenido de  $TiO_2$  aumenta se tiene una disminución en la acidez débil y fuerte. En el anexo III se muestra una secuencia de cálculo de la obtención del número total de sitios ácidos (NTSA) y de la densidad de sitios ácidos (DSA) para las regiones presentadas en los termogramas.

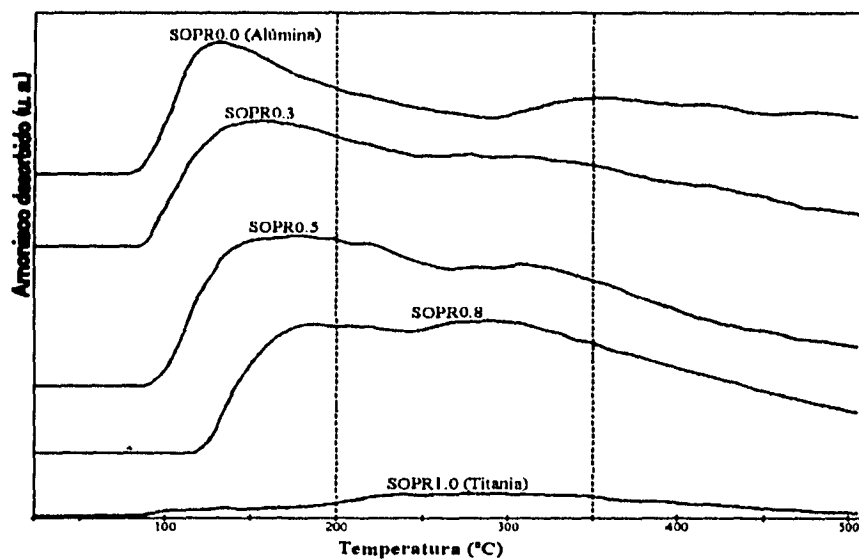


Figura 3.4 Termogramas de TPD de amoníaco



Uno de los parámetros que nos habla del grado de acidez de un óxido metálico es el número total de sitios ácidos (NTSA) cuyas unidades son meq/g<sub>soporte</sub>. En la tabla 3.4.1 se muestran los valores de número total de sitios acidez de todos los soportes mixtos para cada uno de los intervalos de acidez (débil, media y fuerte) así como la acidez total. Una representación gráfica del NTSA es mostrada en la figura 3.4.1. En los valores de NTSA, los resultados nos muestran que la mayor contribución de acidez es debido principalmente a acidez de fuerza media y que esta como la total es mayor para los soportes (SOPR0.3, SOPR0.5 y SOPR0.8).

Soporte	Débil	Media	Fuerte	Total
SOPR0.0	0.1980	0.1833	0.1787	0.5600
SOPR0.3	0.2060	0.2447	0.1580	0.6087
SOPR0.5	0.2207	0.3240	0.1740	0.7187
SOPR0.8	0.1253	0.3327	0.2007	0.6587
SOPR1.0	0.0167	0.0596	0.0347	0.1107

Tabla 3.4.1 Número total de sitios ácidos (meq/g) para la serie de soportes.

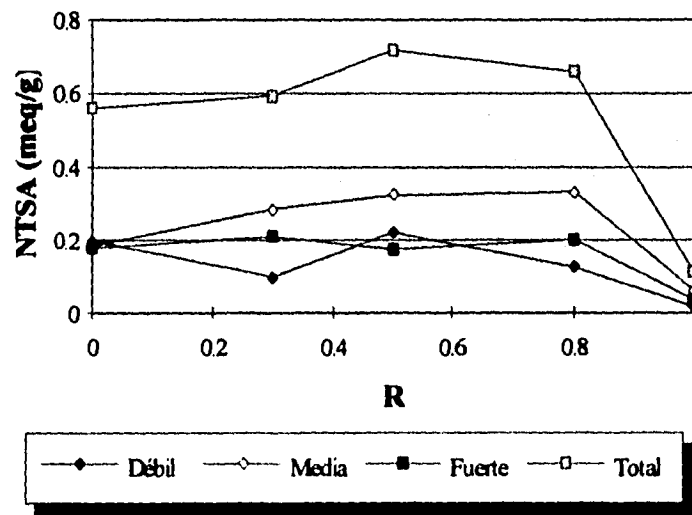


Figura 3.4.1 Resultados del Número Total de sitios Ácidos en función del contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte

Dada la gran diferencia de Sg de los soportes, es necesario expresar la acidez por unidad de superficie para poder hacer una comparación más precisa, por lo que se define la *densidad de sitios ácidos* (DSA) en meq/m<sup>2</sup>. En la tabla 3.4.2 se muestran los resultados de DSA para cada uno de los intervalos de acidez (débil media fuerte) y para la acidez total. La figura 3.4.2 nos muestra una grafica de DSA para la serie de soportes.

R	Débil	Media	Fuerte	Total
0.0	7.7043	7.1323	6.9533	21.7898
0.3	3.6022	10.4379	7.6387	21.6788
0.5	8.9715	13.1707	7.0731	29.2154
0.8	7.1193	18.9034	11.4034	37.4261
1.0	8.7894	31.2105	18.3632	58.2631

Tabla 3.4.2 Densidad de sitios ácidos (meq/m<sup>2</sup>\* E+4) para la serie de soportes.

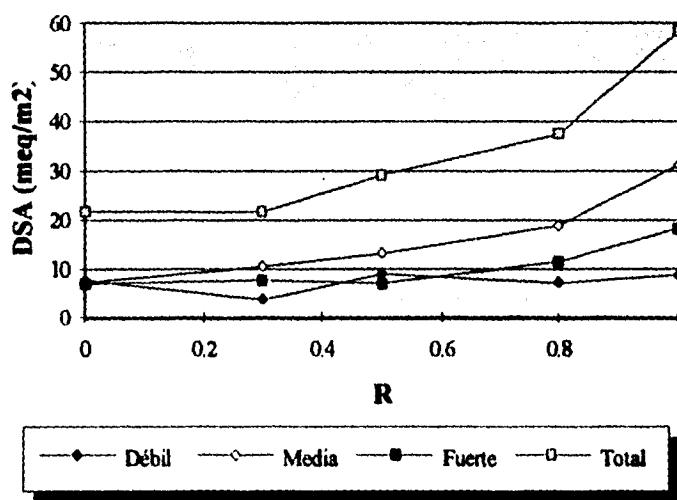


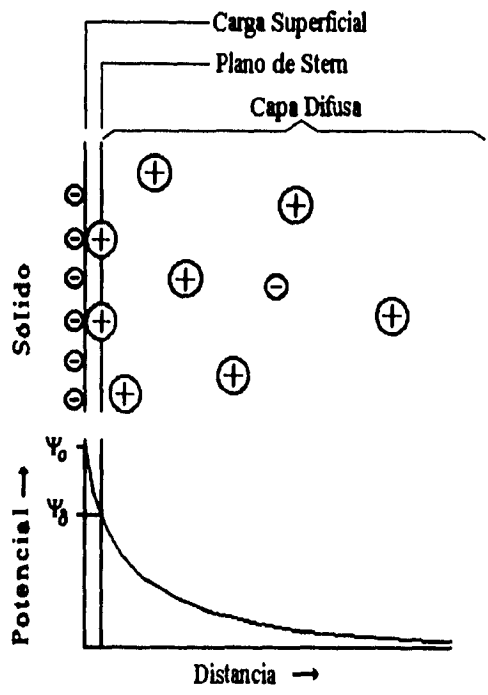
Figura 3.4.2 Resultados de la Densidad de Sitios Ácidos en función del contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte

Estos resultados muestran que a pesar de que la TiO<sub>2</sub> presenta la Sg menor, es más ácida y la acidez aumenta casi proporcionalmente con el contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte. La acidez fuerte es prácticamente independiente del contenido de TiO<sub>2</sub> siendo la contribución más fuerte, para la acidez total, la acidez de fuerza media.

---

**CONCLUSIONES**

- Fueron obtenidos los óxidos mixtos (titania y alúmina) por el método sol-gel. Durante su elaboración fué posible medir el potencial zeta de la solución. Los datos de potencial zeta obtenidos tuvieron valores bajos (4 a -4 mV) por lo cual la aglomeración de los hidróxidos se vió favorecida.
- Las isotermas obtenidas para la serie de soportes mixtos y para la alúmina comercial son del tipo "IV", es decir, el tamaño de los poros que presentan los soportes se encuentran en la region de los mesoporos. La titania comercial presento una isoterma del tipo II la cual nos indica que el tamaño de poro de la misma se encuentra en la region de los macroporos es decir contiene poros mayores 100 Å.
- Las áreas para los soportes SOPR0.0, SOPR0.3 y SOPR0.5 son mayores que la de la alúmina comercial, mientras que para  $R = 0.8$  el área es semejante a la alúmina comercial. Debido a esto, el proceso sol-gel nos ofrece la ventaja de elaborar soportes mixtos con un área específica mayor.
- Para la serie de soportes Sol-Gel así como para la alúmina comercial se obtuvo un loop de histéresis del tipo A. Esto nos indica que tenemos sólidos con poros tubulares abiertos en ambos extremos y varios tamaños de sección transversal.
- Se implemento la técnica de migración electroforética para determinar el punto de carga cero de los óxidos mixtos. después de varias pruebas se obtuvo que el electrólito adecuado para la serie de soportes preparados es el LiCl. Los puntos de carga (PZC) para la titania comercial y la titania sol-gel (SOPR1.0) son similares mientras que para las alúminas se observó una diferencia de una unidad de pH. Los PZC de los soportes SOPR0.3, SOPR0.5 y SOPR0.8 son semejantes a los de la titania.
- El número total de sitios ácidos se favorece con el incremento del contenido de la cantidad de titania y con el incremento del área específica. La mayor contribución de acidez se debe a la acidez de fuerza media tanto para la densidad de sitios ácidos como para el número total de sitios ácidos.
- Es deseable obtener un soporte mixto de titania-Alúmina con gran área superficial y poros grandes, sin perder las características superficiales de la titania; acidez superficial.
- Si tomamos en cuenta el concepto ácido-base de Lewis, los resultados de PZC de la alúmina y la titania tanto comerciales como los obtenidos por el método Sol-Gel nos indican que la superficie de la titania es más acida. Esto lo podemos observar en los resultados de DSA de los obtenidos por TPD



**ANEXOS**

## ANEXO I

*Determinación del Area Superficial*

En el equilibrio de adsorción-desorción la extensión de las capas de diversos espesores permanecen constantes y se materializa su estado dinámico escribiendo que la velocidad de su formación es igual a su velocidad de desaparición.

Sea  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$  las áreas de las superficies cubiertas por 0, 1, 2, ...,  $i$  capas moleculares, escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogeneizando en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de la monocapa, obteniendo finalmente la siguiente ecuación lineal de la isoterma de adsorción, la cual es aplicable al intervalo de valores de  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  (Presión relativa).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c V_m} + \frac{c - 1}{c V_m} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

donde:

$P$  = presión de equilibrio.

$P_0$  = presión de saturación.

$V$  = volumen del gas adsorbido.

$V_m$  = volumen de la monocapa.

$c$  = constante característica del adsorbato.

La cantidad del primer miembro es una función lineal de la presión relativa, obteniéndose la pendiente y la ordenada al origen, los valores de la constante ( $c$ ) y el volumen de la monocapa ( $V_m$ ).

A partir del valor del volumen de la monocapa ( $V_m$ ) se puede calcular el área superficial específica del adsorbato ( $S_g$ ) mediante la siguiente expresión:

$$S_g = (V_m / M) N A_m$$

donde:

$S_g$  = área superficial específica ( $m^2/g$ ).

$M$  = peso molecular del adsorbato ( $g$ -adsorbato/ $g$ -sólido).

$N$  = número de Avogadro ( $6.02E+23$  moléculas/ $g$ -mol).

$A_m$  = área transversal del adsorbato ( $\text{Å}^2$ ). Para nitrógeno:  $A_m = 15.4 \text{ Å}^2$ .

## ANEXO II

*Distribución de Tamaño de Poro*

En la distribución de tamaño de poro (radio de poro  $r_p$ ). Si se considera un modelo de poros como si fueran pequeños cilindros. Puede suceder que si un poro de radio  $r_p$  no esta lleno completamente, entonces sus paredes están cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor  $t$  y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre  $r_c$ , el cual es igual a:

$$r_c = r_p - t \quad \text{II.1}$$

y a su vez el radio libre esta relacionado con la presión del gas, que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin y que cuando el adsorbato es nitrógeno, es:

$$r_c = \frac{-4.14}{\log(P/P_0)} \quad \text{II.2}$$

A través de un gran número de experimentos y utilizando una gran variedad de sustratos, se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de  $N_2$  y la presión relativa.

$$t = 3.54 * \left[ \frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right]^{(1/3)} \quad \text{II.3}$$

Con estas dos últimas relaciones podemos realizar un análisis sistemático de los datos obtenidos en el proceso de la desorción, con el fin de calcular la distribución del radio de poro, para lo cual es necesario tener la contribución del volumen total desorbido, medido experimentalmente para diferentes presiones relativas de los poros que se vacían.

En la tabla AII.1 se muestran los resultados de como se obtiene la distribución de radio de poro y en la gráfica AII.1 se observan las curvas de distribución de radio de poro y el volumen acumulativo. A continuación presentamos la secuencia de cálculo con la cual se obtuvo la tabla.

Los valores de  $P/P_0$  y  $V(S.T.P.)$  en la columna 1 y 2 respectivamente son datos obtenidos experimentalmente. El radio libre en los poros  $r_c$  es calculado con la ecuación II.2,

el espesor de la capa adsorbida  $t$  se obtiene por la ecuación II.3, y finalmente el radio de poro  $r_p$  es:

$$r_p = r_c + t \quad \text{II.4}$$

estos valores corresponden a las columnas 3,4 y 5 respectivamente. Los valores de radio de poro promedio  $r_{pp}$  y radio libre promedio  $r_{cp}$  son obtenidos a partir de los valores de  $r_p$  y  $r_c$  para cada decremento de  $P/P_0$  y registrados en las columnas 6 y 7 respectivamente. El decremento del espesor de la película adsorbida  $\Delta t$  y el decremento del volumen desorbido  $\Delta V$ , son mostrados en la columna 8 y 9.

La cantidad desorbida de la película de las paredes de los poros  $\Delta V_f$  (columna 10) durante la etapa de desorción, es calculada a partir de el área de las paredes cubierta con la película, la ecuación para este cálculo es:

$$\Delta V_f = 0.064 * \Delta t \Sigma(\Delta S_p) \quad \text{II.5}$$

como se mencionó anteriormente y se observa en la ecuación, se requiere de el valor del área cubierta  $\Sigma(\Delta S_p)$  y este es tomado de la columna 14. Inicialmente se considera que los poros están completamente llenos para un valor de  $P/P_0 = 1$ , por tanto, la primera contribución de  $\Sigma(\Delta S_p)$  asume el valor de cero.

En la columna 11, se muestra el valor del volumen del cilindro interno  $\Delta V_k$ , que es obtenido a partir de la diferencia entre  $\Delta V$  y  $\Delta V_f$  de las columnas 9 y 10 respectivamente:

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f \quad \text{II.6}$$

El volumen del poro actual  $\Delta V_p$  (columna 12) esta relacionado con el volumen del cilindro interno y se obtiene por la expresión:

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left( \frac{r_{pp}}{r_{cp}} \right)^2 \quad \text{II.7}$$

La columna 13 nos da el área de las paredes de los poros  $\Delta S_p$  correspondiente al decremento de volumen  $\Delta V_p$ . Esta área es obtenida usando la siguiente ecuación:

$$\Delta S_p = 31.2 \frac{\Delta V_p}{r_{pp}} \quad \text{II.8}$$

Los valores del área cubierta  $\Sigma(\Delta S_p)$  en la columna 14, son obtenidos por la suma sucesiva de los valores de el área de las paredes de los poros  $\Delta S_p$  de la columna 13.

Todos los volúmenes mencionados anteriormente son dados a N.T.P., por consiguiente el volumen de poro como líquido  $\Delta V_l$  (columna 15) es dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta V_l = \Delta V_p * 0.00156 \quad \text{II.9}$$

La suma del volumen de poro como líquido  $\Sigma(\Delta V_l)$  columna 16, es obtenido por la suma sucesiva de los valores de el volumen de poro  $\Delta V_l$  de la columna 15. Al graficar  $r_{pp}$  vs  $\Sigma(\Delta V_l)$  obtenemos la curva de volumen de poro acumulativo.

El logaritmo base diez del radio de poro ( $\log r_p$ ) y la diferencia del logaritmo del radio de poro  $\Delta(\log r_p)$  para cada decremento de  $P/P_0$ , están dados en las columna 17 y 18 respectivamente.

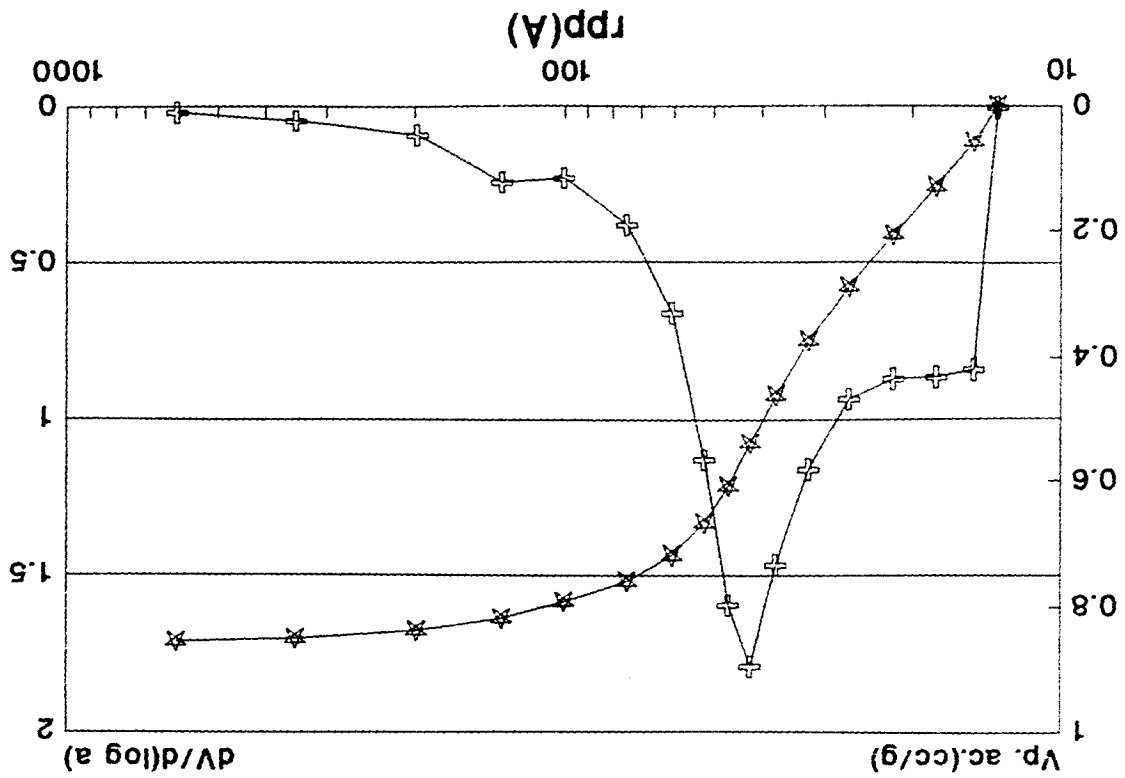
El cociente  $(\Delta V_l / \Delta(\log r_p))$  entre el decremento del volumen de poro como líquido  $\Delta V_l$  y el decremento del logaritmo del radio de poro  $\Delta(\log r_p)$  nos da la derivada numérica del volumen de poro acumulativo y al ser graficados  $r_{pp}$  vs  $(\Delta V_l / \Delta(\log r_p))$  obtenemos la curva de distribución de volumen de poros, los valores de  $(\Delta V_l / \Delta(\log r_p))$  son dados en la columna 19.



$P/P_0$	$V$	$r_c$	$l$	$r_p$	$r_{pp}$	$\Delta l$	$\Delta V$	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\Delta V_3$	$\Delta V_4$	$\Delta V_5$	$\Delta V_6$	$\Delta V_7$	$\Delta V_8$	$\Delta V_9$	$\Delta V_{10}$	$\Delta V_{11}$	$\Delta V_{12}$	$\Delta V_{13}$	$\Delta V_{14}$	$\Delta V_{15}$	$\Delta V_{16}$	$\Delta V_{17}$	$\Delta V_{18}$	$\Delta V_{19}$	$\Delta V_{20}$	
0.980	533.86	462.51	22.08	484.58																								
0.968	528.82	289.43	18.88	308.31	396.45	375.97	3.194	5.04	0.00	5.04	5.60	0.44	0.44	0.0087	0.009	2.489	0.1964	0.044										
0.937	520.29	146.98	15.07	162.04	235.18	218.20	3.818	8.53	0.11	8.42	9.78	1.30	1.74	0.0152	0.024	2.210	0.2794	0.055										
0.900	509.23	90.10	12.80	102.90	132.47	118.54	2.268	11.06	0.25	10.80	13.49	3.18	4.92	0.0210	0.045	2.012	0.1972	0.107										
0.857	495.91	61.68	11.28	72.96	87.93	75.89	1.519	13.33	0.48	12.85	17.25	6.12	11.04	0.0269	0.072	1.863	0.1493	0.180										
0.806	480.93	44.25	10.10	54.35	63.65	52.97	1.182	14.98	0.83	14.14	20.43	10.01	21.05	0.0318	0.104	1.735	0.1279	0.249										
0.755	464.27	33.95	9.24	43.20	48.77	39.10	0.854	16.66	1.15	15.51	24.13	15.43	36.48	0.0376	0.141	1.635	0.0997	0.377										
0.723	443.83	29.43	8.81	38.24	40.72	31.69	0.430	20.45	1.00	19.44	32.10	24.60	61.08	0.0500	0.191	1.583	0.0529	0.945										
0.703	418.88	27.01	8.57	35.57	36.91	28.22	0.249	24.95	0.97	23.97	41.01	34.67	95.75	0.0639	0.255	1.551	0.0314	2.033										
0.686	389.13	25.28	8.38	33.66	34.62	26.15	0.186	29.75	1.14	28.61	50.15	45.20	140.95	0.0781	0.333	1.527	0.0240	3.261										
0.671	354.24	23.87	8.22	32.09	32.87	24.57	0.160	34.89	1.44	33.45	59.85	56.81	197.76	0.0933	0.427	1.506	0.0209	4.472										
0.641	315.92	21.41	7.93	29.34	30.71	22.64	0.292	38.32	3.69	34.63	63.73	64.74	262.50	0.0993	0.526	1.467	0.0388	2.556										
0.587	276.57	17.89	7.47	25.36	27.35	19.65	0.460	39.35	7.74	31.61	61.23	69.85	332.35	0.0954	0.621	1.404	0.0633	1.507										
0.514	237.58	14.31	6.93	21.24	23.30	16.10	0.537	38.99	11.41	27.58	57.75	77.34	409.69	0.0900	0.711	1.327	0.0771	1.167										
0.429	200.09	11.27	6.40	17.67	19.45	12.79	0.530	37.49	13.91	23.58	54.58	87.54	497.22	0.0850	0.796	1.247	0.0799	1.064										
0.348	168.18	9.04	5.95	14.98	16.32	10.15	0.454	31.91	14.44	17.46	45.16	86.31	583.54	0.0704	0.867	1.176	0.0716	0.983										
0.280	142.48	7.48	5.58	13.06	14.02	8.26	0.363	25.70	13.58	12.13	34.97	77.82	661.35	0.0545	0.921	1.116	0.0596	0.914										

Tabla AII.1 Hoja de cálculo para la distribución de radio de poro y volumen acumulativo.

Gráfica AII.1 Distribución de radio de poro y volumen acumulativo.



ANEXO III

*Cálculo de la Cantidad de NH<sub>3</sub> Desorbido en el TPD*

Para determinar la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido se realizó la calibración del TCD con un flujo conocido y continuo de He y NH<sub>3</sub>/He por el canal de referencia y muestra respectivamente. Primero se hace pasar el flujo de He por las dos resistencias (referencia y sample) donde se mantiene durante 10 minutos. Después se cambia el flujo de He por el de NH<sub>3</sub>/He sólo en sample del TCD, de esta manera es obtenida una función escalón con un área bajo la curva característica, que es proporcional a la composición de amoniaco en la mezcla.

Con el valor de la función escalón y bajo las siguientes consideraciones:

- a) Gas ideal; T = 25°C y P = 560 mm Hg (P atm. de la Ciudad de México)
- b) La señal es independiente del flujo (el TCD únicamente registra cambios en la concentración). La altura de la función escalón fue de 8.6 mV.
- c) El flujo de He y NH<sub>3</sub>/He fue de 1.5 l/h para ambos.

se puede determinar la cantidad de amoniaco desorbido por la muestra en análisis tomando como base una hora. De esta manera tenemos:

$$n = \frac{P V}{R T}$$

donde:

P = Presión del sistema en atm.

V = Volumen de NH<sub>3</sub> en la mezcla (1.5 l \* Y<sub>NH<sub>3</sub></sub>)

T = Temperatura absoluta del sistema en K

R = Constante universal de los gases.

n = número de moles de NH<sub>3</sub> desorbido por la muestra para una área de 86 mVcm. por tanto, con n = 5.1296 mmol NH<sub>3</sub> y habiendo calculado el área bajo la curva de los termogramas de las muestras, podemos obtener la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido de la muestra (la acidez de la muestra) con:

$$\text{mmol NH}_3 = \frac{5.1296 \text{ mmol NH}_3}{86 \text{ mVcm}} * \text{Area Termograma (mVcm)}$$

Finalmente con los mmol NH<sub>3</sub> obtenidos para cada una de las muestra y refiriéndonos al peso de la muestra o al área superficial específica, obtendremos el número total de sitios ácidos (NTSA) o la densidad de sitios ácidos DSA para los soportes.

---

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ramírez J., S Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, "Hydrodesulphurization Activity and Characterization of Sulfided Molybdenum Catalysts", *Appl. Catal.*, **52**, 211 (1989)
- 2.- Cuevas García R., "Catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/TiO<sub>2</sub> modificados con Flúor", TESIS Maestría, Fac. Química, U.N.A.M., México D. F. (1993)
- 3.- Kueta J., *Appl Catal.*, **27**, 21 (1986)
- 4.- A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, "Support Effects on Hydrocracking Activities of Molybdenum Catalysts Used for Upgrading Coal-Derived Liquids", *Polyhedron.*, **5(1 & 2)**, 243 (1986)
- 5.- H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima, "Support Effect on the Catalytic Activity and Properties of Sulfided Molybdenum Catalysts", *J. Catal.*, **110**, 275 (1988)
- 6.- Forger K., Anderson J. R., *Appl. Catal.*, **23**, 139 (1986)
- 7.- Elvira Rodenas, Tsutimo Yamaguch, Hideshi Hattori, Kozo Tanabe, "Surface and Catalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catalysis*, **69**, 434 (1981)
- 8.- Nava Mendoza R., "Desarrollo y caracterización del soporte catalítico titanato de aluminio sintetizado por la ruta Sol-Gel", TESIS Lic., Fac Química, U.N.A.M., México D.F. (1990)
- 9.- Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 10.- Smith. J. M., "Ingeniería de la Cinética Química", Compañías Editorial Continental., México D.F. (1991)
- 11.- Instruction Manual Pulse Chemisorb 2100, Mocrumeritics
- 12.- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press., London England (1967)

---

## BIBLIOGRAFIA

- 13.- Anderson J. R., Boudart M., "Catalysis: Science and Technology", Ser. Catal. Sci. Technol. (1981)
- 14.- Robert J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications" Academic Press, London (1988)
- 15.- Ronaldo Herrera Urbina, "Potencial Zeta y sus Aplicaciones", CURSO Fac. Ingeniería, U. N. A. M., México D. F. (1993)
- 16.- D. W. Fuerstenau, "Physics and Chemistry of Porous Media", Am. Inst. of Physics, New York (1984)
- 17.- Kolesov I. K., Lunina M. A. and Khachatryan M. A., Colloid J. (U.S.S.R.), **39**, 850 (1977)
- 18.- Francisco J. Gil-Llambias, A. M. Escudey Castro, "Use of Zero Point Charge Measurements in Determining the Apparent Surface Coverage of Molybdena in  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts", J. Chem. Soc. Commun., 478 (1982)
- 19.- Tanabe K., "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, (1970)
- 20.- Forni L., Catal. Review., **8**, 65 (1974)
- 21.- Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J., Sumiyoshi T., Tanabe K., Bull. Chem. Soc. Jap, **46**, 2985 (1973)
- 22.- R. J. Cuetanovic, Y. Amenomiya, "A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysis", Catal. Rev.-Sci. Eng., **6(1)**, 21 (1972)
- 23.- Y. Amenomiya, R. J. Cuetanovic, "Application of Flash-Desorption Method to Catalyst Studies. Ethylene-Alumina System", J. Phys. Chem., **67**, 144 (1963)
- 24.- T. Curtin, J. B. McMonagle, B. K. Hodnett, "Factors affecting selectivity in the rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam over modified aluminas", Appl. Catal., **93**, 91 (1992)

## **BIBLIOGRAFIA**

---

- 25.- Tenorio Lopez J. A., "Preparación de Catalizadores Sobre Soportes Mixtos para Reacciones de Hidrotratamiento", TESIS Lic., Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana., Coatzacoalcos, Veracruz (1991)