Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Estudio fundamental del sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$

T E S I S

QUE PRESENTA

MARIA ANTONIA CORTES JACOME

**para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias e Ingeniería**

Diciembre, 2002

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades que me brindó para llevar a cabo este trabajo en sus laboratorios e instalaciones. Especialmente al Programa de Ingeniería Molecular.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de tesis doctoral.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco por todo el apoyo que me brinda siempre.

Al Dr. Héctor Armendáriz y Dr. Isaías Hernández directores de este trabajo por brindarme sus conocimientos y dirección en este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos del IMP por su contribución y apoyo para la realización de este trabajo. Especialmente la asistencia técnica de Rosa Isela Conde Velasco, Gabriel Pineda Velázquez, Victor Menéndez y Manuel Aguilar.

DEDICATORIA

A Dios

A mi esposo **José Antonio Toledo Antonio** por su indispensable apoyo, amor y conocimientos compartidos durante la realización de este trabajo.

Con profundo cariño a mis hijos **Victor Antonio** y **Karina** por todo su amor que me dan sin medida cada día.

A mi madre **María Antonia Jácome** por su apoyo, amor y sus consejos que siempre me ha brindado.

Dedicada muy especialmente a quien mi alma añora porque ya se fue, pero que sin embargo, vive eternamente en mi corazón a mi Padre **Lorenzo Cortés**

A mis todos mis hermanos y familiares

RESUMEN

Materiales ZrO_2-WO_x fueron sintetizados por los métodos de i) Precipitación-impregnación, ii) Coprecipitación, e iii) Hidrotérmico.

El material obtenido por el método de coprecipitación, inicialmente amorfo, cuando se calcina a alta temperatura cristaliza en la fase tetragonal del ZrO_2 , la cual se mantiene hasta una temperatura de calcinación de 700°C , indicando una alta interacción entre la zirconia y el óxido de tungsteno. Sin embargo, el análisis Rietveld del espectro de DRX indicó la presencia en la muestra de dos fases tetragonales (T1 y T2) de zirconia, las cuales se diferencian por la posición del átomo de oxígeno a lo largo del eje c . Debido a que en la fase T2 todas las distancias de enlace Zr-O son muy similares, se origina una superficie cristalina “plana” perpendicular al eje c . Mientras que, como consecuencia de la deformación de algunas distancias Zr-O y ángulos de enlace O-Zr-O, en la fase T1 se produce una superficie cristalina “rugosa” paralela al plano (100). Con el incremento de temperatura el tungsteno se segrega de la fase T2 formando la fase ortorrómbica del WO_3 . Similar comportamiento se observó para los materiales sintetizados por el método de coprecipitación.

La síntesis de ZrO_2-WO_x por el método hidrotérmico a 145°C y presión autógena, produjo materiales microcristalinos con alta área específica ($309\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). El incremento de la temperatura de síntesis a 225°C favoreció la cristalización del material (79 % peso de fase tetragonal y 21% peso de fase monoclinica de la zirconia). Bajo estas condiciones el análisis por DRX no muestra la presencia de alguna fase de óxido de tungsteno. Sin embargo, la espectroscopia FT-IR presenta la banda 943 cm^{-1} asignada a la vibración $W=O$ de especies de tungsteno octaédricamente coordinadas. Estos resultados indican que el tungsteno se encuentra altamente disperso y en fuerte interacción con la zirconia. El tratamiento de calcinación a alta temperatura (560 , 700 y 800°C) favorece la formación de especies de tungsteno más voluminosas, caracterizadas por las bandas de vibración FT-IR a 970 y 1100 cm^{-1} . Considerando la disminución del área específica, este proceso de calcinación incrementa la densidad de las especies de tungsteno por unidad de área. El estudio FT-IR de la piridina adsorbida mostró claramente que estas especies favorecen la formación de acidez tipo Brønsted, responsables de la actividad catalítica de estos materiales. Con la temperatura de calcinación se observa además un incremento en el tamaño de cristalito en ambas fases de la zirconia, sin que la composición de fases varíe significativamente.

ABSTRACT

In this study, a series of ZrO_2-WO_x samples was prepared by the following methods: i) Precipitation with impregnation, ii) Coprecipitation and iii) Hydrothermal.

The amorphous material obtained by coprecipitation method crystallized into tetragonal phase of ZrO_2 when calcined at high temperature. This structure remains as a sole phase until 700°C, indicating high interaction between zirconia and tungsten oxide phases. However, the Rietveld analysis of XRD spectrum showed the presence of two tetragonal phases (T1 and T2). The difference between these phases was the oxygen position along the c axis. In T2 phase a flat crystallite surface perpendicular to the c axis was observed, while in T1 phase this crystallite surface was a rough. When the samples were annealed at high temperature (700 and 800°C), the highly dispersed tungsten species present in the T2 phase were segregated, forming the WO_3 orthorhombic phase.

The as-synthesized zirconia samples prepared by hydrothermal method were crystalline at temperatures as low as 145°C. When tungsten was added to the synthesis mixture only an amorphous phase of $t-ZrO_2$ was detected. In this way a microcrystalline ZrO_2-WO_x of 309 m²g⁻¹ was prepared. The material becomes progressively more crystalline with increasing synthesis temperature. At 225 °C a well-crystallized material was obtained (79% of $t-ZrO_2$ and 21% of $m-ZrO_2$). The crystallite sizes of both phases were not too different (17.5 and 14.5 nm for $t-ZrO_2$ and 11.5 for $m-ZrO_2$). In all the samples, crystalline phase associated to WO_x species were not identified by XRD. FT-IR spectroscopy of W-promoted zirconia showed a band at 943cm⁻¹ which was attributed to the W=O stretching mode of octahedrally coordinated tungsten species. The WO_x species must be highly dispersed and strongly bound to the ZrO_2 surface. Post-synthesis calcination treatment at higher temperatures (560, 700 and 800°C) brought about sintering of these dispersed tungsten species and formation of a more bulky tungsten oxide species identified by two FT-IR vibration bands at 970 and 1100cm⁻¹. Considering the decrease of surface area, the calcination process brings about an increase in the density of tungsten species by unit area. At these higher annealed temperatures, FT-IR of adsorbed pyridine showed that these bulky tungsten species favored the Brønsted acidity formation on ZrO_2-WO_x materials which increases the catalytic activity for the isomerization of n -hexane.

Estudio Fundamental del sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	V
CONTENIDO.....	VI

I. INTRODUCCIÓN.....	1
-----------------------------	----------

II. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....	4
--	----------

II.1 Óxido de zirconio promovido con sulfato.....	4
---	---

II.2 Óxido de zirconio promovido con tungsteno.....	5
---	---

II.2.1 Naturaleza del sitio activo en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$	5
---	---

II.3 Métodos de síntesis para la obtención del sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$	10
---	----

II.4 Características generales de las reacciones de Isomerización de n-pentano y n-hexano.....	11
---	----

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL... ..	15
--	-----------

III.1 Síntesis de los materiales.....	15
--	-----------

III.1.1 Método de precipitación acuosa e impregnación.....	15
--	----

III.1.2 Método de Coprecipitación acuosa del precursor del óxido de zirconio en presencia del promotor de tungsteno.....	18
---	----

III.1.3 Método de Coprecipitación con digestión térmica.....	18
--	----

III.1.4 Método Hidrotérmico.....	20
----------------------------------	----

III.1.5 Impregnación de Pt a los materiales.....	24
--	----

III.2 Técnicas de Caracterización.....	24
---	-----------

III.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	25
---	----

III.2.2 Análisis térmico diferencial (DTA).....	25
---	----

III.2.3 Area superficial específica y distribución del volumen de poro y diámetro de poro promedio.....	25
--	----

III.2.4 Análisis de Difracción de rayos-X (DRX).....	26
--	----

III.2.5 Refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.....	26
--	----

III.2.6 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier	
--	--

(FT-IR).....	28
III.2.7 Evaluación catalítica en la reacción de isomerización de n-C ₆	29
III.2.7.1 Descripción del equipo experimental.....	29
III.2.7.2 Condiciones de reacción.....	31
III.2.7.3 Definición de parámetros de reacción.....	31
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....	33
IV.1 ZrO₂-WO_x preparada por el método de precipitación acuosa e impregnación	33
IV.1.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).....	33
IV.1.2 Composición química.....	35
IV.1.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	35
IV.2 ZrO₂-WO_x preparada por el método de coprecipitación acuosa del precursor del ZrO₂ en presencia del promotor de tungsteno.....	41
IV.2.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).....	41
IV.2.2 Composición química.....	41
IV.2.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	43
IV.2.4 Análisis texturales.....	52
IV.2.5 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier.....	55
IV.3 ZrO₂-WO_x preparada por el método de coprecipitación con digestión térmica.....	59
IV.3.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).....	59
IV.3.2 Composición química.....	61
IV.3.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	61

IV.3.4	Análisis texturales.....	67
IV.3.5	Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier.....	69
IV.3.6	Microscopía electrónica de barrido y análisis EDS.....	72
IV.4	ZrO₂-WO_x preparada por el método de hidrotérmico.....	75
IV.4.1	Efecto de la temperatura de síntesis.....	75
IV.4.1.1	Composición química.....	75
IV.4.1.2	Difracción de rayos-X (DRX).....	75
IV.4.2	Efecto de la temperatura de calcinación.....	77
IV.4.2.1	Difracción de rayos-X (DRX).....	77
IV.4.2.2	Análisis texturales.....	84
IV.4.2.3	Espectroscopia infrarroja en transformadas de Fourier.....	89
IV.4.2.4	Microscopía electrónica de barrido y análisis EDS.....	92
IV.5.	Síntesis de materiales por el método hidrotérmico variando	
	contenido de tungsteno.....	94
IV.5.1	Composición química.....	94
IV.5.2	Difracción de rayos-X (DRX).....	94
IV.5.3	Análisis texturales.....	100
IV.6	Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales	
	sintetizados	105
IV.6.1	Influencia del método de síntesis y temperatura de calcinación.....	106
IV.6.2	Influencia de la incorporación de platino.....	107
IV.6.3	Influencia del contenido de tungsteno.....	108
IV.6.4	Conversión de n-hexano en función del tiempo de reacción.....	111
V.	CONCLUSIONES.....	113
VI.	PERSPECTIVAS.....	114
VI	BIBLIOGRAFIA.....	115

LISTA DE TABLAS

Tabla II.1 Exotermicidad de las reacciones de isomerización.

Tabla III.1 Comparación de las Ventajas en los procesos de síntesis de óxido.

Tabla III.2 Materiales sintetizados por diferentes métodos de síntesis.

Tabla IV.1.1 Coordenadas atómicas de la zirconia Tetragonal (Grupo espacial $P4_2/nmc$).

Tabla IV.1.2 Coordenadas atómicas de la zirconia Monoclínica (Grupo espacial $P2_1/c$).

Tabla IV.1.3 Posiciones de oxígeno en la fase monoclínica de la zirconia.

Tabla IV.1.4 Coordenadas atómicas de la fase ortorrómbica WO_3 ortorrómbica (Grupo espacial $Pmnb$).

Tabla IV.1.5 Posiciones de oxígeno en la fase ortorrómbica de WO_3

Tabla IV.1.6 Composición de fases y tamaño de cristal de la muestra ZWI calcinada a 700°C .

Tabla IV.1.7 Parámetros de red de las fases cristalográficas presentes en la muestra ZWI calcinada a 700°C .

Tabla IV.2.1 Posición de u del átomo de oxígeno en las fases tetragonales T1 y T2.

Tabla IV.2.2 Tamaño de cristal y composición de la fase tetragonal del ZrO_2 en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Tabla IV.2.3 Parámetros de red de las fases tetragonal (T1 y T2) del ZrO_2 en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Tabla IV.2.4 Distancias de enlace interatómicas y ángulos de enlace Zr-O y ángulos por los enlaces O-Zr-O en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Tabla IV.2.5 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno.

Tabla IV.3.1 Posición de u del átomo de oxígeno para las fases T1 y T2.

Tabla IV.3.2 Tamaño de cristal y composición de la fase tetragonal.

Tabla IV.3.3 Parámetros de red de la muestra WZCD a diferentes temperaturas de calcinación.

Tabla IV.3.4 Distancias de enlace interatómicas y ángulos de enlace.

Tabla IV.3.5 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno.

-
- Tabla IV.4.1** Posición de u del átomo de oxígeno en las fases tetragonales T1 y T2.
- Tabla IV.4.2** Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de síntesis.
- Tabla IV.4.3** Parámetros de red en función de la temperatura de síntesis.
- Tabla IV.4.4** Distancias interatómicas y ángulos de enlace.
- Tabla IV.4.5** Composición de fases de la zirconia y tamaño de cristal en función de la temperatura de calcinación.
- Tabla IV.4.6** Parámetros de red en función de la temperatura de calcinación.
- Tabla IV.4.7** Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno.
- Tabla IV.5.1** Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de síntesis.
- Tabla IV.5.2** Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de calcinación.
- Tabla IV.5.3** Longitudes de enlace de la fase tetragonal de la muestra WZCH en función del contenido de tungsteno.
- Tabla IV.5.4** Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno de las muestras sintetizadas.
- Tabla IV.5.5** Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno.
- Tabla IV.6.1** Conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras sintetizadas por diferentes métodos.
- Tabla IV.6.2** Conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras promovidas con platino.
- Tabla IV.6.3** Resultados de conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico con 1 % peso de Pt.

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 Estructuras propuestas del sitio ácido activo catalítico en el sistema ZrO_2-WO_x .

Figura II.2 Representación esquemática de las especies WO_x formadas con la zirconia.

Figura II.3 Esquema de la posible evolución de las especies WO_x con el incremento de la densidad de superficie en la zirconia.

Figura II.4 Valores del equilibrio termodinámico de n-hexano y n-pentano en fase vapor en función de la temperatura.

Figura II.5 Diagrama del mecanismo bifuncional de isomerización de parafinas.

Figura III.1 Método de precipitación acuosa e impregnación.

Figura III.2 Método de coprecipitación acuosa.

Figura III.3 Representación esquemática de la cristalización por método hidrotérmico.

Figura III.4 Método Hidrotérmico.

Figura III.5 Microplanta de reacción para isomerización de n-hexano.

Figura IV.1.1 Análisis termogravimétrico de la muestra WZI.

Figura IV.1.2 Análisis termodiferencial de la muestra WZI.

Figura IV.1.3 Patrones de difracción de rayos-x de la muestra WZI a dos diferentes temperaturas de tratamiento.

Figura IV.1.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra ZWI calcinada a 700°C.

Figura IV.1.5 Poliedro representativo de la estructura de la fase tetragonal de la zirconia.

Figura IV.2.1 Análisis termogravimétrico de la muestra ZWC

Figura IV.2.2 Análisis termodiferencial de la muestra ZWC.

Figura IV.2.3 Patrones de difracción de rayos-X de la muestra WZC a diferentes temperaturas de calcinación.

Figura IV.2.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra ZWC calcinada a 560°C.

Figura IV.2.5 Proyección perpendicular de la celda unitaria en dirección al eje b para las fases T1 y T2.

Figura IV.2.6 Red de poliedros de la fase T1.

Figura IV.2.7 Red de poliedros de la fase T2.

Figura IV.2.8 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de ZWC a 560, 700 y 800°C.

Figura IV.2.9 Distribución del diámetro promedio de poro de ZWC a 560, 700 y 800°C.

Figura IV.2.10 Espectros FT-IR de las muestras ZWC a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C. A las temperaturas de análisis de 26°C y 200°C.

Figura IV.2.11 Espectros FT-IR de la adsorción y desorción de piridina de las muestras ZWC a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C. A las temperaturas de análisis de 26°C y de 300°C.

Figura IV.3.1 Análisis termogravimétrico de la muestra WZCD.

Figura IV.3.2 Análisis termodiferencial de la muestra WZCD.

Figura IV.3.3 Patrones de difracción de rayos-X de la muestra WZCD a diferentes temperaturas de calcinación.

Figura IV.3.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra WZC calcinada a 650°C.

Figura IV.3.5 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de WZCD a 650, 700 y 800°C.

Figura IV.3.6 Distribución del diámetro de poro de WZCD a 650, 700 y 800°C.

Figura IV.3.7 Espectros FT-IR de las muestras WZCD calcinada a 800°C a diferentes temperaturas de análisis.

Figura IV.3.8 Espectros FT-IR de la adsorción y desorción de piridina de la muestra WZCD-800 a diferentes temperaturas de análisis.

Figura IV.3.9 Imágenes de microscopía electrónica de barrido y análisis EDS de la muestra WZCD-800.

Figura IV.4.1 Patrones de difracción de rayos-X del material WZCH a diferentes temperaturas 145, 165 y 225°C.

Figura IV.4.2 Efecto de la incorporación de tungsteno, patrones de difracción de rayos-X de las muestras ZCH y WZCH a la misma temperatura de síntesis.

Figura IV.4.3 Patrones de difracción de rayos-X del material WZCH a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C.

Figura IV.4.4 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de WZCH a diferentes temperaturas de síntesis y calcinación.

Figura IV.4.5 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH a diferentes temperaturas de síntesis y calcinación.

Figura IV.4.6 Espectros FT-IR de WZCH a las temperaturas de análisis de 26 y 400°C.

Figura IV.4.7 Espectros FT-IR de adsorción de piridina de WZCH evacuados a 26 y 400°C.

Figura IV.4.8 Imágenes de microscopía electrónica y análisis EDS de la muestra WZCH-800.

Figura IV.5.1 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras WZCH con diferentes contenidos de tungsteno a la temperatura de síntesis de 195°C.

Figura IV.5.2 Patrones de difracción de rayos-X del material WZCH con contenidos de tungsteno a la temperatura de calcinación de 800°C.

Figura IV.5.3 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de WZCH con diferentes contenidos de tungsteno.

Figura IV.5.4 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH con diferentes contenidos de tungsteno.

Figura IV.5.5 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH-800 con diferentes contenidos de tungsteno.

Figura IV.6.1 Gráfica de conversión contra contenido real de tungsteno en la reacción de isomerización de n-Hexano del material Pt/WZCH-195-800.

Figura IV.6.2 Curva de conversión contra tiempo en la reacción de isomerización de n-Hexano de los materiales 5, 10, 15, 20 y 25 WZCH-195-800 con 1% de Pt.

II. INTRODUCCION

Con el propósito de tener un empleo más eficiente de los recursos naturales, actualmente se están realizando importantes esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales, así como en mejorar las propiedades de los ya existentes. Uno de los aspectos de mayor demanda en la actualidad, donde se requiere el desarrollo de estos materiales, se encuentra asociado a la generación y uso de energía. En México la mayoría de la energía eléctrica y para automotores, se produce a través de combustibles fósiles. De acuerdo con lo anterior y considerando las nuevas restricciones ambientales, la industria petrolera mundial tiene la necesidad de reformar los procesos de obtención de combustibles, sobre todo aquellos en los que se encuentran involucrados materiales catalíticos (Zhang y col., 2000 y Kuba y col., 2001).

Un caso de particular importancia es aprovechar al máximo nuestras reservas de petróleo y obtener gasolinas de alta calidad. Esfuerzos considerables se están realizando en la industria de la refinación, básicamente en los procesos de isomerización de parafinas, alquilación de parafinas con olefinas, eterificación de isobutileno con metanol para la producción de MTBE entre otros. Todos ellos enfocados a incrementar el número de octano en las gasolinas y reducir el número de contaminantes, para cumplir con las reglamentaciones gubernamentales de protección al medio ambiente, cada vez más estrictas. Particularmente la isomerización de alcanos lineales C_5 y C_6 , provenientes del reformado o de la destilación, ha despertado un renovado interés, ya que permite obtener alcanos ramificados con número de octano mucho más elevado; lo que permitirá disminuir el contenido de aromáticos.

Para llevar a cabo estas reacciones se requieren materiales catalíticos con propiedades ácidas fuertes, por lo que se ha recurrido al uso de ácidos minerales líquidos, (H_2SO_4 , H_2PO_4 , HF, HBr, etc.) a través de procesos homogéneos o más reciente al uso de sólidos ácidos promovidos con halógenos (alúmina clorada o fluorada). Sin embargo, el uso de dichos materiales conlleva a severos problemas tales como: corrosión de los reactores o sistemas de reacción, dificultad de separación del catalizador de la mezcla de reacción, dificultad de reutilización del catalizador, alto costo del manejo del catalizador gastado para hacer su disposición ecológicamente seguro, control estricto del nivel del compuesto halogenado, así como del nivel de humedad en la carga de alimentación.

Para eliminar o reducir el proceso de corrosión causada por los gases ácidos y poder cumplir con las normas cada vez más estrictas de protección ambiental, investigadores de todo el mundo se han enfocado a la búsqueda de nuevos materiales sólidos más estables, con propiedades ácidas similares o mayores a los catalizadores líquidos. Varios tipos de sólidos ácidos se han propuesto como catalizadores para reemplazar a los ácidos líquidos y sólidos ácidos promovidos con halógenos. Entre éstos se pueden mencionar a los materiales zeolíticos (P. Ivanov y col., 2000). Sin embargo, las zeolitas presentan por una parte el inconveniente de una menor fuerza ácida y por otra parte, debido al tamaño de sus canales problemas de accesibilidad a los sitios ácidos para moléculas más voluminosas. Tanabe y col., 1989 proponen, entre otros ejemplos, como sólidos ácidos a las arcillas minerales (naturales y sintéticas), ácidos minerales soportados, resinas de intercambio iónico, carbono activado, sulfuros metálicos, sales metálicas, óxidos metálicos etc.

Entre los óxidos metálicos que se han propuesto para dichos procesos, destaca el óxido de zirconio promovido con sulfato, el cual ha sido definido por algunos autores como un sólido superácido (Arata, 1996). Este material, reportado por primera vez por Holm y col. en 1962 y estudiado más extensivamente a partir de la década de los 80's, se caracteriza por promover las reacciones de isomerización de parafinas ligeras bajo condiciones mucho más suaves de temperatura que aquellas utilizadas con los catalizadores ácidos sólidos convencionales como las zeolitas. Este tipo de materiales poseen una gran actividad catalítica a temperaturas próximas a la del ambiente, aunque el gran inconveniente es su rápida desactivación. Si consideramos que una de las propiedades más importantes de un catalizador es su resistencia a la desactivación, esta pérdida rápida de actividad ha provocado en la comunidad científica un decaimiento del interés inicial presentado por la zirconia sulfatada.

Una alternativa viable para la solución de este problema se orienta hacia la sustitución del grupo sulfato, de la superficie del óxido de zirconio (ZrO_2), por otro grupo mucho más estable y con mayores probabilidades de regeneración, como el óxido de tungsteno (WO_3). Efectivamente, cuando se analiza la literatura, este tipo de material aunque aparentemente presenta una menor fuerza ácida, su actividad en función del tiempo es mucho más estable (Arata e Hino, 1988). Sin embargo, este mismo análisis en la literatura muestra la existencia de una gran diversidad de resultados publicados con

respecto a las características fisicoquímicas y propiedades catalíticas de sólidos ZrO_2-WO_x , preparados bajo un mismo protocolo. Esto indica claramente que aún no existe el suficiente conocimiento sobre la naturaleza de los sitios activos formados sobre la superficie de estos sólidos y tampoco en el procedimiento de preparación que conduce a su obtención.

El establecimiento de las características que debe poseer el sitio activo presente en las zirconias promovidas con tungsteno, es de primordial importancia para establecer el protocolo de preparación del sólido catalítico. Lo anterior representa el principal campo de debate sujeto a grandes proyectos de investigación alrededor del mundo. Este mismo conocimiento va indudablemente a facilitar el entendimiento del proceso de desactivación que es el objetivo y reto a resolver para este tipo de materiales.

En consecuencia, el conocimiento de como se genera la acidez en el óxido de zirconio promovido con tungsteno necesaria para activar una reacción específica, con todas las propiedades texturales y estructurales inherentes, no sólo representa poder describir con más exactitud un fenómeno catalítico, sino que permitirá contar con una metodología científica de preparación de catalizadores que indudablemente permitirá un ahorro económico en la búsqueda de un sólido catalítico con acidez controlada.

II.- ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

II.1.- Óxido de zirconio promovido con sulfato

Los óxidos de metales de transición promovidos con oxoaniones, han captado la atención de numerosos investigadores en el campo de la catálisis, debido a que son capaces de activar reacciones de isomerización de n-alcanos a isoalcanos a muy baja temperatura. Particularmente destaca la zirconia promovida con sulfato, que los primeros estudios proclamaban como un sólido “superácido”, es decir un material con una acidez más elevada que la del H_2SO_4 100 % puro ($\text{H}_0 < -11.94$). Sin embargo estudios posteriores proponen que la gran actividad de la $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ no esta asociada a una mayor fuerza ácida; sino al desarrollo de un mecanismo de reacción de tipo bimolecular, donde las olefinas aparecen como intermediarios de reacción en la isomerización de n-butano (Tabora y col., 1996).

Independientemente de la controversia sobre la existencia o no de las propiedades superácidas en estos materiales (Yori y col., 1995, Garin y col., 1991, Abdelhamid y col., 1997), es indudable que la zirconia presenta una fuerte acidez cuando se depositan especies sulfato sobre la superficie del precursor del óxido de zirconio. Un extenso trabajo de investigación ha puesto de manifiesto la posible naturaleza de los centros activos responsables de las propiedades catalíticas de la zirconia sulfatada ($\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$). En 1984 Tanabe y col., proponen como centro activo un grupo sulfato, con dos dobles enlaces $\text{S}=\text{O}$, enlazado a la superficie de la zirconia mediante dos oxígenos. Por otro lado, en 1988 Bensitel y col., muestran evidencia de que este grupo presenta solamente un doble enlace $\text{S}=\text{O}$ y se enlaza a la superficie de la zirconia a través de tres oxígenos. Así mismo se ha podido establecer el procedimiento de síntesis y tratamiento térmico que conduce a la obtención de dichos sitios activos. Sin embargo, parte del entusiasmo inicial despertado por la zirconia sulfatada se ha venido perdiendo al paso de los años, debido principalmente a los graves problemas de desactivación y pérdida de azufre que presenta este material durante los tratamientos térmicos aplicados para su activación. Por otro lado, las condiciones reductoras presentes en el medio de reacción, provocan perdida de sitios activos debido a la reducción de las especies sulfato. También es importante destacar que la alta acidez de este tipo de sitios los hace extremadamente sensibles a cualquier veneno o a la presencia de humedad.

II.2.- Óxido de zirconio promovido con tungsteno

Basándose en lo anteriormente descrito, el óxido de zirconio promovido con tungsteno (ZrO_2-WO_x) surge como un material alternativo para poder superar los inconvenientes que presenta la zirconia sulfatada. Hino y Arata en 1987 fueron de los primeros en mostrar las propiedades catalíticas de ZrO_2-WO_x en reacciones que demandan sitios de una fuerte acidez. El catalizador fue activo para la isomerización del butano a 50°C y a 30 °C para el pentano. A partir de estos primeros resultados, se cuenta ahora con un estudio considerable que suministra una descripción amplia de características y propiedades de los sólidos zirconia-tungsteno. Sin embargo, no se ha establecido una descripción clara del tipo de centro activo presente en este material.

Al igual de lo que ocurre con los grupos sulfato, el óxido de tungsteno, luego de los tratamientos térmicos de activación, estabiliza las propiedades texturales y estructurales del ZrO_2 contra el fenómeno de sinterización, como se observa en los trabajos realizados por Vaudagna y col, 1988^a y 1998^b e Iglesia y col., 1996. Por otra parte Hino y Arata, 1987 señalan que la saturación de la monocapa superficial del ZrO_2 por átomos de W inhibe la sinterización de la zirconia y su transformación posterior de la fase tetragonal a la fase monoclinica. Sin embargo, para la concentración óptima de tungsteno con relación a las propiedades catalíticas, la saturación aparente de la superficie es más alta que la capacidad de la monocapa reportada para WO_3/Al_2O_3 . Aproximadamente 5-6 átomos de W/nm² para la fase tetragonal del ZrO_2 , contra 3.7 átomos de W/nm² para la alúmina. Por consiguiente, un crecimiento tridimensional de especies del tipo WO_3 ocurre cuando se excede la saturación de la superficie.

II.2.1 Naturaleza del sitio activo en el sistema ZrO_2-WO_x

La naturaleza de los sitios activos presentes en el sistema ZrO_2-WO_x , aparentemente está asociada a la presencia de cristalitos de WO_x sobre la superficie del ZrO_2 . Iglesia y col., 1997 sugieren que estos cristalitos consisten de especies WO_x octaédricas "distorsionadas" y las cuales difieren en estructura, velocidad de reducción y actividad isomerizante de las especies tetraédricas formadas en WO_x/Al_2O_3 . Estas especies octaédricas distorsionadas son las responsables de la alta actividad catalítica del sistema ZrO_2-WO_x . En 1987 Horsley y colaboradores, estudiando el sistema WO_3/Al_2O_3 , establecen

que la formación de especies octaédricas o tetraédricas, depende del grado de cobertura de la superficie y de la presencia de agua coordinada. Para coberturas menores de 1/3 de la monocapa, en ausencia de agua, se observa la presencia de una estructura tetraédrica distorsionada. Las muestras expuestas al aire coordinan moléculas de agua en la superficie del óxido de tungsteno y producen una simetría de sitio octaédrico. Para una cobertura próxima a la monocapa y en ausencia de agua coordinada, la mayor parte de los sitios de óxido de tungsteno parecen tener un entorno octaédrico distorsionado (Iglesia y col., 1996). A esta alta cobertura el efecto del agua coordinada es menos evidente que el observado a baja cobertura. Por lo tanto, las condiciones ambientales de exposición con moléculas de agua en estos materiales pueden cambiar la coordinación a tetraédrica a octaédrica del WO_x enlazado a la superficie del soporte.

La temperatura de calcinación y el contenido de tungsteno también juegan un papel importante en la naturaleza de las especies de WO_3 formadas. Un aumento considerable de la velocidad específica de reacción en la isomerización de parafinas se observa después de la calcinación a 700 °C, lo cual es asociado por Vaudagna y col., 1998^a a la formación de los cristallitos de WO_3 , su tamaño y su forma. La aparición de estos cristallitos se presenta cuando se excede la concentración superficial de tungsteno correspondiente a la monocapa. En muestras con una concentración de tungsteno menor a la monocapa, la formación de cristallitos se presenta después de calcar a 830 °C. Sin embargo, estos tienen diferente tamaño y forma que aquellos observados cuando la concentración de la monocapa es superior.

Una interpretación diferente sobre la naturaleza del sitio activo es la reportada por Santiesteban y col., 1997. Estos autores primeramente establecen que la actividad de ZrO_2 - WO_x es afectada por el método de preparación. La precipitación simultánea del tungsteno con la formación del oxihidróxido de zirconio produce un catalizador con aproximadamente el doble de la densidad de sitios ácidos fuertes que aquel preparado por impregnación. Respecto al tipo de acidez presente en la superficie de estos materiales, se reporta que la relación de sitios ácidos fuertes Brønsted/Lewis, determinada por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), es próxima a 1. Lo cual podría sugerir que la alta actividad de ZrO_2 - WO_x es originada por un sitio conjugado Brønsted-Lewis, hecho que no se ha podido demostrar claramente.

Respecto de la dependencia de la actividad catalítica con el contenido de tungsteno, Santiesteban y col. 1997, al igual que la mayoría de los autores (Vaudagna y col., 1998^a), reportan que ésta pasa por un máximo para una concentración aproximada de 16 % peso de W. Esta cantidad representa, para un sólido de 62 m²/g, cerca de la cobertura de 2 monocapas, asumiendo la presencia de oxoaniones de tungsteno (WO_4^{2-}) sobre la superficie de la zirconia.

En este punto del análisis bibliográfico la interrogante que surge y que aún no ha tenido una respuesta satisfactoria, es acerca de la estructura del sitio ácido responsable de la actividad del catalizador ZrO_2-WO_x . Arata e Hino, 1988 proponen un anión tungstato bidentado coordinado a la zirconia, como aquel propuesto para la zirconia sulfatada (Figura II.1^a). Por otra parte Afanasiev y col., 1994, presentan un modelo en el cual varios oxianiones de tungsteno rodean un grupo de óxido de zirconio hidratado, con el grupo OH enlazado al átomo de zirconio responsable de la acidez (Figura II.1b).

Figura II.1 Estructuras propuestas del sitio ácido activo catalítico en el sistema ZrO_2-WO_x . a) Arata e Hino 1988 y b) Afanasiev y col., 1994

Estos modelos no consideran la alta concentración de tungsteno, que está muy por arriba de una monocapa, necesaria para generar sitios altamente ácidos, asumiendo que todo el tungsteno está sobre la superficie de la zirconia. Solamente el modelo de cristales WO_x de coordinación octaédrica altamente distorsionada, propuesto por Iglesia y col., 1997 (Figura II.2) es consistente con la alta concentración de tungsteno. Sin embargo, no existe evidencia directa de la existencia de este tipo de estructuras.

Figura II.2 Representación esquemática de las especies WO_x formadas con la zirconia (Iglesia y col., 1997).

Figura II.3 Esquema de la posible evolución de las especies WO_x con el incremento de la densidad de superficie en la zirconia.

En la Figura II.3 se presenta un esquema de la posible evolución de las especies WO_x con el incremento de la densidad del tungsteno en la superficie de la zirconia. En 1999 D.G. Barton y col., proponen que cuando la densidad de WO_x sobre la superficie de zirconia es baja, ($< 4 \text{ W nm}^{-2}$), aparentemente las especies de WO_x no interaccionan entre sí, estas especies están altamente dispersas y aisladas electrónicamente. Los análisis de absorción de rayos-X, muestran que estas especies aisladas presentan además una simetría octaedral

distorsionada, son difíciles de reducir y no son capaces de promover la isomerización de *o*-xileno a 250°C. Cuando la densidad de WO_x en la superficie de la zirconia es intermedia ($4\text{--}8 \text{ W nm}^{-2}$), aparentemente las especies WO_x aisladas llegan a interaccionar formando enlaces W-O-W presentes como pequeños grupos $(\text{WO}_3)_n$, esto debido a la disminución del área superficial de la zirconia, que ocasiona el incremento de la densidad de las especies WO_x por unidad de superficie. La densidad de estas especies ($4\text{--}8 \text{ W/nm}^2$) prácticamente es inferior a la reportada para la monocapa politungstada teórica (7.8 W nm^{-2}). En este caso una alta velocidad de reacción en la isomerización de *o*-xileno es observada, posiblemente debido al aparente compromiso entre la accesibilidad del WO_x a los reactantes y la fácil reducción de los dominios WO_x .

La alta densidad de WO_x en la superficie de la zirconia ($> 8 \text{ W nm}^{-2}$) permite la formación de cristalitos más grandes de WO_3 que son detectados por difracción de rayos-X. En este caso se observa también una disminución en la velocidad de reacción para la isomerización de *o*-xileno. Esta disminución es causada en parte por la disminución de la dispersión de especies WO_x , que ocasionan especies WO_x inaccesibles dentro de los cristales de WO_3 .

II.3. Métodos de síntesis para la obtención de materiales $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$

Diferentes rutas de síntesis han sido implementadas para la obtención del material $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ (Santiesteban y col., 1997, Vaudagna y col., 1998, Boyse y col., 1997, Tichit y col., 1996, Signoretto y col., 1998). Dentro de estos métodos los más citados por diferentes autores son: El método de precipitación acuosa e impregnación, el cual consiste en precipitar un hidróxido de zirconio hidratado a partir de una solución acuosa de una sal precursora, por adición de una base a un pH controlado, seguido de la incorporación del tungsteno. Esta última etapa se puede realizar por varias técnicas (mojado incipiente, evaporación a sequedad, mezcla mecánica etc.).

Otro método encontrado en la literatura es de coprecipitación acuosa del precursor del óxido de zirconio en presencia del promotor de tungsteno a pH controlado. Santiesteban y col., en 1997 observaron que el método de coprecipitación el cual involucra la simultánea coprecipitación de tungsteno con la formación del hidróxido de zirconio proporciona un

catalizador con una mayor densidad de sitios ácidos fuertes al comparar con catalizadores preparados por el método de impregnación del hidróxido de zirconio.

El método sol-gel es otra ruta de síntesis muy estudiada y algunos autores lo han empleado para la síntesis de este sistema. Este método consiste en la formación de un "sol", gelificación de éste, seguida de la eliminación del solvente (secado y calcinación) para la obtención del material deseado (Maxwell y Naber, 1992, Belloum y col., 1991). Este método se basa, en disolver la solución del alcóxido, en una solución que contiene la sal precursora de tungsteno disuelto previamente en alcohol. Posteriormente se hidroliza por la adición de agua diluida con alcohol bajo condiciones ácidas en presencia de un catalizador de síntesis. Una vez formado el gel se elimina el solvente por secado y se calcina en atmósfera de aire (Ward D.A. and Ko E. I., 1993 y 1995).

La etapa de secado se puede realizar por diferentes técnicas; secar el gel formado bajo condiciones supercríticas en presencia de Nitrógeno (aerogel) o utilizando CO₂ para desplazar el solvente (carbogel) o secar el gel únicamente con temperatura (xerogeles).

Así mismo existe también el método hidrotérmico, el cual consiste en sintetizar materiales sólidos a partir de una solución bajo condiciones de temperatura y presión. Este método permite controlar el tamaño de partícula del material sintetizado, la estequiometría y en algunos casos la forma de partícula. En el caso particular de la síntesis de ZrO₂, se emplean soluciones acuosas de hidróxido de zirconia que da como resultado la formación de pequeños cristallitos isométricos. Estudios previos han comprobado que la adición de minerales alcalinos (NaOH, KOH y LiOH) cambia la morfología de las partículas así como su tamaño de cristal (Nishizawa y col., 1982 y Mirosław y col., 1995).

II.4. Características generales de las reacciones de isomerización de n-pentano y n-hexano

La isomerización de n-alcanos y la alquilación de las iso-parafinas con olefinas en presencia de catalizadores ácidos son dos reacciones importantes para el futuro de la gasolina reformulada. Esta gasolina reformulada, definida prácticamente por las agencias sobre la protección del medio ambiente (Maxwell y col., 1992), esta siendo aplicada en muchos países desarrollados en todo el mundo. En particular el contenido de benceno se debe disminuir hasta un 1 % o menos y los compuestos aromáticos ramificados (C₈) sé

permitirán solamente en cantidades limitadas ($\approx 25\%$ volumen). En función de estas nuevas especificaciones la isomerización de alcanos ha despertado un nuevo interés. Esta reacción catalítica permite aumentar el valor agregado de los n-alcanos de 5 y 6 átomos de carbono, con un número de octano bajo, provenientes del reformado o de la destilación, al convertirlas en iso-parafinas con un número de octano mucho más alto.

Por tal motivo una de las aplicaciones más importantes de la zirconia promovida con tungsteno es la isomerización de parafinas lineales C_5 a C_7 a isómeros ramificados.

La isomerización de n-pentano y n-hexano son reacciones ligeramente exotérmicas, que se efectúan sin variación en el número de moles. En la Tabla II.1 se indican los valores de exotermicidad de las reacciones de formación de isómeros a partir de los compuestos lineales. En consecuencia, estas reacciones equilibradas, resultan desfavorecidas al aumentar la temperatura de reacción.

Las reacciones de isomerización de n-pentano y n-hexano están limitadas por el equilibrio termodinámico. La Figura II.4 pone claramente en evidencia la ventaja que presentan los procesos que trabajan a baja temperatura. Las conversiones más elevadas en isómeros ramificados se obtienen a baja temperatura. Evidentemente resultan más ventajoso utilizar las condiciones termodinámicas más favorables, dado que la separación de los isómeros normales y ramificados es muy costosa. Por lo tanto, esto muestra la importancia de utilizar catalizadores de fuerte acidez del tipo de la zirconia promovida con

Tabla II.1 Exotermicidad de las reacciones de isomerización

Compuestos	ΔH°_{298}
C5: 2-Metilbutano (isopentano)	-1.92 Kcal/mol
2,2 Dimetilpropano (neopentano)	-4.67 Kcal/mol
C6: Metilpentano(isohexano)	-1.7 Kcal/mol
3-Metilpentano	-1.06 Kcal/mol
2,2 Dimetilbutano (neohexano)	-4.39 Kcal/mol
2,3 Dimetilbutano	-2.53 Kcal/mol

Figura II.4 Valores del equilibrio termodinámico de n-hexano y n-pentano en fase vapor en función de la temperatura (Wuithier., 1972).

tungsteno, que permite realizar la reacción de isomerización a bajas temperaturas.

El estudio de las reacciones de isomerización ha estado muy activo estos últimos años, habiendo conducido a la acumulación de un gran número de datos tanto teóricos como experimentales. Este estudio se ha incentivado debido principalmente a su importancia práctica, especialmente por la necesidad de aumentar el número de octano de las gasolinas por isomerización de compuestos lineales.

La reacción de isomerización, como ya se mencionó anteriormente, se desarrolla por un mecanismo catalizado por materiales ácidos que involucran la formación de un ion carbonio. Además, esta reacción se acompaña frecuentemente por reacciones secundarias con los mismos intermediarios. Ejemplo: desproporción y desintegración, reacciones secundarias que generalmente van acompañadas de la producción de coque y de productos alquitranados que desactivan a los catalizadores.

La adición de una fase metálica de platino al sistema ZrO_2-WO_x mejora el comportamiento catalítico de este tipo de sólidos (Larsen y col., 1996, Yori y col., 1998, Vaudagna y col., 1998^b). La presencia de platino cambia el mecanismo de la reacción de isomerización, de puramente ácido a bifuncional. Este mecanismo de reacción, donde el Pt tiene la función deshidrogenante/hidrogenante y el sitio ácido el rearrreglo esquelético de la olefina, este mecanismo tiene una exigencia de fuerza ácida menos importante.

Cuando la reacción se efectúa en presencia de hidrógeno y una fase metálica (por ejemplo platino), además de que se desarrolla mediante el mecanismo bifuncional, las especies de hidrógeno activas, formadas sobre el metal, inhiben la formación de los precursores del coque.

El mecanismo de reacción bifuncional para la isomerización de parafinas (Figura II.5) pasa por la formación de una olefina, obtenida mediante la deshidrogenación de la parafina sobre el sitio metálico. La olefina formada por difusión se traslada al sitio ácido donde es protonada. Enseguida, el ion carbenio sufre un rearrreglo de esqueleto. Finalmente la iso-olefina generada es hidrogenada sobre un sitio metálico para producir la isoparafina.

En un mecanismo bifuncional ideal, cada sitio efectúa solamente una función catalítica.

Figura II.5 Diagrama del mecanismo bifuncional de isomerización de parafinas

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente las diferentes rutas de síntesis empleadas para la obtención del sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$. Como fuente de zirconio se utilizaron dos tipos de sales precursoras nitrato de zirconil ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) y oxiclورو de zirconio (ZrOCl_2). La sal de metatungstato de amonio fue empleada para la incorporación del tungsteno. Con la finalidad de poder examinar algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de estos materiales, en esta sección también se describen las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de este trabajo.

III.1 Síntesis de los Materiales

Para la síntesis de los materiales empleados en el presente trabajo de investigación se emplearon el método de precipitación y el método hidrotérmico.

Cuando se utilizó el método de precipitación, dos protocolos de síntesis fueron estudiados:

1. Precipitación acuosa e impregnación

Precipitación de un hidróxido complejo de zirconio del tipo $[\text{Zr}_x(\text{OH})_{4-2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}]_m$ y posterior incorporación del precursor del tungsteno, procedimiento en dos etapas. La cantidad relativa de hidróxido y agua depende de varios factores; velocidad de precipitación, concentración de soluciones (Wolfram y col., 1998), tipo de sal de zirconio (Afanasiev y Col., 1999), tiempo de añejamiento (Chuah G.K. 1999), etc.

2. Coprecipitación de los precursores de los óxidos de zirconio y tungsteno. En este punto se estudio el procedimiento de coprecipitación simple y el de coprecipitación con una etapa posterior de digestión térmica.

III.1.1 Método de Precipitación Acuosa e Impregnación

El método más fácil para obtener ZrO_2 consiste en precipitar un hidróxido hidratado a partir de una solución acuosa de una sal precursora, por adición de una base a un pH controlado, con subsecuente lavado, secado y calcinación del material precipitado. Sin embargo esta relativa facilidad de la técnica experimental esta en fuerte contraste con la complejidad del proceso que involucra la nucleación y crecimiento. Debido a que pequeños cambios en las condiciones de precipitación (pH, fuerza ionica, presencia de iones

complejos, etc.) pueden fuertemente afectar las velocidades de crecimiento, agregación y reorganización de partículas de óxido, esto origina que el sólido final presente varios cambios en sus propiedades texturales y en su composición de fase. Una vez obtenido el hidróxido de zirconia se incorpora el tungsteno al precursor del soporte de la zirconia. Esta última etapa se puede realizar por varias técnicas (mojado incipiente, evaporación a sequedad, mezcla mecánica etc). En general para lograr optimizar una preparación por el método de precipitación acuosa es importante controlar principalmente las siguientes condiciones: concentración de las soluciones reactantes y por consiguiente la fuerza iónica del medio, la temperatura de precipitación y las condiciones de lavado, secado y calcinación.

En este trabajo primeramente se llevó a cabo la obtención del hidróxido de zirconio por precipitación de una solución acuosa 0.162M de oxiclورو de zirconio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99%) mediante la adición por goteo de una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH 36% Vol. Aldrich), controlando el pH entre un valor de 9.5-10 y manteniendo una agitación constante. Posteriormente la gel blanca obtenida se dejó añejar por un periodo de 24 h., se filtró y se secó a una temperatura de 110°C durante 18 h.

La incorporación del 15 % peso de tungsteno se realizó utilizando una solución acuosa 0.00679 M de metatungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (MTA, Aldrich 99%). Posteriormente, la solución de MTA se adicionó a 15 g. de hidróxido de zirconio para obtener 15% en peso de tungsteno, el agua se eliminó en un rotavapor a 100°C . La muestra se calcinó a 455 y 700°C en presencia de un flujo de aire durante un periodo de 4 h. Este procedimiento se ilustra en la Figura III.1.

Figura III.1 Método de precipitación acuosa e impregnación

III.1.2 Método de Coprecipitación acuosa del precursor del óxido de zirconio en presencia del promotor de tungsteno

Esta ruta de síntesis de $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ se realiza en una sola etapa, donde la precipitación del hidróxido de zirconio se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de la sal precursora del óxido de tungsteno a pH controlado mediante la adición de una base. Posteriormente el material precipitado se lava, seca y calcina.

La coprecipitación de los precursores se llevó a cabo por precipitación de una solución acuosa 0.162 M de nitrato de zirconil [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99%] mediante la adición simultánea por goteo de una solución de hidróxido de amonio 14 % vol, NH_4OH (J.T. Baker, 28 % vol) y de la solución acuosa de MTA (0.00679 M) controlando el pH entre 9.5-10 y manteniendo una agitación constante. La concentración nominal de tungsteno fue del 15% peso de WO_3 . La gel blanca obtenida se dejó añejar por un periodo de 24 h., posteriormente se filtró y se secó a una temperatura de 110°C durante 18 h. Finalmente la muestra se calcinó a diferentes temperaturas (560, 700 y 800°C) en atmósfera dinámica de aire durante un periodo de 4 h. Este procedimiento se ilustra en la Figura III.2.

III.1.3 Método de Coprecipitación con Digestión Térmica

Este método se basó en la coprecipitación de una solución acuosa de oxicloruro de zirconio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99%) en presencia del promotor de tungsteno, con un tratamiento posterior de reflujo a temperatura de 100°C .

La coprecipitación del hidróxido de zirconio y tungsteno se llevó a cabo de la misma manera y a las mismas condiciones, que el método de coprecipitación anteriormente descrito pero adicionalmente, la gel blanca obtenida se sometió a reflujo con agitación magnética a una temperatura de 100°C , durante un periodo de 24 h. Posteriormente se filtró y secó a 110°C durante 18 h. Las muestras fueron calcinadas en atmósfera dinámica de aire durante 4 h a diferentes temperaturas 650, 700 y 800°C . Este procedimiento se ilustra en la Figura III.2.

Figura III.2 Método de coprecipitación acuosa

III.1.4 Método de Hidrotérmico

La síntesis hidrotérmica puede ser fácilmente diferenciada de los otros procesos de síntesis tales como los métodos sol-gel y coprecipitación. La reacción de síntesis hidrotérmica reemplaza la alta temperatura de calcinación requerida por las técnicas de sol-gel y coprecipitación, debido a que se obtiene un material ya cristalino a baja temperatura (Dawson W.J., 1988). Los sólidos cristalinos son formados desde la solución debido a las reacciones complejas que llevan a cabo en el medio acuoso a alta presión. Mediante el conocimiento de estas reacciones, es posible producir polvos cristalinos anhidros controlando el tamaño de partícula, la estequiometría y en algunos casos la forma de partícula. Recientemente, con los avances en nanociencia y nanotecnología se está recurriendo a este método de síntesis para obtener materiales nanoparticulados para diferentes aplicaciones (Feng Shouhua. y Xu R., 2001).

El método hidrotérmico empleado en soluciones acuosas de hidróxido de zirconia da como resultado la formación de pequeños cristallitos de zirconia isométricos. Estudios previos han comprobado que la adición de minerales alcalinos (NaOH, KOH y LiOH) cambia la morfología de las partículas así como su tamaño de cristal (Bucko Mirosław .M. y Haberko Krzysztof, 1995).

La síntesis hidrotérmica de partículas cristalinas es fundamentalmente un proceso de solución en lugar de una reacción de estado sólido. Aquí un parámetro importante es la supersaturación (sp), que representa la relación entre concentraciones de equilibrio de especies de zirconio disueltas a 25°C y a temperaturas elevadas. Las soluciones ácidas de especies de zirconia ($sp=3.75$, $pH \approx 3.5$) pueden ser hidrotérmicamente sintetizada por el mecanismo de disolución-precipitación, donde la solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura dando origen a un aumento de partícula y de la saturación (Adair J. H. Y col., 1988). Este incremento en el tamaño de partícula con el incremento de la saturación de la solución es consistente con las teorías de nucleación y crecimiento de partículas. Sin embargo el mecanismo de formación de partículas a elevados pH no es de precipitación, este mecanismo tiene que ver con la influencia de saturación de solución, donde la solubilidad tiende a incrementar con la temperatura y la supersaturación a elevadas temperaturas es más baja ($sp= -1.05$, $pH \approx 13$) al compararla a 25°C. Por lo tanto en este caso la precipitación de solución no es un mecanismo para la formación de partículas

Figura 4. Representación esquemática de la cristalización por método hidrotérmico (Dawson W.J., 1988).

cristalinas de zirconia en suspensiones de hidróxido de zirconio. La formación de partículas cristalinas a pH altos es la transformación de fase o cristalización de las partículas de hidróxido de zirconio en lugar de la precipitación de las especies solubles en solución. En la Figura III.3 se presenta una posible representación esquemática de este mecanismo de cristalización.

Durante la síntesis pueden formarse cualquiera de las tres fases cristalinas de la zirconia (monoclínica, tetragonal y cúbica). Las fases cristalinas formadas dependen de muchos factores y parámetros como tiempo, temperatura, sales precursoras, niveles de impurezas solubles, concentración de la solución y agitación entre otros. Esfuerzos considerables se han realizado para producir óxidos mixtos de zirconia con Ytria, bajo condiciones hidrotérmicas variando las condiciones de síntesis (Dell'Agli y Mascolo G. (2002)). Sin embargo, siempre se han obtenido mezclas de fases monoclínica y tetragonal o cúbica.

En la Tabla III.1 se presentan las bondades o ventajas del método hidrotérmico comparado con otros métodos convencionales. Entre algunas de las ventajas que presenta este método de síntesis se pueden mencionar, el excelente control en la composición y morfología, así como evitar en algunos casos la calcinación del material para su cristalización y operaciones de molienda. Esto permite que sea un proceso de bajo costo de operación al compararlo con algunos otros métodos de síntesis.

Primeramente la coprecipitación del hidróxido de zirconio se obtuvo con el mismo procedimiento que el método de coprecipitación descrito en la sección III.1.2.

Tabla III.1 Comparación de las Ventajas en los procesos de síntesis de óxido

	Convencional	Sol-gel	Coprecipitación	Hidrotérmico
Costo	Bajo-moderado	Alta	Moderado	Moderado
Estado de desarrollo	Comercial	Investigación/ desarrollo	Comercial/ Demostración	Demostración
Control composicional	Pobre	Excelente	Bueno	Bueno
Control de morfología	Pobre	Moderado	Moderado	excelente
Capacidad de reactividad	Pobre	Bueno	Bueno	Bueno
Pureza	< 99.5	> 99.5	> 99.5	> 99.5
Calcinación	Sí	Sí	Sí	No
Molienda	Sí	Sí	Sí	No

Posteriormente la gel blanca obtenida se introduce en un autoclave de acero inoxidable, bajo presión autógena a diferentes temperaturas (145, 165 y 225°C), con agitación mecánica de 100 RPM durante un periodo de 24 h. Después el sólido obtenido se filtra y seca a una temperatura de 110°C durante 18 h. Los materiales obtenidos fueron cristalinos desde su síntesis, según lo mostraron los patrones de difracción de rayos-X. Sin embargo para fines comparativos en sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas con los sólidos preparados por el método de precipitación, algunos materiales fueron calcinados a diferentes temperaturas (560-800°C) en atmósfera dinámica de aire durante 4 h. Este procedimiento se ilustra en la Figura III.4.

Figura III.4 Método Hidrotérmico

III.1.5 Impregnación de Pt a los materiales

La impregnación de Pt en los materiales fue del 1 % peso y se realizó utilizando 81 ml de una solución etanólica de acetyl acetato de platino (0.5 g/l) por 4 gr de muestra, posteriormente se colocó en un rotavapor a la temperatura de 80°C durante 24 h. entonces se secó a 100°C durante 18 h. y finalmente el material fue calcinado a 550°C durante 4 h. en atmósfera dinámica de aire.

La nomenclatura para cada una de las muestras sintetizadas fue asignada en función del método de síntesis, temperatura de preparación para el caso de los sólidos sintetizados hidrotérmicamente y temperatura de calcinación final. En la Tabla III.2 se resumen las claves asignadas a los materiales preparados en este trabajo. Como ejemplo la muestra WZCH-165-800, es un material de zirconia (Z) promovida con tungsteno (W), coprecipitada (C) y tratada hidrotérmicamente (H) a 165°C, con posterior calcinación a 800°C.

III.2 Técnicas de Caracterización

En esta sección se hará una breve descripción de los equipos y técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades fisicoquímica de los materiales sintetizados.

Tabla III.2. Materiales sintetizados por diferentes métodos de síntesis

Clave	Métodos de síntesis	Precursor de síntesis	Temperatura de calcinación (°C)
WZI	Precipitación e impregnación	ZrOCl ₂	445-700
WZC	Coprecipitación simple	ZrO(NO ₃) ₂	560-800
WZCD	Coprecipitación con digestión térmica	ZrOCl ₂	650-800
ZCH-145 WZCH-145 WZCH-165 WZCH-225	Método hidrotérmico	ZrO(NO ₃) ₂	560-800

III.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en medir la variación de peso de una muestra sólida como respuesta al incremento de temperatura con respecto al tiempo. Esta técnica permite determinar el efecto de la temperatura sobre la muestra en cuestión, determinando cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por: Evaporación, deshidratación o descomposición de compuestos orgánicos, etc.

En algunos casos es posible observar un aumento de peso por reacción de los componentes de la muestra con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por una oxidación en un intervalo de temperatura bastante amplio.

Los análisis de las muestras se realizaron en un equipo Perkin Elmer 1700 con flujo de aire de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta 1000°C .

III.2.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA) consiste en medir la diferencia de temperatura entre la muestra bajo estudio y un material inerte de referencia, normalmente se utiliza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, observando de esta manera las transformaciones térmicas en cierto intervalo de temperatura. Tanto la muestra problema como la referencia se calientan linealmente por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer ATD 1700, con flujo de aire de $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de 10°C/min , desde temperatura ambiente hasta 1000°C .

III.2.3 Área Superficial Específica, Distribución del Volumen de Poro y Diámetro Promedio de Poro

El cálculo de área específica para materiales sólidos se realiza con ayuda de datos de adsorción de un gas inerte con respecto al sólido, cuantificando la capacidad de adsorción

que presenta el sólido en cuestión, utilizando el procedimiento ideado por Brunauer, Emmett y Teller conocido como método BET. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas, de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa. La interfase formada entre gas y el sólido, ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio de área específica, es generar una adsorción física, ya que la interacción débil entre el sólido y las moléculas absorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Mediante las isotermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

El análisis de las propiedades texturales de las muestras se realizó en un equipo ASAP-2000 de Micromeritics. Previo a la medición de las muestras estas fueron sometidas a un proceso de desgasificación a 10^{-3} torr y 300°C por 3h.

III.2.4 Análisis de Difracción de rayos-X (DRX)

El proceso de difracción puede visualizarse como una refracción de rayos-X provocada por los planos cristalográficos (hkl) los cuales están separados por una distancia d_{hkl} . Con el fin de calcular el ángulo formado entre los haces difractados y el plano cristalográfico o conocer la distancia interplanar, Bragg W.L. propuso la siguiente relación: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; donde λ es la longitud de onda, n el orden del haz difractado, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar. El diagrama de difracción de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo del arreglo de sus planos atómicos. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se comparan con las tarjetas clasificadas del “Joint Committee of Power Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)” el cual contiene más de 20,000 patrones de difracción. Los patrones de difracción de las muestras fueron tomados a temperatura ambiente con una radiación CuK_{α} en un difractómetro Bruker Advance D-8. La intensidad de difracción fue medida en un intervalo de 15 a 110°C , con número de paso de $2\theta = 0.02^{\circ}$ cada 8 s por punto. Las estructuras cristalinas fueron refinadas por la técnica de Rietveld.

III.2.5 Refinamiento de estructuras por el método de Rietveld

Este método, que lleva el nombre de su inventor (Hugo Rietveld), fue creado en la segunda mitad de los 60's. La difracción de policristales mediante la técnica de Rietveld, conduce en la actualidad a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cuantitativa de las fases presentes, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como microdeformaciones y/o tamaño de cristal y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las estructuras cristalinas estudiadas.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento y por lo tanto se necesita un modelo inicial para comenzar el trabajo, este modelo es prácticamente ideal de una fase determinada y con la técnica policristalina se investigan características específicas de muestras reales que se apartan de cierta medida de la estructura modelo. Se tiene toda una serie de casos por Rietveld, desde la muestra casi igual al cristal ideal hasta estructuras complicadas que solo poseen un esqueleto básico común con el modelo. Hoy son numerosos los problemas de análisis difractométrico que se resuelven con el método de Rietvel en todo el mundo. Se le emplea tanto en difracción de rayos-X como de neutrones. Se le considera una técnica sumamente poderosa para el análisis cuantitativo de fases. Se le usa para refinar parámetros reticulares, se emplea en la evaluación de la perfección cristalina y de la textura. Es una herramienta importante en la determinación de las posiciones atómicas en estructuras relativamente complejas. El éxito de su uso está dado, en buena medida por la rapidez del modelo inicial de partida y por la adecuada estrategia de refinamiento que se aplique.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patron de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, que ajustan este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental, se dice entonces que la

estructura ha sido refinada, logrando un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

El FULLPROF es un programa seleccionado del investigador español Dr. Juan Rodríguez Carvajal (Laboratorio Leon Brillouin CEA-CNRS, Saclay, Francia). Este programa es hoy uno de los más importantes a escala internacional para el refinamiento de Rietveld.

Las estructuras cristalinas aquí estudiadas fueron refinadas por la técnica de Rietveld usando los programas DBWS-9411 (Young R.A. y col., 1995) y FULLPROF-V3.5d (Rodríguez-Carbajal J.); El perfil de los picos se modeló con función pseudo-Voigt (Thompson P. y col., 1987) determinando tamaño de cristalito como uno de los parámetros característicos (Young R.A. y Desai P., 1989).

III.2.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y de las microondas. Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja en la gama de aproximadamente $10\,000$ – 100 cm^{-1} (1 – $100\text{ }\mu\text{m}$) y la convierte en energía de vibración molecular. La frecuencia o la longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Las posiciones de banda en los espectros infrarrojos se presentan ya sea como longitudes de onda o como números de onda y las intensidades de banda se expresan ya sea como Transmitancia (T) o como absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida y la potencia radiante incidente por una muestra.

La preparación de los materiales sintetizados en este trabajo, para su análisis, se realizó de la siguiente manera: Los sólidos se molieron finamente, posteriormente se diluyeron con KBr para comprimir en delgadas pastillas transparentes al haz infrarrojo, estas pastillas se introdujeron individualmente en una celda donde posteriormente se desgasificó. Los espectros de infrarrojo se midieron desde temperatura ambiente hasta 400°C en intervalos de 100°C en un equipo Nicolet 710, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío para realizar “in-situ” la desgasificación de la muestra.

El análisis por FTIR de la piridina adsorbida, permite conocer el tipo de sitios ácidos presentes (Brønsted y Lewis) sobre la superficie de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$. Para estos análisis, las muestras sólidas se comprimieron en una capa delgada en forma de pastilla transparente al haz de infrarrojo. La pastilla se introdujo dentro de la celda y se desgasificó a 400°C durante 30 min. Posteriormente la muestra se enfrió a temperatura ambiente, se realizó la adsorción de piridina hasta la saturación, el exceso de piridina se eliminó mediante un sistema de vacío (10^{-2} torr). Los espectros de infrarrojo se midieron desde temperatura ambiente hasta 400°C , a intervalos de 100°C . La medición del espectro FT-IR de la piridina adsorbida en función de la temperatura permite determinar la fuerza de los sitios ácidos presentes a la superficie de la muestra.

III.2.7 Evaluación catalítica con la reacción de isomerización de $n\text{-C}_6$

El comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados se evaluó en la reacción de isomerización de n -hexano. Para realizar una primera selección de estos sólidos, la evaluación se llevó a cabo primeramente con materiales $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ sin platino, posteriormente se evaluaron materiales a los que se les impregnó 1% de platino.

III.2.7.1 Descripción del equipo experimental

Las pruebas de actividad catalítica de los materiales sintetizados se llevaron a cabo en un microplanta de reacción con reactor de vidrio del tipo flujo continuo operando a presión atmosférica. Se utilizó un cromatógrafo conectado en línea, con muestreo automático del efluente del reactor, para evaluar el comportamiento catalítico de los materiales en función del tiempo. Los reactivos empleados en la reacción fueron n -hexano, (Aldrich con pureza del 99.6 % de pureza) hidrógeno y nitrógeno (Praxair ambos con 99.99 % de pureza).

El diagrama del equipo de microrreacción se ilustra en la Figura III.5. En forma general se tiene la zona de alimentación de reactantes, provista de dos cilindros, uno de hidrógeno empleado para el pretatamiento de reducción del material, así como medio de reacción y otro de nitrógeno utilizado como gas de arrastre en la alimentación del n -hexano. Los flujos de los gases se controlan por medio de controladores electrónicos de flujo másico (Porter Inst.) previamente calibrados. Los gases pasan a una sección de purificación

FIGURA III.5 Microplanta para la reacción de isomerización de n -Hexano.

esto es a través de un malla molecular 3 Å para eliminar la humedad. El hidrocarburo se alimenta por medio de un saturador de vidrio controlando su temperatura, que posteriormente se mezcla con la corriente de hidrógeno antes de entrar al reactor. La sección de reacción consiste en un microrreactor de vidrio provisto de una placa porosa de fibra de vidrio donde se coloca el sólido catalítico. El reactor se coloca dentro de un horno en donde se controlan las temperaturas de reacción mediante un controlador de temperatura programable (West 2054) y un indicador de temperatura (Doric 412 A). A la salida del reactor, los productos pasan a la sección de análisis.

La sección de análisis de los productos consiste en un cromatógrafo de gases Varian 3400 provisto de un detector de ionización de flama, con inyector capilar utilizando una columna capilar con fase metilsilicon-gum de 50 m, de un diámetro interno de 0.2mm y con un espesor de película de 0.25 μ . La velocidad del flujo de columna fue de 1ml/min, con una

temperatura isotérmica de 35°C, un flujo de venteo de 50ml/min y una relación split ~ 1 [relación split = (flujo de venteo + flujo de columna) / flujo de venteo] ~ 1.

III.2.7.2 Condiciones de reacción

Primeramente se cargó 0.1gr de material con un tamaño de partícula determinado por un malla 80-120 en el reactor, posteriormente se reduce del material con una mezcla de hidrogeno:nitrógeno de 20:60ml/min, es decir un flujo total de 80ml/min a la temperatura de 350°C durante 2h. Entonces se fija la temperatura a 260°C y se inicia la reacción con un flujo de hidrógeno de 11ml/min (gas de arrastre) que pasa por el saturador con *n*-hexano (flujo molar = 0.00223mol/h, temperatura del saturador = 6.5°C) logrando una relación molar de hidrógeno/nC6 = 8.19 y un WHSV = 1.92 h⁻¹.

III.2.7.3 Definición de parámetros de reacción

La conversión se define mediante la relación de la cantidad de moles de *n*-hexano transformadas y la cantidad de moles de *n*-hexano alimentadas y se determina mediante la siguiente expresión:

$$X_A (\% \text{ mol}) = [(\sum_{i=1}^{N_p} (n/6)N_i) / (N_6 + \sum_{i=1}^{N_p} (n/6)N_i)] \times 100$$

Donde: n = Número de carbonos en el producto en cuestión.

N_p = Número de productos en el efluente de reacción sin incluir el *n*-hexano que no reacciona.

n/6 = Factor estequimétrico.

N_i = Número de moles del producto i.

N₆ = Número de moles de *n*-hexano sin reaccionar.

X_A = Conversión de *n*-hexano [=] % mol.

Rendimiento: para expresar el rendimiento se definirá primero la selectividad hacia el producto determinado (i) que está dada por la relación de moles de producto (i) obtenido entre el número de moles de *n*-hexano transformadas.

$$Si = [(n/6) N_i / \sum_{i=1}^{N_p} (n/6) N_i]$$

$$Ri = X_A \times Si$$

Si : selectividad del producto i [=] fracción mol.

Ri : Rendimiento al producto i [=] % mol.

El rendimiento se define entonces como la cantidad de moles de n -hexano convertidas al producto i .

IV RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 ZrO₂-WO_x preparada por el método de precipitación acuosa e impregnación

Este método de síntesis, denominado como método tradicional, debido a que es utilizado comúnmente por la mayoría de los investigadores para la preparación del sistema ZrO₂-WO₃, fue utilizado con la finalidad de compararlo con los otros métodos de síntesis propuestos en este trabajo, por lo que se presentaran sólo algunos resultados de caracterización: análisis térmicos, composición química y análisis estructural.

IV.1.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

Los análisis TGA y DTA del material obtenido por esta ruta de síntesis, denominado WZI, se presentan en las Figura IV.1.1 y IV.1.2, respectivamente. El análisis TGA (Figura IV.1.1) muestra tres eventos de pérdida de peso; el primero, comprendido entre los 26 y 150°C presenta una pérdida de 13.66 % peso, la cual coincide con un pico endotérmico centrado a 140°C en el análisis DTA (Figura IV.1.2), se debe a la eliminación del agua fisisorbida en el sólido. El segundo evento que se observa entre los 150 y 430°C, con una pérdida de peso de 8.4 %, se atribuye a la eliminación de los grupos hidroxilos del interior del volumen del material. Inmediatamente después de la etapa de deshidroxilación el análisis DTA presenta un pico exotérmico estrecho a 455°C, característico de la cristalización del ZrO₂. Finalmente el tercero y último evento que se presenta después de que se ha dado la cristalización del óxido de zirconio, con una pequeña pérdida de peso de 1.15 %, puede atribuirse a la eliminación de grupos hidroxilos residuales que permanecen en el material después de la cristalización. A partir de los 700°C el material se encuentra completamente estabilizado y no muestra ningún cambio hasta los 1000°C.

De acuerdo a estos resultados es claro entonces, que bajo este método de síntesis el tungsteno no desplaza a una temperatura mayor la cristalización de la zirconia, como se reporta en la literatura (Osendi y col., 1985 y Bonamartini y col., 2001).

Basándose en los análisis térmicos descritos anteriormente, el material se calcinó a 700°C, temperatura a la cual el sólido se encuentra térmicamente estabilizado como se indicó en la Figura IV.1.1.

Figura IV.1.1 Análisis termogravimétrico de la muestra WZI.

Figura IV.1.2 Análisis termodiferencial de la muestra WZI.

IV.1.2 Composición Química

La determinación del contenido de tungsteno en el sólido se realizó por espectroscopia de absorción atómica. El resultado obtenido fue del 14.4 % peso de W lo que corresponde a 18.16 % de WO_3 , que asumiendo un error experimental se puede decir que corresponde a la cantidad nominal incorporada (15% peso de W).

IV.1.3 Difracción de rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos-X sobre la muestra seca a 110°C , no muestra orden alguno a largo alcance, indicando que se trata de un material amorfo (Figura IV.1.3). Cuando el material se calcinó a 700°C el espectro de DRX mostró la presencia de las fases tetragonal-metaestable y monoclinica de la zirconia. Además, como lo indica el pico ancho de difracción a $2\theta \approx 23\text{-}25$ se detectó la presencia de la fase WO_3 .

Un análisis estructural más detallado de este material se realizó mediante el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld. En este análisis se utilizaron para las diferentes fases estructurales detectadas los correspondientes grupos espaciales. La fase tetragonal fue modelada con la simetría descrita por el grupo espacial $P4_2/nmc$ y las posiciones atómicas que se muestran en las Tabla IV.1.1. La fase monoclinica, se modeló con el grupo espacial $P2_1/c$ y las posiciones atómicas que se presentan en las Tablas IV.1.2 y IV.1.3. La fase ortorrómbica del WO_3 fue modelada con la simetría descrita por el grupo espacial $Pmnb$ y las posiciones atómicas presentadas en la Tabla IV.1.4 y IV.1.5.

En la Figura IV.1.4 se ilustra una gráfica típica del refinamiento de estas estructuras para la muestra calcinada a 700°C .

La composición de las fases presentes y los parámetros de red se muestran en las Tablas IV.1.6 y IV.1.7 respectivamente.

Tabla IV.1.1 Coordenadas atómicas de la zirconia tetragonal (Grupo espacial $P4_2/nmc$)

Atomo	Sitio	x	y	z
Zr	2^a	0.75	0.25	0.75
O	$4d$	0.25	0.25	u

$u = 0.444(3)$

Figura IV.1.3 Patrones de difracción de rayos-x de la muestra WZI a dos diferentes temperaturas de tratamiento.

Tabla IV.1.2 Coordenadas atómicas de la zirconia monoclinica (Grupo espacial $P2_1/c$)

Atomo	Sitio	x	y	z
Zr	$4e$	Zr_x	Zr_y	Zr_z
O(1)	$4e$	$O(1)_x$	$O(1)_y$	$O(1)_z$
O(2)	$4e$	$O(2)_x$	$O(2)_y$	$O(2)_z$

Tabla IV.1.3 Posiciones de los átomos de oxígeno en la fase monoclinica de la zirconia

Posición de oxígeno	X	y	z
Zr	0.273(1)	0.04(9)	0.214(1)
$O(1)$	0.097(5)	0.335(4)	0.352(4)
$O(2)$	0.467(6)	0.746(4)	0.481(6)

Tabla IV.1.4 Coordenadas atómicas de fase ortorrómbica WO_3 (Grupo espacial $Pmnb$)

Atomo	Sitio	x	y	z
W(1)	$4e$	$W(1)_x$	$W(1)_y$	$W(1)_z$
W(2)	$4e$	$W(2)_x$	$W(2)_y$	$W(2)_z$
O(1)	$4e$	0.50	$O(1)_y$	$O(1)_z$
O(2)		$O(2)_x$	0.50	$O(2)_z$
O(3)		0.50	$O(3)_y$	$O(3)_z$
O(4)		$O(4)_x$	0.50	0.50
O(5)		$O(5)_x$	0.25	$O(5)_z$
O(6)		$O(6)_x$	0.25	$O(6)_z$
O(7)		$O(7)_x$	0.25	$O(7)_z$
O(8)		$O(8)_x$	0.25	$O(8)_z$

Figura IV.1.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra ZWI calcinada a 700°C. Las marcas de arriba corresponden a la fase tetragonal de la zirconia, las marcas de abajo corresponden a la fase ortorrómbica WO_3 y las marcas intermedias a la fase monoclinica de la zirconia.

Tabla IV.1.5 Posiciones de los átomos de oxígeno en la fase ortorrómbica de WO_3

Posición de oxígeno	x	y	z
$W(1)$	0.0310	0.25	0.029
$W(2)$	0.532	0.250	0.030
$O(1)$	0.500	0.000	0.000
$O(2)$	0.000	0.500	0.000
$O(3)$	0.500	0.000	0.000
$O(4)$	0.000	0.500	0.500
$O(5)$	0.0270	0.250	0.269
$O(6)$	0.471	0.250	0.278
$O(7)$	0.262	0.250	0.004
$O(8)$	0.776	0.250	0.015

El refinamiento de las fases presentes en este material, determinó una concentración de 59.1(5) % peso para la fase tetragonal del ZrO_2 , 37(4) % peso para la fase monoclinica del ZrO_2 y 3.5(3)% peso para la fase ortorrómbica de WO_3 . El bajo valor para la fase del WO_3 indica claramente que gran parte de este material se encuentra en forma de pequeños cristallitos de difícil detección por difracción de rayos-X. A partir de los datos de la Tabla IV.1.6 es importante notar que los tamaños de cristal medidos para las fases tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio son prácticamente iguales 17.7(4) nm. La dimensión del cristal correspondiente a la fase ortorrómbica del WO_3 detectado por DRX resultó de 22(3) nm. Los parámetros de red de las fases presentes se muestran en la Tabla IV.1.7.

Una representación del poliedro característico de la fase tetragonal de la zirconia se muestra en la Figura IV.1.5. El poliedro esta conformado por 8 longitudes de enlace Zr-O de las cuales 4 son representadas por d_1 con valores de 0.20632(6) nm y las otras 4 por d_2

Tabla IV.1.6 Composición de fases y tamaño de cristal de la muestra ZWI calcinada a 700°C

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
WZI-700	Tetragonal ZrO_2	59.1(5)	17.7(4)
	Monoclinica ZrO_2	37(4)	17.7(5)
	Ortorrómbica WO_3	3.5(3)	22(3)

Tabla IV.1.7 Parámetros de red de las fases cristalográficas presentes en la muestra ZWI calcinada a 700°C.

Clave	Fase	a (nm)	b (nm)	c (nm)
WZI-700	Tetragonal ZrO_2	0.35887(3)	a	0.5233(6)
	Monoclinica ZrO_2	0.5143(7)	0.5191(7)	0.5322(8)
	Ortorrómbica WO_3	0.7682(3)	0.7403(5)	0.7499(4)

con valores de 0.24030(6) nm. En este esquema se pueden observar los dos ángulos que se forman por los enlaces O-Zr-O, ϕ de 121° está formado entre longitudes de enlace Zr-O denominadas d_1 y δ de 116° está formado entre longitudes de enlace Zr-O denominadas d_2 .

Figura IV.1.5 Poliedro representativo de la estructura de la fase tetragonal de la zirconia.

IV.2 ZrO₂-WO_x preparada por el método de coprecipitación acuosa del precursor del óxido de zirconio en presencia del promotor de tungsteno

IV.2.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

El resultado de análisis TGA del material ZrO₂-WO_x sintetizado por el método de coprecipitación nomenclatura WZC, se presenta en la Figura IV.2.1. En este termograma se distinguen varios eventos de pérdida de peso. Los dos primeros con pérdidas de peso de 6.39 y 5.56 %, que se extienden desde 27°C hasta 196°C correspondiente a la desorción de agua adsorbida en la superficie del material. Este comportamiento coincide con el análisis DTA que se observa en la Figura IV.2.2, donde se aprecia un pico endotérmico con un mínimo a 97°C atribuido a la deshidratación del material. Posteriormente se distingue una pérdida de peso de 6.03 % entre los 196 y 280°C e inmediatamente después se observa otra pérdida de peso de 7.3 % que se extienden hasta los 466°C. Estas dos pérdidas de peso corresponden a la etapa de deshidroxilación del material en su proceso de cristalización. En el termograma DTA de la Figura IV.2.2, después de la deshidratación, se observa claramente un pico exotérmico centrado a 279°C, por la temperatura donde aparece este último pico, posiblemente éste corresponda a la cristalización de alguna fase (WO₃). El segundo pico exotérmico, centrado a 560°C y que a parece después de la etapa de deshidroxilación, correspondiente a la temperatura de cristalización del óxido de zirconio. Comparada con la muestra de ZrO₂-WO_x preparada por el método de precipitación e impregnación, bajo este protocolo de síntesis la zirconia cristaliza a una temperatura aproximada de 100 grados más elevada. Este comportamiento indica que en la muestra preparada por coprecipitación existe una mayor interacción Zr-W.

Considerando que la cristalización de la zirconia se presentaba a los 560°C, la muestra WZC fue calcinada a esta temperatura. Posteriormente, con el fin de observar la evolución de las fases del ZrO₂ y WO_x presentes en la muestra, ésta fue sometida a una temperatura de calcinación de 700 y 800°C.

IV.2.2 Composición Química

La determinación química del contenido de tungsteno en la muestra calcinada a 560°C indicó un contenido de tungsteno de 11.6% peso (14.6 % de WO₃). Este valor

Figura IV.2.1 Análisis termogravimétrico de la muestra ZWC.

Figura IV.2.2 Análisis termodiferencial de la muestra ZWC.

permaneció constante cuando el material fue calcinado en atmósfera dinámica de aire, por un periodo de 4 h, a 700 y-800°C.

IV.2.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de la muestra calcinada a las temperaturas indicadas anteriormente se presentan en la Figura IV.2.3. El espectro de DRX del material obtenido de síntesis (seco a 110°C) muestra la presencia de un sólido amorfo. Cuando el sólido es calcinado a 560°C y de acuerdo a lo indicado por el termograma DTA de la Figura IV.2.2, se obtiene la fase tetragonal pura del óxido de zirconio perfectamente cristalina. De una manera interesante se observa que después de la calcinación de este material a 700°C se mantiene la presencia de esta única fase en el sólido. La interacción más estrecha Zr-W que se da en esta muestra, retarda la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica de la zirconia (Sohn J.R. and Park M. Y., 1998 y Barton D.G. y col., 1999). En la muestra WZI calcinada a esta misma temperatura se detectó una gran proporción (37%) de la fase monoclinica.

Al incrementar la temperatura de calcinación a 800°C en la muestra WZCD se observa, además de la presencia de la fase tetragonal, la aparición de la fase monoclinica del óxido de zirconio. A esta alta temperatura de calcinación no se observa claramente aún la presencia de alguna fase cristalográfica del óxido de tungsteno. Un análisis estructural más detallado de estos materiales, fue realizado mediante el refinamiento de las estructuras por el método de Rietveld. Este análisis puso de manifiesto que las muestras cristalinas a 560 y 700°C están compuestas en realidad por dos fases tetragonales (T1 y T2) que presentan la misma simetría en la celda unitaria, con similares parámetros de red pero con diferente posición atómica del oxígeno y diferente longitud de enlace Zr-O. La simetría de la celda unitaria es descrita con el grupo espacial $P4_2/nmc$ (Tabla IV.1.1) y con la posición de los átomos que se presentan en la Tabla IV.2.1.

Estas celdas unitarias fueron utilizadas en el modelo del patrón de DRX para el refinamiento de las estructuras cristalinas experimentales con el método de Rietveld. En la Figura IV.2.4 se ilustra una gráfica típica del refinamiento de estas estructuras para la muestra calcinada a 560°C.

Figura IV.2.3 Patrones de difracción de rayos-x de la muestra WZC a diferentes temperaturas de calcinación.

Tabla IV.2.1. Posición u del átomo de oxígeno en las fases tetragonales T1 y T2

Clave	T1	T2
WZC-560	0.447(2)	0.50(2)
WZC-700	0.456(3)	0.474(6)
WZC-800	0.452(2)	---

Figura IV.2.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra ZWC calcinada a 560°C. Las marcas de arriba corresponden a la fase tetragonal T1 y las marcas de abajo corresponden a la fase T2.

Como una primera aproximación del refinamiento se modeló la estructura experimental de la muestra calcinada a 560°C. Dado que no se ajustó adecuadamente con los puntos experimentales del espectro de DRX, se sugiere que existe más de una fase tetragonal del ZrO_2 . Entonces, el patrón experimental de difracción de rayos-X se analizó con dos diferentes modelos, los cuales consisten en dos fases cristalinas del ZrO_2 . El primer modelo propuesto está compuesto de una fase tetragonal y de una fase cúbica del ZrO_2 cada una con su correspondiente simetría. El segundo modelo consistió en dos fases tetragonales, T1 y T2, teniendo estas la misma simetría. El mejor ajuste del patrón experimental de DRX se obtuvo con el segundo modelo propuesto, donde se obtuvieron valores para $\chi^2 = 1.92$, Factor- R Bragg = 3.38 y 2.51 y $R_{wp} = 11.8$.

El refinamiento de las fases cristalinas presentes en el material calcinado a 560°C indica que se tiene una concentración de 59(2)% peso para la fase T1 y 41(1) % peso para la fase T2 (ver Tabla IV.2.2). El tamaño de cristalito correspondiente fue de 6.3(2) y 44(3) nm para las fases T1 y T2 respectivamente. El parámetro de red a en ambas fases fue muy similar, existiendo únicamente diferencia en el parámetro de red c (Tabla IV.2.3.).

Sin embargo las posiciones atómicas del átomo de oxígeno en ambas fases mostraron diferencias importantes (Tabla IV.2.1). Estas diferencias son claramente puestas en evidencia cuando se visualizan las posiciones de los átomos de zirconio y oxígeno dentro de la celda unitaria (Figura IV.2.5) y/o cuando se ilustra la red de poliedros característica de la fase tetragonal de la zirconia (Figuras IV.2.6 y IV.2.7).

Tabla IV.2.2. Tamaño de cristal y composición de la fase tetragonal del ZrO_2 en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
WZC-560	T1	59(2)	6.3(2)
	T2	41(1)	44(3)
WZC-700	T1	63(5)	10.9(2)
	T2	37(1)	34(1)
WZC-800	T1	63.4(4)	23.2(4)

Tabla IV.2.3 Parámetros de red de las fases tetragonal (T1 y T2) del ZrO_2 en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Clave	Fase	a (nm)	c (nm)
WZC-560	T1	0.35924(8)	0.5236(2)
	T2	0.35936(6)	0.5167(1)
WZC-700	T1	0.35933(4)	0.5221(1)
	T2	0.35925(6)	0.5163(1)
WZC-800	T1	0.35953(3)	0.51885(5)

En la Figura IV.2.5 se esquematizan las proyecciones de la celda unitaria de las estructuras tetragonal T1 y T2 de la zirconia en la dirección perpendicular al eje b . Como se puede observar en esta figura, la celda unitaria de la fase tetragonal T2 presenta una mayor simetría que la fase tetragonal T1. Esta simetría está determinada por la posición del átomo de oxígeno a lo largo del eje c (Tabla IV.2.1). En la fase tetragonal T1 de la muestra calcinada a 560°C , la posición u del átomo está a 0.447(2) y no a 0.50(2). Por consiguiente el poliedro característico de la fase tetragonal se deforma. Este efecto es amplificado cuando un conjunto de celdas unitarias se une para construir una red de átomos. La posición de los átomos de oxígeno en el conjunto de poliedros se ilustra claramente en la Figura IV.2.6. La deformación que se presenta en el poliedro produce una superficie cristalina "rugosa" como se muestra en la proyección perpendicular a los ejes a y c del cristalito.

Esta rugosidad que se deduce en la superficie de la fase tetragonal T1 prácticamente no existe en la fase tetragonal T2 (Figura IV.2.7). Esto se ilustra más claramente en la proyección de la superficie perpendicular al eje c . La celda unitaria de esta fase tetragonal tiene una mayor simetría porque la posición del átomo de oxígeno a lo largo del eje c (Figura IV.2.5 y Tabla IV.2.1) se localiza a la mitad de éste 0.50(2). Esta alta simetría produciría cristalitos de superficie plana (Figura IV.2.7). Desde un punto de vista catalítico, la "rugosidad" de la superficie de los cristalitos que se presentaría en la fase tetragonal T1 podría jugar un papel importante en las propiedades catalíticas de este material. Por otra parte la sustitución de zirconio por tungsteno en la red de la zirconia genera vacancias

Figura IV.2.5 Proyección perpendicular de la celda unitaria en dirección al eje b para las fases T1 y T2.

Figura IV.2.6 Red de poliedros de la fase T1: (a) proyección perpendicular sobre el eje c y (b) proyección perpendicular sobre el eje a .

Figura IV.2.7 Red de poliedros de la fase T2: (a) proyección perpendicular sobre el eje c y (b) proyección perpendicular sobre el eje a .

cationicas, las cuales podrían ser responsables de reacciones catalíticas como la oxidación de CH_4 y CO sobre este material.

El análisis del poliedro característico de la zirconia tetragonal (Figura IV.1.5.) muestra que éste está compuesto de dos tetraedros interpenetrados. Cuando la simetría de la fase tetragonal T2 de la muestra calcinada a 560°C tiende a ser cúbica ($\sqrt{2}a \cong c$), el tetraedro casi no presenta deformación, por lo que ángulo ϕ y δ miden alrededor de 109 grados (Tabla 14) y las longitudes de enlace Zr-O representadas por d_1 y d_2 son muy similares.

Cuando la muestra es calcinada a 700°C , la diferencia entre los parámetros cristalográficos de las fases tetragonal T1 y T2 se hace es más pequeña como se observa en las Tablas IV.2.1 y IV.2.2. La simetría de ambas fases tiende a ser la misma y la fase tetragonal T2 pierde la alta simetría que tenía a 560°C . Esta pérdida de simetría posiblemente se debe a la disminución de la interacción Zr-W en las muestras calcinadas a alta temperatura como consecuencia del proceso de sinterización del óxido de tungsteno. Un análisis cuidadoso del espectro de difracción de rayos-X de la muestra calcinada a 800°C (Figura IV.2.3) permite detectar la presencia de las líneas de difracción asociadas al óxido de tungsteno. De esto se deduce que la alta interacción de las pequeñas partículas de óxido de tungsteno con los cristallitos de zirconia disminuye segregándose en forma de partículas más grandes sobre la superficie del ZrO_2 . Esto explicaría también la disminución

Table IV.2.4. Distancias interatómicas del enlace Zr-O y ángulos por los enlaces O-Zr-O en la muestra WZC calcinada a diferentes temperaturas.

Clave	Fase	d_1 (nm)	d_2 (nm)	ϕ	δ
WZC-560	T1	0.20715(6)	0.23960(6)	120.86(2)	116.22(2)
	T2	0.22084(6)	0.22174(6)	109.62(2)	108.00(2)
WZC-700	T1	0.20946(6)	0.23624(6)	118.14(2)	114.94(2)
	T2	0.21364(6)	0.22928(6)	114.45(2)	112.72(2)
WZC-800	T1	0.20806(6)	0.23715(6)	119.53(2)	115.18(2)

del tamaño del cristal de la fase tetragonal T2 de 44(3) nm a 560°C a 34(1) nm a 700°C (Tabla IV.2.2).

La muestra calcinada a 800°C (Figura IV.2.3), a diferencia de las muestras tratadas a 560 y 700°C, únicamente presenta una sola fase tetragonal. Además de la presencia de la fase tetragonal se observa la presencia de la fase monoclinica de la zirconia y de la fase ortorrómbica del WO₃, con una concentración de 25(2) y 11.3(5) % peso y tamaños de cristal de 18(1) y 5.3(4) nm respectivamente. Para el refinamiento del espectro de DRX de esta muestra, la fase monoclinica de la zirconia fue modelada con una celda unitaria de grupo espacial $P2_{1/c}$ (Tabla IV.1.2), mientras que el WO₃ fue modelado con una celda unitaria ortorrómbica que tiene la simetría del grupo espacial $Pmnb$ (Tabla IV.1.4).

Para hacer una estimación de la concentración de WO₃ en las fases tetragonales T1 y T2, se partió de la concentración total medida por adsorción atómica (14.6 % peso). Considerando, de acuerdo al análisis de Rietveld de las fases cristalográficas, que las posiciones atómicas de la fase T1 son casi independiente de la temperatura, se puede asumir que el contenido de WO₃ en esta fase no cambia. De la misma manera, cuando la muestra fue calcinada a 800°C se deduce que fue la fase tetragonal T2 la que se transformó en la fase monoclinica de la zirconia y que la fase ortorrómbica de WO₃ detectada por el análisis de Rietveld (11.3(5)% peso) proviene de la segregación del tungsteno presente en la fase tetragonal T2. Entonces, la diferencia calculada de la concentración de tungsteno por refinamiento y por absorción atómica (3.3 % peso) estaría asociado a la fase tetragonal T1. Esta concentración corresponde a 2.8 % mol de WO₃, es decir una relación atómica W/Zr = 0.027. Para la fase T2 la concentración de tungsteno sería de 11.3(5)% peso (19.4 % mol de WO₃) calculada partiendo su segregación a 800°C correspondiendo a una relación atómica W/Zr = 0.24, lo cual coincide con estudios previos donde utilizan similares concentraciones de cobre para estabilizar la fase cúbica de la zirconia en el trabajo de Dongare y col. (1999).

IV.2.4 Análisis texturales

Algunas de las principales propiedades texturales de los materiales sintetizados se presentan en la Tabla IV.2.5. Estas propiedades dependen estrechamente de la temperatura de calcinación. Como se observa existe una disminución importante del área superficial con el incremento de la temperatura. Un aumento de 350°C a 800°C disminuye el área de

$103\text{m}^2\text{g}^{-1}$ a $48\text{m}^2\text{g}^{-1}$, lo cual coincide con el incremento en el tamaño de cristal (Tabla IV.2.5), la transformación de la fase tetragonal en la fase monoclinica de la zirconia y la sinterización de la fase ortorrómbica del óxido de tungsteno. Dado que el área específica del material disminuye con la temperatura y el contenido de tungsteno permanece constante en todo el rango de temperatura, la densidad de átomos de W por nm^2 se ve favorecida cuando se aumenta la temperatura de calcinación. La densidad de $3.69\text{atm}/\text{nm}^2$ a 350°C hasta $7.92\text{atm}/\text{nm}^2$ a 800°C .

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se presentan en la Figura IV.2.8 Como se observa en esta figura, independientemente de la temperatura de calcinación, la muestra presenta la misma forma de isoterma, correspondiendo al tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer Deming Deming y Teller)(Baiker, 1985). Este tipo de isoterma es característico de sólidos mesoporosos con poros en forma de cuello de botella, donde la abertura del poro es más estrecha que el cuerpo del mismo. Para la muestra calcinada a 560°C , la histéresis es del tipo H1 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Leofanti G. y col., 1998) lo cual indica que el tamaño y forma de los poros es uniforme. Sin embargo, a las temperaturas de 700 y 800°C , la histéresis cambia al tipo H2, indicando que esta uniformidad disminuye, esto coincide con el incremento del tamaño de cristal y con la transformación de la fase tetragonal T2 de zirconia, que da origen a la fase monoclinica y a la sinterización del óxido de tungsteno. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 350 a 560°C el

Tabla IV.2.5 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno

Muestra	Area superficial (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Diámetro promedio de poro ($\text{\AA}$)	W (atm/nm^2)
WZC350	103	0.067	26.08	3.69
WZC560	128	0.094	29.43	2.96
WZC700	71	0.129	73.09	5.35
WZC800	48	0.073	61.46	7.92

Figura IV.2.8 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de ZWC a 560, 700 y 800°C.

volumen adsorbido a bajas presiones se incrementa, esto se explica por la eliminación de material inorgánico ocluido en los poros, que al aumentar la temperatura de tratamiento éstos quedan libres permitiendo un mayor volumen de adsorción. Este volumen adsorbido disminuye al incrementar la temperatura de calcinación (700 y 800°C), ocasionado por la pérdida del área microporosa debido al crecimiento del tamaño de cristal. La distribución del diámetro promedio de poro de estos materiales se presenta en la Figura IV.2.9. Para todas las temperaturas de calcinación esta distribución de poros es unimodal, sin embargo es más estrecha cuando se calcina a 700°C. Cuando el material se calcina a 800°C se

Figura IV.2.9 Distribución del diámetro promedio de poro de ZWC a 560, 700 y 800°C.

observa que la distribución del diámetro de poro se hace ancha, esta heterogeneidad de poros se explica por las diferentes fases presentes a esta temperatura, así como por los diferentes tamaños de cristalitos (Tabla IV.2.2).

IV.2.5 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

Los espectros de FT-IR de la muestra calcinada a 560, 700 y 800°C son presentados en la Figura IV.2.10. El estudio FT-IR sobre estas muestras fue realizado a dos diferentes temperaturas (26 y 200°C). El espectro de la muestra calcinada a 560°C, obtenido a baja temperatura presenta dos bandas de vibración bien definidas. La banda que se observa a 474cm^{-1} ha sido asignada a la vibración Zr-O-Zr (Gazzoli y col., 1997), mientras que la

banda a 953cm^{-1} corresponde a la asignada a la vibración $\text{W}=\text{O}$ (Boyse y Ko, 1997 y Naito y col., 1999), de las especies WO_x presentes en el material.

En el espectro FT-IR obtenido cuando la temperatura de análisis es a 200°C , esta última banda de vibración se desplaza ligeramente a 965 cm^{-1} . Este desplazamiento hacia frecuencias de vibración más alta es ocasionado por la eliminación de agua de la muestra, normalmente coordinada al W. El corrimiento de algunas bandas de vibración por efecto térmico ya ha sido reportado anteriormente (Naito y col., 1999). Cuando la muestra se calcina a 700°C , en adición a la banda de vibración $\text{W}=\text{O}$ a 967 cm^{-1} , la muestra presenta

Figura IV.2.10 Espectros FT-IR de las muestras ZWC a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C . A las temperaturas de análisis de 26°C y 200°C .

demás una banda a 829cm^{-1} , la cual ha sido asignada a la vibración de W-O (Boyse y col., 1997). A esta temperatura de calcinación la muestra no presentó el desplazamiento de las bandas de vibración por efecto de la temperatura de análisis. A 26 y 200°C los espectros FT-IR presentan exactamente las mismas bandas de vibración. Posiblemente a esta temperatura de tratamiento la muestra retiene muy poca humedad. En el material calcinado a 800°C se observa que la banda de vibración W=O se desplaza ligeramente de 967 a 980cm^{-1} . Además se detecta claramente bandas de vibración a 734 , 577 y 502cm^{-1} , correspondientes a frecuencias de vibración de la fase monoclinica, del ZrO_2 , detectada en esta muestra mediante el análisis de difracción de rayos-X.

Boyse y Ko en 1997, asignan las bandas IR localizadas en el rango de $970\text{-}990\text{cm}^{-1}$ a especies de politungstato solvatadas. En la muestra calcinada a 560 y 700°C las bandas cercanas a 970cm^{-1} puede asociarse a la presencia de este tipo de especies. Dado que estas especies no pudieron ser detectadas por DRX éstas se encuentran altamente dispersas sobre la superficie de la zirconia. Cuando la temperatura de calcinación se eleva a 800°C disminuye la interacción Zr-W, las especies de tungsteno comienzan a sinterizar para formar WO_3 observado por DRX a esta temperatura. Este debilitamiento de la interacción entre el tungsteno y zirconio explica el corrimiento de la banda de vibración localizada a 970cm^{-1} hacia una frecuencia más alta (980cm^{-1}) en la muestra calcinada a 800°C .

Los espectros de FT-IR de la piridina adsorbida sobre las muestras WZC calcinadas a 560 , 700 y 800°C son presentados en la Figura IV.2.11. El espectro FT-IR de la muestra WZC a diferentes temperaturas de calcinación fue evacuado a dos temperaturas de (26 y 300°C). Respecto a los espectros registrados a 26°C (Figura IV.2.11), la muestra calcinada a 560°C presenta las bandas de vibración de la piridina característica de sitios ácidos Lewis (1609 y 1443cm^{-1}), así como aquellas asociadas a la presencia de acidez tipo Brønsted (1639 y 1540cm^{-1}). En la muestra calcinada a 700°C , el espectro presenta un incremento en la intensidad de todas las bandas, lo cual indica un incremento de la densidad y fuerza de sitios ácidos presentes sobre la superficie del material, esto es la acidez total en el material se incrementa. Sin embargo, en la muestra calcinada a 800°C , nuevamente la intensidad de las bandas de vibración de la piridina adsorbida disminuyen sensiblemente. Esto se explica por el proceso de sinterización que sufre las especies de tungsteno, observado por DRX y FT-IR, el cual provoca la disminución del número de especies de tungsteno dispersas. Estos

Figura IV.2.11 Espectros FT-IR de la adsorción y desorción de piridina de las muestras ZWC a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C. A las temperaturas de análisis de 26°C y de 300°C.

resultados indican que, para la muestra $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ preparada por el método de coprecipitación acuosa del precursor del ZrO_2 en presencia del promotor de tungsteno, la temperatura óptima de activación para obtener el máximo de sitios ácidos es alrededor de 700°C. Esta temperatura es un compromiso entre la fuerza de interacción del enlace Zr-W y la sinterización de las especies de tungsteno.

Respecto a la fuerza de los sitios ácidos presentes en este material, en la Figura IV.2.11, se muestran los espectros FT-IR de la piridina adsorbida, registrados después de la evacuación de ésta a 300°C. En ésta se puede apreciar que solo sobre la muestra calcinada a 700°C se observa claramente las bandas de vibración de la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis (1609 y 1443 cm^{-1}) y Brøsted (1639 y 1540 cm^{-1}). En la muestra calcinada a

560°C se detecta una pequeña fracción de piridina adsorbida sobre sitios ácidos tipo Lewis. Finalmente, es claro que la fuerza de los sitios ácidos presentes en la muestra calcinada a 800°C se puede considerar como tipo medio ó débil, dado que esta muestra no retiene prácticamente piridina después de su evacuación a 300°C.

IV.3.- ZrO₂-WO_x preparada por el método de coprecipitación con digestión térmica

El siguiente método utilizado para preparar la zirconia promovida con tungsteno fue el de coprecipitación conjunta de los precursores de las fases ZrO₂ y WO_x. Una vez coprecipitado el sólido éste se somete a un tratamiento de digestión térmica en aguas madres. Este método recientemente ha sido reportado en la literatura (Santiesteban y Col 1997) como un protocolo de síntesis que conduce a la obtención de un material con buenas propiedades catalíticas en la isomerización de n-pentano.

IV.3.1 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).

El resultado de los análisis TGA del material sintetizado por el método de coprecipitación con digestión térmica (WZCD), se presenta en la Figura IV.3.1. En esta figura se pueden distinguir, cuatro eventos de pérdida de peso. El primero de 9.71 % que se extiende de 27°C hasta 129°C es atribuido a la eliminación del agua adsorbida en la superficie del material. Posteriormente se presenta una pérdida de peso de 4.427 % localizada entre los 129 y 300°C. Rango de temperatura donde se inicia la deshidroxilación del material. El último evento de pérdida de peso de 1.237 % es observado entre las temperaturas de 300 a 650°C. De igual manera que en el evento anterior, este evento es situado en la región de deshidroxilación del material. El análisis DTA de esta misma muestra se presenta en la Figura IV.3.2. El principal punto a destacar en este termograma es el pico exotérmico centrado a 647°C, el cual muestra la etapa de cristalización de la zirconia. Considerando la temperatura donde se presenta este pico exotérmico, bajo este protocolo de síntesis el tungsteno se desplaza la temperatura de cristalización de zirconia en aproximadamente 195°C más alta que la medida en el método de precipitación-impregnación (455°C) y 90°C más alta la medida por el método de coprecipitación simple.

Figura IV.3.1 Análisis termogravimétrico de la muestra WZCD.

Figura IV.3.2 Análisis termodiferencial de la muestra WZCD.

Esta primera observación indica la posibilidad de una mayor interacción Zr-W en este material.

El material fue calcinado primeramente a una temperatura de 650°C, donde se observó claramente el pico de cristalización según el análisis DTA, (Figura IV.3.2), posteriormente se incrementó la temperatura a 700 y 800°C.

IV.3.2 Composición química

La determinación química del contenido de tungsteno en las muestras fue realizada por espectroscopia de absorción atómica. El valor obtenido fue del 15 % peso de W (18.9 % de WO₃), contenido que no cambia aún cuando la muestra se calcina en atmósfera dinámica de aire, por un periodo de 4 h. a diferentes temperaturas (650-800°C).

IV.3.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales calcinados a diferentes temperaturas se presentan en la Figura IV.3.3. El espectro de DRX, (no mostrado), de material después de síntesis (seco a 110°C) indica la presencia de un sólido completamente amorfo. En los materiales calcinados a 650 y 700°C se observa la presencia de una sola fase tetragonal del ZrO₂. Es claro entonces que la fuerte interacción del zirconio-tungsteno retarda la transformación de la fase tetragonal-metaestable a la monoclinica de ZrO₂ (Sohn J.R. y Park M. Y., 1998 y Barton D.G. y col., 1999). Al incrementar la temperatura de calcinación a 800°C se observa, además de la presencia de la fase tetragonal, la aparición de la fase monoclinica del óxido de zirconio. Además a esta temperatura se observa claramente la presencia de la fase ortorrómbica del WO₃.

El análisis de las estructuras cristalográficas presentes en estos materiales, se realizó mediante el refinamiento de las estructuras por el método de Rietveld. Este análisis puso de manifiesto que la estructura cristalina observada a 650 y 700°C está compuesta por dos fases tetragonales (T1 y T2), que presentan la misma simetría en la celda unitaria, con parámetros similares de red (*a*, *b* y *c*) pero con diferente posición atómica del oxígeno y diferentes distancias de enlace. La simetría de las celdas unitarias de las fases tetragonales fue descrita con el mismo grupo espacial *P4₂/nmc* (Tabla IV.1.4) y las posiciones de los átomos de oxígeno que se presentan en la Tabla IV.3.1.

Figura IV.3.3 Patrones de difracción de rayos-X de la muestra WZCD a diferentes temperaturas de calcinación.

Tabla IV 3.1 Posición u del átomo de oxígeno en las dos fases tetragonales

Clave	T1	T2
WZCD-650	0.452(2)	0.455(9)
WZCD-700	0.453(2)	0.445(6)
WZCD-800	0.452(2)	---

Estas celdas unitarias fueron utilizadas en el patrón modelo de DRX para el refinamiento del espectro experimental de DRX. En la Figura IV.3.4 se ilustra una gráfica típica del refinamiento de estas estructuras para la muestra calcinada a 700°C.

Como un primer paso del refinamiento se modeló el espectro experimental de DRX de la muestra calcinada a 650°C con una sola fase tetragonal de la zirconia. El ajuste del modelo con los puntos experimentales mostró diferencias significativas, por lo cual se sugiere que exista más de una sola fase tetragonal en el sólido. Nuevamente se repitió el comportamiento observado en el refinamiento de la muestra WZC. Por consiguiente se utilizó el mismo procedimiento de refinamiento en esta última muestra, donde se encontró de manera similar un modelo de ajuste que consiste en dos fases cristalinas tetragonales T1 y T2, que tienen una misma simetría.

El refinamiento de las fases cristalinas presentes en el material calcinado a 650°C indica una concentración de 70(3)% peso para la fase tetragonal T1 y 29(2) % peso para la fase tetragonal T2 (Tabla IV.3.2). Los correspondientes tamaños de cristalito fueron de 7.2(1) y 21(1) nm para las fases T1 y T2 respectivamente. El parámetro de red a en ambas

Tabla IV.3.2 Tamaño de cristal y composición de la fase tetragonal

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
WZCD-650	T1	70(3)	7.2(1)
	T2	29(2)	21(1)
WZCD-700	T1	68(3)	9(2)
	T2	31(2)	19(1)
WZCD-800	T1	59(2)	15.7(2)

Figura IV.3.4 Refinamiento de Rietveld de la muestra WZC calcinada a 650°C. Las marcas de arriba corresponden a la fase tetragonal T1 y las marcas de abajo corresponden a la fase T2.

fases fue muy similar, existiendo únicamente ligeras diferencias en el parámetro de red c (Tabla IV.3.3).

Por otro lado, las posiciones atómicas del átomo de oxígeno en ambas fases no mostraron diferencias significativas (Tabla IV.3.1), solamente se observa una ligera disminución de las distancias Zr-O en la fase T2 (Tabla IV.3.4). Sin embargo, en este caso estas diferencias no son tan importantes como las observadas en la muestra WZC analizada en la sección anterior.

Tabla IV.3.3. Parámetros de red de la muestra WZCD a diferentes temperaturas de calcinación.

Clave	Fase	a (nm)	c (nm)
WZCD-650	T1	0.35948(6)	0.5217(2)
	T2	0.3583(1)	0.5139(2)
WZC-700	T1	0.35963(6)	0.5211(2)
	T2	0.3585(1)	0.5133(2)
WZC-800	T1	0.35940(2)	0.51823(5)

En este caso la celda unitaria tetragonal de la fase T2 presenta una simetría similar a la de la fase T1, simetría determinada por la posición del oxígeno a lo largo del eje c . Estas posiciones son de 0.452(2) y 0.455(9) respectivamente. En este caso ambas posiciones deforman la geometría del poliedro. A partir de los datos de la Tabla IV.3.4 se puede observar que en esta muestra (WZCD-650), tanto los ángulos ϕ y δ (119 y 115° respectivamente) como las distancias d_1 y d_2 (0.20843(6) y 0.23754(6) nm respectivamente) en T1 son muy similares que las observadas para T2 con ligeras diferencias. En la Figura IV.2.6 se presentó un modelo de red de poliedros, donde la posición del átomo de oxígeno en la red es claramente ilustrada. Para la muestra WZCD-650 la deformación que se observa en los poliedros de ambas fases T1 y T2 origina una superficie cristalina "rugosa", principalmente en la proyección del cristalito perpendicular a los ejes a y c .

Como se observa en la Tabla IV.3.3 y IV.3.4 cuando se incrementa la temperatura de calcinación a 700°C los parámetros cristalográficos de las fases tetragonales T1 y T2 son similares a la muestra WZCD-650. Aunque la simetría de ambas fases tiende a ser la misma, en la fase tetragonal T2 la distancia d_1 disminuye de 0.20787(6) a 0.20540(6) nm al incrementar la temperatura de 650 a 700°C. Posiblemente a esta temperatura la interacción zirconia-tungsteno se empieza a debilitar. Sin embargo, en el patrón de difracción de rayos-X de la muestra WZCD-700, no se observó la presencia de alguna fase de tungsteno. A diferencia de la muestra WZC de la sección anterior, donde se propone que la interacción

Tabla IV.3.4 Distancias de enlace interatómicas y ángulos de enlace

Clave	Fase	d_1 (nm)	d_2 (nm)	ϕ	δ
WZCD-650	T1	0.20843(6)	0.23754(6)	119.16(2)	115.31(2)
	T2	0.20787(6)	0.23467(6)	119.06(2)	114.65(2)
WZCD-700	T1	0.20870(6)	0.23714(6)	118.99(2)	115.15(2)
	T2	0.20540(6)	0.23792(6)	121.56(2)	115.61(2)
WZCD-800	T1	0.20799(6)	0.23691(6)	119.53(2)	115.13(2)

zirconia-tungsteno en la fase tetragonal T2 se debilita y el tungsteno se segrega a la superficie de la zirconia cuando se incrementa la temperatura, en este caso no se logra evidenciar que las distancias interatómicas Zr-O deformen la estructura significativamente como en la muestra WZC-700. La muestra WZCD-700 al parecer presenta una mayor homogeneidad y dispersión del tungsteno, debido posiblemente al tratamiento de digestión térmica al que fue sometido el coprecipitado. En este caso no se logra apreciar la formación de una solución sólida del tungsteno con la zirconia. Por otra parte, el incremento de temperaturas de 650 a 700°C prácticamente no modifica el tamaño de cristalito de las fases T1 y T2, los cuales son de 7.2(1) y 21(nm) respectivamente a 560°C y de 9(2) y 19(1) a 700°C (Tabla IV.2.3).

En la muestra calcinada a 800°C (Figura IV.3.3), además de la presencia de la fase tetragonal, con concentración de 59(2)% peso, se observa la coexistencia de la fase monoclinica de la zirconia y la fase ortorrómbica de WO₃, las cuales tienen concentraciones de 34(2) y 7.2(1) % peso y tamaños de cristal de 16(5) y 47(6)nm respectivamente. Para su refinamiento, la fase monoclinica de la zirconia fue modelada con una celda unitaria de grupo espacial $P2_1/c$ (Tabla IV.1.2), mientras que el WO₃ fue modelado con una celda unitaria ortorrómbica que tiene la simetría del grupo espacial $Pmnb$ (Tabla IV.1.4).

Para la determinación de la composición del WO₃ en las fases tetragonales T1 y T2, se tomó como base la concentración total medida por adsorción atómica, (15 % peso). De manera similar que en la muestra WZC, al observar que los ángulos ϕ y δ así como las distancias d_1 y d_2 de la fase T1 son prácticamente independientes de la temperatura de calcinación, se asume entonces que el contenido de WO₃ en interacción con esta fase no

cambia. Por consiguiente cuando la muestra se calcina a 800°C , es la fase tetragonal T2 la que se transforma a la fase monoclinica de la zirconia y el tungsteno separado de esta estructura en la fase ortorrómbica del WO_3 . Mediante análisis de Rietveld se determinó que la concentración del WO_3 fue de 7.2(1) % peso, por consiguiente la diferencia calculada de la concentración de tungsteno por refinamiento y por absorción atómica es de 7.8 % peso de WO_3 , el cual estaría interaccionando ó estabilizando la fase tetragonal T1. Sin embargo, en la Tabla IV.3.2 se observa que la composición de la fase T1 disminuye cuando la muestra se calcina a 800°C , esto es debido a que no solamente parte de la fase tetragonal T2 se transforma a fase monoclinica de la zirconia sino también parte de la fase tetragonal T1 contribuye con la formación de la fase monoclinica de la zirconia a esta temperatura.

Un punto importante de mencionar es que en la muestra WZC-800 para la fase ortorrómbica del WO_3 presentó un tamaño de cristalito de 5.3(4) nm, mientras que en la muestra WZCD-800 este es de 47(6) nm. El tamaño de cristalito más grande del WO_3 en esta última muestra es consecuencia de un más rápido y fácil proceso de sinterización del tungsteno.

IV.3.4 Análisis texturales

Los resultados del análisis textural del material WZCD calcinado a diferentes temperaturas, se presentan en la Tabla IV.3.5. En esta misma tabla se muestra el contenido de tungsteno expresado en átomos de tungsteno por unidad de área. Como se aprecia en la Tabla IV.3.5 existe una fuerte disminución del área, de $120\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ a $66\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, lo cual coincide con el incremento del tamaño de cristalito (Tabla IV.3.2) y la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica de T2 y parte de T1 a 800°C . Por otra parte el diámetro promedio de poro aumenta de 41 a $226\text{ \AA}$ en este mismo intervalo de temperatura. Por consiguiente, como consecuencia de la disminución del área superficial la densidad de átomos de W por nm^2 se incrementa de 4.09 a 6.55 W/nm^2 .

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra WZCD calcinada a diferentes temperaturas se presentan en la Figura IV.3.5. Como se observa en la figura, independientemente de la temperatura de calcinación, la muestra presenta la misma forma de isoterma, tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer Deming Deming y Teller)

Tabla IV.3.5 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno

Muestra	Area superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro ($\text{\AA}$)	W (atm/nm^2)
WZCD-650	120	0.253	41.04	4.09
WZCD-700	124	0.172	40.62	3.75
WZCD-800	66	0.694	226.53	6.55

Figura IV.3.5 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de WZCD a 650, 700 y 800°C.

(Baiker, 1985). Este tipo de isoterma es característico de sólidos mesoporosos asociados con poros en forma de cuello de botella, donde la abertura del poro es más estrecha que el cuerpo del mismo. Hasta la temperatura de 700°C la histéresis es del tipo H1 (acordado por la IUPAC), que indica que el tamaño y forma de los poros es uniforme. Sin embargo cuando la temperatura se incrementa a 800°C, la histéresis cambia al tipo H2, indicando que la uniformidad disminuye y los poros son modificados en tamaño y forma, cambio asociado al incremento del tamaño de cristalito de las fases presentes.

El volumen adsorbido a baja presión en las muestras calcinadas a 650 y 700°C prácticamente no cambia, sin embargo este volumen disminuye un poco al incrementar la temperatura a 800°C. Esta disminución es ocasionada por la pérdida del área microporosa, debido al crecimiento del tamaño de cristalito. Las curvas de la distribución del diámetro

Figura IV.3.6 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCD a 650, 700 y 800°C.

promedio de poro de estos materiales se muestran en la Figura IV.3.6. Para las tres muestras la distribución del diámetro promedio de poro es unimodal; esta distribución es prácticamente la misma en las muestras calcinadas a 650 y 700°C con un máximo alrededor de 40 Å. Cuando el material se calcina a 800°C, aparentemente la distribución se hace bimodal, con el primer máximo desplazándose a 40 y 65 Å. Este cambio en la distribución del diámetro promedio de poro esta relacionado también con los diferentes tamaños de cristalito de las fases presentes en el material.

IV.3.5 Espectroscopia infrarroja en transformadas de Fourier (FT-IR)

Los espectros de FT-IR de la muestra calcinada a 800°C a diferentes temperaturas de análisis (26, 100, 200, 300 y 400°C) son presentados en la Figura IV.3.7.

El espectro FT-IR de la muestra WZCD-800 a las diferentes temperaturas de análisis presenta varias bandas de vibración bien definidas. La primera a 453 cm⁻¹ ha sido asignada a la vibración Zr-O-Zr de la fase tetragonal, mientras que las bandas a 516, 600 y 750 cm⁻¹ posiblemente corresponden a vibraciones asociadas a la presencia de la fase monoclinica del ZrO₂, observada en el estudio de difracción de rayos-X (Figura IV.3.3). La banda que se observa a 973cm⁻¹, es una banda atribuida a la vibración W=O de las especies de WO_x en la superficie de la zirconia, posiblemente es parte del tungsteno que estabiliza la fase tetragonal de la zirconia a 800°C. Por otra parte la presencia de las bandas 1100, 1260 y 1400 cm⁻¹ podrían estar asociadas a las vibraciones W-O-W de los cristales bien definidos de la fase WO₃. Estas bandas de vibración no se observan en la muestra WZC-800, donde la fase WO₃ no esta claramente definida y presentan un tamaño de cristalito pequeño 5.3(4)nm en comparación con la muestra WZCD-800 que presenta tamaños de cristalito de 47(6)nm.

Cuando la temperatura de análisis se incrementa hasta 400°C, no se observa algún desplazamiento de bandas de vibración por efecto térmico, posiblemente debido a que las muestras son cristalinas y otras son calcinadas a alta temperatura por lo que presentan un alto grado de deshidratación. Ligeros corrimientos en algunas bandas de vibración por la eliminación de humedad en la muestra han sido reportados (Naito y col., 1999).

En la Figura IV.3.8 se presentan los espectros FT-IR de la piridina adsorbida en la

Figura IV.3.7 Espectros FT-IR de las muestras WZCD calcinada a 800°C a diferentes temperaturas de análisis a) 26°C , b) 100°C , c) 200°C , d) 300°C y e) 400°C .

muestra WZCD-800 a diferentes temperaturas de análisis. El espectro FT-IR, después de evacuación a 26°C, muestra la presencia de sitios ácidos de Lewis (bandas a 1439 y 1609 cm^{-1}) y de Brønsted, identificadas por las bandas a 1639 y 1537 cm^{-1} . La intensidad de las bandas disminuye paulatinamente con el incremento de la temperatura de evacuación. A 400°C prácticamente la muestra ya no retiene la piridina, indicando que la fuerza de los sitios ácidos puede ser caracterizada como mediana. La acidez en esta muestra (WZCD-800) es de menor fuerza que la que se observa en la muestra WZC-800°C, la cual todavía retiene piridina adsorbida a 400°C.

IV.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis EDS

Dado que la muestra WZCD-800 presentó claramente por DRX la presencia de la fase WO_3 , ésta fue sometida a un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico superficial EDS para tratar de elucidar la distribución de este óxido sobre la superficie de la zirconia.

En la Figura IV.3.9 se presentan dos imágenes SEM de la muestra WZCD-800. En la imagen (a) se puede observar como las partículas mayores presentan la formación de aglomerados menores 20 μm sin presentar contraste de color. Sin embargo, cuando la misma imagen es analizada por microscopía de barrido con retrodispersión de electrones (Backscatter) (BSEM) imagen (b), se puede apreciar claramente que existe un contraste de color entre estas dos partículas (blanco y gris). El análisis EDS de la muestra puso de manifiesto que las partículas blancas corresponden a partículas ricas en W (con aproximadamente 39% peso), las cuales están incrustadas en agregados de ZrO_2 . Estos últimos referidos como las partículas oscuras que presentan un contenido de tungsteno de 17.52 %.

Figura IV.3.8 Espectros FT-IR de la adsorción y desorción de piridina de la muestra WZCD-800 a diferentes temperaturas de análisis.

WZCD-800

(a)

(b)

Figura IV.3.9 Imágenes de microscopía electrónica de barrido y análisis EDS de WZCD-800

IV.4.- ZrO₂-WO_x preparada por el método hidrotérmico

En los materiales ZrO₂-WO_x preparados bajo este método de síntesis se realizaron varios estudios. Primeramente se sintetizaron tres sólidos a diferentes temperaturas (145, 165 y 225°C), manteniendo una concentración nominal de tungsteno constante de 15 % peso. Posteriormente, con el fin de identificar la estructura de las especies de tungsteno presentes en las muestras (no detectadas por DRX a la temperatura de síntesis), La muestra identificada como WZCH-165 fue calcinada a 560, 700 y 800°C. Finalmente, para estudiar el efecto del contenido de tungsteno se preparó una serie de materiales variando la concentración de este metal (5, 10, 15, 20 y 25 % peso). Para este estudio las muestras fueron preparadas a una temperatura de síntesis de 195°C, posteriormente esta serie de sólidos se calcinó a 800°C.

IV.4.1 Efecto de la temperatura de síntesis

IV.4.1.1 Composición química

El análisis de la composición química de las muestras determinado por espectroscopia de absorción atómica reveló que, para una concentración nominal de 15% peso de tungsteno, el contenido fue de 11.6 % peso de W (14.6 % peso de WO₃). Esta concentración de tungsteno no se ve modificada al calcar posteriormente los materiales. Es decir no existe pérdida de tungsteno durante el tratamiento de calcinación a 800°C. Los tratamientos térmicos fueron realizados en atmósfera dinámica de aire durante un periodo de 4 h.

IV.4.1.2 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales preparados a diferentes temperaturas de síntesis (145, 165 y 225°C) se muestran en la Figura IV.4.1. El patrón de DRX de la muestra sintetizada a 145°C indica que a esta temperatura se obtuvo un material completamente amorfo. Cuando se incrementa la temperatura de síntesis a 165°C se observó una disminución del material amorfo, con el incremento de la intensidad de las líneas de difracción asociadas a la fase tetragonal del ZrO₂. El crecimiento de la fase tetragonal fue favorecido sobre el de la fase monoclinica del ZrO₂, de la cual se detecta una

Figura IV.4.1 Patrones de difracción de rayos-x del material WZCH a diferentes temperaturas de síntesis 145, 165 y 225°C.

pequeña cantidad. A esta temperatura de síntesis aún se detecta una pequeña fracción de material amorfo y la fase de óxido de tungsteno no fue detectada por DRX. A 225°C prácticamente todo el remanente de material amorfo cristalizó en la fase tetragonal metaestable del óxido de zirconio. Solo se observó un ligero aumento de la fase monoclinica de la ZrO_2 . Respecto a la cristalización de una fase de óxido de tungsteno, solamente se detectó un pico de difracción ancho en la región de la fase ortorrómbica del WO_3 .

El efecto de la incorporación del tungsteno en la mezcla de síntesis sobre la cristalización de la zirconia se muestra en la Figura IV.4.2, donde se comparan los patrones de difracción de rayos-X de la muestra preparada sin tungsteno y con adición del 11.6 % peso de tungsteno ambas preparadas a una temperatura de síntesis de 145°C. A partir de los difractogramas de ésta figura se puede observar que el tratamiento hidrotérmico a 145°C de la mezcla de síntesis de la zirconia produce una mezcla de fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 . Es claro entonces que sin pasar por un tratamiento a alta temperatura se puede obtener una zirconia altamente cristalina. Por el contrario, el material preparado en presencia de tungsteno fue completamente amorfo. Por consiguiente, como en el caso de la zirconia dopada con tungsteno o sulfato, preparada por métodos no hidrotérmicos (Vaudagna y col., 1998, Stichert y col., 2001), la presencia de tungsteno desplaza a temperaturas más altas la cristalización de la zirconia.

IV.4.2 Efecto de la temperatura de calcinación

IV.4.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Respecto al efecto de la temperatura de calcinación sobre las muestras sintetizadas hidrotérmicamente a baja temperatura, la Figura IV.4.3 presenta los patrones de difracción de rayos-X del material sintetizado a 165°C (muestra WZCH-165) calcinado a 560, 700 y 800°C. Dos puntos importantes se detectan en el tratamiento a alta temperatura de esta muestra. Primero, la cristalización del material amorfo presente en este material a la fase tetragonal metaestable, sin promover la transformación de esta hacia la fase monoclinica. Segundo, aún en la muestra calcinada a 800°C no se observa la presencia clara de una fase

Figura IV.4.2 Efecto de la incorporación del tungsteno, Patrones de difracción de rayos-x de las muestras ZCH y WZCH a la misma temperaturas de síntesis.

Figura IV.4.3 Patrones de difracción de rayos-x del material WZCH a diferentes temperaturas de calcinación 560, 700 y 800°C.

de óxido de tungsteno, lo cual es indicativo de la fuerte interacción Zr-W que se produce en los materiales preparados por este método hidrotérmico.

Siguiendo con la metodología de trabajo de este estudio, el análisis estructural más detallado de los materiales, se realizó mediante el refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Al igual que en las muestras discutidas en las dos secciones anteriores este análisis puso de manifiesto que en las muestras cristalinas de síntesis a 165 y 225°C la estructura tetragonal del ZrO_2 observada por DRX se ajusta mucho mejor con la presencia de dos fases tetragonales (T1 y T2). Estas fases presentan la misma simetría en la celda unitaria, con parámetros similares de red a , b y c pero con diferente posición atómica del oxígeno dentro de la celda unitaria (resultados similares a los obtenidos en las muestras WZC-560 y WZC-700). La simetría de esta celda unitaria fue descrita con el grupo espacial $P4_2/nmc$ (Tabla IV.1.1) y las posiciones medidas de los átomos de oxígeno se presentan en la Tabla IV.4.1. La otra estructura cristalina presente en estos materiales fue la fase monoclinica del ZrO_2 , cuya simetría de celda unitaria fue descrita con el grupo espacial $P2_1/c$, (Tabla IV.1.2), donde las coordenadas atómicas varían en el intervalo de 0.03(4) a 0.72(3) en esta fase.

Para el material sintetizado a 165°C el refinamiento de la fase tetragonal indica una concentración de 34.0(6) % peso para la fase tetragonal T1 y 49(4) % peso para la fase T2 (Tabla IV.4.2). Esta última fase tetragonal del ZrO_2 corresponde a la fase microcristalina observada en el fondo del patrón de difracción de rayos-X (Figura IV.4.3). Los tamaños de cristal correspondientes fueron de 12.9(4) y 0.7(1) nm para las fases T1 y T2 respectivamente. Como se puede observar en la Tabla IV.4.3 los parámetros de red a y b en ambas fases fueron muy similares. Por otra parte, debido a la naturaleza microcristalina de la fase tetragonal T2 no fue posible determinar la posición u del átomo de oxígeno en dicha fase, por lo tanto tampoco se tuvo acceso a la determinación de sus distancias interatómicas. En relación con la fase monoclinica del ZrO_2 detectada en WZCH-165, esta presentó una concentración de 16(2) % peso, con un tamaño de cristal de 6.3(5).

Tabla IV.4.1. Posición de u del átomo de oxígeno en las fases tetragonales T1 y T2.

(°C)	T1	T2
165	0.415(3)	0.41
225	0.432(3)	0.51(2)
560	0.452(2)	
700	0.444(1)	
800	0.454(1)	

Tabla IV.4.2 Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de síntesis

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
WZCH-165	T1	34.0(6)	12.9(4)
	T2	49(6)	0.7(1)
	M	16(2)	6.3(5)
WZCH-225	T1	30(3)	17.5(8)
	T2	48(4)	14.5(3)
	M	21.5(5)	11.5(4)

Tabla IV.4.3. Parámetros de red en función de la temperatura de síntesis

Clave	Fase	a (nm)	b (nm)	c (nm)
WZCH-165	T1	0.35993(9)	b	0.5203(2)
	T2	0.359468	b	0.519647
	M	0.5189(9)	0.5004(9)	0.5413(9)
WZCH-225	T1	0.35825(9)	b	0.5197(2)
	T2	0.35983(8)	b	0.5237(2)
	M	0.5127(3)	0.5175(3)	0.5329(3)

Cuando la temperatura de síntesis hidrotérmica se eleva a 225°C, se observa que la fase tetragonal microcristalina T2, detectada a la temperatura de 165°C, se transforma en una fase tetragonal cristalina bien definida, con un tamaño de cristal que se incrementa de 0.7(1) a 14.5(3) nm.

En lo que concierne a los parámetros de red a , b y c éstos mostraron valores muy similares en las T1 y T2 de la zirconia (Tabla IV.4.3). Por lo tanto el incremento de la temperatura de síntesis sólo incrementa el tamaño de cristalito. Sólo las posiciones atómicas del átomo de oxígeno muestran una ligera variación (Tabla IV.4.1). Esta diferencia es más evidente cuando se ilustra la red de los poliedros característicos de la zirconia tetragonal (caso similar al estudio de la muestra WZC de la sección anterior, Figura IV.2.6 y IV.2.7). El efecto del incremento de la temperatura de síntesis a 225°C en la fase tetragonal T1, es la deformación del poliedro, que ocasiona una superficie cristalina "rugosa" en la proyección del cristalito perpendicular a los ejes a y c . Por otro lado, esta "rugosidad" casi desaparece en la fase tetragonal T2, donde la celda unitaria presenta una mayor simetría (la posición del átomo de oxígeno a lo largo del eje c se observa casi a la mitad de éste 0.51(2)). El análisis profundo de las estructuras cristalográficas de las fases presentes en las muestras WZCH-165 y WZCH-225 indica que se está llevando a cabo la sustitución isomórfica del tungsteno en la red de la zirconia, lo cual genera una solución sólida entre estos dos compuestos (Cortés-Jácome y col., 2002). Es importante mencionar que mediante el método de síntesis hidrotérmico, donde la presión del sistema es un factor importante, se pueden obtener materiales cristalinos con interacciones entre fases más importantes a mucho menor temperatura que las obtenidas en muestras sintetizadas por métodos convencionales.

En la Tabla IV.4.4 se presentan las distancias de enlace Zr-O de la estructura tetragonal del ZrO_2 para las fases T1 y T2 obtenidas a las dos diferentes temperaturas de síntesis, se puede observar que en la fase tetragonal T1 los ángulos ϕ y δ presentan diferencias importantes respecto a la fase tetragonal de la zirconia para lo que origina, como ya se discutió anteriormente, una deformación en la superficie de la red de poliedros de esta estructura. Una menor deformación de estos ángulos se observó en la fase tetragonal T2. También se destaca que cuando se incrementa la temperatura de síntesis la apertura de los ángulos ϕ y δ en la fase tetragonal T1 disminuye es decir la interacción del tungsteno

Table IV.4.4 Distancias interatómicas y ángulos de enlace

Clave	Fase	d_1 (nm)	d_2 (nm)	ϕ	δ
ZCH-145	T1	0.20924(6)	0.23585(6)	118.68(2)	114.69(2)
WZCH-165	T1	0.19939(6)	0.25054(6)	129.00(3)	118.95(2)
WZCH-225	T1	0.20266(6)	0.24358(6)	124.22(3)	117.34(2)
	T2	0.22686(6)	0.21830(6)	104.94(2)	111.01(2)

con la zirconia se debilita. Como consecuencia la estructura tetragonal T1 tiende a relajarse y los ángulos y distancias tienden a aproximarse a las que presenta la muestra de ZrO_2 puro (ZCH-145). Para la fase tetragonal T2 las distancias d_1 y d_2 fueron muy similares, lo que origina que la superficie de una red de poliedros representativa de esta estructura se observe como una superficie plana (Figura IV.2.7).

A continuación se describe el estudio del refinamiento de las estructuras cristalinas presentes en la muestra WZCH-165 calcinada a 650, 700 y 800°C.

La composición de fases y sus correspondientes tamaños de cristal se muestran en la Tabla IV.4.5. Como se observa en los datos, el incremento de la temperatura de calcinación no afecta substancialmente la composición porcentual de fases presentes en la muestra. La concentración promedio de las fases para todo el rango de temperatura de calcinación fue de 73 % peso para la fase tetragonal y 25 % peso para la fase monoclinica. Solamente el tamaño de cristalito de las fases presentes aumentó conforme se incrementó la temperatura de calcinación. Para la fase tetragonal el tamaño medido fue de 13.6(2), 14.2(1) y 17(1) nm para una temperatura de calcinación de 560, 700 y 800°C respectivamente. Mientras que para la fase monoclinica del ZrO_2 el tamaño fue de 8.1(3), 9.8(2) y 13.6(4) nm para 560, 700 y 800°C respectivamente. Por otra parte los parámetros de red son también casi independientes de la temperatura de calcinación (Tabla IV.4.6). Las posiciones atómicas del átomo de oxígeno y las distancias de enlace Zr-O se presentan en la Tabla IV.4.7.

Un punto importante que se deriva de los datos anteriormente descritos es el hecho de que en la muestra WZCH-165-800, a pesar de ser tratada a alta temperatura, no se logra evidenciar claramente la presencia de alguna fase de tungsteno, siendo que el análisis por absorción atómica reporta un contenido de 11.6 % peso de W.

Table IV.4.5 Composición de fases de la zirconia y tamaño de cristal en función de la temperatura de calcinación.

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)
WZCH-165-560	T	71(4)	13.6(2)
	M	28(2)	8.1(3)
WZCH-165-700	T	75.3(3)	14.2(1)
	M	24(1)	9.8(2)
WZCH-165-800	T	74(2)	18(2)
	M	26(2)	11.6(3)

Tabla IV.4.6 Parámetros de red en función de la temperatura de calcinación.

Clave	Fase	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)
WZCH-165-560	T	0.35920(4)	<i>b</i>	0.52005(7)
	M	0.5140(3)	0.5178(4)	0.5315(4)
WZCH-165-700	T	0.35938(2)	<i>b</i>	0.52008(5)
	M	0.5133(2)	0.5179(2)	0.5331(2)
WZCH-165-800	T	0.35945(2)	<i>b</i>	0.51956(4)
	M	0.5130(2)	0.5192(2)	0.5331(2)

Table IV.4.7 Distancias interatómicas del enlace Zr-O y ángulos por los enlaces O-Zr-O a diferentes temperaturas de calcinación.

Clave	Fase	<i>d</i> ₁ (nm)	<i>d</i> ₂ (nm)	φ	δ
ZCH-145	T	0.20924(6)	0.23585(6)	118.68(2)	114.69(2)
WZCH-165-560	T	0.20815(6)	0.23712(6)	119.28()	115.23(2)
WZCH-165-700	T	0.20608(6)	0.24003(6)	121.37(2)	116.08(2)
WZCH-165-800	T	0.20862(6)	0.23658(6)	118.97(2)	115.02(2)

Se concluye entonces que el método de síntesis hidrotérmico permite una interacción más fuerte interacción zirconia-tungsteno, obtenida a la temperaturas de síntesis tan bajas como 165 y 225°C bajo condiciones de presión autógena. Además este método permite obtener una alta dispersión del tungsteno, que permite estabilizar o retardar la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica de la zirconia así como la formación de cristales grandes de WO_3 .

IV.4.2.2 Análisis texturales

Las principales propiedades texturales de las muestras preparadas hidrotérmicamente a presión autógena se presenta en la Tabla IV.4.8.

En esta misma tabla se incluyen las características texturales de las muestras obtenidas después de la calcinación a 700 y 800°C de la muestra WZCH-165 algunas propiedades como área superficial, volumen de poro y finalmente en la última columna de la densidad de átomos de tungsteno por unidad de área. Como se puede observar la adición de tungsteno a la zirconia modifica de manera importante sus propiedades texturales. La síntesis hidrotérmica de la zirconia pura a 145°C (muestra ZCH-145) produce un material muy cristalino con un área específica de $136 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esta área es mucho más grande que aquella reportada para hidróxido de zirconia digerido con soluciones de diferentes cationes, Na^+ , K^+ y NH_4^+ a diferentes pH con área específica de 75 a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chuah G.K., 1999). La alta área específica en la muestra ZCH-145 se atribuye a la generación de

Tabla IV.4.8 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno

Muestra	Área superficial (m^2g^{-1})	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (Å)	W (atm/nm^2)
ZCH-145	136	0.212	62.62	0
WZCH-145	308	0.400	51.90	1.23
WZCH-165	169	0.275	65.19	2.25
WZ-CH-225	107	0.194	72.68	3.56
WZCH-165-700	94	0.204	86.63	4.06
WZCH-165-800	60	0.239	159.73	6.55

cristalitos más pequeños mediante la síntesis hidrotérmica. También es importante notar que la adición de tungsteno incrementa considerablemente el área de la zirconia. Para la muestra microcristalina WZCH-145 fue medida un área BET de $308 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Las muestras WZCH-165 y WZCH-225 presentaron un área específica de 169 y $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente. El incremento del área superficial de la zirconia en presencia de tungsteno es atribuido a la inhibición del proceso de sinterización debido a la presencia del dopante. La disminución de área superficial para un contenido constante de tungsteno, origina que presente un incremento en la densidad de átomos por unidad de área (Tabla IV.4.8). Para una temperatura de calcinación de 800°C se tiene una densidad de 6.55 atm/nm^2 . A esta temperatura el área superficial disminuye a $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo cual coincide con un incremento en el tamaño de cristalito (Tabla IV.4.5).

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras WZCH preparadas a diferentes temperaturas de síntesis, así como aquellas que presenta la muestra WZCH calcinada a 700 y 800°C se muestran en la Figura IV.4.4. Como se observa en esta figura, independientemente de la temperatura de síntesis, la muestra presenta la misma forma de isoterma. Esta corresponde al tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer Deming Deming y Teller)(Baiker, 1985), la cual es característica de los materiales mesoporosos con poros en forma de con cuello de botella, donde la abertura del poro es más estrecha que el cuerpo del mismo. La histéresis es del tipo H1 (de acuerdo a la IUPAC) e independiente de la temperaturas de síntesis (145 , 165 y 225°C). Este tipo de histéresis indica un tamaño y forma de poros uniformes en todas las muestras.

Por otra parte, el volumen adsorbido disminuye con el incremento de la temperatura de síntesis, lo cual esta asociado a la perdida del área microporosa, debido al crecimiento en el tamaño de cristal. La representación de la distribución porosa de estos materiales se presenta en la Figura IV.4.5. Como se muestra en la figura, la distribución del diámetro de poro es unimodal relativamente estrecha para todas las muestras. Sin embargo, se observa un ligero corrimiento hacia diámetros de poro más grandes cuando se incrementa la temperatura de síntesis y la temperatura de calcinación (700 y 800°C) para la muestra WZCH-165. Este corrimiento se explica por el aumento en los tamaños de cristal de las fases presentes. Así mismo, la muestra WZCH-800, con una distribución unimodal y

estrecha, presenta una mayor homogeneidad de poros cuando se compara con la muestra WZCD-800 de la Figura IV.3.6 de la sección anterior.

Figura IV.4.4 Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de WZCH a diferentes temperaturas de síntesis y calcinación.

Figura IV.4.5 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH a diferentes temperaturas de síntesis y calcinación.

IV.4.2.3 Espectroscopia infrarroja en transformadas de Fourier (FT-IR)

Con el fin de determinar la naturaleza de las especies de óxido de tungsteno presentes en la superficie de la zirconia se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja en transformadas de Fourier.

Los espectros de FT-IR de las muestras ZCH-145 y WZCH-165; así como los espectros de esta última calcinada a 560, 700 y 800°C se presentan en la Figura IV.4.6. Los espectros FT-IR fueron registrados después de tratamiento de las muestras a dos temperaturas (26 y 400°C). A partir de los espectros registrados a 26°C se puede observar que el espectro correspondiente a la muestra de ZrO_2 puro (muestra libre de tungsteno, Figura IV.4.6^a) presenta tres bandas de vibración bien definidas. La primera a 757 cm^{-1} es asignada a la presencia de la fase monoclinica del ZrO_2 mientras que las bandas a 1043 y 1157 cm^{-1} son asignadas a modos de vibración Zr-O de la fase tetragonal de la zirconia. En la zirconia promovida con tungsteno sintetizada a 165°C, (muestra WZCH-165, Figura IV.4.6b) el espectro correspondiente muestra la aparición de una banda a 943 cm^{-1} , ésta ha sido asignada a la vibración W=O. Boyse y Ko (1997^a) asignan a las bandas en el intervalo de 970 a 990 cm^{-1} a especies politungstato solvatadas. En este caso el corrimiento de la banda a longitudes de onda más bajas (943 cm^{-1}), indica que existe una más fuerte interacción del tungsteno con la zirconia en esta muestra. Posteriormente, cuando la muestra WZCH-165 es tratada a temperaturas de 560, 700 y 800°C Figuras IV.4.6c, IV.4.6d y IV.4.6e respectivamente, se observa que la banda de 943 cm^{-1} se desplaza a 970 cm^{-1} . Esto se explica por el debilitamiento de la interacción Zr-W con la temperatura de calcinación, y la consecuente sinterización de las especies de tungsteno para generar la formación de WO_3 . Resultados que concuerdan con los obtenidos del refinamiento de los espectros de DRX con el método Rietveld (Tabla IV.4.4).

En la muestra WZCH-165-800 las bandas observadas a 1100 y 1260 cm^{-1} están asociadas por lo tanto a la presencia de especies WO_x . Aunque por DRX esta especie no fue claramente visible el análisis de absorción atómica indica claramente la presencia de tungsteno en la muestra. Este resultado está de acuerdo con algunos estudios de Iglesia y col., (1999), Boyse y Ko (1997^a), quienes establecen que estas especies de tungsteno emergen y cristalizan en una fase definida de WO_3 con el incremento de la temperatura de

Figura IV.4.6 Espectros FT-IR de WZCH a las temperaturas de análisis de 26 y 400°C. (a) Z-CH-145, (b) WZCH-165, (c) WZCH-165-560, (d) WZCH-165-700, (e) WZCH-165-800

calcinación. Por otra parte, cuando la temperatura del análisis FT-IR se incrementa a 400°C, se observa que no existe efecto térmico que ocasione desviación en las bandas de vibración anteriormente descritas, esto posiblemente es debido a que el material de síntesis es ya cristalino y el tratamiento a altas temperaturas no perturba su estructura.

Por otra parte, el tipo y fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ preparados por el método hidrotérmico fueron determinados mediante la espectroscopía infrarroja de la piridina adsorbida.

Los espectros de FT-IR de la piridina adsorbida en las muestras ZCH-145 y WZCH-165, así como los obtenidos en esta última muestra calcinada a 700 y 800°C se presentan en la Figura IV.4.7 Los espectros fueron registrados a dos temperaturas de evacuación 26 y 400°C. El espectro FT-IR de la piridina adsorbida sobre la zirconia cristalina pura (ZCH-145, Figura IV.4.7^a), registrado después de la evacuación a 26°C, muestra principalmente la presencia de sitios ácidos Lewis (bandas de vibración a 1443 y 1609 cm^{-1}). Sobre este

Figura IV.4.7 Espectros FT-IR de adsorción de piridina de WZCH evacuados a 26 y 400°C. (a) ZCH-145, (b) WZCH-165, (c) WZCH-165-700, (d) WZr-CH-165-800.

sólido no se logra evidenciar claramente la presencia de acidez Brønsted, identificada por la banda a 1540 cm^{-1} sin embargo, lo que se observa es una banda ancha en el intervalo de 1515 a 1582 cm^{-1} . Si se considera que esta banda puede envolver a la banda de vibración de los 1540 cm^{-1} , entonces esta muestra presentaría ambos tipos de acidez. Bodoardo y col. en 1994 han reportado que la piridina adsorbida sobre sitios de Lewis puede reaccionar con un OH vecino para producir α -piridona, la cual presenta una banda de vibración en la región de 1500 - 1600 cm^{-1} . Aunque estos autores observan la formación de α -piridona a 400°C , esta banda ancha observada en este estudio a 26°C podría atribuirse a esta especie. Esta banda también se observa en el sólido sintetizado a 165°C (muestra WZCH-165, Figura IV.4.7b). Un aspecto importante es que ambas muestras (ZCH-145 y WZCH-165) son materiales, que aunque cristalinos no han sido calcinados previamente. Por otra parte, en los espectros de la piridina adsorbida sobre las muestras calcinadas WZCH-165-700 y WZCH-165-800 se observó la presencia de sitios ácidos Lewis (bandas a 1443 y 1609 cm^{-1} y Brønsted (bandas a 1639 y 1540 cm^{-1}). En consecuencia se deduce que es el proceso de

calcinación que genera la acidez Brønsted. Es decir, este tipo de acidez esta asociada a la formación de los pequeños cristalitas de WO_x , observados mediante DRX en las muestras calcinadas a alta temperatura.

IV.4.5 Microscopía electrónica de Barrido y análisis EDS

En la Figura IV.4.8a se presenta la imagen de microscopía electrónica de barrido y en esta misma imagen analizada con retrodispersión de electrones (Backscatter) (Figura IV.4.8b) de la muestra WZCH-165-800. Sobre esta misma figura se muestra el análisis químico, medido por espectroscopía de difracción de electrones (EDS), de esta misma muestra. En la imagen (a) se observa que la muestra WZCH-165-800 esta constituida por partículas aglomeradas menores de $10\mu\text{m}$. Sin embargo, cuando la misma imagen es analizada por microscopía de barrido con retrodispersión de electrones (Backscatter) (BSEM) (b), se constató que no existe ningún contraste de color, como aquel observado en la muestra WZCD-800 discutida anteriormente en la sección IV.3. El análisis EDS realizado sobre la muestra indica un contenido de tungsteno del 12.8 % peso. La ausencia de contraste de color mostrada por la imagen BSEM, indica que el tungsteno presente se encuentra disperso sobre la zirconia. En este caso particular solo por medio del análisis químico de absorción atómica (11.6% peso) y análisis EDS (12.8% peso), fue posible encontrar evidencia de tungsteno. Se destaca la composición muy similar media por ambas técnicas.

WZCH-800

(a)

(b)

Figura IV.4.8 Imágenes de microscopia electrónica de barrido y análisis EDS de la muestra WZCH-800

IV.5 Síntesis de materiales por el método hidrotérmico variando contenido de tungsteno

Hasta este momento todos los estudios realizados en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ fueron en muestras con un contenido nominal de 15 % peso de tungsteno. En esta sección se analizará el efecto de variar el contenido de tungsteno en los materiales preparados por el método hidrotérmico. La temperatura de síntesis empleada fue de 195°C debido a que a 165°C el alto contenido de W no permitió la cristalización del material desde la síntesis. Así mismo, se discutirán los resultados del efecto de la calcinación post-síntesis a 800°C de estos mismos materiales.

IV.5.1 Composición Química

Para las muestras con un nominal contenido de tungsteno 5, 10, 15, 20, 25 % peso, el análisis por espectroscopia de absorción atómica midió una concentración de tungsteno de 4.7, 8.6, 14.5, 15 y 16.5 % peso de W respectivamente. Un primer punto que sobresale del análisis de la composición química de los materiales es el hecho de que para un contenido nominal de tungsteno del 20 y 25 % peso, el material solo retiene 15 y 15.6 % peso respectivamente. Para los materiales preparados con un rango de concentración de tungsteno del 5 al 15 %, la concentración prácticamente corresponde a la real. Aparentemente, bajo este método y condiciones de preparación el sólido $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ no acepta un contenido de tungsteno superior al 15 % peso. Este comportamiento posiblemente este asociado a un efecto de redisolución de la sal de tungsteno empleada, la cual posteriormente se elimina en las aguas de filtrado. Las muestras con un contenido nominal de tungsteno de 15, 20 y 25 % peso, prácticamente presentan el mismo contenido de tungsteno (aproximadamente 15 % peso). Posteriormente todas las muestras fueron calcinadas a 800°C en atmósfera de aire.

IV.5.2 Análisis de Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados a 195°C con diferentes contenidos de W se muestran en la Figura IV.5.1. En la nomenclatura de las muestras indica el contenido real de tungsteno. Para todos los materiales el patrón de difracción de rayos-X muestra una estructura cristalina bien definida de la fase tetragonal,

así como una pequeña fracción de la fase monoclinica del ZrO_2 . En ninguna muestra se logra evidenciar la presencia de alguna fase de óxido de tungsteno. Cuando las muestras fueron calcinadas a la temperatura de 800°C , tampoco se puso de manifiesto de manera clara la presencia del tungsteno (Figura IV.5.2). En las muestras preparadas con el más bajo (4.7 % peso) y alto (16.5 % peso) contenido de tungsteno, el tratamiento a 800°C provocó el mayor crecimiento de la fase monoclinica del ZrO_2 .

El refinamiento de las estructuras cristalográficas del estudio de DRX por el método de Rietveld estableció que tanto las muestras cristalinas de síntesis a 195°C como las muestras calcinadas a 800°C , están constituidas por las fases cristalinas, tetragonal y monoclinica del ZrO_2 . Solamente en la muestra 16.5WZCH-195-800 se detectó la fase ortorrómbica del WO_3 . Para el refinamiento de las estructuras tetragonal de ZrO_2 , monoclinica del ZrO_2 y ortorrómbica del WO_3 , la simetría de las celdas unitarias fue descrita con los grupos espaciales $P4_2/nmc$ (Tabla IV.1.1), $P2_1/c$, (Tabla IV.1.2), $Pmnb$ (Tabla IV.1.4) respectivamente. En todas las muestras las posiciones atómicas de los átomos de oxígeno de la fase tetragonal fueron aproximadamente de 0.453(2). Es decir, estas posiciones no muestran variación al incrementar el contenido de tungsteno, o cuando las muestras son calcinadas a 800°C . En lo que concierne a la fase monoclinica de la zirconia, las coordenadas atómicas variaron en el intervalo de 0.08 a 0.82 en todos los casos.

A partir de los datos de la Tabla IV.5.1 se puede observar que los materiales de síntesis a 195°C , hasta una concentración de tungsteno de 14.5% peso (muestras 4.7WZCH-195, 8.6WZCH-195 y 14.5WZCH-195), presentan una composición de la fase tetragonal del ZrO_2 constante (alrededor de 83-85 % peso). Posteriormente esta concentración de la fase tetragonal del ZrO_2 disminuye a 65(4) y 49(4) % peso cuando el contenido de W se incrementa a 15 y 16.5 % peso. Esta disminución se presenta no obstante que en el sólido final la concentración de tungsteno fue prácticamente la misma que en la muestra 14.5WZCH-195. Por lo tanto, es durante la etapa inicial del crecimiento de los cristalitos de zirconia que se favorece la mayor formación de la fase monoclinica del ZrO_2 . Este comportamiento posiblemente este asociado a procesos de saturación o redisolución de especies tungsteno en la mezcla de partida bajo condiciones de temperatura y presión

Figura IV.5.1 Patrones de difracción de rayos-x de las muestras WZCH con diferentes contenidos de tungsteno a la temperatura de síntesis de 195°C.

Figura IV.5.2 Patrones de difracción de rayos-x del material WZCH con contenidos de tungsteno a la temperatura de calcinación de 800°C.

autógena. En cualquier muestra siempre se obtiene una mezcla de fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 contrariamente a lo esperado de una especie dopante que inhibe la sinterización de la zirconia. El incremento del contenido de W en las muestras, provoca que el tamaño de cristal de la fase tetragonal aumenta de 11.0(1) hasta 16.3(4)nm (Tabla IV.5.1). En lo que concierne al tamaño de cristal de la fase monoclinica del ZrO_2 , éste disminuye con el aumento de tungsteno. Los parámetros de red a , b y c fueron calculados también por refinamiento de la estructura y se presentan en la Tabla IV.5.1. En ésta se observa que ambas fases cristalinas no mostraron diferencias significativas al variar el contenido de W. La composición de fases, tamaños de cristal y parámetros de red de las muestras tratadas a 800°C se presentan en la Tabla IV.5.2. Aquí se observa que existe una disminución de la fase tetragonal con el correspondiente incremento de la fase monoclinica, comportamiento contrario al mostrado por los materiales de síntesis (no calcinados).

Tabla IV.5.1 Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de síntesis.

Clave	Fase	Composición (% peso)	Tamaño de cristal (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
4.7WZCH-195	T	82(3)	11.0(1)	0.35975(4)	a	0.51879(8)
	M	18.1(5)	14(1)	0.5156(3)	0.5193(4)	0.5310(4)
8.6WZCH-195	T	86.7(4)	13.0(1)	0.35975(3)	a	0.51977(7)
	M	13.3(6)	10.5(7)	0.5125(5)	0.5187(6)	0.5323(5)
14.5WZCH-195	T	83.7(5)	16.1(2)	0.35955(2)	a	0.52089(3)
	M	16.2(6)	12.0(7)	0.5130(2)	0.5184(2)	0.5337(2)
15WZCH-195	T	65(4)	16.1(3)	0.35942(4)	a	0.52201(8)
	M	34.5(7)	9.5(4)	0.5110(3)	0.5177(3)	0.5340(3)
16.5WZCH-195	T	49(4)	16.3(4)	0.35946(5)	a	0.5223(1)
	M	51(2)	6.2(2)	0.5099(4)	0.5172(5)	0.5346(4)

T: Fase tetragonal de ZrO_2 .

M: Fase monoclinica de ZrO_2 .

Tabla IV.5.2 Tamaño de cristal y composición en función de la temperatura de calcinación.

Clave	Fase	Comp. (% peso)	Tamaño cristal (nm)	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)
4.7WZCH-195-800	T	29(3)	14.0(3)	0.35969(4)	<i>a</i>	0.5185(1)
	M	71.4(6)	19.0(4)	0.51395(9)	0.5200(1)	0.5314(1)
8.6WZCH-195-800	T	79(3)	15.4(2)	0.35936(2)	<i>a</i>	0.51921(4)
	M	21(3)	19(2)	0.5143(2)	0.5179(2)	0.5314(2)
14.5WZCH-195-800	T	74(3)	16.6(2)	0.35928(3)	<i>a</i>	0.52013(6)
	M	26(2)	19(1)	0.5133(2)	0.5179(2)	0.5329(2)
15WZCH-195-800	T	61.1(4)	19.9(2)	0.35921(1)	<i>a</i>	0.5208(3)
	M	38.9(4)	17.4(4)	0.51333(6)	0.5189(6)	0.5328(6)
16.5WZCH-195-800	T	52.3(3)	19.0(3)	0.35913(3)	<i>a</i>	0.52059(6)
	M	39.7(4)	17.6(4)	0.5137(1)	0.5189(1)	0.5324(1)
	O	7.9(2)	44(8)	0.7699(2)	0.7403(4)	0.7479(3)

T: Fase tetragonal de ZrO_2 .

M: Fase monoclinica de ZrO_2 .

O: Fase ortorrómbica WO_3 .

También se detectó un incremento en el tamaño de cristal de la fase tetragonal debido al efecto de la temperatura de calcinación mientras que el de la fase monoclinica permanece prácticamente constante.

Es importante mencionar que solo en la muestra 16.5WZCH-195-800, además de las fases tetragonal y monoclinica de la ZrO_2 se observa la presencia de la fase ortorrómbica WO_3 con 7.9(2)% peso. Por otro lado, las distancias y ángulos de enlace principales del poliedro característico de la fase tetragonal de la zirconia, se resume en la Tabla IV.5.3. Al comparar estos parámetros con aquellos del ZrO_2 puro, se detectan algunas diferencias. La distancia d_I para ZrO_2 puro es de 0.20924(6) nm y cuando es

Tabla IV.5.3. Longitudes de enlace de la fase tetragonal de la muestra WZCH en función del contenido de tungsteno.

W (%)	Temperatura (°C)	d_1 (nm)	d_2 (nm)	ϕ	δ
0	145	0.20924(6)	0.23585(6)	118.68(2)	114.69(2)
4.7	195	0.20860(6)	0.23664(6)	119.16(2)	114.98(2)
8.6	195	0.20700(6)	0.23904(6)	120.67(2)	115.71(2)
14.5	195	0.20768(6)	0.23834(6)	119.92(2)	115.53(2)
15	195	0.20670(6)	0.23989(6)	120.79(2)	116.03(2)
16.5	195	0.20723(6)	0.23931(6)	120.29(2)	115.84(2)
4.7	800	0.21011(6)	0.23460(6)	117.73(2)	114.35(2)
8.6	800	0.20719(6)	0.23824(6)	120.27(2)	115.54(2)
14.5	800	0.20536(6)	0.24094(6)	122.04(2)	116.37(2)
15	800	0.20559(6)	0.24082(6)	121.80(2)	116.33(2)
16.5	800	0.20607(6)	0.23997(6)	121.24(2)	116.11(2)

incorporado el tungsteno ésta disminuye ligeramente a 0.20860(6), comportamiento opuesto para la distancia d_2 , la cual aumenta ligeramente. Estas modificaciones interatómicas, muestran el efecto de la interacción del tungsteno con la zirconia. Por consiguiente cuando esta interacción se hace más débil, las distancias de enlace tienden a regresar a las distancias que presenta el ZrO_2 sin tungsteno. Por ejemplo en la muestra 4.7WZCH-195-800 tratada a alta temperatura la distancia d_1 aumenta ligeramente; sin embargo en las muestras 14.5WZCH-195-800 y 15WZCH-195800 por el contrario disminuye ligeramente, indicando que la interacción Zr-W es más fuerte por el efecto de la temperatura para este caso en particular.

IV.5.3 Análisis Texturales

Las principales propiedades texturales de las muestras con diferente contenido de tungsteno y calcinadas a 800°C se presentan en la Tabla IV.5.4. En esta misma tabla se muestra el contenido de tungsteno por unidad de área. El área específica de estos

Tabla IV 5.4 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno de las muestras sintetizadas.

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro prom. de poro (Å)	W (atm/nm ²)
4.7WZCH-195	129	0.169	43	1.19
8.6WZCH-195	121	0.175	50	2.33
15WZCH-195	118	0.206	62	4.16
16.5WZCH-195	149	0.211	51	3.62

materiales, que son cristalinos de síntesis, no muestra una tendencia específica con respecto al incremento del contenido de W. Para bajos contenidos de tungsteno, el área específica prácticamente permanece constante. Solamente la muestra 16.5WZCH-195 presenta un pequeño incremento en el área específica. Por su parte, el volumen de poro se incrementa linealmente (de 0.169 a 0.211 cm³g⁻¹) con el contenido de tungsteno, manteniéndose el diámetro promedio de poro alrededor de 50 Å para todas las muestras.

Respecto al contenido de tungsteno por unidad de área, como se esperaba dado la poca variación en el área específica, éste se incrementa con el aumento del tungsteno en la muestra. Solo para la zirconia con el máximo contenido de tungsteno, éste parámetro disminuye significativamente, dado su mayor área específica.

Cuando los materiales se calcinan a 800°C, se observa una disminución importante del área específica (Tabla IV.5.5) lo cual coincide con un incremento en el tamaño de cristal (Tabla IV.5.1). De manera interesante se puede apreciar que el área específica de todos los sólidos es prácticamente la misma (alrededor de 50 m²g⁻¹). El aumento en el tamaño promedio de poro que se observa en las muestras calcinadas es consecuencia del incremento del tamaño de cristal como se discutió anteriormente.

La disminución del área específica provoca una mayor densidad de átomos de W/nm², observando una densidad de hasta 11.75 átomos de W/nm² para la muestra 16.5WZCH-195-800.

Tabla IV 5.5 Propiedades texturales y densidad del contenido de tungsteno.

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro prom. de poro (Å)	W (atm/nm ²)
4.7WZCH-195-800	46	0.463	148	3.35
8.6WZCH-195-800	53	0.160	78	5.31
14.5WZCH-195-800	54	0.164	77	8.79
15WZCH-195-800	49	0.19	100	10.02
16.5WZCH-195-800	46	0.55	278	11.75

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas se presentan en la Figura IV.5.3. Como se observa independientemente del contenido de tungsteno, todos los materiales presentan la misma forma de isoterma. Estas corresponden al tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer Deming Deming and Teller)(Baiker, 1985), característica de los materiales mesoporosos con poros en forma de con cuello de botella, donde la abertura del poro es más estrecha que el cuerpo del poro. La histéresis es del tipo H1 (acordado por la IUPAC), la cual indica la presencia de materiales con un tamaño y forma de poros uniformes. Sin embargo, para la muestra con menor contenido de tungsteno (4.7WZCH-195-800) la histéresis es más ancha, indicando una mayor heterogeneidad en la forma y tamaño de los poros, lo que coincide con el incremento en el tamaño de cristal (Tabla IV.5.2).

Respecto a la distribución porosa de los materiales, en la Figura IV.5.4 se muestran las que presentan los sólidos sin calcinar (WZCH-195). Se observa una distribución de poros unimodal y estrecha para las muestras 4.7WZCH-195, 14.5WZCH-195 y 15WZCH-195, mientras que para la muestra 16.5WZCH-195 esta distribución tiende a ser de tipo bimodal. Este último comportamiento es atribuido a las dos diferentes fases de la zirconia presentes en esta muestra, así como al mayor tamaño de cristal que presenta la fase de óxido de tungsteno. En las muestras calcinadas a 800°C (Figura IV.5.5) la distribución porosa se mantiene de tipo unimodal la cual se desplaza ligeramente a diámetros de poro mayores. Es importante resaltar la distribución porosa unimodal muy estrecha que presentan en general todas las muestras, la cual significa poros más uniformes en tamaño.

Figura IV.5.3 Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de WZCH con diferentes contenidos de tungsteno.

Figura IV.5.4 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH con diferentes contenidos de tungsteno.

Figura IV.5.5 Distribución del diámetro promedio de poro de WZCH con diferentes contenidos de tungsteno.

IV.6 Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales sintetizados

La evaluación de las propiedades catalíticas de las diferentes series de materiales sintetizados, en la reacción de isomerización del n-hexano, se realizó primeramente en ausencia de sitios metálicos. Posteriormente, las dos series de sólidos sintetizados mediante el método hidrotérmico (diferente temperatura de síntesis a contenido constante de tungsteno y diferente concentración de tungsteno a temperatura de síntesis constante) fueron impregnadas con 1 % peso de platino para medir su comportamiento en presencia de una fase metálica.

Como ya se mencionó anteriormente la adición de la fase metálica de platino al sistema ZrO_2-WO_x mejora el comportamiento catalítico en este tipo de materiales (Larsen y col., 1996, Yori y col., 1998, Vaudagna y col., 1998^b). El mecanismo de la reacción de isomerización cambia de un mecanismo exclusivamente ácido a un mecanismo bifuncional. El alto contenido de platino introducido en las muestras seleccionada (los catalizadores industriales son impregnados con 0.3-0.35 % peso de Pt) garantizará que la velocidad de reacción sea principalmente controlada por el sitio ácido y no por la función deshidrogenante/hidrogenante (Armendáriz H.H., 1997).

Una vez que todas las series de materiales fueron sintetizadas y con el fin de hacer una selección rápida de algunos parámetros de evaluación, así como determinar rápidamente las mejores reformulaciones y condiciones de síntesis de los sólidos, estas se sometieron a una evaluación catalítica en un equipo de catálisis combinatoria (Cawse, 2000 y Senkan., 2001).

De una manera general, este equipo consiste de un sistema de reacción provisto de 48 microreactores del tipo de lecho fijo. Esto significa que 48 diferentes muestras pueden ser simultáneamente evaluadas bajo una sola y misma condición de tiempo de reacción, WHSV, temperatura, presión y relación H_2/nC_6 . En una segunda serie de evaluaciones catalíticas, las muestras con diferente contenido de tungsteno, preparadas por el método hidrotérmico y calcinadas a 800°C, fueron seleccionadas para medir su actividad catalítica en función del tiempo de reacción en un sistema de reacción convencional (Figura III.5).

Las series de materiales sintetizados WZC, WZCD y WZCH se impregnaron con 1% de Pt mediante una solución etanólica 0.5 mg Pt/lit por el método de evaporación.

IV.6.1 Influencia del método de síntesis y temperatura de calcinación

De los materiales preparados por el método de: 1) Coprecipitación (11.6WZC), 2) preparados por el método de coprecipitación con digestión térmica (15WZCD) y 3) preparados por el método coprecipitación con tratamiento hidrotérmico a presión autógena (11.6WCH). Los resultados de actividad corresponden a las muestras 11.6WZCH-165 y aunque esta ya es cristalina de síntesis, el sólido se calcinó también a 560, 700 y 800°C. De los datos de la Tabla IV.6.1, un primer punto que destaca es la baja actividad catalítica de la muestra preparada por el método hidrotérmico (11.6WZCH-165). Sin embargo, cuando se calcina a 560°C y se compara con las otras dos muestras calcinadas a esta misma temperatura, este material presenta la mayor actividad catalítica. Cuatro veces mayor que la muestra 11.6WZC-560 y 50 % más alta que la muestra 15WZCD-650. El incremento de la temperatura de calcinación a 800°C, origina en todos los casos un aumento de la actividad catalítica del material. A esta temperatura de tratamiento térmico, la muestra con la mayor

Tabla IV.6.1 Conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras sintetizadas por diferentes métodos.

Material	Conversión (% mol)	Selectividad (% mol)			
		2,2 DMB	2,3 DMB	2 MP	3 MP
11.6WZC-560°C	0.37	0.0	0.0	0.0	100
11.6WZC-700°C	0.59	0.0	0.0	0.0	100
11.6WZC-800°C	4.23	0.0	15.3	52.62	32.08
15WZCD-650°C	0.97	0.0	0.0	56.72	43.58
15WZCD-700°C	3.97	0.0	15.35	52.32	32.34
15WZCD-800°C	6.98	0.0	15.40	52.85	31.75
11.6ZWCH-165	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.6ZWCH-165-560°C	1.49	0.0	0.0	55.87	44.13
11.6ZWCH-165-800°C	2.9	0.0	15.00	52.36	32.64

T = 260°C, P = 30psi, Re. molar = 8.19, τ = 1.92 s

actividad catalítica es la preparada por el método de coprecipitación con digestión térmica 6.8 % de conversión, prácticamente el doble que la muestra 11.6WZCH-165-800.

Estos resultados de actividad catalítica ponen en evidencia dos hechos importantes. Primero, se puede preparar una zirconia promovida con tungsteno catalíticamente activa para la reacción de isomerización del n-hexano. Segundo, especies de tungsteno altamente dispersas en la superficie de la zirconia muestra una baja o nula actividad catalítica. Para una temperatura de calcinación de 560°C el análisis por DRX no mostró evidencia de alguna especie más voluminosa de óxido de tungsteno y los estudios de FT-IR indicaron que la acidez es principalmente de tipo Lewis. Sin embargo, cuando las muestras se calcinan a 800°C, debido a un proceso de sinterización la densidad de las especies WO_x en la superficie de la zirconia se incrementa, favoreciendo de esta manera la generación de acidez tipo Brønsted y por tanto la actividad catalítica. El incremento de la fuerza de los sitios ácidos en los materiales calcinados a 800°C se pone también de manifiesto por la formación del isómero 2,3DMB, el cual demanda de un sitio de mayor fuerza ácida para su aparición.

De acuerdo al espectro de DRX de la muestra 11.6WZCH-165-800, donde apenas empieza a vislumbrarse la formación de la fase de óxido de tungsteno, es claro que este material necesita una mayor temperatura de calcinación para favorecer la formación de las especies más voluminosas de WO_x , como aquellas detectadas en la muestra 15WZCD-800.

IV.6.2 Influencia de la incorporación de platino

La importancia de la adición de platino a los materiales ZrO_2-WO_x sobre la actividad catalítica de los mismos se observa en los datos de la Tabla IV.6.2. Aquí se presentan los datos de conversión y selectividad de las muestras 11.6WZCH-165-700 y 11.6WZCH-165-800, las cuales fueron impregnadas con 1 % peso de Pt.

El pasar de un mecanismo de reacción puramente ácido (muestra 11.6WZH-165-800) a un mecanismo bifuncional (muestra Pt/11.6WZCH-165-800) se logra incrementar la conversión de 2.9 % mol a 51.22 % mol. En la distribución de los productos de reacción

Tabla IV.6.2 Conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras promovidas con platino.

Material	Conversión (% mol)	Selectividad (% mol)			
		2,2 DMB	2,3 DMB	2 MP	3 MP
Pt/15WZCH-165-700°C	26.16	2.48	5.35	55.41	36.77
Pt/15WZCH-165-800°C	51.22	5.43	8.55	51.83	34.19

T = 260°C, P = 30psi, Re. molar = 8.19, τ = 1.92 s

dada por ésta última muestra se observa la presencia del isómero 2,2DMB, el cual requiere la presencia de un sitio ácido muy fuerte para su formación (Chevalier y col., 1977). Producto, que por otra parte, es muy deseado dado el alto número de octano que posee.

IV.6.3 Influencia del contenido de tungsteno

En las secciones anteriores, a través de los resultados de actividad catalítica se puso de manifiesto la importancia del método de preparación, pero sobre todo de la temperatura de activación o calcinación, sobre la generación de sitios ácidos activos en los materiales ZrO₂-WO_x. Una vez que se ha definido el protocolo de preparación y la temperatura de calcinación, a continuación se analizará la influencia del contenido de tungsteno sobre las propiedades catalíticas del zirconio promovida con tungsteno a diferentes concentraciones.

Como ya se mencionó en la sección de preparación y caracterización de los materiales, para este estudio se prepararon 5 muestras con un contenido final de tungsteno, medido por espectroscopia de absorción atómica de 4.7, 8.6, 14.5, 15 y 16.5 % peso de W. La evaluación catalítica se realizó sobre los materiales calcinados sin promover y promovidos con platino.

Las propiedades catalíticas del zirconio promovida con diferentes contenidos de tungsteno y promovida con platino, se resumen en la Tabla IV.6.3. En la Figura IV.6.1 se muestra el efecto del porcentaje de tungsteno en el sólido, medido por espectroscopia de absorción atómica, sobre el grado de conversión. Sobre esta gráfica se observa que la actividad de isomerización de n-hexano pasa por un máximo cuando se incrementa el contenido de tungsteno. Este comportamiento de la actividad con el contenido de tungsteno

Tabla IV.6.3 Resultados de conversión y selectividad en la reacción de isomerización de n-Hexano de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico con 1 % peso de Pt.

Material	X_A (% mol)	Selectividad (% mol)			
		2,2 DMB	2,3 DMB	2 MP	3 MP
4.7WZCH-195-800	7.76	0.27	2.78	49.86	31.16
8.6WZCH-195-800	17.17	3.29	9.19	51.65	32.96
14.5WZCH-195-800	13.54	3.49	10.79	49.11	29.52
15WZCH-195-800	5.39	2.22	10.24	40.15	24.58
16.5WZCH-195-800	5.30	3.76	9.70	49.22	31.46

$T = 260^\circ\text{C}$, $P = 14.7\text{psi}$, $\text{Re. molar} = 8.19$, $T_{\text{rxn}} = 5\text{ min}$, $\tau = \text{WHSV} = 1.92\text{ s}$

Figura IV.6.1 Gráfica de conversión contra contenido real de tungsteno en la reacción de isomerización de n-hexano del material Pt/WZCH-195-800.

esta de acuerdo con lo observado por otros autores (Santiesteban y col., 1997 y Hino y Arata, 1980). Sin embargo, estos autores reportan que el máximo de actividad se alcanza para un contenido de tungsteno de alrededor del 15-16 % peso, mientras que en el presente estudio el máximo de conversión se obtuvo con un contenido de aproximadamente 8-10 % peso. Estos resultados sugieren por lo tanto que, bajo las condiciones de síntesis y tratamiento de activación descritas en las muestras $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ preparadas por el método hidrotérmico se tiene un mejor aprovechamiento de la carga de tungsteno introducida al material. De acuerdo a lo reportado por Santiesteban y col., 1997 para la muestra de zirconio dopada con tungsteno representa aproximadamente la cobertura de una monocapa, asumiendo la presencia de especies superficiales WO_4^- . Mientras que, una carga de 15-16 % peso de tungsteno representa la cobertura de 2 monocapas con estas mismas especies. Para bajo contenidos de W (< 12 % peso), Santiesteban y colaboradores establecen que la interacción Zr-W es tan fuerte que las oxoespecies de tungsteno son menos reactivas (especies difícilmente reducibles), por consiguiente es necesario una mayor cantidad de W para las especies WO_x sean catalíticamente más activas (especies más fácilmente reducibles). En este mismo sentido Iglesia y colaboradores en 1999 han señalado que el máximo de actividad por sitio fue obtenido para tamaños de especies WO_x equivalentes a una densidad de alrededor de 10 átomos W/nm^2 . Analizando nuestros resultados bajo esta perspectiva se observa que la muestra 8.6WZCH-195-800 presenta el máximo de actividad con una densidad $5.31 \text{ átomos W/nm}^2$ 50% menor que la reportada por Iglesia y colaboradores.

Estos mismos autores asocian la naturaleza de las especies de óxido de tungsteno a clusters de WO_x altamente distorsionados. Considerando la cobertura de una monocapa detectada en la muestra 8.6WZCH-195-800 la naturaleza de las especies de tungsteno superficiales estaría más de acuerdo con el modelo propuesto por Afanasiev y colaboradores en 1999, en el cual oxoaniones de tungsteno rodean un grupo óxido de zirconio con un OH unido al átomo de Zr siendo responsable de la alta actividad catalítica.

Por supuesto este modelo es cierto solo si se asume que todo el tungsteno se encuentra sobre la superficie del zirconio.

Esquema IV.6.1 Estructuras del sitio ácido activo catalítico, Afanasiev y col., 1994

Es importante mencionar que estos resultados de actividad catalítica fueron obtenidos en un equipo de microreacción tradicional (Figura III.5), a diferencia de los discutidos en la sección IV.6.1 anteriormente obtenidos en el equipo de química combinatoria. Básicamente, la diferencia entre uno y otro es la presión a la cual se llevó a cabo la reacción de isomerización (14.7 psi en el equipo de microreacción tradicional y 30 psi en el equipo de química combinatoria).

IV.6.4 Conversión de n-Hexano en función del tiempo de reacción

La Figura IV.6.2 muestra la conversión de n-hexano en función del tiempo de reacción para las muestras con diferente contenido de tungsteno, promovidas con platino y calcinadas a 800°C. En esta figura se puede observar que todos los materiales, con excepción de la muestra 4.7WZCH-195-800, desactivan parcialmente. Se puede notar que el estado estable se alcanza después de los 60 minutos de reacción. La distribución de los productos de reacción (no mostrada) no tienen cambios a través del tiempo de reacción, por lo tanto la pérdida de actividad se debe simplemente a la pérdida de sitios activos, posiblemente por bloqueo con coque.

Figura IV.6.2 Curva de conversión contra tiempo en la reacción de isomerización de n-hexano de los materiales 5, 10, 15, 20 y 25WZCH-195-800 con 1 % de Pt.

V Conclusiones

1. Muestras cristalinas de $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ fueron preparadas por tratamiento hidrotérmico a presión autógena, de geles amorfos de hidróxidos mixtos de zirconio-tungsteno a temperaturas tan bajas como 165°C . La composición de fases del ZrO_2 en el material, así como el tamaño de cristalito de las mismas dependen de la temperatura de síntesis.
2. Mediante el método hidrotérmico a 145°C se obtuvo $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ microcristalino con elevada área específica de $309\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
3. Comparando con el método clásico de precipitación-calcinación, el método hidrotérmico produce un material $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ con una interacción fuerte zirconio-tungsteno.
4. Un tratamiento de calcinación en las muestras obtenidas por el método hidrotérmico a alta temperatura (700 a 800°C) post-síntesis disminuye el área superficial de la zirconia, con un crecimiento paralelo de la densidad de especies superficiales WO_x . Sin embargo, aún a estas temperaturas no fue posible detectar claramente por DRX una fase cristalina de WO_3 . La sinterización de las especies dispersas de tungsteno, para formar especies de tungsteno más voluminosas, fue caracterizada por FT-IR mediante las bandas de vibración a 970 y 1100 cm^{-1} .
5. En las muestras obtenidas de síntesis por el método hidrotérmico, estudios FT-IR de la piridina adsorbida mostraron la presencia mayoritaria de acidez tipo Lewis. Cuando la densidad superficial de especies WO_x aumentó se favoreció la formación de acidez tipo Brønsted.
6. El máximo de actividad catalítica en las muestras preparadas por el método hidrotérmico se alcanzó con una densidad de especies de tungsteno de alrededor de $5\text{-}6$ átomos de W/nm^2 , densidad 50% menor que la reportada en muestras preparadas por el método clásico de precipitación-calcinación.

VI PERSPECTIVAS

La síntesis de materiales ZrO_2-WO_x por el método hidrotérmico presenta grandes ventajas sobre otros métodos. Sin embargo, un estudio mas detallado sobre la cinética de cristalización de las diferentes especies y fases que se están formando es necesario para definir con más precisión los protocolos de síntesis de este tipo de materiales. Un estudio por realizar es la influencia de parámetros durante la síntesis hidrotérmica (variación de la temperatura, presión, tiempo de reacción, concentración de los precursores, pH, etc.) para lograr precisar con más detalle su influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de estos sólidos.

Analizar por otras técnicas de espectroscopias, tales como UV-Vis, Raman y RMN de sólidos para determinar sin ambigüedad el tipo de especies de tungsteno presentes.

Estudiar la influencia del platino sobre las propiedades ácidas y catalíticas de los materiales ZrO_2-WO_x variando las concentraciones de platino y los precursores del mismo, así como los métodos de impregnación.

VII Bibliografía

Abdelhamid Sayari, Yong Yang and Xuemin Song, *Journal of Catalysis*, 167, 346-353, (1997).

Adair James H., Denkwicz Raymond P., Arriagada Francisco J., *Ceramic Powder Science II, B*. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. And H. Hausner. The American Ceramic Society., Inc. Westerville OH, 135-145, (1988).

Afanasiev et col., "Control de las propiedades texturales del ZrO_2 ", *Topics Cat.* 8, 147-160, (1999).

Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., Coudurier G. and Vedrine J.C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 193-202, (1994).

Arata K. and Hino M., *Proceedings 9th Int. Congr. on Catalysis*, Calgary, Canada, Chem. Soc., 1727, (1988).

Arata K., *Applied Catalysis A: General*, 146, 3-32, (1996).

Armendáriz H.H., *Tesis Doctoral*, "Preparation par méthode sol-gel et activation de catalyseurs zircone-sulfate pour l'hydroisomérisation d'alcanes", Université de Montpellier II, 1997.

Baiker A., *Int. Chem. Engineering*, 25, 16-36, (1985).

Barton David G., Soled Stuart, Meitzner George D., Fuentes G. A. and Iglesia E., *Journal of Catalysis*, 181, 57-72, (1999).

Barton G. David, Shtein Max, Wilson D. Ryan, Soled L. Stuard and Iglesia E., *J. Phys. Chem. B*, 103, 630-640, (1999).

Belloum M., Travers Ch. and Bournonville J. P., *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 46, 1, (1991).

Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Morrow B.A., *Mater. Chem. Phys.*, 19, 147, (1988).

Bodoardo S., Figueras F. and Garrone E., *Journal of Catalysis*, 147, 223-230 (1994).

Bonamartini Anna, Bondioli F. and Ferrari A.M., *Chem. Mater.*, 13, 4550-4554 (2001).

Boyse R. A. and Ko E.I., *Catalysis Letters*, 49, 17-23, (1997^b).

- Boyse R. A. and Ko E.I., *Journal of Catalysis*, 171, 191-207, (1997^a).
- Cawse James N., *Acc. Chem. Res.*, Jun. 30, 2000.
- Chevalier F., Guisnet M. and Maurel R., (Eds), G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Pomkins Proc. 6th Inter. Congr. Catal. Vol. 1, pag. 478, Chem. Soc., London (1977).
- Cortés-Jacome M.A., *Journal of Solid State Chemistry*, 164,339-344 (2002).
- Dawson William J., *Ceramic Bulletin*, 10, 1673-1678, (1998).
- Dell'Agli G. and Mascolo G., *Chem. Mater.*, *Chem. Mater*, January 14, (2002).
- Dongare M.K., Ramaswamy V., Gopinath C.S., Ramaswamy A.V., Scheurell S., Brueckner M. and Kemnitz E., *J. Catal.* 199, 209, (2001).
- Feng Shouhua and Xu Ruren, 34, 239-247, (2001).
- Chuah G.K., *Catalysis Today* 49, 131-139, (1999).
- Garin F., Andriamasinoro D., Abdulsamad A. and Sommer J., *Journal of Catalysis*, 131, 199-203, (1991).
- Gazzoli Delia, Vagali Mario and Dragone R., *J. Phys. Chem. B.*, 101, 11129-11135, (1997).
- Hino M. and Arata K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 851, (1980).
- Hino M. and Arata K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1259, (1987).
- Holm X.C.F. and Bailey G.C., *US Patent* 3,032,599 (1962).
- Horsley J.A., Wachs I.E., Brown J. M., Via G.H., and Hardcastle F.D., *J. Phys. Chem.*, 91, 4014-4020, (1987).
- Iglesia E., Barton D.G., Biscardi J. A., Gines M.J.L., and Soled S.L., *Catalysis Today*, 38, 339-360, (1997).
- Iglesia E., Barton D.G., Soled S. L., Miseo S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., Meitzner G. D., in: Hightower J.W., Delgass W.N., Iglesia E., Bell A.T. (Eds), *Proc. 11th Inter. Congr. Catal. 40th anniversary, Studies in Surf. Scien. and Catal.*, 101, Elsevier Science B. V., (1996).

- Kuba S., Heydorn P., Grasselli R.K., Gates B.C., Che M. and Knözinger H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 146-154, (2001).
- Larsen G., Lotero E. and Parra R.D., 11th Inter. Catalysis-40th Anniversary Congress (Baltimore 6/30-7/5/96). *Studies in surface science and catalysis*, 101A, 543, (1996).
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., and Venturelli B., *Catalysis Today*, 41, 207-219, (1998).
- Maxwell I. E. and Naber J. E., *Catal. Lett.*, 12, 105 (1992).
- Mirosław M. Bucko and Krzysztof Haberko, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 3397-3400, (1995).
- Mirosław M. Bucko and Krzysztof Haberko, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 3397-3400, (1995).
- Naito Norihiro, Katada Naonobu and Niwa Miki, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 7206-7213, (1999).
- Nishizawa H., Yamasaki N. y Matsuoka K., 65, 343-346, (1982).
- Osendi M.I. and Moya J.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 135-139 (1985).
- P. Ivanov and H.Papp, *Langmuir*, 16, 7769-7772, (2000).
- Rodríguez-Carbajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Santesteban J. G., Vartuli J. C., Han S., Bastian R. D. and Chang C. D., *Journal of Catalysis*, 168, 431-441, (1997).
- Senkan S., *Angew Chem. Int. Ed.* 40, 312-329, 2001.
- Sharma L.D., Kumar M., Saxena A.K., Chand M. and Gupta J.K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 185, 135-141 (2002).
- Signoretto M., Scarpa M., Pinna F., Strukul G., Canton P. And Benedetti A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 178-183, (1998).
- Stichert W., Schüth, S.Kuba and Knözinger, *Journal of Catalysis*, 198, 277-285, 2001.
- Sohn Jong Rack and Park Man Young, *Langmuir*, 14, 6140-6145, (1998).
- Tabora J.E. and Davis R.J., *J.Am.Chem. Soc.*, 118,12240-12241, (1996).

- Tanabe K., Misono M., Ono Y. and Hattori H., *New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties*, edited by B. Delmon and J.T. Yates, *Stud. Surf. Scie. Catal.* (Kodansha, Tokyo) 51, 220 (1989).
- Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Mitch A.I.K. and Isogai K., "Procesdings 8th Int. Congr. On Cat.", Berlin, Ed. Dechema, Frankfort, 5, 601, (1984).
- Thompson P., Cox D.E. and Hasting J.B., *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 79 (1987).
- Tichit D., Alami D. El. And Figueras F., *Applied Catalysis A. General*, 145, 195-210, (1996).
- Vaudagna S.R., Canavese S.A., Comelli R.A., and Figoli N.S., *Applied Catalysis A: General*, 168, 93-111, (1998^a).
- Vaudagna S.R., Comelli R.A., Querini C.A. y Fígoli N.S., *Simp. Iberoamericano de Catalysis, Cartagena de Ind., Colombia*, 1, 379, (1998^b).
- Ward David A. and Ko Edmond I., *Am. Chem. Soc.*, 34, 421-433, (1995).
- Ward David A. and Ko Edmond I., *Chem. Mater.* 5, 956-969, (1993).
- Wolfram Stichert and Ferdi Schüth, *Chem. Mater.* 10, 2020-2026, (1998).
- Yori J.C., D'Amato M.A., Costa G. and Parera J.M., *Journal of Catalysis*, 153, 218-223, (1995).
- Yori J.C., Pieck C.L. y Parera J.M., *Simp. Iberoamericano de Catalysis, Cartagena de Ind., Colombia*, 1, 397, (1998).
- Young R.A. and Desai P., *Arch. Nauki Mat.*, 10, 71 (1989).
- Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., and Paiva-Santos C.O., *J. Appl. Crystallogr.*, 28, 366 (1995).
- Zhang S., Zhang Y., Tierney J.W. and Wender I., *Applied Catalysis A: General* 193, 155-171, (2000).

One-step synthesis and characterization of $\text{ZrO}_2\text{--WO}_x$ prepared by hydrothermal method at autogenous pressure

H. Armendáriz,^{*a} M. A. Cortes,^{a,b} I. Hernández,^b J. Navarrete^a and A. Vázquez^a

^a*Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Delegación G. A. Madero CP 07730 México D. F., México.*

E-mail: harmenda@imp.mx

^b*Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas CP 02200 México D. F., México*

Received 27th August 2002, Accepted 1st November 2002

First published as an Advance Article on the web 20th November 2002

A series of $\text{ZrO}_2\text{--WO}_x$ samples was hydrothermally prepared in an autoclave at autogenous pressure in a range of temperatures from 145 to 225 °C for 24 h. The materials were characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, nitrogen physisorption and FT-IR spectroscopy of both structure and adsorbed pyridine. The Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns was also performed. The formation of crystalline products was detected at synthesis temperatures as low as 145 °C. Pure zirconium oxihydroxide gel yielded a mixture of metastable *t*- ZrO_2 (63%) and *m*- ZrO_2 (37%) zirconia phases when treated at 145 °C. When tungsten (15 wt.% as WO_3) was added to the synthesis mixture, only an amorphous phase of *t*- ZrO_2 was detected. Both the crystallization of *t*- ZrO_2 phase and the *t*- ZrO_2 to *m*- ZrO_2 phase transformation, caused by hydrothermal treatment, were retarded by the presence of tungsten. In this way a microcrystalline $\text{ZrO}_2\text{--WO}_x$ of 309 m² g⁻¹ was prepared under hydrothermal conditions at 145 °C. The material becomes progressively more crystalline with increasing synthesis temperature. At 225 °C a well-crystallized material (79% of *t*- ZrO_2 and 21% of *m*- ZrO_2 phases) was obtained. Interestingly, the crystallite sizes of both phases were not too different, 15.6 and 13 nm for *t*- ZrO_2 and *m*- ZrO_2 respectively. In all the samples, crystalline phases associated with WO_x species were not unambiguously identified by XRD. FT-IR spectroscopy of W-promoted zirconia showed a band at 943 cm⁻¹ not present in non-tungsten-promoted ZrO_2 , which was attributed to the W=O stretching mode of octahedrally coordinated tungsten species. Since the lattice parameters of the ZrO_2 structure were not modified by the presence of tungsten, the WO_x species must be highly dispersed and strongly bound to the ZrO_2 surface. Post-synthesis calcination treatment at higher temperatures (560, 700 and 800 °C) brought about sintering of these dispersed tungsten species and the formation of a more bulky tungsten oxide species characterized by two FT-IR vibration bands at 970 and 1100 cm⁻¹.

1 Introduction

Because of its interesting physico-chemical properties, zirconium oxide (ZrO_2) is a material with increasing use in catalysis.¹ This material has a high melting point (2350 °C), low thermal conductivity and high corrosion resistance.² From a chemical point of view, zirconia is an amphoteric material with both oxidizing and reducing properties.³ However, the strong acidic properties of zirconia, when promoted with sulfate $\text{ZrO}_2\text{--SO}_4^{2-}$ or tungsten ($\text{ZrO}_2\text{--WO}_x$), have undoubtedly attracted the most attention over the past few years.^{4–7} $\text{ZrO}_2\text{--WO}_3$, with presumably a lower acidic strength but a higher stability, seems to be the most promising candidate to replace liquid acid catalysts and the halogen-promoted aluminas, which are subject to ever more severe environmental regulation. From current understanding of tungsten-doped zirconia there are two parameters that are important in the preparation of a solid with adapted catalytic properties: the W loading (10–15 wt.%) and the activation temperature (usually around 800 °C). Both calcination temperature and tungsten loading correspond to those in which tungsten species become active for the catalysis. However, Iglesia *et al.*^{8,9} have recently shown evidence that WO_x active structures depend only on the WO_x surface density and not on the WO_x concentration or oxidation temperature independently. Another feature of this system is that zirconia must crystallize in the pure tetragonal phase for optimal catalytic properties. However, for $\text{ZrO}_2\text{--WO}_3$ as for $\text{ZrO}_2\text{--SO}_4^{2-}$, the appropriate treatment temperature

will mainly depend on the synthesis method.⁷ Considering that $\text{ZrO}_2\text{--WO}_3$ samples require relatively high calcination temperatures (>800 °C), an important loss of pore volume and surface area is always observed in this type of material.

The key to catalytic applications of tungsten-doped zirconia is the control of its textural and acidic properties. The synthesis parameters and the crystallization process are directly related to those properties. Different procedures for increasing the surface area of sulfate- or tungsten-doped zirconia have been explored. One of the most frequently used is the “sol–gel” method, which yields a very porous material if combined with supercritical drying.¹⁰ Ko *et al.*^{11–13} have reported the synthesis of ZrO_2 doped with sulfate, tungsten and a mixture of both promoters by the sol–gel technique. They showed not only the gain in the textural properties but also in the catalytic performance of the materials. We have shown^{14,15} that $\text{ZrO}_2\text{--SO}_4^{2-}$ prepared by sol–gel with *in situ* sulfation is about six times more active than that prepared by the classical two-step method. Santiesteban *et al.*¹⁶ combined the co-precipitation method with a digestion procedure to prepare a $\text{ZrO}_2\text{--WO}_x$ which was three times more active than those obtained by impregnation or standard co-precipitation techniques. More recently, G. K. Chuah *et al.*^{17,18} reported an easy route to improve the surface area of zirconia by digesting the hydrous zirconia precursor before drying and calcination. The resulting zirconia had a surface area around 250 m² g⁻¹ after treatment at 500 °C. Through this route of preparation, the metastable tetragonal form of zirconia persisted even up to 1000 °C.

For catalysis applications a decrease in the activation temperature of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ would lead to a material with a higher surface area and pore volume. However, this temperature must be sufficient for the activation of both the metastable tetragonal ZrO_2 phase and the tungsten oxide active phase. In the present context, the hydrothermal method may provide an alternative route for the $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ synthesis. Among the advantages of this method are the following: a comparatively low processing temperature, an *in situ* metal oxide and growth promoter, the possibility of selective growth (only on active layers or phases), the possibility of batch processing, etc.

In this work we present a hydrothermal route for the synthesis of a crystalline zirconia with a well dispersed tungsten oxide species on its surface. A series of tungsten-doped zirconias was prepared by the hydrothermal method inside an autoclave at temperatures between 145–225 °C and autogenous pressure. The degree of zirconia crystallization as well as the type of tungsten oxide crystalline structure depends on the synthesis temperature.

2 Experimental

2.1 Synthesis of materials

A mixed zirconium–tungsten hydroxide was precipitated from aqueous solutions of zirconyl nitrate hydrate [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.99%] 0.16 M and ammonium metatungstate hydrate [$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \times \text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99% +80 mesh] 0.007 M. The coprecipitation was carried out at constant pH (9.5–10) using an aqueous solution (14% vol) of NH_4OH (J. T. Baker, 28 wt.%) as the precipitating agent. The ammonium metatungstate solution was placed in a 2000 ml beaker and the zirconyl nitrate and ammonium hydroxide solutions were added slowly to this solution. A constant and vigorous agitation was maintained during the coprecipitation procedure. In order to keep the pH of coprecipitation constant, the rate of addition of both solutions was adjusted. The obtained slurry was placed into a 1000 ml autoclave reactor, and then it was carefully sealed. The hydrothermal synthesis was carried out under autogenous pressure at 145, 165 and 225 °C over 24 h. The resulting material was then filtered and dried at 120 °C for 18 h. As reference, a $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ sample was prepared by precipitation-digestion-calcination method. The following procedure was used. A mixed zirconium–tungsten hydroxide was precipitated from aqueous solutions of zirconyl oxychloride hydrate [$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.99%] 0.16 M and ammonium metatungstate hydrate [$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \times \text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99% +80 mesh] 0.007 M. The resulting slurry was refluxed at 100 °C for 24 h, and then cooled to room temperature, filtered and dried at 120 °C for 18 h. The samples are coded as follows: WZr-CH-T1(T2) for samples co-precipitated and hydrothermally treated, where T1 is the hydrothermal synthesis temperature and T2 is the post-synthesis calcination temperature, WZr-CD-T2 for the sample prepared by coprecipitation-digestion method. The absence of W means a non-tungsten-promoted zirconia.

2.2 Characterization

The tungsten content of samples was determined by atomic absorption spectroscopy on a Perkin-Elmer 5000 spectrophotometer. The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded at room temperature with CuK_α radiation in a Bruker Advanced D-8 diffractometer having a theta–theta configuration and a secondary beam monochromator. Diffraction intensity was measured in the 2θ range between 15 and 110° with a 2θ step of 0.02° with 8 s per point. Crystalline structures were refined by the Rietvelt technique using FULLPROF V3.5d codes.¹⁹ Peak profiles were modelled with a pseudo-Voigt function²⁰ containing average crystallite size as one of its characteristic parameters.²¹ Standard deviations of the Rietvelt refined parameters are given in parenthesis on Table 1. These values are not the estimation of the probable error in the analysis as a whole, but only of the minimum possible errors based on their normal distribution.²² For the Rietvelt refinement of the crystalline structure, the tetragonal zirconia unit cell symmetry was described with the $p4_2/mmc$ space group. The monoclinic zirconia was modelled with the unit cell having the $P2_1/c$ space group. The WO_3 was modelled using an orthorhombic unit cell with the Pmb symmetry of space group.

BET surface areas and pore size distributions were obtained by nitrogen physisorption in an ASAP-2000 analyzer from Micromeritics.

The solids were characterized by FT-IR spectroscopy using a 170 SX Nicolet spectrometer. Self-supported wafers (≈ 14 mg) were mounted in a glass cell equipped with KBr windows, which permitted following the changes of the spectrum with thermal treatments. Before the IR spectrum measurement, the samples were degassed at 500 °C under a dried airflow of 60 ml min^{-1} for 1 h. For the acidity measurements, the sample was evacuated to 10^{-1} Pa, then maintained under a flow (2.14 l h^{-1}) of nitrogen saturated with pyridine for 15 min, outgassed 1 h at room temperature, then heated up to the desired temperature using a linear ramp. The procedure to calculate the concentration of Brønsted and Lewis acid sites is described in ref. 23.

3 Results and discussion

3.1 X-Ray diffraction

3.1.1 Effect of synthesis temperature. The X-ray diffraction patterns of WZr-CH-145, WZr-CH-165, and WZr-CH-225 samples (using zirconyl nitrate hydrate as starting material) are shown on Fig. 1. For reference, the spectrum of the non-tungsten-promoted zirconia (Zr-CH-145 sample) is also shown. The crystalline phases composition of samples and their mean crystallite size derived from the Rietvelt refined parameters are presented in Table 1. Hydrothermal aging of hydrous amorphous pure zirconia gel at 145 °C yields a mixture of metastable *t*- ZrO_2 (63%) and *m*- ZrO_2 (37%) phases. It is clear that without a high temperature treatment a highly crystalline ZrO_2 phase can be obtained. It is also worth noting that both

Table 1 Crystallite size and phase composition of the synthesized and annealed WZr-CH sample. As a referenced the WZr-CD-800 sample is shown

Samples	Annealing temperature/°C	Tetragonal ZrO_2 /		Monoclinic ZrO_2 /	
		wt. %	nm	wt. %	nm
Zr-CH-145	110	63(2)	10.5(1)	37.0(3)	12.5(2)
WZr-CH-165	110	34.0(6), 49(6)	12.9(4), 0.7(1)	16(2)	6.3(5)
WZr-CH-225	110	30(3), 48(4)	17.5(8), 14.5(3)	21.5(5)	11.5(4)
WZr-CH-165	560	71(4)	13.6(2)	28(2)	8.1(3)
WZr-CH-165	700	75.3(3)	14.2(1)	24(1)	9.8(2)
WZr-CH-165	800	74.2(2)	18.1(2)	26(2)	11.6(3)
WZr-CD	800	59(2)	15.7(2)	34(2)	16.1(5)

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ samples synthesized at different hydrothermal treatment conditions. (a) Zr-CH-145, (b) WZr-CH-145, (c) WZr-CH-165, (d) WZr-CH-225. Upper tick marks correspond to tetragonal ZrO_2 phase and the lower ones to the monoclinic ZrO_2 phase.

crystalline phases presented similar crystallite sizes: 10.5 nm and 12.5 nm for the $t\text{-ZrO}_2$ and for $m\text{-ZrO}_2$ respectively (Table 1). It seems that both crystalline phases were already independently formed from the start of the synthesis. On the other hand, if one applies the concept of the crystallite size effect²⁴ to explain the stabilization of the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase at low temperature and its subsequent transformation to $m\text{-ZrO}_2$ with temperature, the metastable $t\text{-ZrO}_2$ crystalline phase would be being stabilized with a critical size at about 10 nm, approximately half of that reported by Garvie²⁴ under non-hydrostatic stress. Thus, $t\text{-ZrO}_2$ microcrystals annealed under hydrothermal conditions are more readily transformed to the monoclinic phase with only light grinding. Mitsuhashi *et al.*²⁵ proposed that the strain generated at domain boundaries, and not the crystallite size effect, is responsible for the existence of metastable $t\text{-ZrO}_2$. However, as Garvie also reported,²⁶ the critical crystallite size at any given temperature is strongly dependent on any hydrostatic and/or non-hydrostatic stress present.

The tungsten presence strongly influences the development of the crystalline phases of zirconia. At the lowest hydrothermal crystallization temperature, the material was completely amorphous as measured by X-rays (WZr-CH-145 sample, Fig. 1b). As in the case of tungsten- or sulfate-doped zirconia prepared by non-hydrothermal methods, the incorporation of

tungsten delays the transition of zirconia from the amorphous to the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase.^{27–29} When temperature increased from 145 °C to 165 °C a decrease of the amorphous material, with the concomitant increase in intensity of diffraction lines ascribed to $t\text{-ZrO}_2$, was observed. The growth of the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase was favored over the $m\text{-ZrO}_2$ phase. On WZr-CH-165 sample (Fig. 1c) only a 16% of $m\text{-ZrO}_2$ phase was quantified. The rest of the spectrum was fitted using two metastable tetragonal zirconia phases. 34% of $t\text{-ZrO}_2$ presented a crystallite size of 12.9 nm and the other portion (49%) was microcrystalline. Interestingly, the $m\text{-ZrO}_2$ phase presented a smaller crystal size (6.3 nm) than that of the metastable tetragonal zirconia phase (12.9 nm). At this temperature a tungsten oxide phase was not detected clearly by X-ray diffraction. At 225 °C (WZr-CH-225 sample, Fig. 1d) practically all the remaining microcrystalline material crystallized into the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase. Since the crystal size of the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase remained practically constant, increasing the temperature favored the crystallization of the remaining amorphous material into the metastable $t\text{-ZrO}_2$. Only a small increase of the $m\text{-ZrO}_2$ phase was observed (from 16 to 21 wt.%); moreover the crystal size remained below that showed by the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase. With respect to the crystallization of a tungsten oxide phase, only a broad signal in the region of the orthorhombic phase of crystalline WO_3 ($2\theta = 23.1, 23.6, \text{ and } 24.4$) was detected. Since the lattice parameters of zirconium oxide cell (Table 2) were not practically modified by the presence of tungsten oxide, these results suggest a good dispersion of tungsten oxide phase on the surface of the ZrO_2 support.

3.1.2 Effect of post-synthesis calcination. In order to identify the structure of tungsten species (not detected by XRD at the synthesis temperature) present on hydrothermally synthesized $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ samples, the WZr-CH-165 sample was calcined in a flow of dry air at 560, 700 and 800 °C. Fig. 2 shows the XRD patterns for the WZr-CH-165 sample over the range of activation temperatures. As a reference the diffractogram of the WZr-CD-800 sample, prepared by the coprecipitation-digestion method and calcined at 800 °C, is also shown. As can be seen in Fig. 2, the orthorhombic phase of WO_3 was not clearly detected even when a post-synthesis treatment at 800 °C was carried out on the WZr-CH-165 sample. At this calcination temperature the lines assigned to the orthorhombic WO_3 phase in WZr-CD sample were already identified. In a recent paper of Shon and Park,³⁰ for a $13\text{-WO}_3\text{-ZrO}_2$ sample prepared by adding an aqueous solution of ammonium metatungstate to Zr(OH)_4 the triclinic phase of WO_3 appeared at 400 °C. In the square zoom of Fig. 2, a comparison (only on the orthorhombic WO_3 region) between the WZr-CH-165-800 and WZr-CD-800 samples showed that it is not possible to assign the peak observed in this region on the WZr-CH-165-800 sample to some tungsten oxide phase. On the other hand, from Fig. 2 it can be observed that once the WZr-CH-165 sample has been completely crystallized (Fig. 2a) the ZrO_2 phase composition of the sample did not change with the post-synthesis calcinations

Table 2 Lattice parameters of the synthesized and annealed WZr-CH sample. As a reference the WZr-CD-800 is shown

Sample	Tetragonal		Monoclinic		
	a/nm	c/nm	a/nm	b/nm	c/nm
WZr-CH-165	0.35993(9)	0.5203(2)	0.5189(9)	0.5004(9)	0.5413(9)
WZr-CH-225(T1)	0.35825(9)	0.5197(2)	0.5127(3)	0.5175(3)	0.5329(3)
WZr-CH-225(T2)	0.35983(8)	0.5237(2)	—	—	—
WZr-CH-165-560	0.35920(4)	0.52005(7)	0.5140(3)	0.5178(4)	0.5315(4)
WZr-CH-165-700	0.35938(2)	0.52008(5)	0.5133(2)	0.5179(2)	0.5331(2)
WZr-CH-165-800	0.35945(2)	0.51956(4)	0.5130(2)	0.5192(2)	0.5331(2)
WZr-CD-800	0.35940(2)	0.51823(5)	0.5140(1)	0.5186(2)	0.5338(1)

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of WZr-CH-165 sample annealed at (a) 560 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, and (d) WZr-CD annealed at 800 °C. Upper tick marks correspond to orthorhombic WO_3 phase, middle tick marks correspond to tetragonal ZrO_2 phase and the lower ones to the monoclinic ZrO_2 phase.

at 560, 700 and 800 °C. Over the entire temperature range the $t\text{-ZrO}_2$ phase remained in the 71–75 wt.% range. As indicated in Table 1, only an increase in the crystallite size (from 13.6 to 18.1 nm) of the $t\text{-ZrO}_2$ phase was observed

3.2 Main physico-chemical characteristics

The effect of preparation conditions on the textural properties of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ was analyzed. On the WZr-CH-165 sample, the role of the post-synthesis activation temperature was also examined. The main physico-chemical characteristics of all the samples are shown in Table 3. As a reference, the data obtained from WZr-CD-800 sample were also included. Interestingly, the hydrothermal synthesis of non-tungsten-promoted zirconia (Zr-CH-145 sample) yielded a well-crystallized material, as discussed earlier, with $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of surface area. This area was higher than those reported as very high for $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ samples prepared by the sol-gel method.¹⁷ The increasing surface area was attributed to the smaller crystallites dimensions produced by the hydrothermal method: 10.5 nm and 12.5 nm for $t\text{-ZrO}_2$ and $m\text{-ZrO}_2$ phases respectively. We have previously reported this same effect for Fe-Zn-Al-O mixed oxides.³¹ It is worth noting that the presence of tungsten increases considerably the BET surface area of zirconia. For the microcrystalline tungsten-doped zirconia (WZr-CH-145 sample) a surface area of $308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was measured. WZr-CH-165 and WZr-CH-225

Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples synthesized at different temperature (a) WZr-CH-145, (b) WZr-CH-165, (c) WZr-CH-225, (d) WZr-CH-165-800, (e) WZr-CD-800.

samples had surface areas of $169 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectively. As reported in the literature, the increase in surface area is attributed to the inhibition of sintering process by the presence of the dopant.^{16,27–29} After calcination at 700 °C the WZr-CH-165 sample retained a surface area of $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Considering that this material was crystallized at low temperature, the activation at higher temperatures is not critical for surface area decreasing. By contrast, as will be discussed later, this post-synthesis thermal pretreatment has a positive effect on the acidity of these materials. After calcination at 700 °C of WZr-CH-165 sample, the decreasing of the surface area was explained by both the amorphous or microcrystalline $t\text{-ZrO}_2$ to crystalline $t\text{-ZrO}_2$ transformation and the increasing crystallite size of the $m\text{-ZrO}_2$ phase as shown in Table 1.

3.3 Pore structure

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of zirconia-tungsten samples synthesized at different temperatures are shown in Fig. 3. For all the samples the isotherms are nearly identical in shape, being essentially type IV according to BDDT classification.³² The hysteresis loop is type A according to Boer's classification.³³ This type of isotherm is characteristic of systems with open or closed pores of variable radius. They have also been associated with ink-bottle pores where the entrance of the pores is narrower than the body. From Fig. 3 it is clear that the volume adsorbed at low pressure decreases with increasing synthesis temperature. As was observed by X-Ray diffraction, increasing the synthesis temperature brings about

Table 3 Textural properties and tungsten density of the synthesized and annealed WZr-CH sample. As a reference the WZr-CD-800 sample is shown

Sample	Annealing temperature/°C	Surface area/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Porous volume/ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Mean porous size/Å	W/atoms nm^{-2}
Zr-CH-145	110	136	0.212	62.62	0
WZr-CH-145	110	308	0.400	51.90	1.23
WZr-CH-165	110	169	0.275	65.19	2.25
WZr-CH-225	110	107	0.194	72.68	3.56
WZr-CH-165	700	94	0.204	86.63	4.06
WZr-CH-165	800	60	0.239	159.73	6.55
WZr-CD	800	66	0.694	419.1	7.44

Fig. 4 Pore diameter distribution of samples synthesized at different temperature (a) WZr-CH samples, (b) WZr-CH-165-800 sample. WZr-CD-800 sample is included as reference.

the growth of zirconia crystallites with the concomitant loss of microporous area. Therefore, the higher surface area of zirconia synthesized at low temperature is mainly associated with the presence of microcrystalline material. The relationship between the BET surface area and the crystallite size is shown in Fig. 4. This figure shows the BJH desorption average pore diameter of all the samples. It is clear that by increasing the synthesis temperature a larger crystallite size of ZrO_2 is favored.

The larger the particles are, the more the pore size distribution is shifted toward larger pore sizes and consequently the average pore diameter is increased, as shown in Table 3. However, as evidenced by the adsorption/desorption isotherms, this increase is not too large, from about 5.2 to 7.2 nm. From Fig. 4 it can also be seen that the pore size distribution falls in a small range. As a consequence of the synthesis temperature increasing, the growth of smaller $t\text{-ZrO}_2$ particles was favored over bigger ones. Thus, if the crystal size of $t\text{-ZrO}_2$ remains small the transformation of the metastable $t\text{-ZrO}_2$ phase to $m\text{-ZrO}_2$ phase will be minimized. On the other hand, although the samples calcined at 800 °C (WZr-CH-165-800 and WZr-CD-800 samples) had practically the same surface area, the mean pore diameter distribution (Fig. 4b) showed a unimodal distribution for the sample prepared by the hydrothermal method and a bimodal distribution for the sample prepared by the classical precipitation-calcination method (WZr-CD-800 sample). This means that the WZr-CH-165-800 sample has a more homogeneous crystallite size distribution.

3.4 FT-IR study

3.4.1 FT-IR of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ samples. In order to elucidate the nature of the surface tungsten species on ZrO_2 , FT-IR spectroscopy was used. The vibrational spectra of Zr-CH-145 and WZr-CH-165 samples, registered at room temperature and 400 °C, are presented in Fig. 5A and B respectively. The spectra of the WZr-CH-165 sample annealed at 560, 700 and 800 °C are also included in this same Figure. The FT-IR spectrum of the 15WZr-CD sample is also added for reference. In contrast to others studies^{29,30} FT-IR analysis of dry and wet surfaces did not show any significant differences. Because of the samples prepared by the hydrothermal method showed a well-defined crystalline structure at low temperature, practically no difference between the spectra registered at room temperature and 400 °C was expected. The FT-IR spectrum of the prepared WZr-CH-165 sample, showed three bands with maxima centered at about 757, 943 and 1043 cm^{-1} . For a 10wt.% W- ZrO_2 sample prepared by precipitation and sol-gel methods Boyse and Ko³⁴ reported a band at 750 cm^{-1} , which was

Fig. 5 FT-IR spectra of the $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ samples. (A) analyzed at 25 °C, (B) analyzed at 400 °C. (a) Zr-CH-145, (b) WZr-CH-165, (c) WZr-CH-165-560, (d) WZr-CH-165-700, (e) WZr-CH-165-800, and (f) WZr-CD-800.

assigned to a W–O vibration of surface tungstate species. They established that this band possibly comes from both crystalline and non-crystalline species. In the present study the band at 757 cm^{-1} , clearly visible in the WZr-CD-800 sample, can be assigned to this type of surface tungsten species. However, the fact that this band is observed in the Zr-145 sample (non tungsten-promoted sample) suggests that it can be also assigned to a Zr–O vibration. The bands at 943 and 1043 cm^{-1} also correspond to W–O vibrations of surface tungstate species in strong interaction with the ZrO_2 surface. However, these species would be different from those correlated to the 750 cm^{-1} band. Boyse and Ko assigned the infrared bands in the range of 970 to 990 cm^{-1} to solvated polytungstate species. In the present study, the shift to lower wavenumbers (943 cm^{-1}) means that a stronger zirconia–tungsten interaction exists. It is interesting to note that when the FT-IR analysis was made at 400°C (Fig. 5B), practically all the IR bands remained at the same wavenumber. Considering that ZrO_2 lattice parameters were not perturbed by the presence of tungsten, one can assign the band at 943 cm^{-1} to the W=O stretching mode of the highly dispersed WO_3 crystallites. These isolated WO_x species would be stabilized through multiple Zr–O–W bonds between the octahedral WO_6 and zirconia surface. These tungsten species correspond to WO_x isolated groups reported by Iglesia *et al.*^{8,9} for a tungsten surface density below 4 W nm^{-2} . In the present study the WZr-CH-165 sample had a tungsten surface density of 2.25 W nm^{-2} . From Fig. 6Aa or Fig. 6Ba it can be seen that the band at 943 cm^{-1} is not present on non tungsten-promoted ZrO_2 . When the WZr-CH-165 sample was calcined at higher temperatures (560 , 700 and 800°C), in a post-synthesis pretreatment, this band shifted to 970 cm^{-1} . At the same time as the activation temperature increased a new band at 1100 cm^{-1} was detected. This later band is clearly observed with high intensity on the WZr-CD-800 sample. Because on this same sample the XRD spectrum showed the orthorhombic WO_3 crystallites, this unambiguously indicates the connection between the 1100 cm^{-1} band and the orthorhombic WO_3 phase. These results are in accord with those reported by Iglesia *et al.*⁸ and Boyse and Ko.³⁴ They reported the emergence of a crystalline WO_3 phase with increasing activation temperature. X-ray diffraction patterns of the WZr-CH-165 sample,

annealed at 560 , 700 and 800°C (Fig. 2b, 2c and 2d respectively) did not clearly show the octahedrally coordinated WO_3 species. However, by analogy with the same IR bands showed by the ZW-CD-800 sample in which the orthorhombic phase of WO_3 was clearly detected by XRD, one can assign the band at 1100 cm^{-1} to the presence of some fraction of an orthorhombic WO_3 phase, and the band at 970 cm^{-1} to a polytungstate structure (with tungsten octahedrally coordinated) as was proposed by Iglesia *et al.*⁹ This band appears at lower wavenumber than those reported in the literature at 1000 – 1020 cm^{-1} .^{29,30} For 20wt.% WO_3/ZrO_2 calcined at 750°C , Shon and Park³⁰ observed a single band at 1003 – 1012 cm^{-1} , which was assigned to the symmetrical W=O stretching mode of the tungsten oxide complex bonded to the ZrO_2 surface. As reported by Boyse and Ko³⁴ and Shon and Park, as the evacuation temperature increases, the W=O stretching mode shifts to higher wavenumbers (from 1003 to 1012 cm^{-1}). Moreover, Boyse and Ko have shown that the most active sample in butane isomerization corresponded to the sample with only one peak present at 1008 cm^{-1} , which was associated with surface WO_x species. This same temperature-dependent behavior was also observed by Ramis *et al.*³⁵ on tungsta–titania catalysts. These authors identified the active surface species on the dried WO_3 – TiO sample as coordinately unsaturated “monooxo wolframyls” having a very short W=O bond. In the present work, considering the much stronger zirconia–tungsten interaction, this band is shifted to a lower wavenumber. The band at 1100 cm^{-1} , clearly observed in the ZW-CD-800 sample and scarcely observed in hydrothermal samples, has not been reported in the literature. This band could be associated with a well-crystallized WO_3 phase. The high wavenumber of this band indicates a high bond order of the structure associated to it.

3.4.2 Acidity properties of ZrO_2 – WO_x samples. The acidic properties of zirconia–tungsten were studied to identify the relationship between the nature of tungsten surface species and the acidity of the materials. The FT-IR spectra of adsorbed pyridine were used to determine both the type of acid sites (Brønsted or Lewis) and the relative strengths of these acid sites. The FT-IR spectra of adsorbed pyridine on Zr-CH-145

Fig. 6 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on ZrO_2 – WO_x samples. (A) after evacuation at 50°C , (B) after evacuation at 400°C . (a) Zr-CH-145, (b) WZr-CH-165, (c) WZr-CH-165-700, (d) WZr-CH-165-800, and (e) WZr-CD-800.

and WZr-CH-165 samples, evacuated at 50 and 400 °C are shown in Fig. 6A and B respectively. The spectra of the WZr-CH-165 sample, annealed at 700 and 800 °C are also showed. As a reference, the spectrum of WZr-CD-800 sample was included. For the as-prepared samples (Fig. 6Aa and b), the existence of Lewis acid sites was clearly evident by the peaks at 1609 and 1489 cm⁻¹. After evacuation of pyridine at 400 °C these high intensity bands were still present. On these spectra a broad and pronounced band, which extended from about 1500 to 1580 cm⁻¹, is also clearly evident. If one considers that this band can envelop the vibration band at 1540 cm⁻¹, associated with Brønsted acidity, then these two samples would possess both types of acidity. With respect to this band Figueras *et al.*³⁶ have observed that pyridine adsorbed in Lewis acid sites can react with neighbors OH to produce α -pyridone, with IR vibrational bands in the 1500–1600 cm⁻¹ region. Then, although these authors observed the formation of α -pyridone after heating at 400 °C and we at 50 °C, this broad band can be attributed to this species. On the other hand, the evolution of the acidity with respect to the activation temperature of the synthesized samples is shown in the spectra of Fig. 6Ac and d corresponding to WZr-CH-165 sample calcined at 700 and 800 °C respectively. After calcination at 700 °C the band at 1540 cm⁻¹, associated with Brønsted acidity is now clearly defined. The subsequent calcination at 800 °C brings about a decrease of the bands associated with Lewis acidity with an increase of the bands at 1639 and 1540 cm⁻¹ corresponding to Brønsted acidity. Then, it is clear that the post-synthesis calcination temperature strongly influences the acidity of the WZr-CH-165 sample. On the surface of the synthesized sample only Lewis acidity was detected. When the sample was subjected to calcination Brønsted acidity was favored. The analysis of the spectrum of WZr-CD-800 sample showed that at low temperature its profile is similar to that of the WZr-CH-165 sample calcined at 800 °C. However, after evacuation at 400 °C the WZr-CD-800 sample does not retain pyridine; whereas for the WZr-165 sample calcined at 800 °C the bands associated with Lewis and Brønsted acidity are still visible. This illustrates that although all the samples possessed Lewis and Brønsted acidity, the samples prepared by the hydrothermal method adsorb pyridine irreversibly at 400 °C.

Conclusions

ZrO₂-WO_x crystalline samples were prepared by hydrothermal treatments of amorphous mixed zirconium-tungsten hydroxide gels at temperatures as low as 165 °C. Zirconia phase composition and crystallite size are functions of the synthesis temperature. Compared with a classical precipitation-calcination method, the hydrothermal method yielded a ZrO₂-WO_x sample with a stronger zirconium-tungsten interaction. A crystalline WO_x phase was not detected by XRD at any synthesis temperature. The post-synthesis treatment at higher temperatures (700 and 800 °C) decreases the zirconia surface area with the concomitant increasing of the WO_x surface density. Even at these high temperatures, a crystalline WO_x phase was not clearly observed. On the synthesized samples Lewis acidity was mainly measured by FT-IR spectroscopy of

adsorbed pyridine. When WO_x surface density increased, the Brønsted acidity was preferentially favored.

Acknowledgement

This work was financially supported by IMP projects D.00065 and D.01234

References

- 1 *Catal. Today*, 1994, **20**, 1.
- 2 P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, 1991, **71**, 363.
- 3 K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.*, 1985, **13**, 347.
- 4 K. Arata, *Adv. Catal.*, 1990, **37**, 165.
- 5 T. Yamagushi, *Appl. Catal.*, 1990, **61**, 1.
- 6 M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1259.
- 7 H. Armendáriz, B. Coq, D. Tichit, R. Dutartre and F. Figueras, *J. Catal.*, 1998, **173**, 345.
- 8 D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. T. Soled and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 630.
- 9 C. D. Baertsch, S. L. Soled and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1320.
- 10 C. J. Brinker and G. W. Scherer, in *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- 11 D. A. Ward and E. Ko, *J. Catal.*, 1994, **150**, 18.
- 12 D. A. Ward and E. Ko, *J. Catal.*, 1995, **157**, 321.
- 13 D. A. Ward and E. Ko, *J. Catal.*, 1998, **179**, 100.
- 14 D. Tichit, B. Coq, H. Armendáriz and F. Figueras, *Catal. Lett.*, 1996, **38**, 109.
- 15 H. Armendáriz, C. Sanchez Sierra, F. Figueras, B. Coq, C. Mirodatos, F. Lefebvre and D. Tichit, *J. Catal.*, 1997, **171**, 86.
- 16 J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian and C. D. Chang, *J. Catal.*, 1997, **168**, 431.
- 17 G. K. Chuah, S. Jaenicke and B. K. Pong, *J. Catal.*, 1998, **175**, 80.
- 18 G. K. Chuah, *Catal. Today*, 1999, **49**, 131.
- 19 J. Rodriguez-Carbajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- 20 P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hasting, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 79.
- 21 R. A. Young and P. Arch. Desai, *Nauki Mat.*, 1989, **10**, 71.
- 22 E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, **14**, 157.
- 23 M. Pérez, H. Armendáriz, J. A. Toledo, A. Vázquez, J. Navarrete, A. Montoya and A. García, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **149**, 169.
- 24 R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**(4), 1238.
- 25 T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Cer. Soc.*, 1973, **57**(2), 97.
- 26 R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**(2), 218.
- 27 R. Srinivasan, D. Taulbee and B. H. Davis, *Catal. Lett.*, 1991, **9**, 1.
- 28 M. S. Scurrel, *Appl. Catal.*, 1987, **34**, 109.
- 29 T. Yamagushi and K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.*, 1986, **16**, 67.
- 30 J. R. Shon and M. Y. Park, *Langmuir*, 1998, **14**, 6140.
- 31 J. A. Toledo, M. A. Valenzuela, P. Bosch, H. Armendáriz, A. Montoya, N. Nava and A. Vázquez, *Appl. Catal. A: General*, 2000, **198**, 235.
- 32 S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723.
- 33 S. Lowell, in *Introduction To Powder Surface Area*, John Wiley and Sons, New York, 1979.
- 34 R. A. Boyse and E. I. Ko, *J. Catal.*, 1997, **171**, 191.
- 35 G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti and F. Bregani, *Langmuir*, 1992, **8**, 1744.
- 36 S. Bodoardo, F. Figueras and E. Garrone, *J. Catal.*, 1994, **147**, 223.

Solid Solutions of WO₃ into Zirconia in WO₃–ZrO₂ Catalysts

M. A. Cortés-Jácome,^{*,†,1} J. A. Toledo-Antonio,^{*} H. Armendáriz,^{*} I. Hernández,[†] and X. Bokhimi[‡]

^{*}Instituto Mexicano del Petróleo. Prog. Ingeniería Molecular, Eje Central L. Cárdenas # 152, 07730 México city D. F., México; [†]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo # 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 México city D. F., México; and [‡]Institute of Physics, National University of Mexico (UNAM), A. P. 20-364, 01000 México city D. F., México
E-mail: macortes@www.imp.mx

Received July 17, 2001; in revised form November 26, 2001; accepted December 21, 2001

Catalysts in the WO₃–ZrO₂ system were produced by coprecipitation of aqueous solutions of zirconium oxynitrate and ammonium metatungstate. Samples were characterized by X-ray powder diffraction, thermogravimetry, and refinement of their crystalline structures with the Rietveld method. This coprecipitation gave rise to solid solutions of tungsten oxide into zirconia; the initial phase was amorphous and crystallized into two tetragonal crystalline phases, T1 and T2, when samples were annealed at 560°C. The main difference between both phases was the oxygen position along the *c* axis. In the phase with higher symmetry, T2, an oxygen atom was at one-half of the unit cell, 0.50(2), producing flat crystallite surfaces perpendicular to the *c* axis, while in the phase with the lower symmetry, T1, it was at 0.447(2), and gave rise to rough crystallite surfaces parallel to (100) planes. The interpenetrating tetrahedra forming the representative polyhedron of the crystalline structure were almost nondeformed in the phase with higher symmetry, because all Zr–O atom bond lengths were very similar. As the annealing temperature of the sample was increased, the dissolved tungsten atoms in the phase with higher symmetry segregated to the crystallite's surface. © 2002 Elsevier Science (USA)

Key Words: tungsten oxide; zirconium oxide solid solution; tetragonal zirconia; coprecipitation; XRD–Rietveld analysis.

INTRODUCTION

Tungsten oxide dispersed on zirconia in the WO₃–ZrO₂ system gives rise to catalysts with strong acidic properties [1–5]. Like sulfated zirconia, it is able to isomerize *n*-alkanes at very low temperatures, but it has additional advantages, for instance, a higher thermal stability and resistance in H₂, O₂, and H₂O atmospheres (3, 4). Therefore, WO₃–ZrO₂ catalysts do not produce corrosive volatile compounds, and can be completely regenerated; this is the case in hydrocarbon isomerization and alkylation processes (1, 6), which are reactions of great interest for producing

octane-enhancing additives to gasoline pools. These characteristics point out tungsten–zirconia catalysts as benchmark materials for the future (7).

Recently, WO₃–ZrO₂ catalysts have been studied intensively in order to explain their strong acid site density. The activation of the catalytic sites depends on the synthesis method, which also determines their convenient annealing temperature; for instance, when coprecipitation (4) and sol–gel (8) methods are used, for this activation annealing temperatures higher than that for impregnation in hydrous zirconia are required (9). It has been assumed that for impregnated catalysts all tungsten is on a crystallite surface, whereas in coprecipitated and sol–gel synthesis methods WO₃ crystallites remain in ZrO₂ bulk, stabilizing the tetragonal structure. This last synthesis method requires higher temperatures to segregate tungsten oxide on its surface, yielding catalysts with twice as high the acid site density obtained in the catalysts prepared by impregnation (8).

The high acid site density has been also explained by assuming that zirconia crystallites are covered with a WO₃ monolayer, when it is calcined between 800 and 850°C, depending on the tungsten oxide concentration (10–12). When the tungsten content is higher than the ideal amount for producing only one monolayer, it is assumed that three-dimensional growing of WO_x species (13), domains of WO_x with distorted octahedral symmetry, are supposed to be responsible for the high isomerization activity when compared with the tetrahedral species in WO_x/Al₂O₃ (14).

The above models only consider that WO₃ crystallites interact with ZrO₂ at surface layers. The possibility of a solid solution between these two oxides has not been contemplated until now, as when zirconia is stabilized with Ca, Cu, Y, La, or Ce (15, 16).

In the present work, it is shown that tungsten oxide and zirconia form solid solutions, stabilizing the tetragonal phase of zirconia. Samples were characterized by X-ray powder diffraction, thermoanalysis, and refinement of their crystalline structures.

¹To whom correspondence should be addressed.

EXPERIMENTAL

Synthesis. $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts were prepared from zirconium oxynitrate, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%), and ammonium metatungstate, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%) as precursors; each was dissolved in water (0.17M). pH was maintained with an aqueous solution of ammonium hydroxide 14 vol%, NH_4OH (J. T. Baker, 28 vol%). The ammonium metatungstate solution was placed a 2000-ml container and the other two solutions were added slowly at the same rate in order to maintain the pH in the range of 9.5–10.0. The white gel obtained was aged for 24 h and dried at 110°C in a vacuum for 18 h; before characterization, dried powders were annealed at 560, 700, or 800°C .

Characterization. X-ray diffraction patterns of the samples packed in a glass holder were recorded at room temperature with $\text{CuK}\alpha$ radiation in a Bruker Advance D-8 diffractometer having theta–theta configuration and a graphite secondary-beam monochromator. Diffraction intensity was measured in the 2θ range between 15° and 110° , with a 2θ step of 0.02° for 8 s per point. Crystalline structures were refined with the Rietveld technique by using DBWS-9411 (17) and FULLPROF-V3.5d (18) codes; peak profiles modeled with a pseudo-Voigt function (19) contained average crystallite size as one of its characteristic parameters (20). Standard deviations, which show the last figure variation of a number, are given in parentheses; when they correspond to Rietveld refined parameters, their values are not estimates of the probable error in the analysis as a whole, but only of the minimum possible errors based on their normal distribution (21).

Thermoanalysis. Weight loss curves were determined by thermogravimetry with a Perkin-Elmer TG-7 in the as-synthesized sample, which was heated from room temperature up to 1100°C at $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in air flowing at $20\text{ cm}^3/\text{min}$.

Chemical composition. The chemical determination of tungsten in the annealed samples was made by atomic absorption spectroscopy with a Perkin-Elmer 2380 apparatus.

RESULTS AND DISCUSSION

After synthesis, samples were amorphous and crystallized when they were annealed in air at 560°C (Figs. 1 and 2). The TGA curve of the samples had four weight loss stages: one of 6.39 wt% and another of 5.56 wt% occurring below 200°C , which correspond to the desorption of the water molecules adsorbed on particles, surface. The others two weight loss stages, one of 6.03 wt% and another of 7.31 wt% occurring at 250 and 375°C , respectively, correspond to sample dehydroxilation. The two stages of dehydroxilation suggest the formation of two kinds of

FIG. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ samples annealed at temperatures between 100 and 700°C . Upper tick marks correspond to the tetragonal T1 phase and the lower ones to the tetragonal T2 phase. For clarity, the diffraction pattern of the amorphous phase was amplified.

amorphous particles during synthesis, which were transformed into the two observed crystalline phases after annealing the sample, as will be evident from the X-ray analysis. The sample remained stable when it was annealed above 550°C ; therefore, at above this temperature the crystalline phases did not have any transformation related to a weight loss.

FIG. 2. TGA curve and its first derivative of the $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ fresh sample.

TABLE 1
Tetragonal Zirconia (Space Group $P4_2/nmc$): Atomic Fractional Coordinates

Atom	Site	x	y	z
Zr	2a	0.75	0.25	0.25
W	2a	0.75	0.25	0.25
O	4d	0.25	0.25	u

The crystalline samples were composed of two tetragonal phases that had the same unit cell symmetry and similar lattice parameters, but different oxygen atom positions and atom bond lengths. Unit cell symmetry was described with space group $P4_2/nmc$, and had atoms in the positions given in Tables 1 and 2. This unit cell was used in the model of the X-ray diffraction pattern for refining the crystalline structures with the Rietveld method; Fig. 3 displays a typical refinement plot.

Elemental analysis of the samples by atomic absorption registered 14.6 wt% of WO₃. Both, the fact that the X-ray diffraction patterns (Fig. 1) were similar to those of tetragonal zirconia (22, 23) and that tungsten was in the samples clearly evidence that zirconia and tungsten oxide formed solid solutions. If that were not the case, other phases related with so large amounts of tungsten oxide would appear in the diffraction patterns, and the tetragonal phase would not be stable at so large annealing temperatures.

In the initial trial of refinement, the X-ray diffraction pattern of the sample annealed at 560°C was modeled with only one tetragonal phase. The fit of this model to the experimental data was bad, which suggested that the diffraction pattern contained more than one crystalline phase. Therefore, the diffraction pattern was analyzed with two different models, each containing two crystalline phases. The first model supposed one tetragonal and one cubic phase, one having the symmetry of tetragonal zirconia and the other that of cubic zirconia. The second model contained two tetragonal phases, T1 and T2, having the same symmetry as tetragonal zirconia; the best result was obtained for the second model. In order to enhance the findings, the results found in the sample crystallized at 560°C will be described in detail in the following paragraphs.

TABLE 2
Oxygen Position u in the Two Tetragonal Phases

T (°C)	T1	T2
560	0.447(2)	0.50(2)
700	0.456(3)	0.474(6)
800	0.452(2)	—

FIG. 3. Rietveld refinement plot of the sample annealed at 560°C ($R_{wp}=0.118$). Crosses correspond to the experimental data, and the continuous line to those calculated. The difference between experimental and calculated data is also shown with a continuous line. Upper tick marks correspond to the T1 phase ($R_B = 0.034$) and the lower ones to T2 ($R_B = 0.025$).

The refinement of the crystalline phases gave a concentration of 59(2) wt% for phase T1 and 41(1) wt% for T2 (Table 3). The corresponding average crystallite size was 6.3(2) and 44(3) nm, respectively. It is worth noting, that the lattice parameter a in both phases was almost equal, but they had different c lattice parameters (Table 4); more important was the fact that the corresponding oxygen atom positions were different (Table 2). Both differences are more evident by analyzing the unit cells (Fig. 4) and drawing the lattices with the oxygen polyhedra characteristic of tetragonal zirconia (Figs. 5–7).

The unit cell of phase T2 was more symmetric than that of T1 (Fig. 4). This symmetry is determined by oxygen position along the c axis (Table 2): In T1 this position was 0.447(2), deforming the characteristic polyhedron, as evident from Fig. 4, which is a projection of the unit cell perpendicular to the b axis. This effect is amplified if many unit cells are brought together to build the lattice, and the corresponding oxygen polyhedra are shown (Fig. 5). The polyhedra deformation gives rise to crystallite surface

TABLE 3
Crystallite Size and Phase Composition

T (°C)	Phase	Composition (wt%)	Crystallite size (nm)
560	T1	59(2)	6.3(2)
560	T2	41(1)	44(3)
700	T1	63(5)	10.9(2)
700	T2	37(1)	34(1)
800	T1	63.4(4)	23.2(4)

TABLE 4
Lattice Parameters

$T(^{\circ}\text{C})$	Phase	a (nm)	c (nm)
560	T1	0.35924(8)	0.5236(2)
	T2	0.35936(6)	0.5167(1)
700	T1	0.35933(4)	0.5221(1)
	T2	0.35925(6)	0.5163(1)
800	T1	0.35953(3)	0.51885(5)

roughness as shown in the projections of the crystallite perpendicular to the a and c axes, which explains the reported roughness, observed with high-resolution transmission electron microscopy, for sulfated tetragonal zirconia on crystallite surfaces parallel to (100) planes (24). This roughness almost disappears in T2 (Fig. 6); this is more evident for the surface perpendicular to the c axis. The unit cell of this phase is much more symmetric because the position of the oxygen atom along the c axis (Fig. 4 and Table 2) was one half of it, 0.50(2). This high symmetry produced flat-surface crystallites (Fig. 6). The difference in crystallite surface roughness observed for T1 and T2 should play an important role when these materials are used in catalysis. Besides, the substitution of tungsten for zirconium in the lattice generates cationic and anionic vacancies that could be responsible of catalytic reactions; for example, CH_4 and CO oxidation (15).

FIG. 4. Unit cell projection perpendicular to the b axis for both the T1 and T2 phases.

FIG. 5. Lattice of T1 phase: (a) projected perpendicular to the c axis, and (b) projected perpendicular to the a axis.

Analysis of the representative polyhedron of tetragonal zirconia (Fig. 7) shows that it is composed of two interpenetrating deformed tetrahedra. When the tetragonal symmetry tended to be cubic ($\sqrt{2}a \cong c$), as in T2, the tetrahedra were not more deformed, ϕ and δ were around 109° (Table 5), and the characteristic Zr–O bond lengths d_1 and d_2 were similar.

When the sample annealing temperature was increased to 700°C the difference between the crystallographic parameters of T1 and T2 was smaller (Tables 2 and 4). The symmetry of both phases tended to be the same; T2 lost its high symmetry, suggesting that its tungsten content decreased. A careful analysis of the diffraction pattern of the sample annealed at this temperature shows the presence of very weak peaks that can be associated with tungsten oxide, which was more evident when the sample was annealed at 800°C (Fig. 8). This suggests that part of the tungsten dissolved in the phase T2 of the sample annealed

FIG. 6. Lattice of T2 phase: (a) projected perpendicular to the c axis, and (b) projected perpendicular to the a axis.

at 560°C segregated to the crystallite surface, which explains the observation by high-resolution electron microscopy of tungsten oxide surrounding crystallites in the WO₃-ZrO₂ system (25). This segregation broke the crystallites of phase T2, giving rise to a smaller average crystallite size: It changed from 44(3) to 34(1) nm (Table 3).

In contrast to the samples annealed at 560 and 700°C, those annealed at 800°C had only one tetragonal phase, which had approximately the same concentration as T1. It is worth noting that despite the high annealing temperature, the concentration of tetragonal phase was 63.4(4) wt% (Fig. 8). This phase coexisted with monoclinic zirconia and WO₃, which had concentrations of 25(2) and 11.3(5) wt% and crystallite sizes of 18(1) and 5.3(4) nm, respectively. For the refinement, monoclinic zirconia was

FIG. 7. Representative polyhedron of the tetragonal crystalline structure of zirconia; the two interpenetrating tetrahedra are clearly shown.

modeled with a unit cell that had the symmetry of space group $P2_1/c$ (22), while WO₃ was modeled with an orthorhombic unit cell that had the symmetry of space group $Pmn2_1$ (26).

To determine the WO₃ concentration in the T1 and T2 phases we started from the total WO₃ concentration in the sample measured by atomic absorption, which was 14.6 wt%. Since the crystallography of the T1 phase were almost temperature independent, it will be assumed that in this phase the WO₃ did not change. When the sample was annealed at 800°C, however, phase T2 was transformed into two phases: monoclinic zirconia and orthorhombic WO₃; the Rietveld refinement gave for this tungsten oxide a concentration of 11.3(5) wt% relative to the total number of phases in the sample (T1, monoclinic zirconia, and WO₃). The difference between the concentration of WO₃ determined via Rietveld refinement after annealing the sample at 800°C, and the WO₃ concentration measured by atomic adsorption in the sample was then 3.3 wt%, which should be in phase T1.

Since the concentration of the T1 phase in the sample was of 63.4(4) wt%, the above 3.3 wt% WO₃ concentration in the sample corresponds to a concentration of 2.8 mol% of WO₃ in the T1 phase, W/Zr=0.027 atomic ratio. The WO₃ concentration of 11.3(5) wt% measured in the sample after it was annealed at 800°C corresponds to a concentration of 19.4 mol % of WO₃ in the T2 phase, W/Zr=0.24 atomic ratio, which is on the same order as the copper concentration for stabilizing cubic zirconia (15).

TABLE 5
Atomic Bond Lengths and Bond Angles

$T(^{\circ}\text{C})$	Phase	d_1 (nm)	d_2 (nm)	ϕ	δ
560	T1	0.2071(6)	0.23960(6)	120.86(2)	116.22(2)
	T2	0.22084(6)	0.22174(6)	109.62(2)	108.00(2)
700	T1	0.20946(6)	0.23624(6)	118.14(2)	114.94(2)
	T2	0.21364(6)	0.22928(6)	114.45(2)	112.72(2)
800	T1	0.20806(6)	0.23715(6)	119.53(2)	115.18(2)

CONCLUSIONS

Coprecipitation of zirconium oxynitrate and ammonium metatungstate in aqueous solutions produced solid solutions of tungsten oxide into zirconia. The initial phase was amorphous and crystallized into two tetragonal crystalline phases, T1 and T2, when the samples were annealed at 560°C. The most important difference between both phases was the oxygen position along the c axis; in the phase with higher symmetry, T2, the oxygen atom was at one-half of the unit cell, 0.50(2), while in phase T1 it was at 0.447(2). This gave rise to rough and flat crystallite surfaces perpendicular to the c axis, for phases T1 and T2, respectively, which would be of big interest in catalysis. The interpenetrating tetrahedra forming the representative polyhedron of the crystalline structure were almost nondeformed in the phase with higher symmetry, because all Zr–O atom bond lengths were very similar. As the annealing temperature of the sample was increased, the

dissolved tungsten atoms in the phase with higher symmetry segregated to the crystallite surface.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Mr. Manuel Aguilar for his technical assistance. This work was financially supported via Grants IMP-D.01234 and IMP-FIES D.00065. M.A.C.J. warmly thanks the CONACYT of México for a grant.

REFERENCES

1. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1259 (1987).
2. K. Arata and M. Hino, in "Proc. 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.), p. 1727. Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
3. E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, and G. D. Meitzner, in "Proc. 11th Inter. Congr. Catal. 40th Anniversary, Studies in Surf. Sci. and Catal." (J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia, and A. T. Bell, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1996.
4. J. G. Santiesteban, J. C. Vartulli, S. Han, R. D. Bastian, and C. D. Chang, *J. Catal.* **168**, 431 (1997).
5. M. Scheithauer, T. K. Cheung, R. E. Jentoft, R. K. Grasselli, B. C. Gates, and H. Knözinger, *J. Catal.* **180**, 1 (1998).
6. G. Larsen, E. Lotero, R. D. Parra, L. M. Petkovic, H. S. Silva, and S. Raghavan, *Appl. Catal. A* **130**, 123 (1995).
7. R. A. Boyse and E. I. Ko, *Appl. Catal. A* **177**, L171 (1999).
8. R. A. Boyse and E. I. Ko, *J. Catal.* **171**, 191 (1997).
9. S. R. Vaudagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, and N. S. Figoli, *Appl. Catal. A* **168**, 93 (1998).
10. D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, and E. Iglesia, *J. Catal.* **181**, 57 (1999).
11. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **103**, 630 (1999).
12. C. D. Baertsch, S. L. Soled, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1320 (2001).
13. K. C. Pratt, J. V. Sanders, and V. Christov, *J. Catal.* **124**, 416 (1990).
14. J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, and F. D. Hardcastle, *J. Phys. Chem. B* **91**, 4014 (1987).
15. M. K. Dongare, V. Ramaswamy, C. S. Gopinath, A. V. Ramaswamy, S. Scheurell, M. Brueckner, and E. Kemnitz, *J. Catal.* **199**, 209 (2001).
16. X. Bokhimi, A. Morales, A. García-Ruiz, T. D. Xiao, H. Chen, and P. R. Strutt, *J. Solid State Chem.* **142**, 409 (1999).
17. R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 366 (1995).
18. J. Rodríguez-Carbajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
19. P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79 (1987).
20. R. A. Young and P. Desai, *Arch. Nauki Mat.* **10**, 71 (1989).
21. E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 157 (1981).
22. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi, and R. Gómez, *J. Solid State Chem.* **135**, 28 (1998).
23. M. Pérez, H. Armendáriz, J. A. Toledo, A. Vázquez, J. Navarrete, A. Montoya, and A. García, *J. Mol. Catal. A* **149**, 169 (1999).
24. M. Benaïssa, J. G. Santiesteban, G. Diaz, C. D. Chang, and M. J. Yacaman, *J. Catal.* **161**, 694 (1996).
25. R. Perez, private communication.
26. E. Salje, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 1968 (1982).

FIG. 8. Rietveld refinement plot of the sample annealed at 800°C ($R_{wp}=0.147$). Crosses correspond to the experimental data, and the continuous line to those calculated. The difference between experimental and calculated data is also shown with a continuous line. Upper tick marks correspond to the T1 phase ($R_B=0.017$), middle tick marks to monoclinic zirconia ($R_B=0.039$), and the lower ones to orthorhombic WO_3 ($R_B=0.066$).