

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ÓXIDO DE TITANIO SOBRE LA TEXTURA Y ESTRUCTURA DE SOPORTES DE SILICA PARA LA FABRICACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

por

Rodolfo Alejandro Castillo Córdoba¹

Resumen

Castillo Córdoba, Rodolfo A.: Influencia de la cantidad de óxido de titanio sobre la textura y estructura de soportes de sílica para la fabricación de catalizadores para la polimerización de olefinas. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **25**(97): 563-568, 2001. ISSN 0370-3908.

Muestras obtenidas por injerto de diferentes cantidades de óxido de titanio sobre sílice usando isopropóxido de titanio IV en alcohol isopropílico fueron estudiadas usando SBET, volumen de poro del soporte, XRD, ESCA, DRS y mediciones de potencial zeta. Por debajo de una composición de 15% en peso de TiO_2 se observó muy buena dispersión del óxido sobre la sílice aproximándose a una mono capa atómica. Se observó una fuerte interacción entre los óxidos mediante la formación de puentes de Ti-O-Si. La intensidad de esta interacción incrementa con la temperatura, pero puede llegar a sinterizarse.

Abstract

Samples obtained by grafting of various amounts of titania over silica using titanium IV isopropoxide in isopropyl alcohol were studied using SBET, pore volume, XRD, ESCA, DRS, and zeta potential measurements. Very good dispersion of TiO_2 over silica approaching monolayer dispersion was observed for TiO_2 content lower than about 15 wt%. At higher TiO_2 content, TiO_2 crystallites were formed. A strong oxide-oxide interaction with the formation of the Ti-O-Si bond was observed. For a part of TiO_2 , the intensity of this interaction increases with the calcination temperature, but for other parts, formed crystallites.

1. Introducción

El óxido de titanio soportado sobre sílica presenta gran interés como soporte catalítico y como catalizador (1-8), Castillo *et al.* (1) desarrollaron el método de preparación expuesto en este trabajo obteniendo excelentes resultados en la dispersión del TiO_2 sobre la sílice. Reichmann y Bell (2) estudiaron los factores que influenciar la estructura de fase del óxido de titanio soportado y concluyeron que la estructura final obteni-

da depende de los compuestos intermedios formados durante la impregnación del soporte. Fernández *et al.* (3). Observaron que una alta dispersión del óxido de titanio se puede obtener mediante la reacción del alcóxido de titanio IV con la superficie del soporte y subsecuente calcinación. Muñoz *et al.* (4) encontraron que la impregnación del soporte con isopropóxido de titanio IV utilizando como medio hexano permite obtener un soporte con una alta dispersión de titanio. Wauthoz. *et al.* (5) mostraron que la impregnación de la sílice con n-propóxido de Ti IV produce aglomerados de TiO_2 en la superficie del soporte y pobre dispersión. De otro lado, este tipo de soporte se utiliza actualmente como catalizador para la descomposición luminosa de VOC (6-7) y tiene aplicación industrial como soporte para la

* Ingeniero Químico, Master Scientiae en Ingeniería Química, Especialista en Catálisis Básica Aplicada. Monómeros Colombo Venezolanos. E-mail: nrcastil@usa.net

polimerización de olefinas con alta estereospecificidad (8).

En una serie de trabajos previos (9,23) se estudiaron diferentes técnicas de deposición del óxido de titanio sobre la sílice utilizando diferentes precursores de titanio y que demostraron que dependiendo de la técnica utilizada se obtienen soportes con morfologías y dispersiones del óxido de titanio diferentes en cada caso. Por ejemplo si se utiliza la técnica de precipitación de $TiCl_4$ sobre el soporte en una solución acuosa de hidróxido de amonio y posterior lavado y calcinación se obtiene una dispersión de TiO_2 en la parte externa del soporte en cristales aglomerados, mientras que si se realiza mediante la técnica de injerto del $TiCl_4$ sobre la sílice se obtiene la mejor dispersión global en el soporte. Finalmente utilizando la técnica de impregnación con isopropóxido de titanio IV se obtiene la mejor dispersión superficial del óxido de titanio sin aglomeraciones en la superficie.

En este artículo se presentan los resultados obtenidos durante la dispersión del TiO_2 sobre la sílice usando la técnica de impregnación con diferentes cantidades de isopropóxido de titanio IV en solución de isopropanol. Se dio un particular interés a la interacción atómica entre el óxido de titanio y la sílice obtenida ya que esta interacción es un factor preponderante durante la polimerización de olefinas (8).

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante los siguientes métodos físico-químicos: Área superficial BET, volumen de poro del soporte, difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia de fotoelectrones para análisis químico y superficial (ESCA), Espectroscopia de reflectancia ultravioleta visible (DRS) y mediciones de potencial zeta.

2. Preparación del catalizador.

Un soporte comercial de sílice (Grace) con un área superficial BET de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ se

utilizó para la impregnación de todas las muestras con óxido de titanio. La sílice fue primero calcinada en aire a 600°C por espacio de 12 horas. El método de impregnación consiste en hacer reaccionar el isopropóxido de titanio IV con la superficie hidroxilada de la sílice. El soporte fue añadido a la solución de alcohol isopropílico como solvente y la cantidad deseada de isopropóxido de titanio IV. Después de agitar durante una hora aproximadamente el solvente fue evaporado en forma continua a 70°C . El sólido resultante fue secado a 120°C por espacio de 12 h y calcinado a 500°C durante 20 horas.

Se prepararon muestras con contenidos de óxido de titanio entre 2.0 y 20.0 % en peso depositado sobre la sílice. Todas las muestras fueron preparadas en una atmósfera seca de nitrógeno y se utilizaron reactivo grado analítico. Una parte de las muestras se calcinó a 815°C por espacio de 8 horas.

Para efectos comparativos se preparó una muestra por medio de una mezcla mecánica entre un óxido de TiO_2 grado analítico con una superficie BET de $55.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y la sílice (SiO_2).

3. Caracterización de las muestras.

3.1 *Superficie específica BET.* Las mediciones se realizaron utilizando un equipo marca Micromeritics Asap 2000 para trabajar con N_2 líquido a -196°C y usando N_2 como gas de absorción.

3.2 *Espectroscopia de fotoelectrones para análisis químico (ESCA).* Espectros de fotoelectrones de rayos X fueron llevados a cabo en un espectrometro SSI X-probe (SSX-100/206) de Fisons, conectado a una interfase computarizada. Para la producción de rayos X se usó un ánodo de Al como fuente (energía del $AlK\alpha$ de 1486.6 eV), operando a 10 keV y 12 mA . Las muestras fueron comprimidas en pequeñas cápsulas y soportadas en un

carrusel en forma horizontal. La presión dentro de la cámara de análisis se mantuvo alrededor de 3×10^{-7} Pa. Las líneas del C_{1s} , O_{1s} , Si_{2p} , Ti_{2p} fueron medidas y comparadas con las líneas de referencia del C_{1s} (C-C, C-H) de 284.8 eV. La relación atómica Ti/Si fue calculada mediante la relación de intensidades obtenidas en los análisis y corregidas por medio de la ecuación Scofield (11). Las relaciones teóricas Ti/Si fueron calculadas a través del modelo propuesto por Kerkhof y Moulijn (12), la cual describe el comportamiento de un cubrimiento de óxido de titanio ideal en forma de monocapas atómicas.

3.3 *Potencial Zeta.* Las mediciones de potencial Zeta fueron llevadas a cabo en un equipo marca PEN KEM Zeta Meter 500 usando 25 mg de muestra suspendida por medio de ultrasonido y dispersada en 200 ml de una solución con 10^{-3} M de KCL. El ajuste de pH se realizó con soluciones 10^{-3} M de KOH y HCl. Los valores del potencial Zeta fueron obtenidos por medio de mediciones de migración electrofóretica obtenidas mediante el uso de la ecuación de Smoluchowski (15). El punto isoeléctrico (IEP), fue tomado en el momento en el que el pH de la solución hace que la partícula quede con carga cero. El cubrimiento aparente de la muestra fue calculado por medio de la ecuación desarrollada previamente(9).

3.4 *Espectroscopia de reflectancia ultravioleta visible (DRS).* Los análisis de reflectancia fueron llevados a cabo e equipo marca CARY 1756. Los espectros fueron tomados en el rango de 210 a 700 nm usando BaSO4 como referencia.

3.5 *Difracción de rayos X.* La difracción de rayos X fue realizada en un difractómetro Philips PW 1050 conectado a una computadora.

4. Resultados.

4.1 Resultados BET.

La figura 1 muestra los resultados de la superficie específica BET y el volumen de poro para diferentes muestras de diferentes cantidades de TiO_2 sobre la sílice. Ambos disminuyen cuando el contenido de TiO_2 aumenta. La disminución de área específica es debida a la mayor deposición de TiO_2 . Sin embargo es menos dramática para contenidos de TiO_2 entre 10 y 22% en peso.

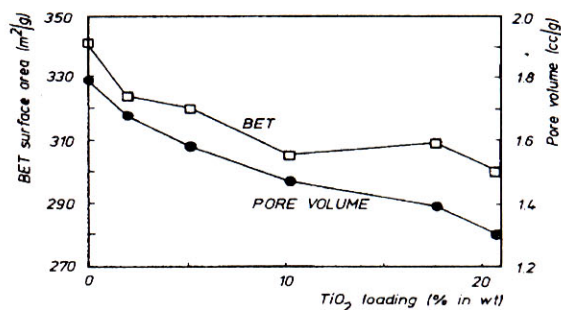


FIG. 1. BET surface area and pore volume as a function of the percentage of TiO_2 loading by weight.

4.2 ESCA

Los resultados del análisis ESCA son presentados en la tabla 1. Para varias composiciones de TiO_2 , las energías de unión son correspondientes con la energía de unión de los átomos de titanio Ti^{4+} (458-459 eV) reportados por Wauthoz *et al.* (5), Raupp and Dumesic (16), Mukhopadhyay and Garofalini (17), and Wei *et al.* (18). De otro lado, en las muestras las energías de unión correspondientes al Ti_{2p} son de 0.8 a 1.9 eV mayores que las encontradas para el óxido puro de TiO_2 (anatasa). Adicionalmente, la energía de unión del titanio disminuye en el sentido del incremento del contenido del TiO_2 . Cuando las muestras con contenidos de 5.2 y 17.8% en peso son sometidas a un proceso adicional de calcinación a 815 °C por 8 h, se observa un incremento en la energía de unión del Ti_{2p} de 0.5 a 0.6 eV.

TABLA 1.
Análisis de ESCA

Sample	% TiO ₂	g Ti / g Si	at Ti/nm ²	I(Ti2p)/I(Si2p)	BE (eV) Ti2p 3/2
	20.9	0.339	5.25	0.0916	458.9
	17.8	0.278	4.34	0.1048	458.8
Calcinada a 815°C	17.8	0.278	4.80	0.0836	459.3
	10.3	0.147	2.55	0.0641	459.3
	5.2	0.072	1.26	0.0370	459.3
Calcinada a 815°C	5.2	0.072	1.41	0.0356	459.9
	2	0.026	0.46	0.0180	459.3
TiO ₂	100	-	-	-	458.0

Las mediciones teóricas de la relación de intensidades $I_{Ti_{2p}}/I_{Si_{2p}}$, se presentan en la Figura 2. Los puntos experimentales para las muestras con contenidos de óxido de titanio menores de 17.8% en peso corresponden con la línea teórica. Para contenidos mayores se encuentran debajo de la línea.

Las Figuras 3 y 4 muestran la línea del espectro del oxígeno O_{1s} para la mezcla mecánica (15% en peso de TiO₂) y para la

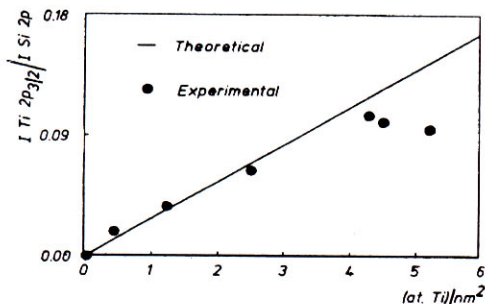


FIG. 2. Calculated and measured XPS intensities. Y-axis is the XPS Ti/Si atomic ratios. X-axis is the number of Ti atoms by the surface area of silica.

muestra con 17.8% en peso de TiO₂ calcinada a 815 °C, respectivamente. La Figura 3 muestra que la diferencia entre las energías de unión del O_{1s} de los dos componentes es de aproximadamente 3.6 eV. El pico más grande corresponde con la posición del oxígeno del SiO₂ puro (532.97 eV), mientras que el pico pequeño (529.36 eV) corresponde con la posición del oxígeno del puente Ti-O del TiO₂ puro. En la figura 4 se pueden observar los dos componentes pero la diferencia entre los

dos picos es de aproximadamente 2.4 eV. El pico más grande a 532.90 eV corresponde a la línea del O_{1s} del puente Si-O del SiO₂ puro, pero el pico más pequeño a 530.53 eV no corresponde con el esperado para el TiO₂ puro. Este cambio de energía puede ser atribuido al puente Ti-O-Si, de acuerdo con los resultados encontrados por Mukhopadhyay and Garofalini (17), y Mohai *et al.* (19).

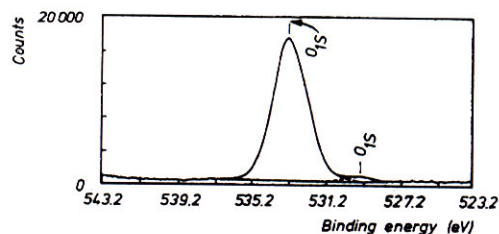


FIG. 3. O_{1s} photoelectron peak from TiO₂ + SiO₂ mechanical mixture with 15 wt% TiO₂.

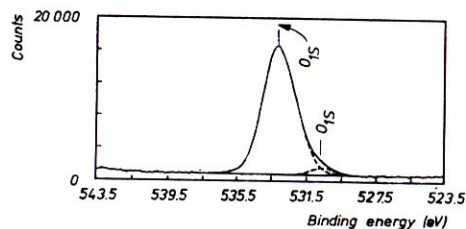


FIG. 4. O_{1s} photoelectron peak from sample prepared by grafting containing 17.8 wt% of TiO₂ calcined at 815°C.

4.3 Potencial Zeta.

La figura 5 muestra las variaciones de la superficie aparente cubierta para las diferentes muestras, medida con los datos obtenidos del potencial Zeta. Para contenidos de TiO₂ de 20.9% en peso, cerca del 85% de la superficie de la muestra es cubierta por el dióxido de titanio.

4.4 Reflectancia difusa UV-Vis.

La figura #6 muestra el espectro de absorción para la transferencia de banda para las muestras con contenidos de TiO₂ de 5.2 y 17.8 % y para la muestra de la mezcla mecánica de 15%. Para la muestra de mezcla mecánica de óxidos se aprecia un máximo de absorción a 320 nm. La muestra con contenido de 5.2% muestra un máximo de absorción cercano a 290 nm. La muestra preparada con 17.8% de TiO₂ muestra dos máximos de absorción

localizados a 290 y 320 nm respectivamente.

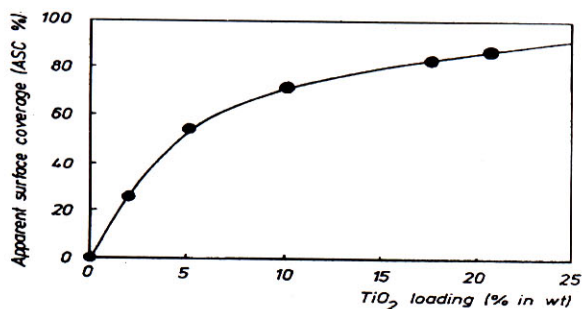


FIG. 5. Variation of the apparent surface coverage (ASC, in%) with the amount of TiO₂ loading over silica (wt%).

4.5 Difracción de rayos X.

Cristales de anatasa únicamente fueron detectados para contenidos de 17.8% y mayores. A composiciones mas bajas no se detecto ningún pico.

5. Discusión.

5.1 Textura y dispersión del óxido de Titanio sobre la Sílice.

Los resultados confirman que se obtiene una buena dispersión del TiO₂ sobre la Sílice usando la técnica de injerto utilizando alcoxido, demostrado previamente por Castillo *et al.*(1,9,23). Los resultados también confirman que usando esta técnica, se pueden obtener muy buenas dispersiones para composiciones menores del 15% en peso. Los cálculos teóricos del cubrimiento atómico de TiO₂ sobre la superficie de la Sílice, predice que debe de estar alrededor del 19% en peso (4).

Los resultados obtenidos en los análisis ESCA y Potencial Zeta también confirman esta buena dispersión a estas composiciones. Los resultados de ESCA mostrados en la figura 2 muestran que los puntos experimentales que contienen menos de 17.8% en peso se encuentran perfectamente alineados con la línea teórica, correspondiente de acuerdo al modelo a una monocapa atómica. Para estas composiciones se puede deducir que todas estas muestras contienen una excelente dispersión sin la aparición de

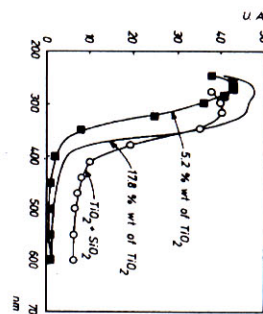


FIG. 6. UV-Vis diffuse reflectance. Absorption edge of Ti-O charge transfer band for samples loading 5.2 and 17.8 wt% of TiO₂ and the mechanical mixture containing 15 wt% of TiO₂. Y-axis is in arbitrary units. X-axis is absorption edge in nanometers.

cristales o aglomeraciones de TiO₂ en la superficie. Este resultado esta de acuerdo con el obtenido para el potencial Zeta. Los valores de ASC indican que las muestras con contenidos entre 17.8% y 20.9% de TiO₂ están cubriendo la superficie entre un 82 y 85% con el dióxido de titanio.

La Difracción de rayos X también confirma buenas dispersiones para estas composiciones ya que no se observan picos los cuales son ocasionados por grandes aglomeraciones del oxido sinónimo de mal cubrimiento.

Sin embargo, una perdida en el área superficial y el volumen de poro se observa como consecuencia de la deposición del dióxido de titanio. Esta perdida puede ser atribuida al taponamiento de los poros del soporte.

Para las composiciones mayores del 17.8% los puntos experimentales de la figura 2 se encuentran debajo de la línea teórica. Esto puede ser explicado por la formación de cristales o aglomeraciones del TiO₂, resultado confirmado mediante la difracción de rayos X. La formación de aglomeraciones también puede apreciarse para muestras con bajos contenidos de TiO₂ pero calcinadas a 815°C (XRD).

5.2 Interacción entre el oxido de Titanio

y la Sílice. Formación del puente Ti-O-Si.

Un resultado importante en los análisis de ESCA lo constituye el hecho del incremento en las energías de unión de las

muestras (0.8-1.9 eV) comparadas con el TiO₂ puro (anatasa) (Tabla 1). Se detectó una disminución en las energías de unión de los electrones del Ti2p_{3/2} cuando el contenido de TiO₂ aumenta. Esto puede explicarse debido al hecho que bajos contenidos prácticamente todo el Ti interactúa con el Si de la sílice. Las altas energías de unión reflejan la coordinación en tetraedros del Ti en la interacción fuerte Ti-O-Si. A composiciones altas de TiO₂ las contribuciones de la coordinación de los átomos de Ti corresponden a la encontrada en las contribuciones hexaédricas de los puentes de Ti y oxígeno en el dióxido de titanio (Rutilo o Anatasa), permitiendo una disminución en la energía de enlace. El cambio del ambiente de coordinación en las muestras es confirmado por los resultados de DRS (Fig 6). Las diferencias entre los picos de absorción son debidas a los diferentes ambientes del Ti en las muestras preparadas por injerto del alcóxido y el TiO₂ puro.

La asociación del TiO₂ y el SiO₂ se da a través del puente Ti-O-Si el cual depende fuertemente de la concentración de TiO₂ en la muestra. Los trabajos de Greigor *et al* (21) y Sandstrom *et al.* (22) sobre muestras de vidrios de óxido de titanio y silicio muestran que, para muestras que contienen aproximadamente 9% de Ti⁴⁺, el titanio ocupa una forma en tetraedros similar a la del Si en el SiO₂. Para cantidades menores del 5% la configuración es octaédrica. Por encima de 9% la configuración es octaédrica/tetraédrica incrementándose esta relación para composiciones mayores y al 15% es identificable la aparición de rutilo como segunda fase (21, 22).

Estos cambios en la coordinación (o en la naturaleza de los ligandos) del titanio inducen cambios en el pico del oxígeno O_{1s} tal y como se mostró en las figuras 3 y 4. Dado que el Ti es más electropositivo que el Si, las energías de unión de los átomos de oxígeno se reducen cuando el puente Si-O-Si es reemplazado por el puente Ti-O-Si haciéndolo de carácter más iónico, permitiendo ser al átomo de oxígeno ligeramente más negativo, explicando la variación de energías de unión del pico de O_{1s} en las muestras analizadas. Este mismo efecto puede explicar el incremento en las energías de unión del pico del Ti2p_{3/2} producido por la asociación con el puente Ti-O-Si el cual a su vez favorecido por el incremento de la temperatura.

5. Conclusiones

El injerto de la sílice de un área específica de 320 m²/g con isopropóxido de titanio en isopropanol permite una muy buena dispersión cercana a una monocapa atómica para composiciones cercanas a 18%.

Existe una interacción fuerte óxido-óxido entre el Ti y el Si debido a la formación de puentes Ti-O-Si. El grado de esta interacción decrece con el contenido de

TiO₂ y se incrementa con el incremento de la temperatura de calcinación.

REFERENCIAS

1. Castillo, R., Koch, B., Ruiz, P., and Delmon, B., *J. of Catal.* 161, 524-529 (1996).
2. Reichmann, M and Bell A. *Appl Catal.* 32,315 (1987).
3. Fernández, A., Leyrer, J., González, A., Muñera, G., Knozinger, K., *J Catal.* 112,489 (1988).
4. Muñoz and Munera, G., "Studies and Surface science in Catalysis N° 63. Preparation of Catalyst V". P 627. Elsevier, Amsterdam, 1991.
5. Wauthoz, P., Ruwet, M., Machej, T., and Grange, P., *Appl. Catal.* 69, 149 (1991).
6. Mohammad Hossein Habibi, Shahram Tangestaninejad and Bahram Yadollahi. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 33:1:57-63.
7. Kyenong Youl and Seung Bin Parka. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 25:4:249-256.
8. Castillo, R., Koch, B., Ruiz, P., and Delmon, B., *European Patent* 638359 A1.
9. Castillo, R., Koch, B., Ruiz, P., and Delmon, B., *B. J. Mater. Chem.* 4(6) 903 (1994).
10. Bryson, C.E., III. *Surf Sci.* 189/190, 59 (1987).
11. Scofield, J., *J Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8, 129 (1976).
12. Kerkhot, F.B, and Moulijn, J., *J Phys. Chem.* 83, 1612 (1979).
13. Penn D.R., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 9,29, (1976).
14. Siuda, R., "Surface Science", Vol. 177. P L1011. North Holland, Amsterdam, 1976.
15. Smoluchowski, M., in "Handbuch der Elektrizitat und der Magnetism". Vol. 2. P. 366. Leipzig, 1914.
16. Raupp, G.B, and Dumesic, J., *J Phys. Chem.* 89, 5240 (1985).
17. Mukhopadhyay, S., and Garofalini, S., *J. Non-Cryst. Solids* 126, 202(1990).
18. Wei, Z., Xin, Q., Guo, X., Sham, E., Grange, P., and Delmon, B. *Appl. Catal* 63, 305 (1990).
19. Mohai, M., Bertóti, I., and Revesz, M. *Surf Interface Anal.* 15, 364 (1990).
20. Forger, K., and Anderson, J.R., *Appl. Catal.* 23, 139 (1986).
21. Greigor, R., Lytle, F., Sandstrom, D., Wong, J., and Shultz, P., *J. Non-Cryst. Solids.* 41,201 (1980).
22. Sandstrom, D., Lytle, F., Wei, P., Greigor, B., Wong, J., and Shultz, J. *Non-Cryst. Solids.* 41,201 (1980).
23. Castillo, R., Koch, B., Ruiz, P., and Delmon, B., "Scientific Bases for Preparation of Heterogeneous Catalyst." September 1998. Belgium.