

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES
DEL TIPO $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ POR
ELECTROFORESIS Y TITULACION DE MASA

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
PRESENTA

Marco Antonio Sánchez Castillo

1797
KAMJ
avis

ASESOR

DR. GUSTAVO A. FUENTES ZURITA

MEXICO, 1993

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por su valiosa asesoría, su motivación para terminar esta etapa del proyecto y por despertar el interés de estudiar y entender los pequeños detalles.

Al Area de Ingeniería Química de la UAM-I por todas las facilidades otorgadas para el realización del trabajo.

En forma especial al Dr. Kunihiro Muramatsu, profesor visitante en la UAM-I en el período 1988-1990, por todas sus enseñanzas, su ejemplo en la dedicación en el trabajo y por distinguirme con su amistad irrestricta.

A la Agencia Internacional de Cooperación del Gobierno de Japón (JICA) por el apoyo económico proporcionado para la realización del proyecto y por haberme otorgado la Beca para el curso de Tecnología Química en Tsukuba, Japón, el cual complementó mi formación en investigación.

A los sinodales: Dr. Jorge Ramírez, Dr José Antonio de los Reyes y M.C. José Luis Contreras, quienes amablemente realizaron comentarios que contribuyeron a mejorar este trabajo.

A todas las personas que con sus sugerencias ó críticas ayudaron a delinear mejor esta investigación, en particular a la Dra. Gretchen Lapidus y Dr. Alejandro López.

Con muy especial atención al Dr. Roberto Leyva Ramos por su constante y decisivo apoyo durante mi formación académica y de investigación.

DEDICATORIA

Con cariño a mis padres: Victorina Margarita y Ernesto.

Gracias por su apoyo en todos los aspectos, por la confianza con que siempre me han distinguido y por representar para mi un modelo en el trabajo y en la forma de conducirse en la vida.

A mi tío Pbro. Juan Castillo P., como una pequeña muestra de gratitud por el apoyo moral que representa y por estar siempre pendiente de mi desempeño.

A mis hermanos: Reynaldo, Elia, Ernesto y Luz María; que este esfuerzo pueda ser una motivación para que también logren sus metas.

RESUMEN

Se determinó que el Punto Isoeléctrico (PIE) correcto para el MoO_3 es alrededor de 2.3, el cuál es muy diferente al valor de 6.25 reportado en la literatura. Este resultado debe ser tomado en consideración para evitar las inconsistencias en la determinación del Area Aparente Recubierta (AAR) a partir de los datos electroforéticos en catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El uso del valor correcto del PIE del MoO_3 en el cálculo del AAR de catalizadores preparados por el método de impregnación de equilibrio, permite establecer que el molibdeno se dispersa en forma de monocapa de especies tetrahédricas sobre el soporte.

Se reconoce la utilidad de los métodos de electroforesis y titulación de masa en la caracterización de la estructura superficial en sistemas óxido-óxido y se establece que el PIE de las especies puras ayudaría a definir las condiciones mas apropiadas para la síntesis de las muestras soportadas.

INDICE

1	INTRODUCCION	1
2	REVISION BIBLIOGRAFICA	5
2.1	Tipos de Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS)	5
2.2	Estructura de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
2.3	Caracterización de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9
2.4	Electroforesis	12
2.4.1	Concepto de doble capa eléctrica	12
2.4.2	Concepto de electroforesis y Punto Isoeléctrico	19
2.4.3	Cálculo del ZP y del PIE	20
2.4.4	Caracterización de los catalizadores de HDS por electroforesis	23
2.5	Titulación de Masa	28
2.5.1	Concepto de Punto de Carga Cero (PCC)	28
2.5.2	Determinación del PCC	29
2.5.3	Caracterización de catalizadores de HDS por Titulación de Masa	32
2.6	Ubicación de la tesis en relación a la bibliografía	32
3	METODOS EXPERIMENTALES	33
3.1	Tratamiento de soportes	33
3.2	Preparación de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	33
3.3	Electroforesis	35
3.3.1	Preparación de la muestra	35
3.3.2	Medición del ZP	36
3.4	Titulación de masa	39

4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
4.1	Método Experimental	41
4.1.1	Electroforesis	41
4.1.2	Titulación de masa	43
4.2	Caracterización de óxidos puros	54
4.3	Comparación entre electroforesis y titulación de masa	63
4.4	Catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	66
4.4.1	Características de las muestras preparadas	66
4.4.1	PIE y PCC de las catalizadores de $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67
4.4.3	Estructura de los catalizadores	76
5	CONCLUSIONES	85
APENDICE A	Ajuste de la celda de electroforesis	88
BIBLIOGRAFIA		90

1 INTRODUCCION

Los catalizadores son compuestos esenciales en la síntesis de la mayoría de los productos derivados de la petroquímica. Los procesos actuales demandan que los catalizadores sean cada vez más activos, selectivos y menos susceptibles de desactivación, con objeto de hacerlos más atractivos económicamente. Para entender mejor el comportamiento de los catalizadores y proponer después la optimización de sus propiedades, se requiere el conocimiento de su estructura; es decir, se necesita determinar la función del soporte, la naturaleza de las especies químicas activas y la interacción entre el soporte y la especie activa, entre otros factores.

La caracterización de los catalizadores se ha efectuado recientemente usando técnicas sofisticadas, las cuales determinan en forma precisa la estructura, facilitando así el diseño y la producción de los catalizadores y limitando el uso de reglas empíricas o de una larga secuencia de experimentos para el desarrollo de los mismos. En algunos casos, el costo del equipo limita la aplicación de algunas técnicas de caracterización y es necesario recurrir a otras más simples pero que también permitan caracterizar la superficie del catalizador, lugar donde se desarrolla la reacción catalítica.

Los catalizadores más usados actualmente para el proceso de hidrodesulfuración (HDS), en el cual se remueve el azufre de los compuestos organosulfurados de petróleo, son del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoO}(\text{NiO})\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en los cuales el contenido de MoO_3 varía de 9 a 16% en peso y el de CoO (NiO) es alrededor del 4%. Durante la HDS los óxidos metálicos son reducidos y convertidos a sulfuros parcial o totalmente.

Para una mejor comprensión de la estructura del catalizador sulfurado es necesario conocer el estado de dispersión del MoO_3 en el catalizador oxidado; es decir, determinar si el MoO_3 está presente sobre la superficie de la γ -alúmina como una capa unimolecular (monocapa) no continua, en forma de varias capas moleculares (multicapa) formando estructuras poliméricas tridimensionales, o bien si coexisten ambos tipos de dispersión. Se han realizado muchos estudios para elucidar la estructura de estos catalizadores y los resultados han conducido a la postulación de diferentes modelos como el de monocapa [Schuit y Gates, 1973] para la fase oxidada, o los de sinergia de contacto [Delmon et al., 1971 y Hagenbach et al., 1973] y "Co-Mo-S" [Topsoe et al., 1981, 1983] para la fase sulfurada.

En un trabajo previo realizado por Muramatsu et al. [1988, 1989] se prepararon diferentes series de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO (CoO)-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio del método de impregnación de equilibrio y se realizó la extracción del MoO_3 tanto de los catalizadores preparados así como también de algunos catalizadores comerciales, con objeto de determinar cómo se encuentran dispersas las especies activas sobre el soporte. Los autores concluyeron que en el caso de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el MoO_3 se distribuye en el soporte tanto en forma de monocapa como de multicapa independientemente del contenido original de MoO_3 en el catalizador.

Un método que permite la caracterización de sólidos en los cuales las propiedades superficiales son muy importantes, como es el caso de los catalizadores, es la medición del punto isoeléctrico (PIE) y/o del punto de carga cero (PCC), los cuales son parámetros característicos de la superficie del sólido [Parks, 1965].

Gil Llambías et al. [1982] realizaron los primeros estudios para determinar el estado de dispersión de las especies químicas de en catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio del método de electroforesis. En un trabajo posterior [Gil Llambías, 1984], establecieron que el MoO_3 se distribuye en forma de multicapa aun para contenidos de molibdeno menores al 14 % en peso.

Por otra parte, Schwarz et al. [1988] midieron los valores del PCC para una serie de soportes del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por titulación potenciométrica y propusieron el método de titulación de masa como una alternativa para determinar el PCC en óxidos como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y mezclas de los mismos. Los PCC de los óxidos analizados por este método están en el rango reportado en la literatura [Parks, 1965 y Lieja, 1982] y la medición del PCC es mas sencilla comparada que el método de titulación potenciométrica.

En la literatura no se han reportado trabajos en los cuales se haya determinado para las mismas muestras (soportes o catalizadores) los valores del PIE y del PCC por electroforesis y titulación de masa respectivamente. La comparación de los valores determinados por cada método para muestras similares indican diferencias significativas debido a que el PIE y el PCC no sólo dependen de la naturaleza de las muestras (materia prima y método de preparación) sino también del procedimiento experimental seguido en la determinación.

En base a estos antecedentes, los objetivos de este trabajo son:

- i) Implementación de los métodos de electroforesis y titulación de masa; en el caso del método electroforético la adaptación del sistema experimental lo más parecido posible

al equipo comercial tomando en cuenta las principales variables que afectan la determinación del PIE.

ii) Comparación de los valores del PIE y del PCC, determinados por electroforesis y titulación de masa respectivamente, de los mismos soportes y catalizadores.

iii) Caracterización de diferentes series de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicando ambos métodos para inferir el estado de dispersión del MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2 REVISION BIBLIOGRAFICA

El interés en el estudio de los catalizadores de tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con o sin la presencia de promotores, se debe a su utilidad para remover el azufre en compuestos organosulfurados de petróleo en el proceso de hidrodesulfuración (HDS). La HDS, además de evitar el envenenamiento de los catalizadores en otras etapas del proceso de refinación, disminuye el contenido de azufre en gasolinas, gasoleos y diesel, con lo que se reduce la producción y emisión de SO_2 , causante de la lluvia ácida. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usados para HDS se han estudiado ampliamente usando distintas técnicas; sin embargo, no existe todavía un acuerdo en las diferentes teorías que tratan de explicar su estructura y funcionamiento.

En este trabajo existe el interés particular de contribuir a una mejor comprensión del estado de dispersión del molibdeno sobre el soporte. Por lo anterior, el objetivo de este capítulo es revisar las características del sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los métodos usados para su caracterización superficial y los resultados mas importantes de investigaciones recientes sobre el tema.

2.1 Tipos de catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS)

Como ya se estableció, los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utilizan para la HDS de fracciones de petróleo. En su aplicación industrial, las propiedades catalíticas de estos catalizadores se mejoran añadiendo un promotor que puede ser CoO u NiO [Schuit y Gates, 1973 y Grange, 1980].

Las características comunes de la γ -alúmina usada como soporte son: área superficial del orden de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poros alrededor de 0.75 cc/g y diámetro promedio de poros de aproximadamente 100 \AA . Los catalizadores más usados para la HDS están constituidos por $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La relación de Mo/Co es siempre mayor que la unidad, con una composición de alrededor del 4 % en peso de CoO y de 9 a 16 % en peso de MoO_3 . El catalizador de $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es bastante activo y se emplea cuando se desea promover reacciones laterales tales como la hidrogenación o la hidrodeshidrogenación (HDN); la relación de Mo/Ni también es mayor a la unidad y los contenidos de los metales son similares a los del catalizador de Co-Mo.

Los catalizadores anteriores aun son objeto de estudio dado que no hay acuerdo en las diferentes teorías que tratan de explicar su estructura y actividad catalítica durante el proceso, donde los óxidos metálicos son reducidos y convertidos a sulfuros parcial o totalmente.

Otra serie de catalizadores modelo que se ha utilizado para el estudio de la catálisis de HDS son los sulfuros de los metales de transición de los grupos VI B y VIII B, tanto en el estado soportado como másico [Grange, 1980, Thakur et al., 1979 y Candia et al., 1982]. Existe interés en el uso de catalizadores másicos porque parecen ser menos sensibles al envenenamiento que los catalizadores soportados y, además, porque los metales de los catalizadores agotados podrían ser reprocesados más fácilmente [Gobolos et al., 1984]. A pesar de estas ventajas, en los catalizadores másicos se usa menos eficientemente el metal y tienen poca resistencia mecánica, lo cual limita su aplicación industrial.

La actividad de los catalizadores está definida en gran

Los iones oxígeno mostrados sobre la monocapa son necesarios para compensar la mayor carga del ión molibdeno. En este modelo el área superficial por grupo MoO_3 se estima alrededor de 18 \AA^2 , lo cual coincidió con los resultados experimentales de Sonemans y Mars [1973]. Esta semejanza confirma de alguna forma el modelo de monocapa, pero otros resultados dejaron algunas dudas sobre el mismo. Así, para altos contenidos de MoO_3 en el catalizador se observa siempre $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, lo cual muestra que la interacción entre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el MoO_3 involucra más que la formación de una monocapa. Algunos resultados de Ashley y Mitchell [Schuit y Gates, 1973] sugirieron que debe haber difusión de algunos iones Al^{3+} dentro de la monocapa, lo cual se compensa posiblemente por la difusión de iones Mo^{6+} al interior y un reordenamiento parcial de las capas exteriores.

La estructura de la fase oxidada de los catalizadores que contienen promotores, como níquel o cobalto, es obviamente más complicada. Schuit y Gates [1973] propusieron también un modelo de monocapa para los catalizadores con promotores que toma en cuenta la incorporación de los iones Co^{2+} , Ni^{2+} y Mo^{6+} en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, son varios los modelos que tratan de explicar la estructura sulfurada de los catalizadores, la cual se forma en la etapa inicial de la operación en la planta:

i) Schuit y Gates [1973] propusieron el reemplazo de los iones O^{2-} por iones S^{2-} en el modelo de monocapa propuesto para la fase oxidada.

ii) de Beer et al. [1974] sugirieron la destrucción de la monocapa y la difusión hacia la superficie de los cationes insertados en la red, en donde forman nuevas estructuras.

iii) Delmon et al. [1971, 1973] propusieron el modelo de "sinergia de contacto" el cual supone que el sistema activo está formado por dos fases separadas: MoS_2 y Co_9S_8 .

iv) El modelo "Co-Mo-S", propuesto por Topsøe et al. [1981, 1983], considera la existencia de una sola fase activa, la cual está presente tanto en los catalizadores soportados en alúmina como en los no soportados.

2.3 Caracterización de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El efecto catalítico se establece por el contacto directo del catalizador con los fluidos reaccionantes; por esta razón la interfase sólido-fluido es de especial importancia en todos los procesos de catálisis heterogénea y la caracterización de los catalizadores tiene como objetivo fundamental conocer la química de la interfase.

La caracterización física del catalizador, que permite determinar la mayor área específica disponible así como la distribución y el tamaño de poros, ha sido ampliamente documentada. Asimismo, la caracterización de la composición química elemental del sólido se realiza sin mayor problema y proporciona un punto de partida para el entendimiento de la química de interfase de los catalizadores, la cual no se puede inferir fácilmente a partir de las propiedades de volumen. Esto obliga a poner especial énfasis en la observación directa de la superficie del catalizador, incluyendo su estequiometría, estructura, propiedades electrónicas y características químicas. De esta forma, de todas las propiedades que se puedan evaluar, aquellas que tengan especificidad superficial son las más importantes.

En realidad, en la región de interfase se pueden identificar tres regiones de interés: la superficie sólida, las moléculas adsorbidas y la verdadera interfase: el enlace sólido-fluido. Una alternativa que se ha usado recientemente para estudiar estas tres regiones a una escala atómica son las técnicas espectroscópicas, en las cuales se observa la interacción de la radiación de varias partes del espectro electromagnético con el catalizador.

La espectroscopía ideal para aplicaciones catalíticas debería permitir la identificación de las especies adsorbidas así como también información sobre los enlaces intra e intermoleculares de las moléculas adsorbidas y los átomos superficiales, el movimiento de las moléculas adsorbidas y la simetría y el estado de oxidación de los átomos superficiales. Más aún, debería ser posible obtener el espectro bajo un amplio rango de temperatura y presión sin interferencia de la fase gas o del volumen del catalizador. Dado que este tipo de espectroscopía no existe, la mejor forma de obtener la mayor cantidad de información deseada es usar en forma complementaria algunos de los diferentes tipos de espectroscopía existentes.

En general hay una o dos partes de la interfase donde cada espectroscopía encuentra una aplicación natural. Las espectroscopías de infrarrojo, Raman y de resonancia de giro del electrón han sido utilizadas principalmente para determinar la estructura y el enlace dentro de la molécula adsorbida y en menor extensión el enlace con la superficie. Las espectroscopías de Mössbauer y fotoelectrónica de rayos X proporcionan más información directa sobre la composición de la superficie y la estructura de los sitios de adsorción. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear ha sido utilizada generalmente para

identificar los grupos funcionales, para estudiar los movimientos moleculares sobre la superficie y, menos frecuentemente, para investigar el enlace entre las moléculas adsorbidas y la superficie [Delgass et al., 1979].

En general se supone que los átomos o moléculas que constituyen la fase activa poseen las mismas propiedades catalíticas, sin embargo el comportamiento es más complejo porque las propiedades pueden depender de la posición y del tamaño de los átomos en el cristal ya que los números de coordinación son diferentes si los átomos se encuentran en los vértices, las aristas o en diferentes planos; la caracterización de estos parámetros se puede realizar en forma complementaria usando difracción de rayos X y técnicas de microscopía electrónica.

Cuando se trabaja con catalizadores soportados se necesita conocer no sólo la superficie específica sino también la superficie catalítica disponible o accesible, la cual representa el número de centros o sitios activos sobre los cuales ha de llevarse a cabo la reacción. Es importante también conocer la extensión y la forma como se distribuye la fase activa sobre el soporte; para esto es preciso determinar la fracción del soporte cubierta por la fase activa, conocida como Area Aparente Recubierta (AAR), y establecer si la fase activa da lugar a la formación de una monocapa o multicapas; los parámetros anteriores dependen del método de preparación del catalizador y pueden modificar sustancialmente su actividad.

El AAR de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha determinado generalmente mediante el método de quimisorción de oxígeno [Escudey et al. 1982, Weller, 1983 y Tauster et al., 1980]. Otro método de quimisorción fue aplicado por

Segawa y Hall [1982] usando CO_2 , el cual se quimisorbió selectivamente sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Gil Llambías et al. [1982] propusieron que el AAR se puede determinar a partir de mediciones del punto de carga cero de los catalizadores y Matsuoka et al. [1990] propusieron el método de titulación de benzaldehído-amonia para discriminar entre las superficies del soporte libre y aquella donde se encuentra depositado el óxido. Estos métodos de medición complementan la caracterización de los catalizadores de HDS, principalmente en el estado óxido, que han realizado otros autores utilizando una gran variedad de métodos espectroscópicos, magnetoquímica, difracción de rayos X y microscopía electrónica entre otros [Topsoe et al., 1981; Hair, 1967; Williams et al, 1991].

A continuación se presentan los fundamentos teóricos elementales de electroforesis y titulación de masa y los resultados más relevantes encontrados por diversos autores en su aplicación a la caracterización de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.4 Electroforesis

2.4.1 Concepto de doble capa eléctrica

Cuando un sólido está suspendido en una solución acuosa adquiere una carga eléctrica superficial, que se debe a la ionización de grupos superficiales cargados o a la adsorción de los iones en solución sobre la superficie del sólido. Un sistema con partículas en suspensión es semejante a una solución electrolítica simple, la cuál debe ser eléctricamente neutra. Sin embargo, las partículas en suspensión tienen dimensiones mayores y una carga neta varias

veces más grande que la de un ión univalente simple, siendo esto importante, ya que facilita la medición de la movilidad electroforética.

Los iones de carga opuesta a los de la superficie de la partícula, los cuales deben estar presentes para mantener la neutralidad eléctrica, se conocen como contra-iones y los de carga similar a la superficie reciben el nombre de co-iones. En la interfase de una partícula en suspensión debe existir un exceso neutralizante de contra-iones sobre los co-iones.

La distribución de cargas desde la superficie de la partícula hasta el seno de la solución se ha tratado de explicar por diferentes teorías. Inicialmente, Helmholtz supuso que la partícula, rodeada de contra-iones, se considera como un condensador de platos paralelos. Este modelo fue discutido por Gouy y Chapman debido a que los efectos térmicos podrían evitar la formación de una doble capa compacta de contra-iones alrededor de la partícula y tenderían a distribuirlos en el entorno de la misma. En su lugar, postularon una capa iónica difusa en la cual el potencial disminuye hasta ser igual a cero a una distancia $1/k$, el espesor estadístico de la doble capa (Fig. 1).

El exceso de contra-iones cerca de la superficie cargada evita la atracción electrostática de los contra-iones que están más alejados de la superficie de la partícula. Esto origina una concentración de contra-iones muy alta cerca de la superficie y por lo tanto el potencial eléctrico disminuye muy rápido al inicio; conforme aumenta la distancia respecto a la superficie la disminución del potencial es más lenta hasta que se alcanza una región de distribución uniforme de carga.

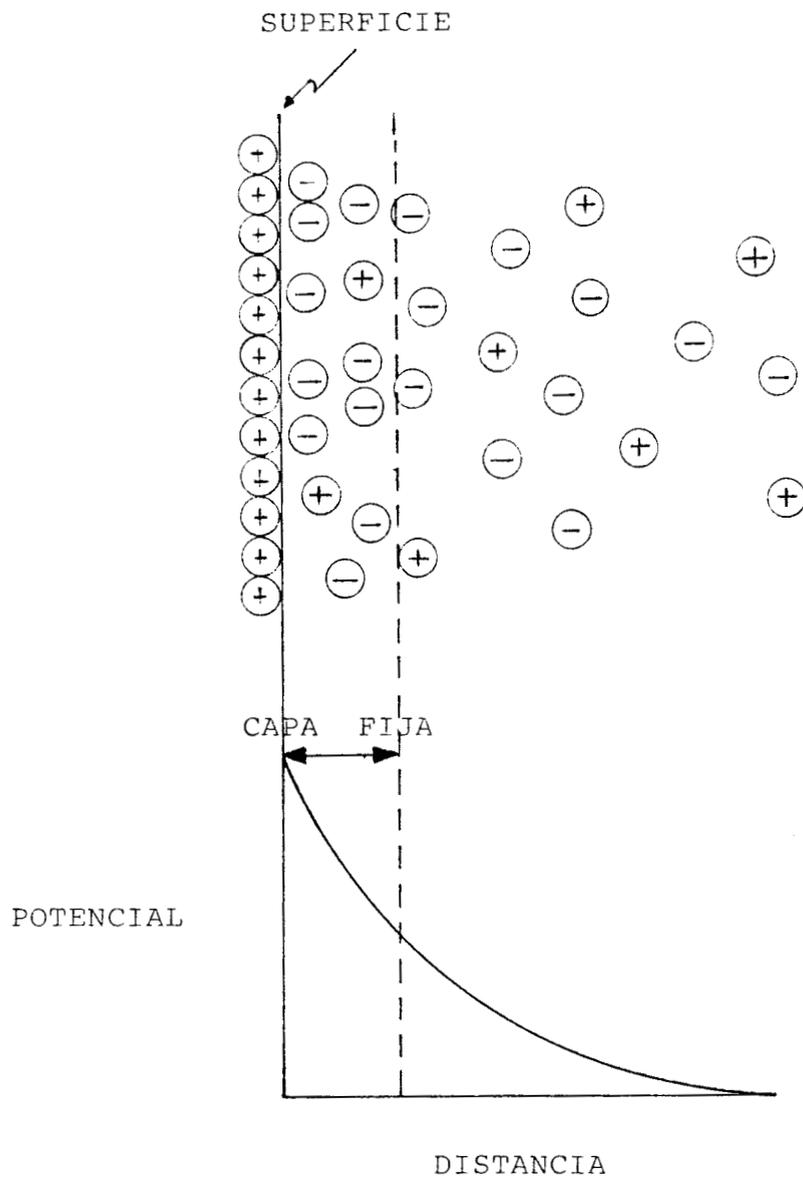


FIG. 1 Representación esquemática de una doble capa eléctrica difusa.

Este modelo predice una capacidad de la doble capa mayor que la medida experimentalmente. Stern atribuyó esta discrepancia al tratamiento de los iones como puntos cargados y mostró que si las teorías de corte y la de doble capa difusa se consideraban en forma independiente, éstas no eran adecuadas. Basado en esta suposición desarrolló una teoría incluyendo las características generales de ambas.

Stern consideró la posibilidad de adsorción específica de iones, la cual da lugar a la formación de una capa de contra-iones unida a la superficie, en parte por fuerzas electrostáticas y en parte por fuerzas de van der Waals, suficientemente fuertes como para vencer los efectos térmicos. La doble capa se divide así en dos partes. La primera, con un espesor aproximadamente igual al diámetro de un ión simple y conocida como la capa de Stern, permanece casi en contacto con la superficie; en esta capa hay una abrupta disminución en el potencial desde ψ_0 hasta ψ_δ , (véase la Fig. 2). La segunda parte, la cual se extiende en la fase líquida, es difusa, y aquí el potencial disminuye de ψ_δ hasta cero. En esta atmósfera difusa, en la cual se puede aplicar la teoría de Gouy-Chapman, la agitación térmica permite el movimiento libre de los iones. Sin embargo, la distribución de los iones positivos y negativos no es uniforme debido a que el campo eléctrico en la superficie atrae iones de carga opuesta.

El cambio de potencial en la capa de Stern se incrementa con la concentración y el tipo de valencia del electrolito. Con la presencia de contra-iones polivalentes es posible que ocurran cambios de carga dentro de esta capa, es decir, que ψ_0 y ψ_δ tengan cargas opuestas.

La Fig.3 muestra la distribución asimétrica de iones alrededor de una partícula en suspensión cargada negativamente.

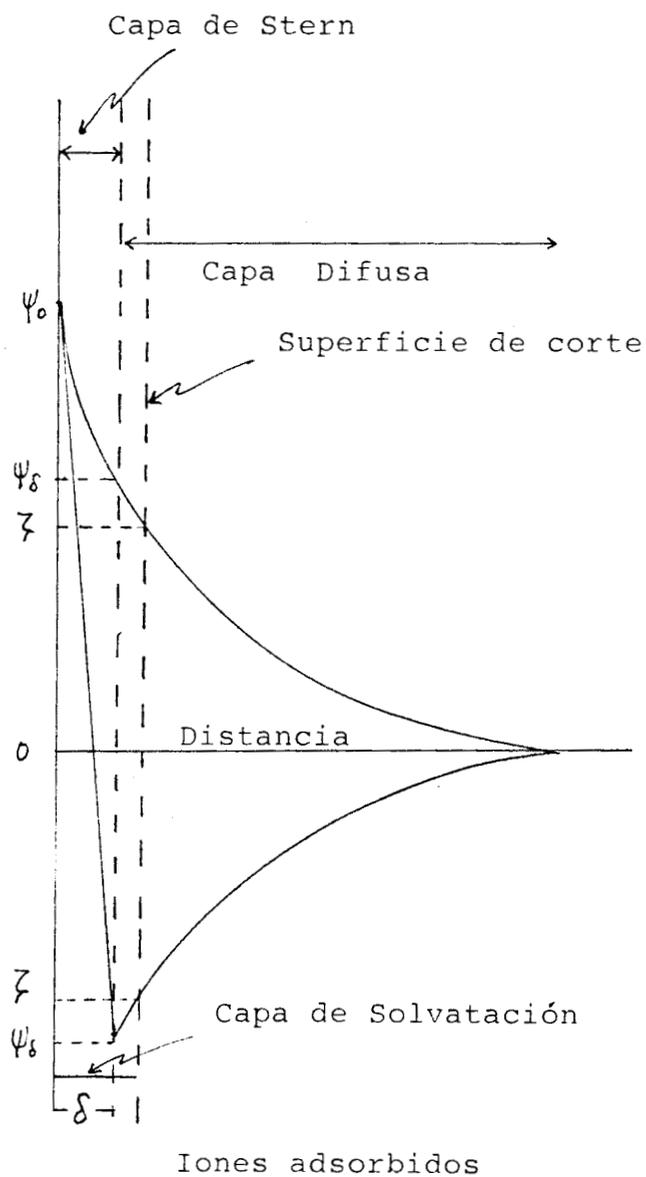


FIG. 2 Curvas de decaimiento del potencial para una doble capa eléctrica alrededor de una partícula con potencial de superficie ψ_0 .

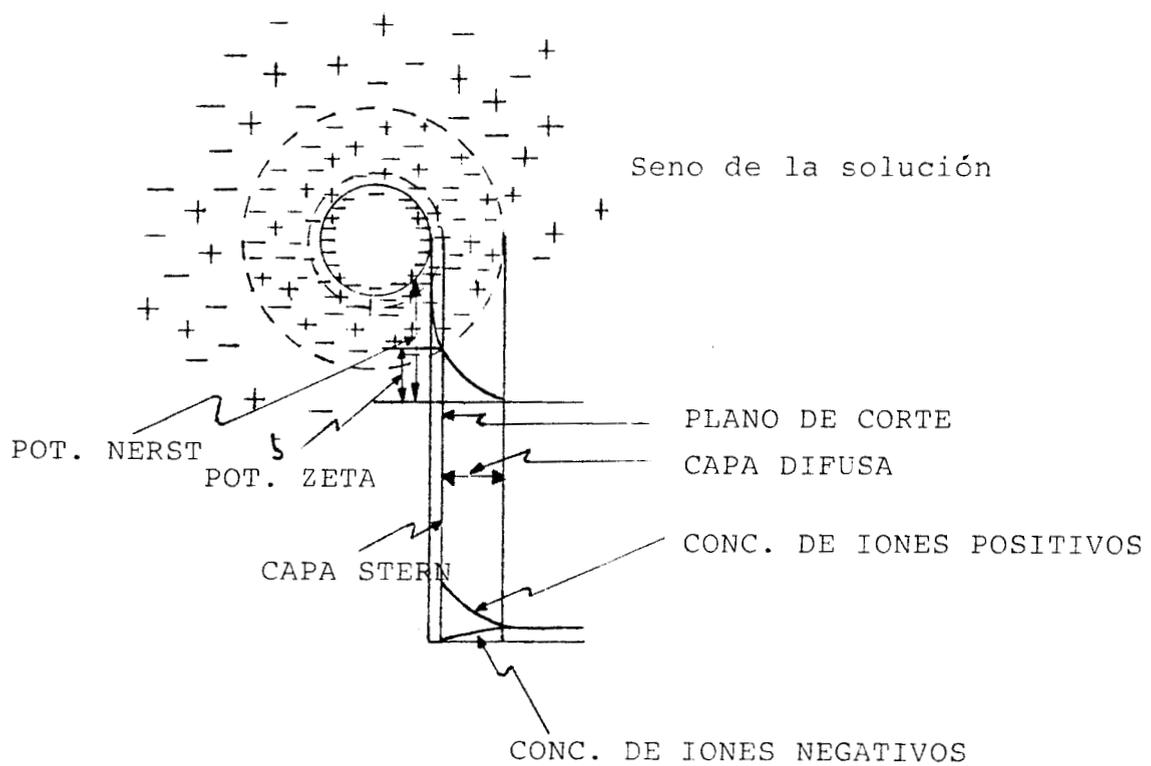


FIG. 3 Representación de la distribución de carga alrededor de una partícula con carga neta negativa.

La carga sobre la superficie es igual en magnitud pero opuesta en signo a la suma de las cargas en la parte fija y difusa de la doble capa. Es obvio entonces que cuando se aplica un campo eléctrico externo a la partícula suspendida en una solución electrolítica, la velocidad de migración está relacionada a la fracción del gradiente de potencial que corresponde al plano de corte, donde el potencial es ζ (potencial zeta, ZP).

El valor numérico del potencial zeta depende de la posición del plano de corte con respecto al plano de separación entre las capas fija y difusa. Una capa de agua de una molécula de espesor puede estar enlazada a la superficie por interacción del tipo carga-dipolo. Esto significa que el plano de corte está fuera de la capa de Stern, y por lo tanto el potencial ζ es más pequeño que $\psi\delta$. Un incremento en la concentración del electrolito produce una disminución del potencial zeta, debido a que la mayor caída de potencial ocurre en la parte inmóvil de la doble capa.

El valor de $\zeta/\psi_0 = 0.5$, encontrado experimentalmente en distintos sistemas con bajas concentraciones de electrolito, sugiere que los efectos de adsorción específica son pequeños para concentraciones menores a 0.1 M. A concentraciones mayores, para esos sistemas en particular, algunos efectos específicos llegan a ser importantes y ocurre la inversión de carga [Good y Stromberry, 1962].

Como ya se estableció, la carga superficial, el potencial de la superficie, y consecuentemente el potencial ζ , dependen de la concentración de los iones en solución que en el caso de un óxido en solución acuosa son el H^+ y el OH^- (aunque en algunos sistemas se puede encontrar también el catión del óxido); por lo tanto, los valores del ZP dependen

del pH de la suspensión.

A partir de experimentos electrocinéticos, tales como electroforesis, potencial de sedimentación o electroósmosis, se puede observar el desarrollo de la carga neta superficial, debido a la adsorción de los iones H^+ y OH^- ó de otras especies cargadas en el caso de una solución electrolítica [Berube y DeBruyn, 1967].

2.4.2 Concepto de electroforesis y Punto Isoeléctrico (PIE).

Electroforesis es el movimiento de especies cargadas suspendidas en un líquido, en un gel o en un sólido finamente granulado, debido a la influencia de un campo eléctrico aplicado. Los propósitos usuales de la electroforesis son la obtención de información sobre la doble capa eléctrica que rodea a las partículas o la identificación del compuesto superficial sobre la partícula.

El punto isoeléctrico (PIE) de un sólido se define como el pH de la solución en el cual se observa electroforéticamente el cambio de carga, es decir, cuando la superficie está en el punto cero del potencial zeta [Berube y DeBruyn, 1967]. También se puede definir como el pH de la solución en el cual la carga neta sobre la superficie de un sólido es cero, es decir, la adsorción de las especies cargadas positivamente es igual que la de las especies cargadas negativamente [Cornell et al., 1975].

De esta forma el ZP, y consecuentemente el PIE, pueden ser usados para estudiar la superficie de algunos

catalizadores heterogéneos, con la ventaja, cuando se compara a las técnicas clásicas, que el ZP es función de la capa (ó de la superficie) expuesta al líquido, que es muy importante durante la reacción heterogénea.

2.4.3 Cálculo del ZP y del PIE

La movilidad electroforética de las partículas, EM, se puede calcular a partir de la Ec. 2.1 [Zeta Meter Manual, 1968]:

$$EM = \frac{F}{H} \quad (2.1)$$

donde:

F es la velocidad de la partícula (cm/seg) y

H es la caída de voltaje por unidad de longitud del solvente (esu/cm).

La EM se puede calcular también a partir de la ecuación (2.2) si se conoce el tiempo requerido (t) para que la partícula se desplace una distancia (d) bajo el efecto del campo eléctrico aplicado (V).

$$EM = \frac{d X c}{t X V} \quad (2.2)$$

en esta ecuación, c es la longitud entre las cámaras de la celda de electroforesis y es igual a 10cm.

La relación entre la EM y el ZP está dada por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [Zeta Meter Manual, 1968]:

$$ZP = EM \frac{4 V_t}{D_t} \quad (2.3)$$

donde:

ZP está dado en "esu" (volts electrostáticos)

EM está dado en (cm/seg) / (esuvolt/cm)

Vt es la viscosidad del solvente a cierta temperatura en poises

Dt es la constante dieléctrica del solvente a la misma temperatura.

La ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (2.3) es aplicable inicialmente a partículas no conductoras relativamente grandes, en las cuales el espesor de la doble capa es mucho menor que el radio de curvatura de la partícula. Se supone también que la conductividad, la permisividad y la viscosidad tienen los mismos valores dentro de la doble capa y en el seno del líquido y que los gradientes de velocidad empiezan a formarse en la superficie de la partícula.

El ZP es afectado también por otras variables tales como:

- i) La distorsión del campo eléctrico por la partícula suspendida.
- ii) La concentración de electrolitos o polielectrolitos.
- iii) La temperatura.
- iv) El tamaño, el perfil y la orientación de la partícula.

Existen otras ecuaciones similares a la de Helmholtz-Smoluchowski utilizadas para determinar el ZP tales como la de Henry, que toma en cuenta la distorsión de campo eléctrico dentro de la doble capa, y la de Debye-Hückel, que introduce el efecto del perfil y el tamaño de las partículas [Zeta Meter Manual, 1968].

Como la medición de la movilidad electroforética se realiza en una celda de electroforesis, en donde el rango de observación de las partículas es desde 0.2 - 0.4 micrones (2000 a 4000 Å) hasta cerca de 10 micrones (100,000 Å), las ecuaciones de Helmholtz-Smoluchowski y de Henry se aplican mas frecuentemente que la ecuación de Debye-Hückel.

Cuando la EM se expresa en las unidades definidas en la Ec. (2.2), el ZP se calcula directamente a partir de la siguiente ecuación:

$$ZP = 113,000 \frac{V_t EM}{D_t} \quad (2.4)$$

donde el ZP está expresado en milivolts.

El cálculo del PIE de una muestra se realiza a partir de la gráfica de variación del ZP de la partícula en función del pH de la solución. la curva de variación de ZP se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales. El valor de pH para el cual el ZP es cero corresponde al PIE de la muestra.

2.4.4 Caracterización de los catalizadores de HDS por electroforesis.

La caracterización de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio de electroforesis se basa en dos diferentes propiedades de la movilidad electroforética:

- i) el punto de carga cero de un sistema en el cual un soporte, de punto isoeléctrico PIEs, es cubierto parcialmente con una especie soportada, de punto isoeléctrico PIEm, tiene un valor intermedio entre ambos PIE.
- ii) la movilidad electroforética de un sólido compuesto por dos fases unidas sólo físicamente permite identificar la presencia de dos tipos de partículas con PIE cercanos al de las fases puras.

La primera propiedad ha permitido caracterizar sistemas en los que cantidades crecientes de una especie química, tal como MoO_3 , NiO u CoO , se soportan sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 o TiO_2 [Gil-Llambías et al. 1982, 1983, 1984, 1988]. La segunda propiedad ha permitido establecer como, dependiendo del método utilizado en la preparación de compuestos sulfurados de cobalto y molibdeno, es posible obtener la fase "Co-Mo-S" o bien una mezcla de Co_9S_8 y MoS_2 en sistemas no soportados [Gobolos et al., 1984; Gil-Llambías et al., 1984, 1986].

Gil Llambías et al. [1982] propusieron originalmente que la medición del PIE por electroforesis de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un método rápido y preciso para la determinación del AAR del catalizador.

Supusieron que el PIE del catalizador está relacionada con el PIE de las especies puras de la siguiente forma:

$$PIE = X_s (PIE_s) + X_m (PIE_m) \quad (2.5)$$

donde

X_s es la fracción molar del soporte en la superficie

X_m es la fracción molar de la especie soportada en la superficie, la cuál está definida por:

$$X_m = \frac{\frac{AAR}{M_m}}{\frac{(100 - AAR)}{M_s} + \frac{AAR}{M_m}} \quad (2.6)$$

y derivaron la siguiente ecuación para determinar el AAR:

$$AAR = \frac{\frac{(PIE_s - PIE)}{M_s}}{\left(\frac{1}{M_m} - \frac{1}{M_s}\right) (PIE - PIE_s) + \frac{(PIE_s - PIE_m)}{M_m}} \times 100 \quad (2.7)$$

en donde:

M_s es el peso moleculare del soporte

M_m es el peso molecular de la especie soportada

PIE_s es el punto isoeléctrico del soporte puro

PIE_m es el punto isoeléctrico de la especie soportada

PIE es el punto isoeléctrico del catalizador.

La Ec. 2.7 está restringida para sistemas en los cuales se conocen los pesos moleculares de los dos compuestos y el soporte está cubierto por una sola especie.

Gil Llambías et al. [1982] encontraron que los PIE de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ están entre el PIEs (8.80) y el PIEm (6.25) y determinaron el AAR de los catalizadores, que coincidió con el área equivalente activa determinada por López-Agudo et al. [1981], para muestras del mismo tipo, usando quimisorción de oxígeno. Sin embargo, no se encontró en la literatura más evidencia que demuestre que el área equivalente activa determinada quimisorción de oxígeno es igual al AAR calculada por electroforesis.

Existen también otros trabajos en los cuales se muestra que el método de electroforesis se puede usar también en la caracterización de diferentes sistemas de óxidos soportados, como $\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o en sistemas sulfurados derivados de los anteriores.

Gil Llambías et al. [1983] determinaron el AAR en catalizadores del tipo $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con contenidos metálicos menores al 9%. La disminución del PIE de los catalizadores de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con respecto al PIEm (8.30) sugirió la formación de un compuesto superficial con un PIE mucho menor al de NiO , el cual se identificó como NiAl_2O_4 (PIE de 2.65). La disminución del PIE de los catalizadores con el contenido de NiO depositado indica una mayor cantidad de NiAl_2O_4 sobre el soporte. Un comportamiento similar se observó en catalizadores de $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con menos de 1 % de CoO . En este caso la nueva fase se identificó como CoAl_2O_4 (PIE de 2.65). Para las muestras con CoO entre 1.6 y 5.9 % el PIE aumenta desde 7.65 hasta 8.05, lo cual sugiere la formación de un compuesto con un PIE mayor, tal como

Co_3O_4 (PIE de 7.30), sobre el espinel superficial CoAl_2O_4 . De los resultados anteriores se puede observar como el método de electroforesis ayuda en la caracterización de los catalizadores, complementando o ratificando la información proporcionada por otras técnicas.

La caracterización de las fases oxidada, sulfurada y reoxidada (sulfatada) de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ realizada por Escudey et al. [1982], indicó que los PIE de los catalizadores disminuyen con la sulfuración y que el AAR de los catalizadores oxidados es mayor que la del estado sulfurado, lo cual permite inferir una mejor dispersión de la fase activa en el estado oxidado. El PIE de las muestras reoxidadas (sulfatadas) fue menor que el de las muestras oxidadas o las sulfuradas; esto se puede deber a la presencia de una fase superficial fuertemente ácida tal como SO_4^{2-} , la cual no es desplazada y origina que las propiedades del catalizador sulfurado regenerado sean diferentes a las del catalizador original. La comparación de los valores del AAR de las muestras oxidadas, sulfuradas y reoxidadas permitió proponer que la monocapa de MoO_3 presente en el catalizador oxidado se puede destruir en la sulfuración y que existe una regeneración parcial de la misma debido al tratamiento de reoxidación.

Otros estudios electroforéticos de catalizadores sulfurados no soportados del tipo Co-Mo o Ni-Mo han permitido comprobar que el método es útil también para la caracterización de las especie químicas activas en HDS de la fase sulfurada. Los resultados de Gil-Llambías et al. indicaron que la fase activa de los catalizadores corresponde a la fase "Co-Mo-S" descrita por Topsoe et al. [1981]. Sin embargo, Gobolos et al. [1984] determinaron la existencia de dos tipos de partículas como fase activa, las cuales se

asociaron a MoS_2 y a Co_9S_8 , que son las fases identificadas por Delmon et al. [1971, 1973] como responsables de la actividad catalítica. Las diferencias en las especies químicas superficiales encontradas por ambos grupos se deben principalmente a los métodos de preparación de las muestras y originan, muy probablemente, diferencias en la actividad catalítica.

Durante mucho tiempo se aceptó que en los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el estado oxidado y para contenidos menores al 15 % de MoO_3 , el óxido está altamente disperso sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Gil Llambías et al. [1984] estudiaron la posible existencia de multicapas, o formación de agregados, aún a bajos contenidos de molibdeno. Con este objetivo usaron el método de electroforesis para determinar el AAR de tres series de catalizadores antes y después de someter las muestras a un tratamiento de extracción parcial de MoO_3 . Los catalizadores se prepararon por los métodos de impregnación húmeda con solución acuosa, e impregnación húmeda incipiente con soluciones de NH_4OH o H_2O_2 . Los autores encontraron que el AAR, y consecuentemente la forma en la cual se distribuye el MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es función del método de preparación, ya que los catalizadores con contenidos similares de MoO_3 tienen diferentes valores del AAR. La explicación que dieron a este comportamiento es la presencia de una fracción de MoO_3 formando multicapas, tal como había sido propuesto por Wang y Hall [1982].

Cuando una serie de muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sometió a un tratamiento de extracción amoniacal, el contenido de MoO_3 disminuyó cerca de 80 %, mientras que el AAR disminuyó sólo alrededor de 20 %. Si todo el molibdeno estuviera presente como monocapa, la disminución de la cantidad de

MoO₃ en las muestras extraídas debería conducir a disminuciones similares en los valores del AAR; en este caso los decrementos del contenido de molibdeno y del AAR fueron muy distintos. La presencia del MoO₃ en forma de multicapas explica también estos resultados debido a que la extracción preferencial del MoO₃ que forma las multicapas conduce a menores variaciones en el AAR que en el contenido del mismo.

2.5 Titulación de masa

2.5.1 Concepto de Punto de Carga Cero

Se ha establecido ya que cuando un óxido está en solución acuosa ocurren varios fenómenos interfaciales importantes. Por ejemplo, la superficie hidratada del óxido exhibe propiedades de intercambio iónico y hay una relación entre la capacidad de intercambio iónico y la carga neta superficial debida al óxido, la cual depende del pH de la solución. Los óxidos son intercambiadores de cationes en ambientes que resultan en una carga neta superficial negativa y son intercambiadores de aniones en ambientes que producen una carga neta superficial positiva. Una medida conveniente de la capacidad de una superficie para llegar a estar cargada, ya sea positiva o negativamente, es el punto de carga cero (PCC) [Joong y Schwarz, 1989].

El PCC es el pH en el cual la adsorción de los aniones y cationes que definen el potencial sobre la partícula del óxido en solución acuosa, es la misma; es decir, la densidad de carga de los iones H⁺ es igual a la densidad de carga de los iones OH⁻. A este pH, la carga total sobre el óxido puede ser diferente de cero. Si no existe sobre la superficie

de la partícula adsorción de iones diferentes al H^+ y al OH^- , entonces el PIE es igual al PCC. Si existe adsorción de iones diferentes al H^+ y al OH^- , el PIE y el PCC cambiarán en direcciones opuestas [Stumm y Morgan, 1981 y Takahashi et al., 1984].

Para la determinación del PCC de óxidos se han usado ampliamente los métodos de titulación ácido-base. Una alternativa a éstos es el método de titulación de masa, el cual es una variante del método de cambio de pH [Subramanian et al., 1988].

2.5.2 Determinación del PCC

Como ya se indicó, al agregar un óxido a una solución, el pH de ésta cambia en respuesta a la cantidad de óxido agregado. En soluciones donde el pH es mayor que el PCC la superficie del sólido se cargará negativamente, ya sea por desorción de iones H^+ o por adsorción de iones OH^- ; como consecuencia, el pH disminuirá con la adición de óxido en la solución. Si se agrega más óxido secuencialmente, el pH seguirá disminuyendo, reduciendo de esta forma la diferencia entre el pH de la solución y el PCC. Esta diferencia es la fuerza directora para el cambio de pH. Una vez que el pH llegue a estar cerca del PCC, donde el recubrimiento de H^+ iguala el recubrimiento de OH^- , no ocurrirá ningún cambio de pH porque las moléculas de agua están disociadas en cantidades iguales de iones H^+ y OH^- , solamente se mantendrá el balance de sus concentraciones de equilibrio sobre la superficie sin causar un aumento o disminución del pH. Por esto, las titulaciones de agua con óxidos alcanzarán un valor estacionario de pH, que corresponde al valor en el cual se obtiene el PCC. Este concepto se ilustra en la Fig. 4 [Subramanian et al., 1988].

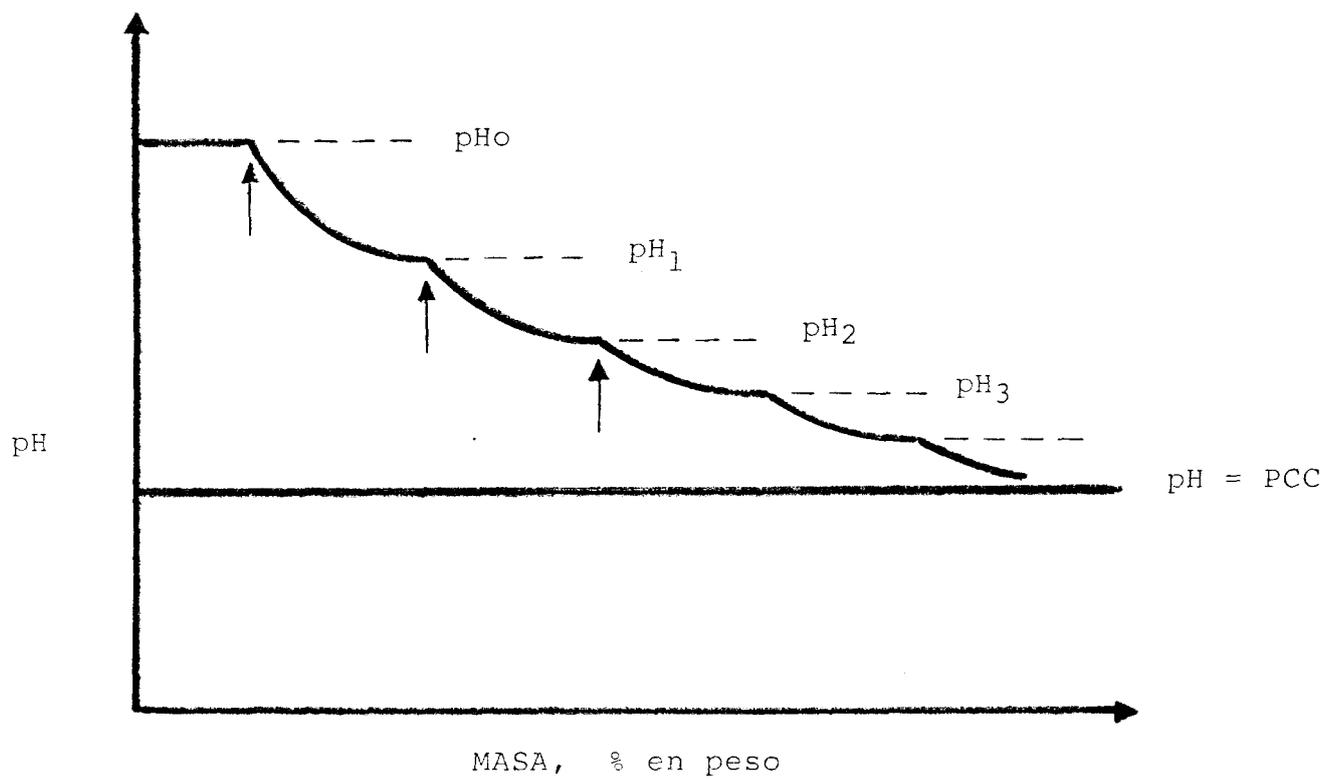


FIG. 4 Concepto de Titulación de Masa.

En caso de que el óxido sea agregado inicialmente a una solución en la cual el pH sea menor que el PCC, entonces la superficie del óxido se cargará positivamente y el pH aumentará con la adición de óxido hasta alcanzar el valor constante de pH que corresponde al PCC.

Algunas de las ventajas de la titulación de masa sobre los métodos convencionales de titulación potenciométrica, como la titulación ácido-base, es que es un método simple y no requiere de un equipo sofisticado. La limitación más importante es que la relación de sólido/agua está restringida a valores menores al 20%, debido a que para relaciones mayores las soluciones son demasiado densas para realizar mediciones apropiadas de pH. Otras limitaciones se pueden presentar cuando ocurre la disolución del óxido o bien cuando el óxido contiene cantidades significativas de impurezas. El pH de equilibrio medido por este método representa el PCC solamente cuando las superficies sólidas no están contaminadas inicialmente. Si el sólido seco contiene una apreciable cantidad de impurezas, su efecto se magnificará en la medición del pH y probablemente no se alcanzará el pH de equilibrio; en este caso es más conveniente medir el PCC por titulación ácido-base [Subramanian et al., 1988].

En algunos casos las mediciones de pH no son reproducibles para bajas concentraciones de masa. En este caso, sería más conveniente usar soluciones que contengan iones amortiguadores, preferentemente iones monovalentes tales como Na^+ , K^+ , NO_3^- o ClO_3^- , con tal que no se adsorban específicamente en el sólido. Aunque la presencia de estos iones en la solución y su posible adsorción pueden modificar las curvas de titulación de masa debido al enmascaramiento de la carga superficial, todavía se puede suponer que la condición limitante de la titulación de

masa, el pH de equilibrio, corresponde al punto de carga cero [Subramanian et al., 1988].

2.5.3 Caracterización de catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Titulación de Masa.

No se encontró en la literatura que este método se haya aplicado en la determinación del PCC de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.6 Ubicación de la tesis en relación a la bibliografía

Como se mencionó, existen varias teorías que explican de manera diferente la forma en la cual el MoO_3 se distribuye sobre la superficie de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En este trabajo se implementó el método de electroforesis para la caracterización de óxidos puros y catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por el método de impregnación de equilibrio, con objeto de determinar el estado de dispersión del MoO_3 sobre el soporte. Como una alternativa en la caracterización superficial, se mide el PCC de los óxidos puros y soportados usando el método de titulación de masa, el cuál no se había utilizado anteriormente en la caracterización de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. METODOS EXPERIMENTALES

3.1 Tratamiento de soportes

Los soportes utilizados en la preparación de los catalizadores y todas las demás muestras caracterizadas se trataron antes de los análisis por electroforesis y titulación de masa, calcinandolas durante 2 horas a 300°C en flujo de aire y manteniendolas posteriormente en un desecador a temperatura ambiente. Las características de las muestras se reportan en la Tabla I.

3.2 Preparación de los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En este trabajo se analizaron tres diferentes series de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para la serie A, preparada por Muramatsu et al. en un trabajo previo [1988], se utilizó como soporte la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ "GAE" hecha en Japón, y para las series B y C la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hecha en Japón "GAA", con las características indicadas en la tabla I. Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación de equilibrio que se indica a continuación:

- 1 Antes de la impregnación el soporte se calcinó durante 3 horas a 500°C en flujo de aire.
- 2 En la preparación de la mayoría de los catalizadores de las series B y C se utilizaron 40 g de soporte, al cual se le eliminó previamente el aire de los poros por tratamiento a vacío a 60°C durante 10 minutos.
- 3 La impregnación se realizó con 200 mL de una solución de heptamolibdato de amonio (Nakari Chemicals) a diferentes concentraciones; el proceso se efectuó a 30°C en agitación continua durante 4 horas, tiempo en que se alcanzó el equilibrio de pH de la solución de impregnación.

TABLA I

Características de los soportes analizados por electroforesis y titulación de masa.

Muestras:

GA = γ -Al₂O₃ TI = TiO₂

CAC = Catalizador comercial de (3.8)CoO-(12.8)MoO₃/ γ -Al₂O₃

Muestra	A S m ² /g	Vol poros cc/g	Impurezas (% en peso)
GAA	196	0.75	
GAB	260	0.70	SiO ₂ (0.30) Na ₂ O (0.03)
GAC	240	0.75	SiO ₂ (0.30) Na ₂ O (0.07)
GAD	180	0.52	SiO ₂ (0.02) Fe (0.01)
GAE	193	0.64	
GAF	190	0.65	
TIA	41	0.32	
CAC	276	0.62	SiO ₂ (1.51) SO ₄ (1.13)

- 4 Después del tratamiento de impregnación, el sólido se separó por filtración.
- 5 Se secó el sólido a 120°C por 6 horas y después se calcinó en flujo de aire a 300°C durante 2 horas y a 500°C por 4 horas.
- 6 El análisis cuantitativo de las muestras se realizó en un espectrómetro de absorción atómica Varian AA20; el contenido de molibdeno en los catalizadores se reportó en gramos de MoO₃ por 100 gramos de catalizador (% en peso), de acuerdo a la práctica estándar.
- 7 Las condiciones del método se ajustaron para preparar catalizadores en un rango de 4 a 24% en peso de MoO₃, con contenidos similares a los catalizadores de la serie A.

3.3 Electroforesis

3.3.1 Preparación de la muestra

Todas las muestras se seleccionaron por el método de cuarteo y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener polvos muy finos que al tamizar pasaran una malla 400.

Se prepararon suspensiones de diferente pH agregando 50 mg de muestra en 100 mL de una solución 10⁻³M de KCl (marca Baker); el pH de las suspensiones se ajustó entre 3 y 10.5 utilizando soluciones 10⁻³M de HCl y/o KOH (ambos marca Baker). Para la caracterización de algunas muestras se emplearon soluciones de concentración 10⁻²M con objeto de preparar suspensiones con pH menor o mayor a los límites obtenidos con las soluciones más diluidas.

Las suspensiones se agitaron en un baño de ultrasonido por 1 hr para evitar que las partículas formaran agregados.

A continuación se dejaron reposar hasta que se alcanzó el pH de equilibrio.

3.3.2 Medición del ZP

El pH final de cada suspensión se midió con un pHmetro Corning modelo 120. La medición del pH en regiones cercanas al PIE tardó en estabilizarse porque las partículas precipitaron rápidamente; para evitar esto, el pH se midió manteniendo la suspensión en agitación constante y empleando electrodos de medición y de referencia de manga inversa (Corning) para obtener lecturas más rápidas y precisas.

La temperatura se registró antes y después de la medición de la movilidad de las partículas y el promedio de ambas temperaturas se utilizó para el cálculo del ZP. Todos los análisis se realizaron a temperatura ambiente y los resultados se corrigieron para referirnos a 25°C.

La medición de la movilidad electroforética se realizó al menos por duplicado utilizando una celda de electroforesis Zeta Meter II-UVA y un microscopio Reichert Jung 580 B, calibrado que permitió amplificar hasta 135 aumentos. En la Fig. 5 se muestra un diagrama de la celda y en la Fig. 6 un diagrama general del sistema de medición.

La fuente de poder utilizada es de corriente continua; para seleccionar el voltaje adecuado se midió previamente la conductividad de la suspensión con un conductímetro YSI modelo 31; el voltaje se aplicó en intervalos menores a 3 min y se midió, al igual que las intensidades de corriente resultantes en el sistema, con multímetros Fluke 75.

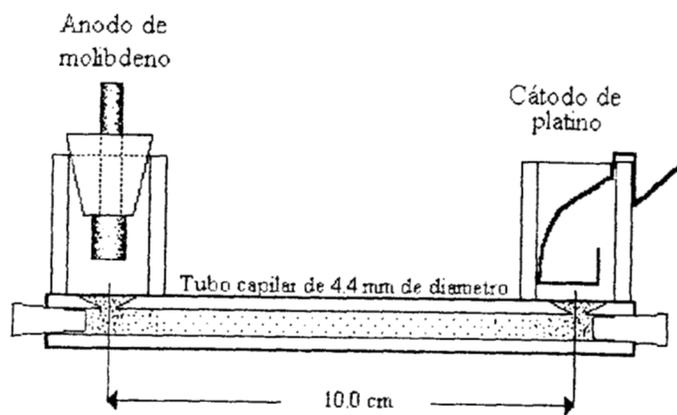


Fig. 5 Celda de electroforesis tipo Zeta Meter II-UVA

- a.- Celda de electroforesis
- b.- Capilar
- c.- Base para fijar la celda
- d.- Lámpara de iluminación
- e.- A la fuente de poder
- f.- Microscopio óptico

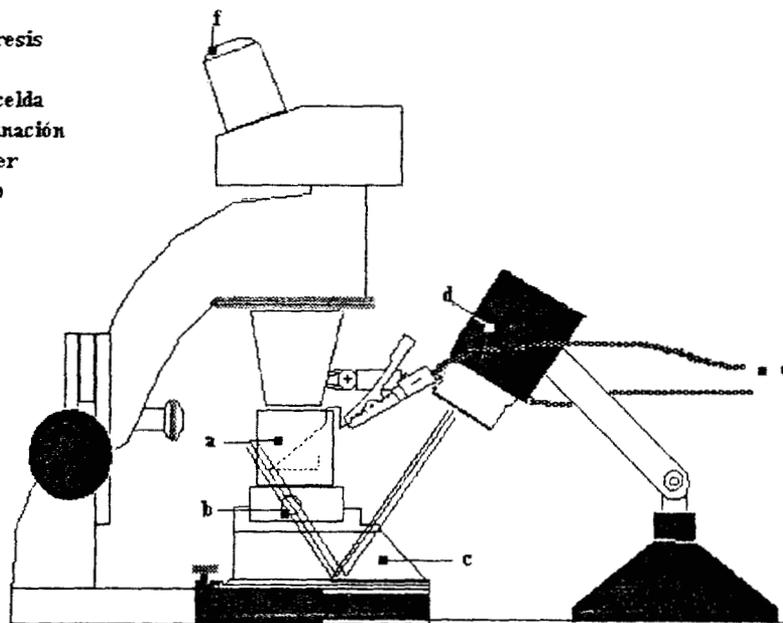


Fig. 6 Descripción gráfica del sistema de medición de la movilidad electroforética.

La medición del amperaje es necesaria para detectar variaciones del mismo en función del tiempo de aplicación de la corriente, lo cual indicaba que existía un aumento de temperatura en la suspensión, lo que puede originar patrones de flujo indeseables.

La fuente de iluminación es una lámpara de tungsteno de 6 V y la luz incide por reflexión por la parte inferior de la celda.

El ajuste de la celda de electroforesis a las distancias adecuadas para realizar la medición de la velocidad de las partículas se describe en el apéndice A.

La longitud de rastreo de las partículas se determinó a partir del número de divisiones de una escala situada en el ocular del microscopio, graduada por medio de un micrómetro para diferente número de aumentos totales.

El tiempo requerido por la partícula para desplazarse la longitud seleccionada correspondió a un promedio de al menos 20 lecturas; se trató que los tiempos medidos fueran del orden de 3 a 5 segundos para evitar análisis muy largos y para disminuir el error que se tiene al registrar los tiempos inicial y final de rastreo.

Con los datos anteriores se calculó la EM y el ZP de la partícula por medio de las Ecs. 2.2 y 2.4, respectivamente.

3.4 Titulación de masa

La muestra se seleccionó por el método de cuarteo, se molió en un mortero de ágata y se tamizó con mallas 150 ó

400.

Se agregaron 0.5 g de la muestra a caracterizar en 100 mL de una solución con un determinado pH inicial, el cual se fijó en 10.55, 9.0, 7.0 p 5.9. El pH neutro y los básicos se ajustaron con una solución de NH_4OH (marca Baker) al 0.1% en volumen y se midieron utilizando un pHmetro Corning modelo 130. El pH de la solución ácida corresponde al pH del agua tridestilada pura.

La suspensión se mantuvo a temperatura de 30°C y en agitación constante en un baño con agitación New Brunswick modelo G76 hasta que alcanzó un pH de equilibrio. El tiempo requerido para lograr el equilibrio fue generalmente de 24 horas, aunque varió dependiendo de la muestra; después del equilibrio se midió el pHfinal correspondiente a la primer adición.

A continuación se efectuaron adiciones sucesivas de 1.0, 1.5, 3.0, 4.0 y 5.0 g de muestra. Después de cada adición se esperó que la solución alcanzara el nuevo pH final de equilibrio. Cuando el pH final fue constante entre dos adiciones sucesivas de muestra, se consideró que correspondía al PCC. En los casos en que el pH final no fue constante se añadió mayor cantidad de muestra. En algunos análisis se agregó muestra hasta alcanzar un 25 % en peso.

4 RESULTADOS

4.1 Métodos de Análisis

4.1.1 Electroforesis

Uno de los resultados más importantes de este trabajo fue la implementación de un equipo confiable para la medición de la movilidad electroforética. Como se indicó en el capítulo 3, se trató de tomar en cuenta todas las variables que pudieran afectar la medición de la velocidad de las partículas, adaptándose un sistema de medición similar a los comerciales, a pesar de haber sido integrado a partir de equipos independientes. Algunos de los resultados obtenidos con el equipo construido se compararon, bajo las mismas condiciones experimentales, con los determinados en un equipo comercial modelo Zeta Meter, y se encontró que las diferencias en el PIE de las muestras analizadas eran de 0.2 a 0.3 unidades de pH; estas semejanzas permitieron establecer que el equipo instalado es adecuado para la determinación del PIE.

Reproducibilidad.

Las líneas punteadas en la Fig. 7 corresponden a diferentes análisis de la muestra A, la cual presentó la mayor desviación en la determinación del PIE, y la línea continua representa el ajuste tomando en cuenta los datos de todos los experimentos. Diferencias de esta magnitud pueden influir ligeramente en la caracterización de los catalizadores; por este motivo, en la mayoría de las muestras se realizaron las mediciones al menos por duplicado. En general, las diferencias encontradas en el PIE de una misma muestra son mínimas; de esta forma, las diferencias encontradas en el PIE de distintas muestras pueden ser atribuidas a modificaciones en la superficie de los sólidos.

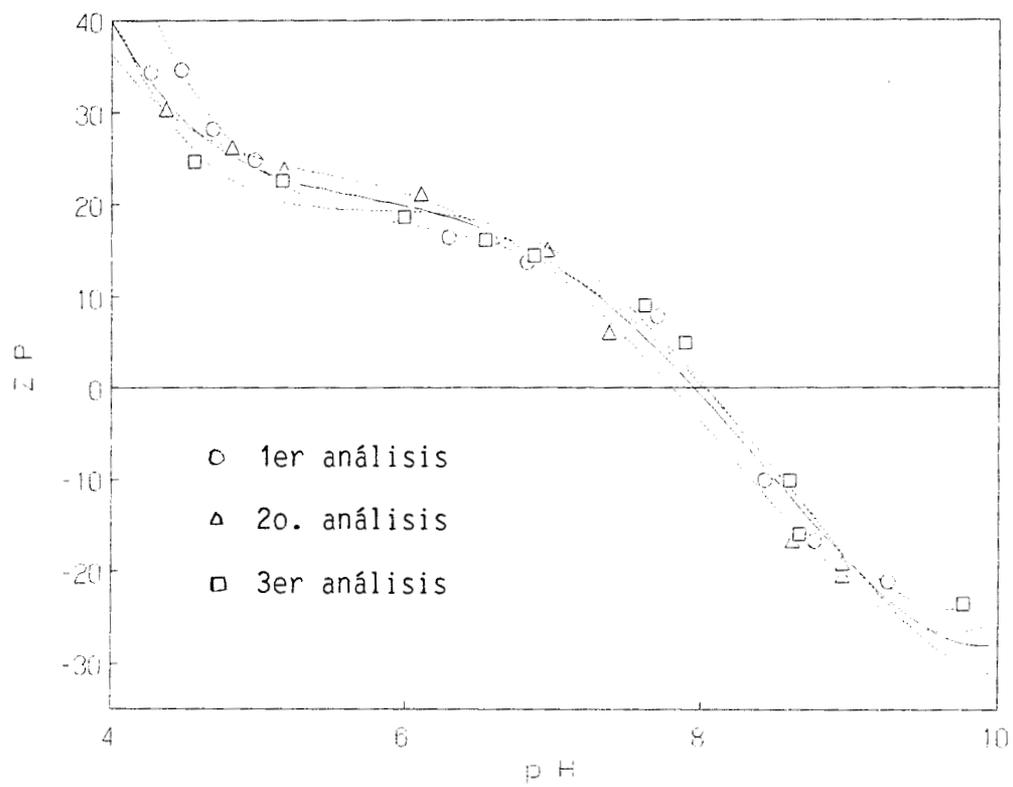


Fig. 7 Variación del PIE en diferentes análisis electroforéticos de la muestra GAA

Efecto de la fuerza iónica

Existía la posibilidad de que al emplear soluciones con mayor fuerza iónica, los iones presentes en solución (Cl, K ó Na) se adsorbieran sobre la superficie de la partícula y modificaran el PIE. El análisis de la muestra B a dos diferentes fuerzas iónicas, usando soluciones de concentración 10^{-3} y 10^{-2} M, mostró que no había diferencias significativas en el PIE; sin embargo, los valores del potencial zeta son diferentes para un pH dado. Se decidió utilizar las soluciones con la menor fuerza iónica para evitar que al aplicar voltajes mayores a 100 V en la medición de la movilidad se originara un aumento de la temperatura en la celda que causara un patrón de flujo indeseable, modificando la trayectoria de las partículas. La aplicación de voltajes menores a 100 V en soluciones 10^{-3} M ocasiona que la velocidad de las partículas disminuya y se requiera de más tiempo para la medición; esto causa también un aumento de temperatura en la celda.

Los problemas mencionados son importantes porque dificultan la aplicación del método en muestras cuyo PIE sea muy básico (pH > 12) ó muy ácido (pH < 3), como se encontró en el caso del MoO₃. En estos casos sería conveniente usar un método diferente que facilite la medición del PIE.

4.1.2 Titulación de Masa.

Estabilidad del pH de la suspensión

La Fig. 8 muestra la variación del pH en función del tiempo posterior a la adición de muestra a la solución. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de pH después de una adición de muestra depende de factores tales como:

- i) la naturaleza de la muestra

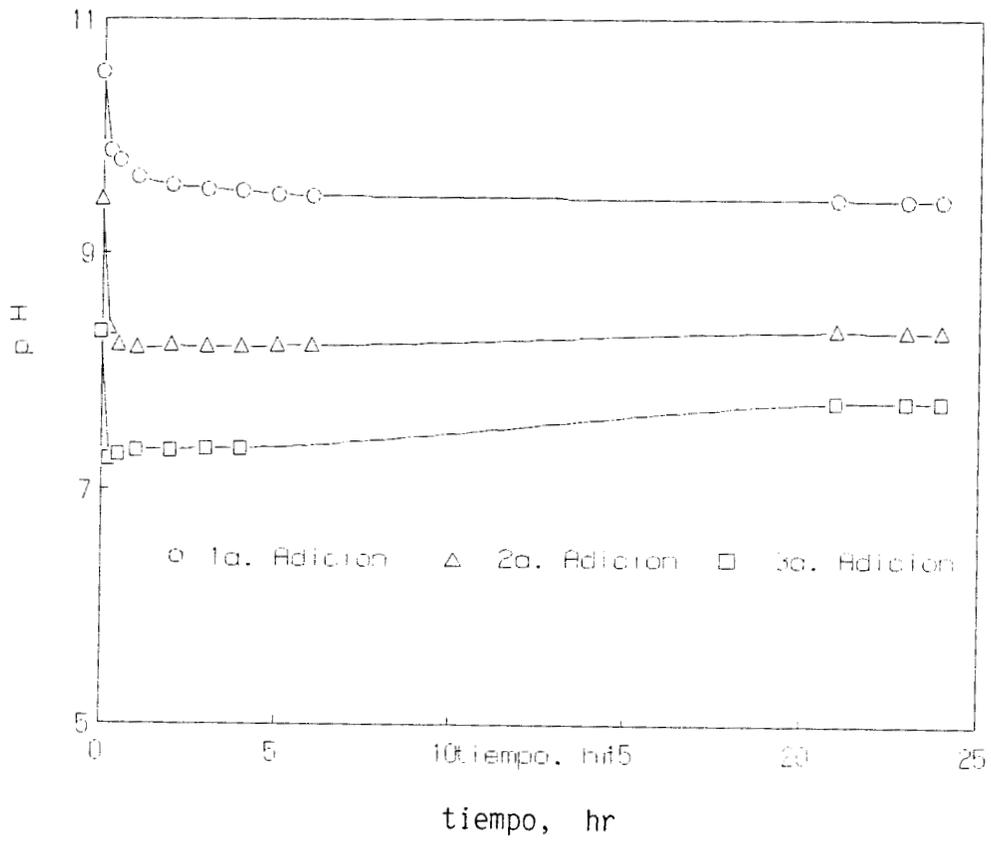


Fig. 8 Variación del pH con el tiempo de adición de muestra

- ii) la posible disolución del óxido y la subsecuente hidrólisis de los metales disueltos
- iii) el lento proceso para alcanzar el equilibrio de adsorción de los iones en la interfase del sólido.

Para la mayoría de las muestras analizadas el tiempo requerido para alcanzar un pH de equilibrio fue de aproximadamente 24 horas. Sin embargo, el mayor parte de la variación entre el pH inicial y el pH de equilibrio se observó 1 hr después de haber agregado la muestra en la solución; en algunos casos después de este tiempo la variación de pH fue mínima. No obstante, se propuso esperar 24 hr entre cada adición de muestra para garantizar un pH constante y estandarizar las condiciones de análisis en todas las muestras.

La lectura de pH ácidos se estabilizó en 3 a 5 min a pesar de que el contenido de muestra en suspensión fue de hasta un 25% en peso; sin embargo, para pH entre 6 y 7 la medición fue inestable y se necesitó en algunos casos de 2 a 3 hr para alcanzar un valor constante; esto puede explicar las variaciones encontradas en el PCC de algunas muestras.

Determinación del PCC

La Fig. 9 muestra una curva típica de la variación del pH en función del porcentaje en peso de muestra agregada. En la mayoría de los análisis las curvas alcanzaron un valor constante de pH al llegar al 20 a 25 % en peso de muestra agregada, esto es, de 25 a 30 g en 100 mL de solución; este pH se mantuvo constante después de dos o tres adiciones extra de muestra, lo cual garantiza que el pH medido corresponde al PCC.

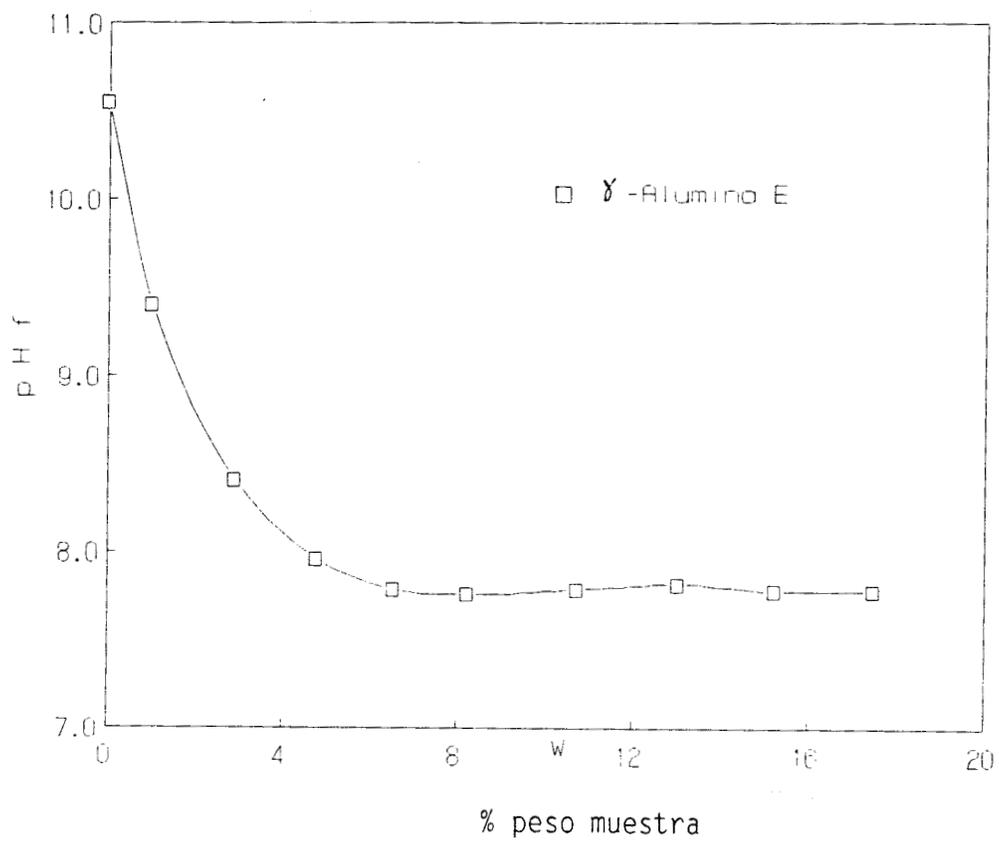


Fig. 9. Variación de pH con la cantidad de muestra agregada

Algunos análisis se dieron por terminados al obtener un pH similar entre dos adiciones sucesivas de muestra debido a que no se dispuso de mayor cantidad de la misma. Para los análisis de los catalizadores de la serie C se utilizó un volumen de 50 mL de solución y se necesitó sólo la mitad de la cantidad de muestra empleada para los catalizadores de la serie B.

El tiempo requerido para determinar el PCC de una muestra fue entre 7 y 10 días. Este factor limita también la aplicación del método. Tewari y Campbell [1976] reportaron la determinación del PCC en óxidos a partir de la medición del cambio de pH, cuando una pequeña cantidad de muestra se agrega a soluciones de diferente pH inicial. El volumen de solución utilizado fue de 20 mL y el tiempo requerido para alcanzar un equilibrio primario de pH fue de sólo 8 min; después de este equilibrio inicial el pH cambió lentamente y, de acuerdo con estos autores, puede tomar días o semanas alcanzar un equilibrio final. La diferencia entre ambos equilibrios representa sólo un 10 % del cambio total del pH.

Se puede proponer que la medición de pH en condiciones de atmósfera controlada y a un tiempo definido, que no necesariamente debe corresponder al de equilibrio final, permitiría obtener por extrapolación una muy buena aproximación del PCC por titulación de masa con menor cantidad de muestra y en un tiempo más corto. Además, la aproximación mejoraría a medida que el pH inicial estuviera más cerca del PCC de la muestra.

Efecto del Tamaño de partícula

La medición del PCC de una muestra con distintos tamaños de partícula: extruido, malla -150 y malla -400 mostró

que la diferencia en el PCC determinado con los polvos de mallas -150 y -400 es mínima y se debe principalmente a las variaciones en la medición del pH; la diferencia del PCC de la muestra extruida con respecto a las muestras en polvo es alrededor de un 10 % y se debe probablemente al efecto de difusión en los poros; en la muestra extruida se necesitaría más tiempo para alcanzar el equilibrio final después de cada adición de muestra.

Aunque el tamaño de partícula afecta muy poco la determinación del PCC, se decidió efectuar el análisis por titulación de masa con polvos de malla -150 para evitar el posible problema de difusión en los poros y también porque los resultados no difieren mucho con los de malla -400, tamaño de partícula que es más difícil de obtener.

Efecto de la calcinación

La Fig. 10 muestra el efecto de calcinación de los soportes en el PCC. Se encontró una diferencia de 2 a 6% en los valores del PCC entre las muestras calcinadas y las no calcinadas. Para evitar que estas variaciones del PCC impidan una comparación adecuada con los valores del PIE, todas las muestras se analizaron después de calcinarlas en condiciones similares a las usadas en el análisis por electroforesis.

Efecto del pH inicial

La determinación del PCC se realizó inicialmente a partir de una solución con un pH inicial (pH₀) de 10.55, porque se supuso que era necesario iniciar el análisis con una solución de pH₀ mayor al PCC de la muestra. Para estudiar el efecto del pH₀ en el PCC se realizaron análisis con soluciones de diferente pH₀; los resultados mostrados en la Fig. 11 y los reportados en la Tabla II permiten establecer que un pH₀ entre 5.9 y 9.0 no afecta el valor del PCC.

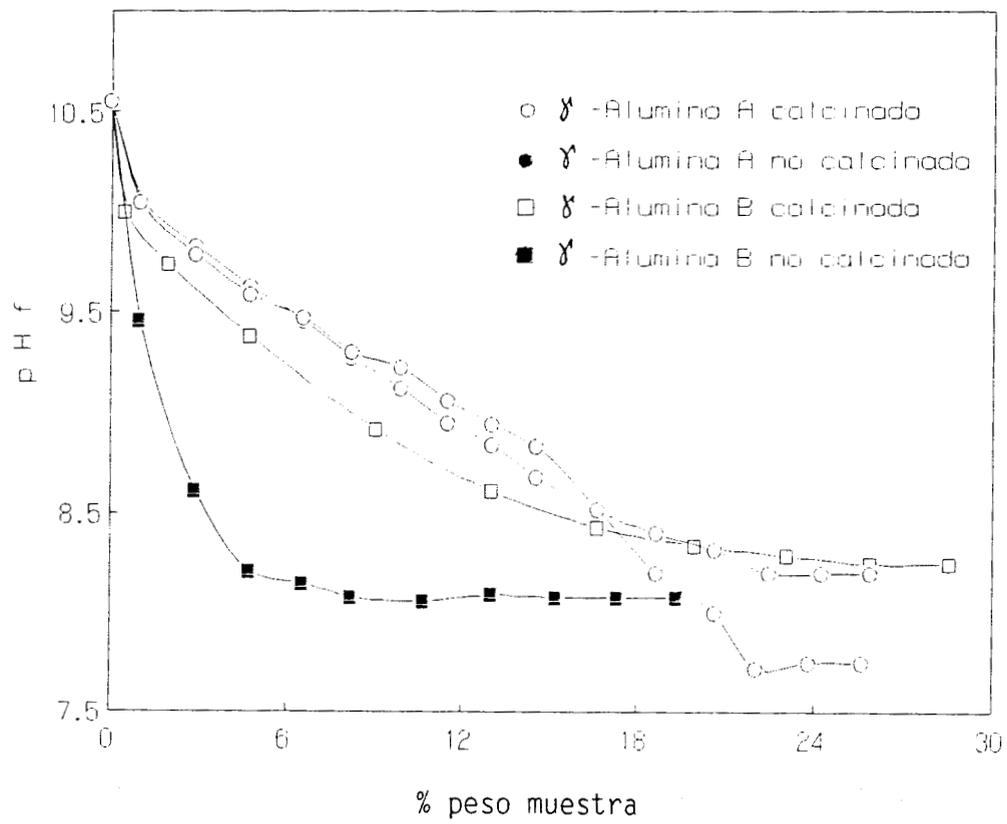


Fig. 10 Efecto de la calcinación en el PCC

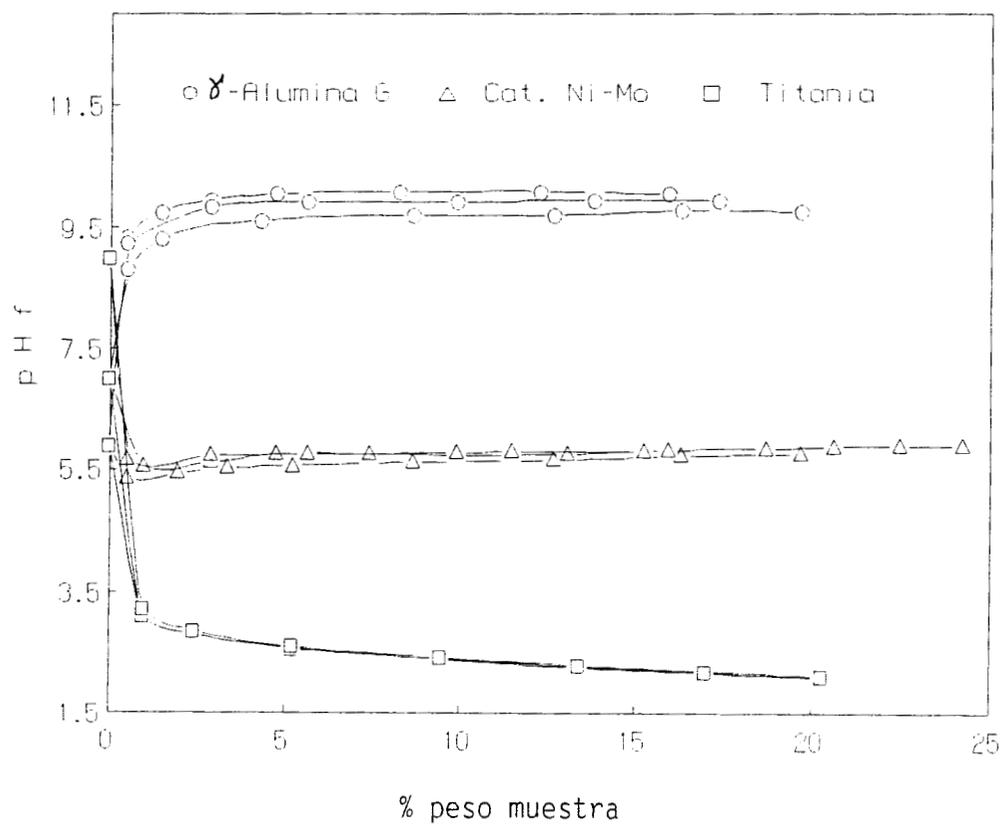


Fig 11 Efecto del pHo de la solución en el PCC

TABLA II

Valores del PCC obtenidos por titulación de masa.

Muestras:

GA = γ -Al₂O₃ SI = SiO₂ TI = TiO₂ AL = α -Al₂O₃
 CAC = Catalizador de (3.8)CoO-(12.8)MoO₃/ γ -Al₂O₃.

Muestra	pHo				
	5.9	7.0	9.0	10.55	10.55 *
GAA	7.20	7.32	7.26	8.13 8.20	7.61 7.65
GAB	7.48	7.43	7.55	8.25	8.08
GAC	6.80	6.78	6.91	7.15	
GAD	7.22	7.20	7.30	8.35	8.16
GAE	7.78	8.00	8.19	8.20	7.78
SIA	4.00	4.02	4.05		
TIA	2.09	2.10	2.11		
ALA	10.20	10.76	10.74		
CAA	5.76	5.80	6.25 6.16		

Sin embargo, en los análisis con pHo de 10.55 se encontró que el PCC era siempre mayor comparado con el determinado con soluciones de menor pHo, lo cual sugiere que a pHo muy básico puede disolver y modificar la estructura de la alúmina. Por este motivo se decidió realizar la determinación del PCC de los catalizadores utilizando soluciones de pHo de 7.0.

Reproducibilidad

La Fig. 12 muestra que el método es reproducible. La serie de curvas para la alúmina tipo GAA muestra una variación de pH muy similar en los tres análisis; en las curvas del catalizador de níquel-molibdeno existen diferencias de pH muy marcadas a bajos contenidos de muestra, las cuales se pueden deber principalmente a errores en la medición del pH. No parece existir otra fuente de error ya que la muestra utilizada en estos análisis es la misma. A pesar de las diferencias iniciales, el pH de equilibrio, y consecuentemente el PCC, son casi iguales.

Conclusión y Recomendaciones

Los resultados muestran que el pH final de equilibrio, que corresponde al PCC, no es afectado por el tamaño de partícula, la cantidad total de muestra agregada o por el pH inicial de la solución, lo cual se esperaba dado que el PCC es una propiedad intensiva del óxido. Se propone que el método se puede optimizar usando volúmenes menores de solución de pHo de 7.0; de esta forma, la cantidad de muestra requerida para alcanzar el PCC sería también menor y la aplicación del método se puede ampliar, ya que generalmente la cantidad de muestra disponible es limitada. Por ejemplo, se puede proponer para análisis posteriores el empleo de sólo 20 mL de solución; en este caso la cantidad total de catalizador necesaria sería alrededor de 5 g.

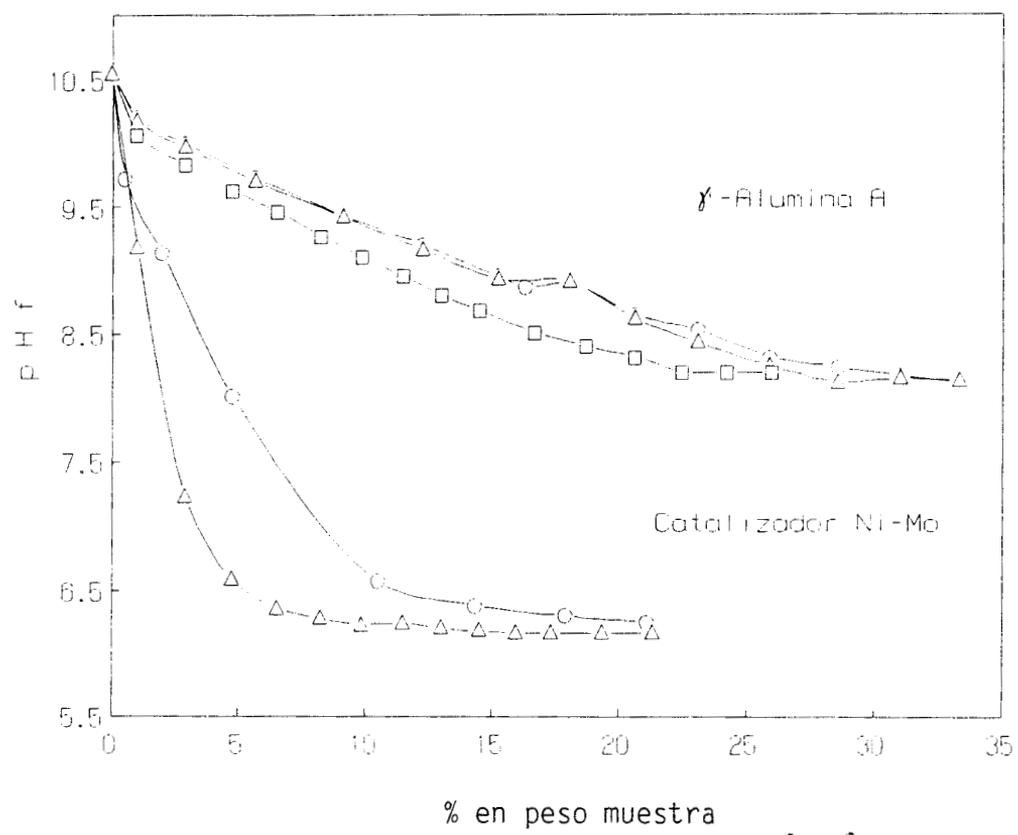
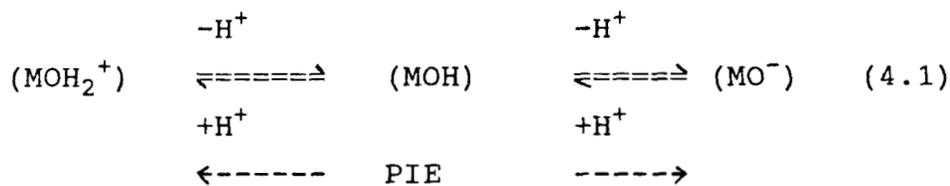


Fig. 12 Reproducibilidad en la determinación del PCC

4.2 Caracterización de especies puras.

Estimación del PIE teórico

Como ya se mencionó, la química de la superficie del sólido en contacto con una solución acuosa está determinada en gran medida por la protonación o la desprotonación de sus grupos hidroxilo. El equilibrio que se establece en la interfase se puede representar en forma muy general de la siguiente manera [Sivaraj et al., 1991]:

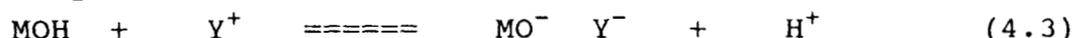


Es decir, la concentración relativa de grupos superficiales con carga neutra, positiva o negativa depende del pH de la solución y un ajuste apropiado del mismo puede cargar la superficie positiva o negativamente en forma preferencial. Se puede dar lugar también a la formación de otros grupos con más de una carga positiva o negativa dependiendo de la naturaleza del ión metálico y del grado de hidratación del mismo. El PIE define la situación donde la carga neta superficial es cero y depende del carácter electrónico del enlace metal-oxígeno y de la estequiometría de la superficie.

De acuerdo a la ecuación (4.1), en el PIE se debe satisfacer la condición de que la concentración de $[\text{MOH}_2^+]$ sea igual a la concentración de $[\text{MO}^-]$. De esta forma, es posible estimar cual sería el valor de pH que corresponde al PCC si se conoce el diagrama de especies químicas de la solución en función del pH; el diagrama se puede generar a partir de la ecuación (4.1) para una determinada concentración del ión

metálico conociendo los pK de cada uno de los equilibrios. Por ejemplo, en el caso de la alúmina se ha reportado que el PIE determinado bajo las condiciones definidas en la ecuación (4.1) es alrededor de 9.1 [Sivaraj et al., 1991].

Es obvio que si el sólido se encuentra en contacto con un electrolito el sistema es más complejo, ya que se tiene la presencia de otros iones en solución. Se ha establecido que en este caso, además de los equilibrios definidos en la ecuación (4.1), pueden ocurrir (al menos) otras dos reacciones en la solución [Sprycha, 1989]:



Para determinar el valor de pH que corresponde al PIE se debe tomar en cuenta la variación de concentración de todas las especies iónicas de la solución; en este caso, la condición que se debe satisfacer en el PIE es que la concentración total de cationes (complejos positivos) sea igual a la concentración total de aniones (complejos negativos) en la superficie de la partícula.

Es posible también conocer la variación teórica del ZP con el pH para especies puras. Sin embargo, los modelos desarrollados [Sprycha, 1989b, Vordonis et al., 1986 y Johnson, 1984] son relativamente complejos y no tan sencillos de usar porque se necesita conocer los valores del pK de cada una de las reacciones de hidrólisis involucradas en el sistema. A partir de estos modelos se puede evaluar algunos parámetros como la concentración de sitios activos por unidad de superficie, la cual se calcula por prueba y error, comparando los resultados predichos por el modelo con los datos experimentales.

En este trabajo no se realizó el cálculo teórico del ZP en función del pH debido a la complejidad de los equilibrios que se establecen en el sistema por la presencia de los diferentes tipos de iones y por desconocer los datos necesarios para evaluarlo.

Valores característicos del PIE

La Tabla III muestra los rangos característicos del PIE de óxidos metálicos sólidos en función del estado de oxidación del catión [Parks, 1965]. La amplitud de los rangos indicados se debe a los diferentes métodos usados para su estimación: electrocinéticos, titulación potenciométrica y otros métodos que se basan en el cambio de pH de la solución después de la adición del sólido. Los rangos mostrados incluyen óxidos, óxidos hidratados, hidróxido y óxidos superficiales parcialmente hidratados. Es importante remarcar que también otros factores como el estado de hidratación, pureza y el radio del catión pueden explicar la amplitud del PIE de cada grupo.

Resultados del PIE de los soportes

En la tabla IV se presentan los valores del PIE de las muestras utilizadas como soportes en este trabajo, el cual se calculó a partir de la gráfica de ZP vs. pH, y que corresponde al pH en el cual el ZP es igual a cero. Las curvas características encontradas para la alúmina, titanía y sílica se muestran en la Fig. 13. Como se puede observar, la variación del ZP con el pH depende de la naturaleza de la muestra. Un buen ajuste de las curvas para alúmina se logró con un polinomio de cuarto orden, de forma análoga a lo reportado por otros autores [Gil-Llambías et al., 1982]. En el caso de los otros soportes el mejor ajuste se logró con un polinomio de tercer orden.

TABLA III

Rangos de PIE característicos para
diferentes tipos de óxidos [Parks, 1965].

M = ion metálico

Tipo de Oxido	Rango de pH
M_2O	PIE < 11.5
MO	8.5 < PIE < 12.5
M_2O_3	6.5 < PIE < 10.4
MO_2	0 < PIE < 7.5
M_2O_3, MO_3	PIE < 0.5

TABLA IV

Resultados del PIE para diferentes soportes

Muestra	PIE ₁	PIE ₂	PIE _p
GAA	8.03	7.82	7.95
GAB	7.64	7.75	7.73
GAC	7.59	7.51	7.56
GAD	7.56	7.59	7.59
GAE	7.38	7.44	7.38
GAF	7.09	7.22	7.12
TIA	5.81	5.91	5.85
SIA	4.01	4.05	4.04
ALA	3.00	3.00	3.00

PIE_p se refiere al valor determinado con todos los datos de al menos dos experimentos (1, 2) de la misma muestras.

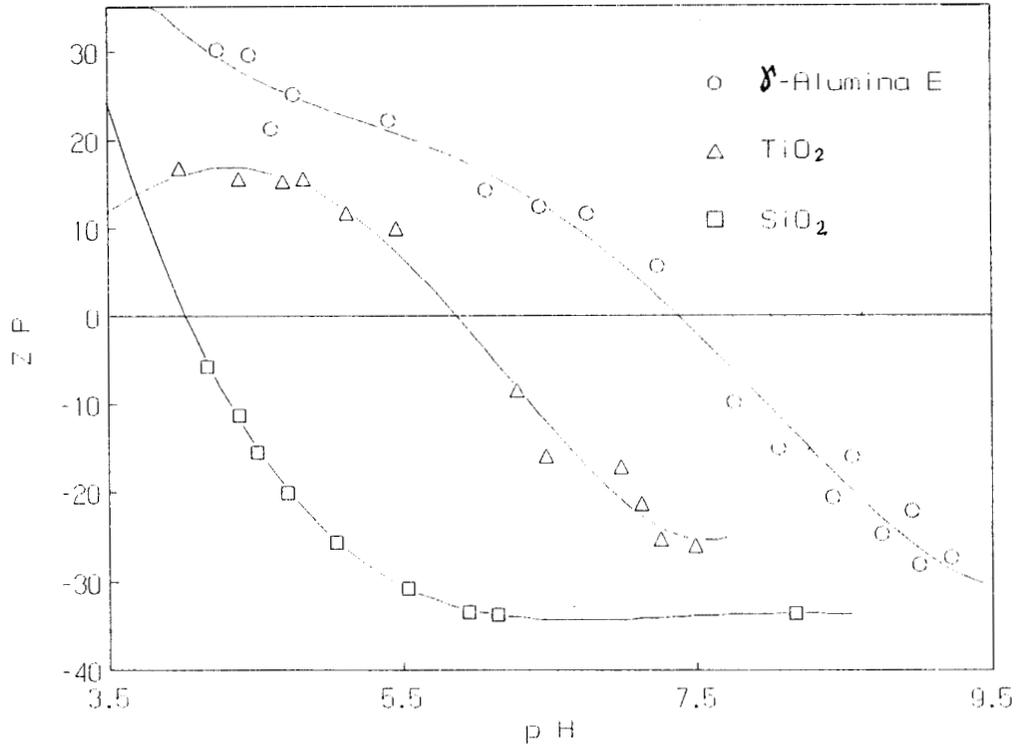


Fig. 13 Determinación del PIE por electroforesis

Los valores del PIE de las alúminas analizadas varían entre 7.1 y 9.2. Como ya se mencionó, se esperaba que el valor del PIE fuera 9.1, aunque en la literatura se reporta que el PIE determinado por el mismo método varía entre 7.4 y 9.1. Las diferencias se pueden explicar debido a las diferentes concentraciones y tipo de electrolitos utilizados en la preparación de las suspensiones, además de los aditivos usados para estabilizar la superficie, algunos de los cuáles se pueden adsorber sobre la alúmina, modificando la carga superficial y, consecuentemente, el PIE. Otras variables que también afectan el PIE y pueden explicar las diferencias son:

- i) las distintas materias primas y métodos de preparación utilizados por los fabricantes
- ii) el grado de hidratación y de pureza de las muestras.

El efecto de las condiciones de preparación de la alúmina en el PIE se puede observar en el análisis de una serie de muestras preparadas por Viveros et al. [1991]. Los resultados se muestran en la Tabla V. En función del método de síntesis, las alúminas presentan diferencias en sus propiedades superficiales, que se pueden establecer en base a los PIE de las muestras. Un pH más básico para el PIE indica que la alúmina en solución tiene una carga superficial positiva en un intervalo de pH mas amplio y esto es consecuencia, si no existe adsorción de iones distintos del H^+ y del OH^- , de la estructura del sólido. La reproducibilidad de los análisis de estas muestras se confirmó al comparar el PIE de las alúminas tipo GAJ y GAK, preparadas en condiciones idénticas.

La semejanza entre los PIE de las alúminas analizadas y los determinados por otros métodos en la literatura, permite establecer que el cálculo del PIE mediante el ajuste numérico de los datos es adecuado y, además, la movilidad de las partículas se midió en suspensiones con pH cercanos al PIE.

TABLA V

Variación del PIE de diferentes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas en distintas condiciones [Viveros et al., 1991]

Muestra	Método	pH	Tcalc	PIE
GAG	sol-gel	1 ml HNO3	500	8.62
GAH	sol-gel	2.4 ml HNO3	500	8.97
GAI	sol-gel	2.4 ml HNO3	400	9.15
GAJ	precipitación	9.0	400	9.16
GAK	precipitación	9.0	400	9.13
GAL	precipitación	9.0	500	9.09

En el caso de la sílica y de la alfa alúmina, el PIE se calculó por extrapolación del ajuste de los datos experimentales. En estos casos no fue posible obtener datos experimentales a pH cercanos al PIE porque se necesitaban soluciones de concentración mayor a 10^{-3} M en la preparación de las suspensiones y se presentaron los problemas de medición ya mencionados en la sección 4.1.1.

Para la titanía, el PIE de 5.85 está dentro de los límites de 4.7 a 6.2 reportado por Lieja [1982]; en el caso de la sílica, el PIE de 4.04 es mayor al PIE de 3.0 reportado por Parks [1965]. Las causas de estas diferencias son semejantes a los de la alúmina.

Sugerencias en la determinación del PIE

En caso de no poder evaluar el grado de adsorción de los iones presentes en solución, sería más conveniente utilizar iones que no se adsorban sobre la superficie del sólido. Por ejemplo, en el caso de la γ - Al_2O_3 se sugiere utilizar iones como nitratos o cloratos en lugar de las soluciones de HCl y de NaOH utilizadas en este trabajo.

Resultados del PCC de soportes

Los resultados del PCC se deben analizar con el mismo enfoque utilizado en el método de electroforesis, puesto que el desarrollo de las cargas superficiales es idéntico. En este caso, debido a que la mayoría de las mediciones se realizaron en ausencia de iones que se adsorban específicamente, y modifiquen por tanto la estructura de la superficie, se esperaba encontrar el valor real del punto de carga neta igual a cero.

Los PCC determinados para las alúminas (de 6.8 a 9.8) son

muy similares a los valores reportados por otros autores [Joong y Schwarz, 1989]. En el caso de la solución de pH inicial de 10.55, que da lugar a PCC ligeramente mayores, se puede inferir que los iones OH^- se adsorbieron sobre la alúmina modificando la carga neta superficial y consecuentemente el PCC.

Para la sílica el valor de PCC igual a 4.0 es similar a los determinados por Schwarz et al. [1984] de 4.1 por titulación potenciométrica y de 3.2 por titulación de masa [Subramanian et al., 1988].

En el caso de titania, la diferencia del PCC entre 2.10 y el valor de 4.0 reportado por Schwarz et al. [1984] no se puede explicar debido a la adsorción de aniones, ya que el PCC se mantuvo constante aún en el caso del análisis con agua tridestilada. La única diferencia es la naturaleza de la muestra analizada.

4.3 Comparación entre electroforesis y titulación de masa

La comparación del PIE y del PCC se realizó a partir de los resultados de las Tablas II y IV. En algunos casos no fue posible medir el PCC debido a que no se dispuso de suficiente cantidad de muestra. Los valores del PIE que se comparan son los determinados en el ajuste de todos los datos disponibles para una muestra y los PCC son los obtenidos con la solución de pH de 7.0. Las desviaciones promedio encontradas para una misma muestra, analizada al menos por duplicado, fueron de 5 % en electroforesis y de 2 % en titulación de masa.

Las desviaciones entre el PIE y el PCC de los diferentes tipo de muestras analizadas se muestran en la Fig. 14.

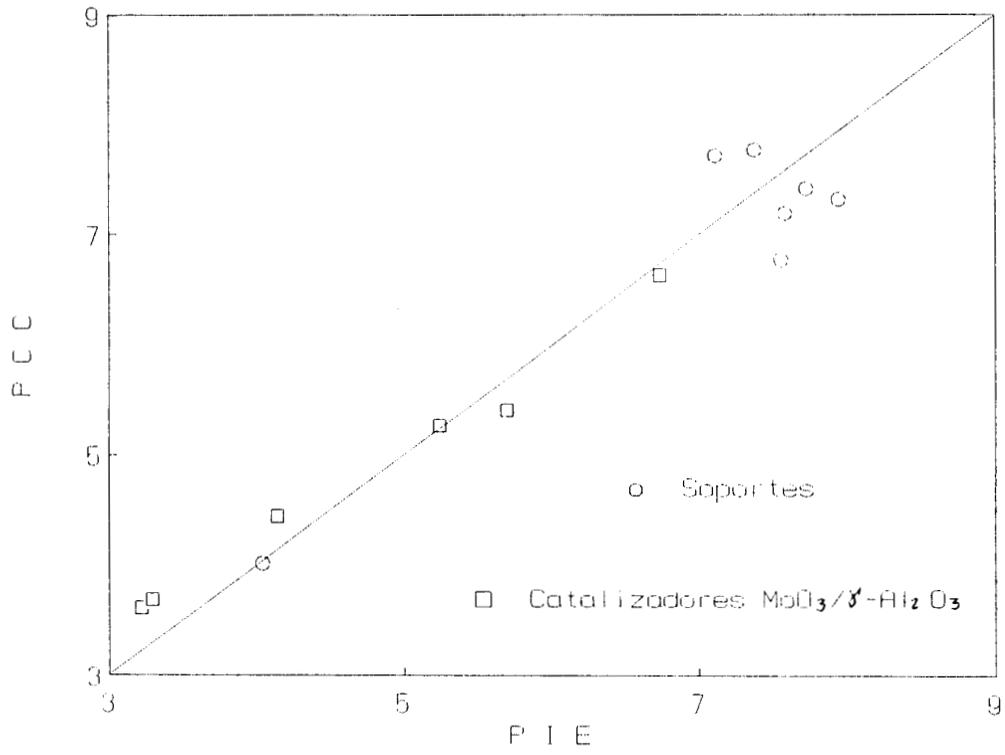


Fig. 14 Comparación de los valores del PCC y del PIE.

A excepción de las muestras de alfa alúmina y titania, en la mayoría de los casos se encontró que el PIE y el PCC son prácticamente iguales.

Parks [1965] reportó que el punto de carga neta igual a cero para la alfa- Al_2O_3 puede variar en el rango de 2.3 a 10, dependiendo del método utilizado en la determinación. Para el análisis por electroforesis reportó un valor de 3.0, similar al obtenido en este trabajo; por un método parecido al de titulación de masa, conocido como "método de cambio de pH", un PCC de 10.0, el cual no difiere mucho del valor de 10.7 encontrado en este trabajo.

Esta diferencia se puede explicar en base a los resultados de Parfitt [1976], Stumm y Morgan [1981] y Huang [1981]. Estos autores establecieron que si no existe adsorción de iones diferentes al H^+ y OH^- en la superficie de la partícula, el PIE es igual al PCC. Sin embargo cuando ocurre la adsorción específica de un ión, el PIE cambia en dirección opuesta al cambio en el PCC. La adsorción de aniones en la superficie de la muestra conduce a una disminución en el PIE de acuerdo a Parfitt y a un aumento en el PCC de acuerdo a Stumm y Huang.

En el caso de la alfa alúmina, la adsorción de aniones conduciría a una disminución en el PIE (3.0) y a un aumento en el PCC (10.7). Sin embargo, el PCC determinado en una solución con pH inicial de 5.9 (es decir, en ausencia de iones diferentes al H^+ y OH^-) es casi igual al determinado en soluciones con mayores pH iniciales; esto indica que no hay efecto por adsorción de iones y que el valor de 10.7 es el más probable para el punto de carga neta cero; el PIE de 3.0 pudo ser distinto del valor real del punto de carga neutra igual a cero debido a adsorción de iones presentes en las

soluciones ácidas utilizadas en la preparación de las suspensiones.

De los resultados anteriores se puede determinar que el método de titulación de masa presenta algunas ventajas sobre el método de electroforesis en la determinación del punto de carga neta igual a cero; la más importante es que la determinación del PCC se puede efectuar a partir de una solución acuosa que no contiene ningún ión que pueda modificar la carga superficial: además, son menos las variables a controlar en el análisis, el equipo es más sencillo de implementar y los datos se pueden medir con mayor precisión.

Sin embargo, es importante remarcar que los resultados obtenidos por el método de electroforesis son, en la mayoría de los casos, casi idénticos a los determinados por titulación de masa y están en el rango reportado en la literatura. El equipo experimental implementado permite obtener datos confiables del PIE con las ventajas que se requiere sólo una pequeña cantidad de muestra y el análisis es más rápido.

4.4 Catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.4.1 Características de las muestras preparadas.

El contenido de molibdeno en las tres series se limitó entre 4 y 25 % en peso. Las muestras de la serie A fueron de color blanco aún para altos contenidos de molibdeno. Las muestras de la series B y C presentaron un color verde oscuro para contenidos de MoO_3 mayores al 8% y era notorio que la impregnación no fue muy homogénea; además, el compuesto superficial en los catalizadores con alto contenido de MoO_3 se desprendía con cierta facilidad.

No fue posible establecer claramente las causas de las diferencias entre los catalizadores de la serie A y los de las series B y C; se piensa que las condiciones de agitación y de calcinación usadas en la impregnación de las series B y C, favorecieron una dispersión diferente de la fase activa en el soporte. Para el análisis de estos catalizadores por electroforesis y titulación de masa se puso especial énfasis en la selección de la muestra, tratando de tomar una fracción que fuera realmente representativa del catalizador. El polvo de malla -400 usado para el análisis electroforético se obtuvo del polvo derivado en el tamizado de la malla -200, utilizado para titulación de masa.

4.4.2 PIE y PCC de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

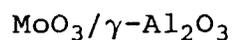
Los resultados del PIE y del PCC de las tres series de muestras del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan en la Tabla VI. La similitud del PIE y del PCC de las muestras de la serie B confirma que los métodos de electroforesis y titulación de masa se pueden aplicar indistintamente en su caracterización.

Determinación del PIE

La Fig. 15 muestra la dependencia del ZP con el pH para la serie A. La variación del ZP es similar a la observada para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; en todos los casos el PIE se determinó interpolando los datos experimentales. Para las muestras de la serie B las curvas de ZP en función de pH son similares a las curvas de la serie A sólo en el caso del soporte y de la muestra con 6.4% de MoO_3 . La determinación del PIE de las muestras con más del 16% de Mo se realizó por extrapolación de los datos, ya que no fue posible medir la movilidad electroforética a pH menores de 3 y se pensaba que no era adecuada la comparación con ZP determinados en suspensiones con otra fuerza iónica.

TABLA VI

Determinación del AAR en catalizadores del tipo



	MoO3 (% peso)	PIE	AAR (%)	PCC	AAR (%)
S	0	8.55	--		
E	6.42	8.15	8.8		
R	8.99	7.92	13.6		
I	10.0	7.67	18.8		
E	13.4	7.51	21.9		
	18.25	6.71	37.0		
A	100	--	--		
	0	7.95	--	7.32	--
S	6.38	6.74	27.7	6.64	18.08
E	8.73	5.71	48.0	5.42	46.15
R	9.78	5.25	56.3	5.27	49.26
I	13.42	4.15	74.3	4.45	65.23
E	18.28	3.30	86.7	3.70	78.38
	24.54	3.23	87.6	3.62	79.71
B	100	--	--	2.29	--
S	0	7.95	--	7.32	--
E	4.0			6.60	19.08
R	8.5			5.36	47.40
I	12.0			4.70	60.55
E	16.9			3.35	84.09
	22.9			3.23	86.00
C	100			2.29	--

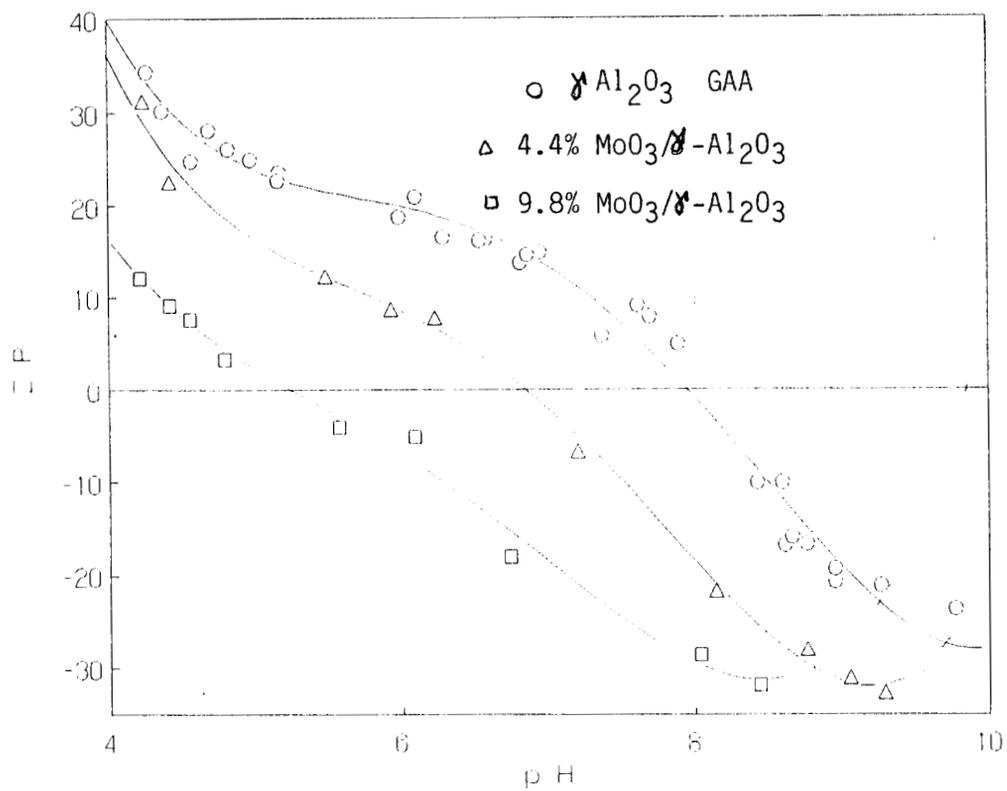


Fig. 15 Relación entre pH y ZP para catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sin embargo, de los resultados de este trabajo se puede establecer que la comparación de PIE determinados en suspensiones con diferente fuerza iónica es válida, ya que el efecto de esta variable es sobre el ZP y no sobre el PIE, que es una propiedad intensiva del sólido.

Variación del PIE con el contenido de molibdeno

La Fig. 16 muestra la relación entre el PIE y el contenido de óxido de molibdeno de las series A y B.

Los PIE de las muestras de la serie A disminuyen gradualmente a medida que aumenta el contenido de molibdeno hasta alrededor de un 16% en peso; para muestras con mayores cantidades de molibdeno el PIE se mantiene casi constante. Suponiendo la existencia de una sola especie activa en la superficie, la variación en el PIE se debe exclusivamente a la diferencia en el contenido de molibdeno, ya que al aumentar el contenido de este en el soporte, el comportamiento eléctrico de la superficie de la partícula es más similar al del MoO_3 . En el caso de que fuera posible dispersar el MoO_3 de tal manera que cubra completamente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sea en forma de monocapa o de multicapa, el valor del PIE correspondería al del MoO_3 puro a pesar de que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ forme la mayor parte de la partícula.

Al comparar los PIE de los catalizadores de la serie B con los de la serie A que tienen el igual contenido de MoO_3 , se encontraron diferencias muy grandes. Como se mostró anteriormente, las fuentes de error en electroforesis no originan desviaciones del PIE de la magnitud encontrada; además, se mencionó también que la apariencia de las muestras de ambas series fue distinta y en el caso de la serie B los catalizadores no fueron muy homogéneos. Por estas razones se propusieron dos alternativas como la causa de la desviación:

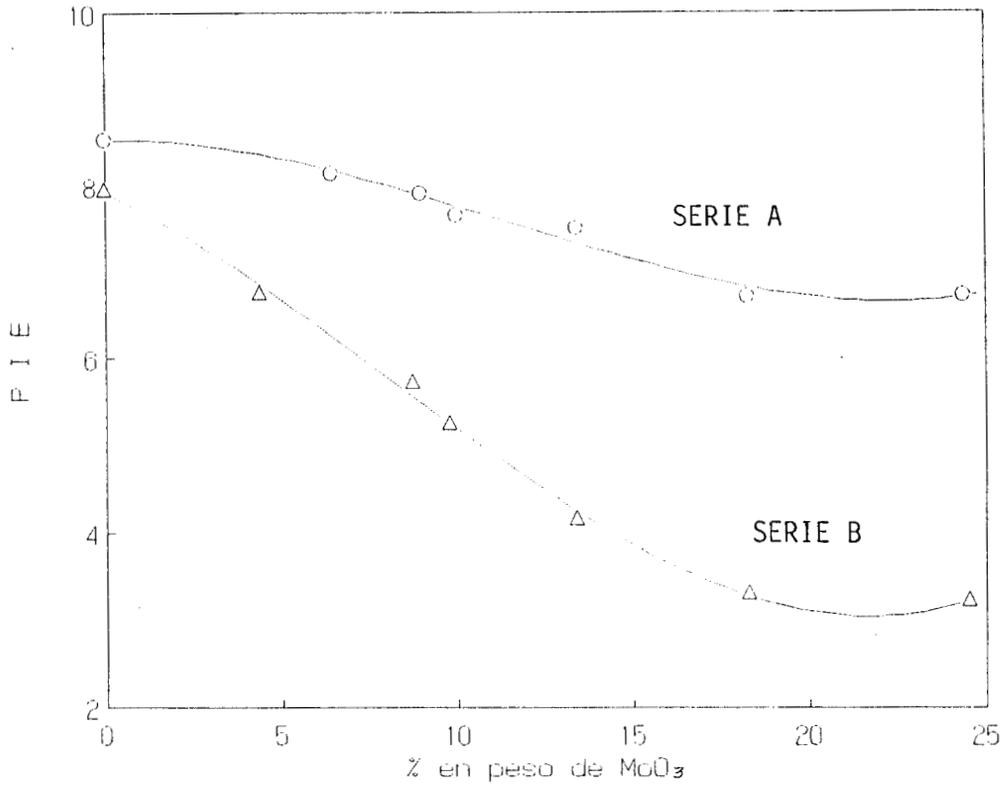


Fig. 16 Influencia del contenido de MoO₃ en el PIE

i) A pesar que el método empleado en la preparación de las dos series de muestras fue muy parecido, existieron algunas diferencias que condujeron a la obtención de catalizadores con diferentes características superficiales, probablemente una especie activa distinta, la cual presenta diferente PIE. Si esto ocurrió, la especie química de los catalizadores de la serie B debería tener un PIE alrededor de pH 2.0, de acuerdo a los resultados obtenidos para las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

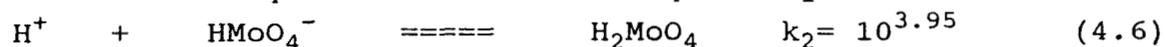
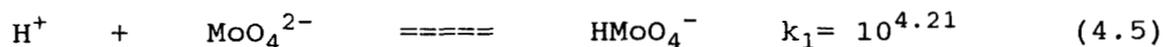
ii) Si la especie química activa de la serie B no quedó en su totalidad unida químicamente a la superficie, es posible que al poner la muestra en solución, una parte del MoO_3 se disuelva y modifique de alguna forma el balance de cargas, afectando consecuentemente el PIE de la muestra. Si el MoO_3 se disuelve y pasa a solución, tendería a establecer un equilibrio con los iones en solución y con los grupos superficiales del sólido.

En el análisis de la primer alternativa, se usó el método de difracción de rayos X para la identificación de la especie química soportada en las muestras con 8.7% y 13.4 % de molibdeno de la serie B y de una muestra de heptamolibdato de amonio calcinada en condiciones idénticas a las utilizadas en la preparación de los catalizadores. Los resultados de estos análisis confirmaron que el óxido formado sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ era MoO_3 ; por tanto, las diferencias en el PIE de los catalizadores tampoco se explicaron en base a la existencia de diferentes especies químicas activas. Por este motivo fue necesario determinar si era posible que el MoO_3 presentara un PIE muy bajo (alrededor de pH 2.0) y si el PIE de las muestras estaba en realidad entre el PIE de las especies químicas puras que lo forman.

Determinación del PCC del MoO_3

La Tabla III indica que el PIE de los óxidos de la forma

general MO_3 (al cual corresponde el MoO_3) y M_2O_5 es menor a pH 0.5. Como se indicó en la sección 4.2, a partir del diagrama de especies en solución en función del pH se puede al menos estimar el rango de pH en el cual se encuentra el PIE de un óxido puro. Para determinar cuales son las especies químicas en solución que pueden modificar la carga superficial se necesita conocer todos los iones (cationes o aniones) que forma el metal, su carga y el equilibrio que establecen con los iones H^+ . Para el caso del MoO_3 se han identificado principalmente los siguientes: MoO_4^{2-} , HMoO_4^- y H_2MoO_4 , los cuáles pueden establecer las siguientes equilibrios en solución [49]:



Se encuentra también reportada la presencia de otro tipos de ligandos de molibdeno en solución pero todos ellos con carga negativa y con constantes de equilibrio que no son significativas comparadas con las indicadas en las ecuaciones (4.5) y (4.6). Se encontró sólo una referencia sobre la existencia de un ligando de molibdeno con carga positiva, lo cual implica la posibilidad de determinar un ZP de partícula positivo; sin embargo, las condiciones en las cuales se forma son muy drásticas y no se reportó el valor de la constante de equilibrio. De los equilibrios anteriores se puede calcular que la superficie del MoO_3 estará cargada negativamente en forma preferencial.

Esto se puede mostrar ya que a partir de los valores de las constantes de equilibrio y del balance de masa del ión molibdeno en la solución, se puede determinar la concentración de cada una de las especies en función del pH, para una concentración total dada de molibdeno.

Suponiendo que la concentración total del ión molibdeno está dada por los tres ligandos principales:1

$$C_T \text{ molibdeno} = [\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{HMoO}_4^-] + [\text{H}_2\text{MoO}_4] \quad (4.7)$$

que la $[\text{H}^+]$ es:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (4.8)$$

y tomando en cuenta las equilibrios definidos en las ecuaciones (4.5) y (4.6) se obtiene que:

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = C_T \text{ Mo} / [1 + k_1 (10^{-\text{pH}}) + k_2 (10^{-\text{pH}})^2] \quad (4.9)$$

los valores de $[\text{HMoO}_4^-]$ y de $[\text{H}_2\text{MoO}_4]$ se pueden obtener con las ecuaciones (4.5) y (4.6) a partir del resultado de la ecuación (4.9) para cada valor de pH.

El diagrama de especies en función de pH se calculó para una concentración total de 1×10^{-4} M de iones molibdeno, que es el valor aproximado de concentración que se obtiene al preparar la solución para el análisis de electroforesis; los resultados se muestran en la Fig. 17. Se puede observar que existe la formación de cargas eléctrica negativas para pH mayores a 3.0, debido primero al HMoO_4^- y al MoO_4^{2-} a pH mayores; de esta forma la existencia de un ZP positivo, que permita determinar el PIE del MoO_3 sin necesidad de extrapolación, se puede tener potencialmente sólo a pH menores de 2.0. De la Fig. 17 se puede determinar también que no es factible la existencia de un PIE del MoO_3 alrededor de 6.25, tal como fue reportado por Gil-Llambías et al. [1982], porque en ese rango de pH no hay evidencia de formación de cargas negativas y positivas como debería de ocurrir para notar el cambio de carga electroforéticamente.

De estos resultados se derivó la necesidad de buscar el PIE del MoO_3 puro a pH ácidos. Sin embargo, no fue posible determinar el PIE del MoO_3 puro en condiciones similares en el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a:

- i) Se encontró que el MoO_3 se solubilizó a pH próximos a 5.5, de tal forma que no fue posible encontrar partículas en suspensión para pH mayores.
- ii) No fue posible preparar suspensiones con pH menores a 3 con las soluciones de electrolito de concentración 10^{-3} M; para disminuir el pH de las suspensiones se requieren soluciones con una concentración mayor, pero al aumentar la fuerza iónica se originan los problemas experimentales mencionados en la sección 4.1.1.

De esta forma, existe un rango de pH muy limitado en el cual se puede medir la movilidad electroforética y el PIE del MoO_3 determinado por extrapolación de los datos experimentales no es muy confiable, siendo necesario buscar un método alternativo que determine en forma precisa el punto de carga cero y usando este dato, se calcule el ARR de los catalizadores. Esta fue una de las razones por las cuales se decidió implementar el método de titulación de masa en la determinación del punto de carga neta superficial igual a cero.

Usando el método de titulación de masa se encontró que el PCC del MoO_3 puro es 2.29; en este caso el análisis no presentó problema de solubilidad de la muestra ni estuvo en solución ningún ión distinto a OH^- o H^+ que modificara la carga superficial. Este valor es menor al PIE de los catalizadores y se utilizó para el cálculo del AAR por molibdeno.

Resultados del PCC de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los resultados de titulación de masa de las muestras de la serie B mostraron que el PCC es prácticamente igual al PIE determinado por electroforesis. Esto indica que ambos métodos

están midiendo las mismas propiedades y que pueden utilizarse cualquiera de los resultados en la caracterización de las muestras. Así mismo se valida la suposición que el PCC del MoO_3 puro determinado por titulación de masa debe ser el mismo que se determine por electroforesis.

Para ratificar los resultados obtenidos se preparó una tercera serie de muestras (C) siguiendo el mismo procedimiento de la serie B. La Fig. 18 muestra que los resultados de la serie C confirman los encontrados para las muestras de la serie B; las diferencias entre los PCC de ambas series están dentro del error experimental. Así mismo se puede observar que el PCC de las muestras disminuye al aumentar el contenido de Mo y se encuentra dentro del límite definido por los PCC de las especies puras. Estos resultados son los mismos que se encontraron por electroforesis para la serie B.

Determinación del AAR

El AAR de las muestras se calculó bajo la suposición que la única especie activa en la superficie del soporte es el MoO_3 y usando la Ec. (2.7). Los resultados se muestran en la tabla VI. La columna AAR(1) muestra los resultados calculados a partir de los PIE (electroforesis) y la columna AAR(2) los calculados a partir de los PCC (titulación de masa). En todos los casos el punto de carga neta igual a cero para el MoO_3 puro fue de 2.29.

4.4.3 Estructura de los catalizadores

En la Fig. 19 se comparan los valores del AAR(1) para las series A y B con los resultados del AAR determinados por Gil-Llambías et al. [1984] para una serie de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando también el método de electroforesis.

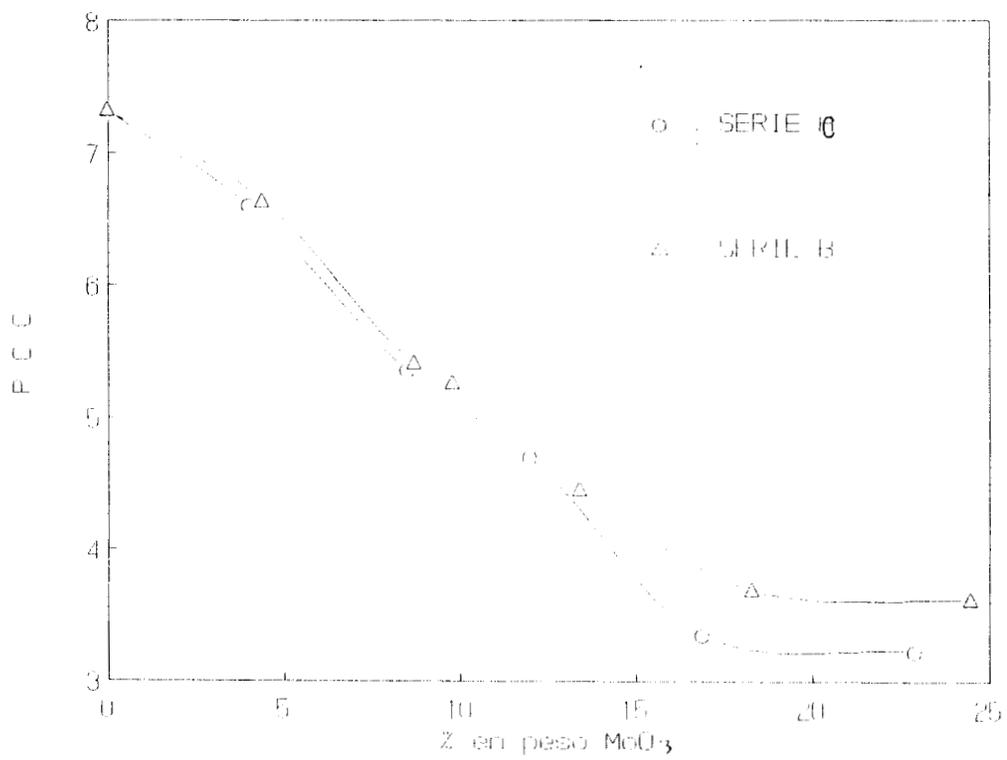


Fig.18 Influencia del contenido de MoO₃ en el PCC de los catalizadores

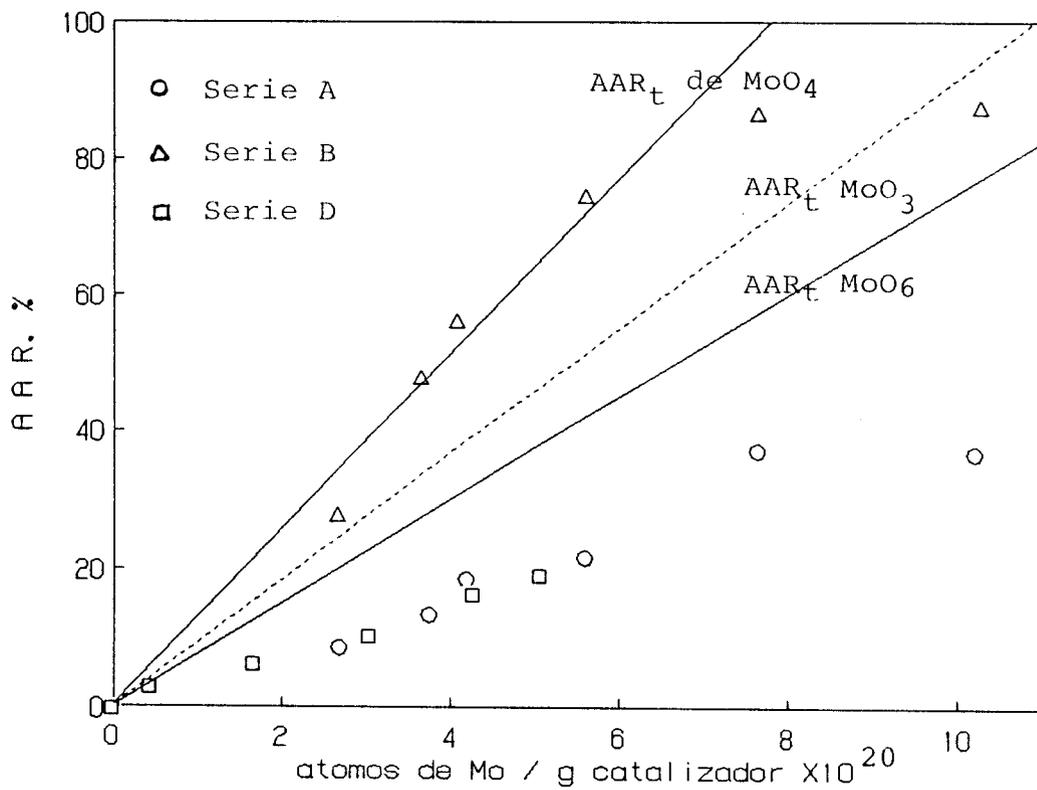


Fig. 19 Variación del AAR con el contenido de molibdeno

AAR = Area aparente recubierta teórica para cada grupo molibdeno suponiendo solo monocapa

Serie D = datos reportados por Gil Llambías et al.

Las AAR de muestras con iguales contenidos de molibdeno difieren significativamente en cada serie. La diferencia se debe a los valores de los PIE del MoO_3 puro, que se usa en el cálculo del AAR, y del PIE de los catalizadores, el cual está asociado a la extensión y al tipo de dispersión de MoO_3 sobre la superficie.

En el trabajo de Gil-Llambías et al. el valor del PIE del MoO_3 puro de 6.25 es muy diferente al PCC de 2.29 encontrado en este trabajo; este valor modifica drásticamente la determinación del AAR. Gil-Llambías et al. establecieron que el PIE de los catalizadores está entre el PIE de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el MoO_3 puros y que el AAR aumenta linealmente para contenidos menores al 14% de molibdeno, alcanzando un máximo que depende del método seguido en la preparación de la muestra y el cual no es mayor al 62% de área aparente recubierta. Corrigiendo estos resultados con el PCC del MoO_3 de 2.29 se encontró que los valores del AAR disminuyen alrededor de un 60%, y el recubrimiento máximo corresponde solo a un 27% de área aparente recubierta. Con esta corrección, solo una fracción muy baja de la superficie del soporte está cubierta con la fase activa.

Las AAR de las muestras de la serie A son un poco mayores a las reportadas por Gil-Llambías et al. [1984] para muestras con contenidos similares de molibdeno y se alcanza también un valor asintótico del 35% de AAR para muestras con más de 15% en peso de molibdeno. Estos resultados indican en primera instancia que el óxido de molibdeno se distribuye en forma de monocapa en las muestras con menos del 15% de molibdeno y en forma de multicapas para las muestras con mayores contenidos de molibdeno; el AAR máxima de 35% es muy baja y se necesita establecer las condiciones que favorezcan una mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte.

Las muestras de la serie B presentaron una tendencia similar a las muestras de la serie A aunque las AAR fueron mayores; el AAR máxima se encontró entre 80 a 85% para contenidos de molibdeno alrededor al 15% en peso; estos resultados sugieren también un recubrimiento en forma de monocapa para las muestras con menos del 15% en peso de molibdeno pero con una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte. Este resultado coincide con el encontrado por Matsuoka et al. [1990] para catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicando el método de titulación de benzaldehído-amonia; estos autores reportaron que es posible recubrir hasta un 85% de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el MoO_3 y que se pueden alcanzar recubrimientos mayores en otros tipos de soporte.

Se supone que si el molibdeno se dispersa sólo en forma de monocapa para contenidos menores al 14% en peso, los valores del AAR de las tres series de catalizadores deberían coincidir en una misma línea recta. La fig. 19 muestra que el AAR(1) de la serie B es mayor que el de la serie A, lo cual indica que el molibdeno se encuentra en un estado de dispersión diferente en cada serie aún para contenidos menores al 14% en peso de MoO_3 ; esto es, puede ser que el MoO_3 se encuentre en forma de multicapas aún para bajos contenidos del mismo, tal como había sido propuesto anteriormente Wang y Hall [1982].

Es evidente que la diferencia en las AAR(1) se debe a los valores del PIE de las muestras. En el caso de la serie B los PIE están por debajo del PIE del MoO_3 puro (6.25) reportado en la literatura [Gil-Llambías et al. 1982], lo cual sugería en primer término que la fase activa no era MoO_3 . Como ya se estableció, los resultados de este trabajo definen que el PIE del MoO_3 puro es 2.29 y por lo tanto los PIE de las muestras de la serie B están realmente entre los PIE de las especies puras. Recientemente, Williams et al. [1991]

encontraron también que catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con contenidos mayores al 5% presentan PIE menores al valor de 6.25; estos resultados apoyan los encontrados en este trabajo.

Esta situación parece mostrar claramente que el estado de dispersión del MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está definido por el método de preparación. Se propone que las diferencias encontradas se deben a factores que son críticos en la síntesis del catalizador:

- i) las características de la alúmina empleadas (porosidad, área específica).
- ii) el pH de impregnación, que define el tipo de iones molibdeno en solución y la facilidad con la cual éstos se adsorben sobre el soporte.

Wang y Hall [1982] reportaron un método para depositar iones MoO_4^{2-} sobre el soporte manteniendo el pH de la solución entre 8 y 10. Por otro lado, Kasztelan et al. [1983] han sugerido que esos iones se adsorben con una interacción más fuerte y son más difíciles de ser removidos cuando se adsorben a pH bajos que cuando la impregnación ocurre a pH elevados. Esto se puede entender tomando como referencia el PIE de la alúmina alrededor de 8; a pH bajos la carga superficial de la alúmina es preferentemente positiva, favoreciendo la interacción con los iones negativos de molibdeno en solución. A pH elevados la carga superficial es negativa y la interacción con los iones es mínima. Este tipo de factores puede originar diferentes especies adsorbidas ó modificar el estado de dispersión del molibdeno y consecuentemente el AAR del catalizador se modifica.

- iii) Las condiciones de calcinación, etapa que facilita la redistribución de la especie química

activa sobre el soporte

Algunos estudios de espectroscopía Raman [Kasztelan et al., 1983] han mostrado que el molibdeno adsorbido en forma de especie monomérica puede dar lugar a la formación de especies poliméricas durante esta etapa.

Para conocer de una forma precisa la naturaleza de los compuestos de molibdeno adsorbidos sobre el soporte se tiene que recurrir a técnicas de caracterización complementarias, como pueden ser espectroscopías Raman, ultravioleta visible, fotoelectrones de rayos X, o microscopía analítica. Diversos estudios [Chan et al., 1984 y Payen et al., 1987] donde algunas de las técnicas mencionadas han sido utilizadas, muestran que existen efectos del grado de hidratación sobre la estructura y el enlace del óxido de molibdeno sobre el soporte. Williams et al. [1991] han encontrado que si la superficie está deshidratada y para bajos contenidos de molibdeno (< 1 átomo Mo/nm) se forman grupos MoO_4 tetraédricos sobre la superficie; a medida que aumenta el contenido de molibdeno se forman grupos molibdato poliméricos (que presentan una estructura más compleja, quizás grupos MoO_6 coordinados octahédricamente enlazados a la superficie); finalmente, el MoO_3 se forma después de que se ha alcanzado una monocapa de polimolibdatos (cuando la concentración es de 5 a 6 átomos de Mo/nm).

En base a lo anterior, se trató de determinar la naturaleza química del molibdeno en la superficie de las muestras preparadas comparando el AAR experimental con el AAR teórica, que se calculó suponiendo que el grupo molibdeno está adsorbido sólo en forma de monocapa y que la áreas seccionales son 0.18 nm^2 para el MoO_3 [Sonnemans y Mars, 1973] y 0.252 y 0.147 nm^2 para el MoO_4 y el MoO_6 , respectivamente [Matsuoka et al., 1990]. Los resultados se reportan en la Tabla VII.

TABLA VII

AAR teórica de monocapas de diferentes especies de molibdeno
para un contenido dado de átomos de molibdeno

MoO ₃ % peso	Mo/gcat x10 ²⁰	AARt (%) (MoO ₃)	AARt (%) (MoO ₄)	AARt (%) (MoO ₆)
6.42	2.68	24.67	34.53	20.14
8.99	3.76	34.54	48.36	28.21
10.0	4.18	38.42	53.79	31.38
13.4	5.61	51.49	72.09	42.05
18.25	7.64	70.13	98.18	57.27
24.38	10.20	93.68	131.16	76.51

En el caso de la serie B los resultados mostrados en la Fig. 19 indican que el molibdeno no cubre la superficie de la alúmina totalmente en forma de MoO_3 , sino que se distribuye en la superficie en forma de capa unimolecular de MoO_4 para concentraciones menores a 7 átomos de Mo/nm^2 , que corresponde a contenidos menores de 14% de Mo en el catalizador. Para concentraciones mayores a 7 átomos de Mo/nm^2 el molibdeno da lugar a la formación de multicapas de MoO_3 . Teóricamente la monocapa de MoO_4 se podría lograr con un contenido de alrededor de 14% en peso de molibdeno; la causa de que no se logre el recubrimiento total por monocapa puede deberse a que una fracción de los poros tenga diámetro muy pequeño y quede sin exponer una fracción del soporte a la solución de impregnación.

El AAR de los catalizadores de la serie A es menor al AAR teórica de cualquiera de los tres grupos molibdeno supuestos. La causa puede ser que el Mo no forme una capa unimolecular sino multicapas, aún para contenidos menores al 14% en peso. Este tipo de dispersión puede estar relacionada con el método de preparación del catalizador, tal como ya se discutió.

Se concluye que el método de preparación afecta el estado de dispersión de MoO_3 sobre el soporte. Es importante determinar las condiciones que conduzcan al máximo recubrimiento en forma de monocapa del óxido de molibdeno, utilizando el mínimo de especie química. Como ya se mencionó, el estudio de las interacciones en la interfase sólido-líquido de la solución de impregnación puede facilitar la elección de las condiciones experimentales óptimas, tales como pH y concentración de la solución. Uno de los parámetros que pueden ayudar a caracterizar la interfase es el punto de carga neta superficial igual a cero y los métodos de electroforesis y titulación de masa permiten determinarlo de una forma sencilla y confiable.

5 CONCLUSIONES

5.1 El equipo implementado para la medición de la movilidad electroforética permitió obtener puntos isoeléctricos (PIE) reproducibles y similares a los medidos en un equipo comercial; las mayores desviaciones encontradas fueron de alrededor del 5%. Los valores medidos del PIE de los soportes tales como alúmina, sílica y titania están dentro del rango reportado en la literatura.

5.2 Se aplicó por primera vez el método de titulación de masa para determinar el punto de carga cero (PCC) de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; este método es más sencillo que el de electroforesis aunque se requiere de mayor cantidad de muestra y de tiempo para el análisis.

5.3 La mayor desviación encontrada entre el PIE y el PCC de los soportes y los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de 12%. Esto permite establecer que el PIE y el PCC están midiendo la misma propiedad de la partícula y que no son afectados significativamente por el tipo y concentración de electrolito utilizado en la preparación de las soluciones; por este motivo se pueden utilizar indistintamente para la caracterización de los catalizadores. Se propone que la forma más adecuada para determinar el PCC es aplicar el método de titulación de masa empleando volúmenes iniciales de solución de 20 mL; en caso de disponer de muy poca cantidad de muestra se tiene que recurrir al método de electroforesis.

5.4 En el análisis por electroforesis de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encontró que el PIE de algunas muestras era inferior al valor de pH de 6.25, reportado en la literatura como el PIE del MoO_3 . A partir del diagrama de especies de los iones de molibdeno en función del pH de la solución, se determinó que el PIE

real del MoO_3 puro debe ser muy próximo a pH de 2.0. Usando el método de titulación de masa se encontró que el PCC del MoO_3 es de 2.29. El uso del PIE del MoO_3 DE 6.25 en el cálculo del área aparente recubierta (AAR) conduce a errores del 60%.

5.5 Se prepararon dos series (B y C) de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación de equilibrio y se caracterizaron junto con otra serie de catalizadores del mismo tipo preparados en condiciones diferentes (serie A). En todos los casos los PIE (ó los PCC) de los catalizadores se encontraron entre los PIE (ó el PCC) de las dos fases puras, disminuyendo a medida que se aumentaba el contenido de molibdeno.

En la serie A, el AAR aumentó en forma proporcional al contenido de molibdeno hasta un AAR de 37%, correspondiente al 14% en peso de molibdeno; para contenidos mayores, el AAR se mantuvo prácticamente constante.

Para la serie B, el AAR también aumentó proporcionalmente con el contenido de molibdeno; sin embargo, el AAR es mayor que la correspondiente a un catalizador de la serie A con el mismo contenido de molibdeno. En la serie B el recubrimiento máximo se mantuvo constante, alrededor de 85%, para muestras con contenidos mayores al 14 % de MoO_3 .

Los resultados de la serie C son idénticos a los de la serie B. Se propuso que en la serie A el molibdeno se encuentra formando multicapas aún a bajos contenidos de molibdeno, mientras que en los catalizadores de la serie B se forma preferentemente una monocapa de grupos MoO_4 antes de dar lugar a la formación de multicapas de MoO_3 para contenidos mayores al 14%.

5.6 El método de preparación de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ define en gran medida el estado de dispersión de molibdeno en el

catalizador. Se deriva de aquí la necesidad de estudiar los fenómenos interfaciales presentes durante la impregnación de la fase activa, los cuales pueden ayudar a obtener una mejor dispersión del molibdeno. La determinación del punto de carga neta igual a cero, utilizando electroforesis ó titulación de masa, puede ayudar a seleccionar las mejores condiciones experimentales durante la impregnación.

APENDICE A Ajuste de la celda de electroforesis

Cuando la celda de electroforesis se llena con la suspensión y se aplica un campo de corriente continua, las partículas con carga neta negativa se desplazan hacia el ánodo mientras que las partículas con carga neta positiva se desplazan hacia el cátodo. De esta forma, las características electropositivas o electronegativas de las partículas se establecen a partir de la dirección en la cual se mueven bajo el efecto del campo eléctrico.

Asimismo, de acuerdo con la tercera ley de Newton, el líquido también se debe de mover debido al movimiento de las partículas. El movimiento del líquido se puede determinar por rastreo de las partículas en la celda de electroforesis. Es evidente, que en un sistema con partículas de carga neta negativa, el flujo del líquido a lo largo de la pared del tubo es hacia el cátodo, con flujo inverso en el centro de la celda.

Komagata [Zeta Meter Manual, 1968] determinó que para un tubo circular, la distancia desde la pared de la celda al punto donde el flujo endosmótico es cero, medido en el centro del tubo capilar, representa el 14.7% del diámetro de la celda. En este punto las partículas se mueven solo por efecto de su carga neta superficial (Fig. 20). Para determinar el valor de 14.7% del diámetro se supone que el perfil de flujo es parabólico y se establece entonces una ecuación integral en la cual el flujo anular a lo largo de la pared del tubo es igual al flujo inverso en el centro de la celda. La determinación correcta de esta distancia requiere el uso de una ecuación integral que involucre los índices de refracción del líquido, del vidrio y del aire.

La posición de flujo endosmótico igual a cero se

determinó experimentalmente de la siguiente forma:

i) para encontrar el centro del capilar, la celda se llenó con una suspensión de tal manera que se formaran pequeñas burbujas en la parte superior del capilar; el microscopio se afocó para observar claramente las burbujas y se marcó esta distancia en el cabezal del microscopio; enseguida se afocaron las partículas de la suspensión que se precipitaron en el fondo del capilar y se marcó esta nueva distancia en el cabezal; se consideró que el centro del capilar corresponde a la mitad de la distancia entre las dos marcas.

ii) Para fijar la distancia horizontal, se midió primero el diámetro del capilar utilizando un micrómetro colocado en el ocular del microscopio; el punto que corresponde al 14.7% del diámetro, distancia en la que se debe realizar la medición, se fijó auxiliándose del micrómetro.

Para tratar que todas las mediciones se realizaran bajo las mismas condiciones, la celda se fijó en el microscopio usando una base de acrílico sujeta con 4 tornillos.

La determinación de la distancia horizontal es más sencilla; sin embargo, se encontró que pequeñas desviaciones en esta distancia dan lugar a una desviación importante en el ZP. Durante el análisis se observó que fuera de la región horizontal de medición de las partículas presentaron velocidades muy diferentes entre sí. Inclusive se observó un cambio en el sentido de desplazamiento, sobre todo en suspensiones con pH próximos al PIE.

La distancia vertical tuvo un efecto menos significativo en el ZP, ya que las velocidades medidas por encima o por abajo del centro del capilar casi no variaron.

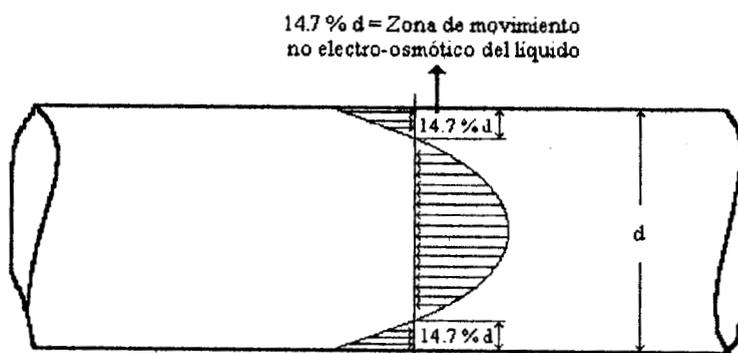


Fig. 20 Definición de la zona de rastreo de las partículas en el capilar de la celda de electroforesis.

BIBLIOGRAFIA

Candia R., Clausen B. and Topsoe H., J. Catal., 77, 564 (1982).

Cornel R., Posner A. and Quirk J., J. Colloid Interface Sci., 53, 6 (1975).

Berube Y. and DeBruyn P., J. Colloid Interface Sci., 27, 305 (1967).

Chan S., Wachs I., Murrell L., Wang L. and Hall W., J. Phys. Chem., 88, 5831, (1984).

de Beer V., van Sint Fiet T. and Schuit G., J. Catal., 35, 297 (1974).

Delgass W., Haller G., Kellerman R. and Lunsford J., "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press (1979), Cap. 1.

Delmon B., J. Catal., 23, 295 (1971).

Escudey M., Buysieres L. and Gil Llambías F., Appl. Catal. 4, 371 (1982).

Gil Llambías F. and Escudey M., J. C. S. Chem. Commun. 478 (1982).

Gil Llambías F., Escudey M. and Santos J., J. Catal., 83, 225 (1983).

Gil Llambías F., Escudey M. and Bouysieres L., J. Catal., 88, 222 (1984)a.

Gil Llambías F., Escudey M., López A. and García J., J. Catal., 90, 323 (1984)b.

Gil Llambías F., Escudey M., López A. and García J., J. Catal., 95, 520 (1985)

Gil Llambías F., Rodríguez A., Bouyssieres L. and Carkovic I., J. Catal., 102, 37 (1986).

Gil-Llambías, F.J., XI Simp. Iberoam. Cat., pag.9, Junio 1988, Mwxico, D.F.

Gobolos S., Wu Q. and Delmon B., Appl. Catal., 13, 89 (1984).

Grange P., Catal. Rev. Sci. Eng., 21, 135 (1980).

Hagenbach G. and Delmon B., J. Catal., 31, 264 (1973).

Hair M. "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York (1967).

Hogfeldt E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Inorganic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No. 21, Pergamon Press.

Huang, C., "Adsorption of Inorganics at solid interfaces", Ed. Ann Arbor, MI (1981), Cap. 5.

James M., "Electrophoresis of Particles in Suspension", Surface and Colloid Science, Edited by Good R. and Stromberry R., Vol. 11, Cap.4, pag. 121-186.

Johnson R.E., J. Colloid Interface Sci., 100, 540 (1984).

- Joong N. and Schwarz A., J. Colloid Interface Sci., 130, 157 (1989).
- Kasztelan S., Grimblot J., Bonelle J., Toulhoat H. and Jacquin Y., Appl. Catal., 7, 91 (1983).
- Lieja J., "Surface Chemistry of froth flotation", Ed. Plenum Press (1982), Cap. 7, pag. 433-492.
- Lipsch J. and Schuit G., J. Catal., 15, 174, (1969)
- López A., Gil Llambías F. and García J., Appl. Catal., 1, 59 (1981).
- Matsuoka Y., Niwa M. and Murakami Y., J. Phys. Chem., 94, 1477 (1990).
- Muramatsu K., Gómez B. y Salas P., Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ); 3, 44 (1988).
- Muramatsu K., Gómez B. y Zárate A., Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 4(1):49 (1989).
- Parfitt, G.D., Prog. Surf. Membr. Sci., 11, 181 (1976).
- Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., J. Phys. Chem., 91, 6642, 1987.
- Parks G., Chem. Rev., 65, 177 (1965).
- Perekh B. and Weller S., J. Catal., 47, 100 (1977)
- Richardson J., Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, 154 (1964),

- Schuit G. and Gates B., *AIChE J.*, 19, 417 (1973).
- Schwarz J., Driscoll C., and Bhanot A., *J. Colloid Interface Sci.*, 97, 55 (1984).
- Segawa, K., and Hall, K., *J. Catal.*, 77, 221 (1982).
- Sivaraj, CH., Contescu, C. and Schwarz, J.A., *J. Catal.*, 132, 422 (1991).
- Sonnemans J. and Mars P., *J. Catal.*, 31, 209 (1973).
- Sprycha R., *J. Colloid Interface Sci.*, 127, 1 (1989).
- Sprycha R., *J. Colloid Interface Sci.*, 127, 12 (1989).
- Stumm, W., and Morgan J., "Aquatic Chemistry", 2nd. Ed. Wiley (1981), p. 632.
- Subramanian S., Noh S. and Schwarz J., *J. Catal.*, 114, 433 (1988).
- Takahashi, K., Tagaya, H., Higashitsuji, K. and Kitaka, S., "Electrical Phenomena at Interfaces", Ed. Dekker, N.Y. (1984), Cap. 6.
- Tauster, S.J., Pecoraro, T.A., and Chianelli, R.R., *J. Catal.*, 63, 515, (1980).
- Tewari, P. and Campbell, B., *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 531 (1976).
- Thakur D., Grange P. and Delmon B., *J. Less Common. Met.*, 64, 201 (1979).

Topsoe H., Clausen B., Candia R. and Morup S., J. Catal. 68, 433 (1981)

Topsoe N. and Topsoe H., J. Catal., 84, 386 (1983)

Viveros, T. et al., por publicarse.

Vordonis C., Kaotsoukos P.G., Lycourghiotis A., J. of Catal., 98, 296-307 (1986).

Wang L. and Hall W., J. Catal., 77, 232 (1982).

Weller, S.W., Acc Chem. Res., 16, 101, (1983).

Williams C., Ekerdt J., Jehng J., Hardcastle F., and Wachs I., J. Phys. Chem., 95, 8791 (1991).

Zeta Meter Manual, Zeta Meter Inc., New York (1968).