

Investigación

Control de las propiedades texturales de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel. Efecto de parámetros de síntesis

María C. Barrera,^{*1} Margarita Viniegra,¹ José Escobar³ y José A. de Los Reyes²

¹ Departamento de Química y ² Área de Ingeniería Química, UAM-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, México 09340, D. F.; Tel: 5804-4648; Fax: 5804-4900; E-mail: mcdbd@xanum.uam.mx

³ Instituto Mexicano del Petróleo, Tratamiento de Crudo Maya. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. San Bartolo Atepehuacan. México 07730, D.F.

Recibido el 1 de noviembre del 2001; aceptado el 30 de enero del 2002

Resumen. Se sintetizó ZrO₂-TiO₂ a varias composiciones por sol-gel a baja temperatura con HNO₃, NH₄OH o CH₃COOH como aditivos. Los alcogeles se calcinaron (300-700 °C) y caracterizaron por fisisorción de N₂, DRX y ATG-ATD. Al estudiarse diferentes composiciones, relaciones H₂O / alcóxido, aditivo / alcóxido y tipos de aditivo fue posible modular las propiedades texturales de los óxidos preparados. El máximo en el área específica se obtuvo en contenidos cercanos al equimolar (muestras calcinadas a 500 °C). La formulación rica en TiO₂ (85 % peso) fue la que presentó poros mayores (5-8 nm).

Palabras clave: ZrO₂-TiO₂, síntesis, texturas.

Abstract. ZrO₂-TiO₂ at different compositions was prepared by low temperature sol-gel method with HNO₃, NH₄OH and CH₃COOH as additives. The alcogels were calcined (300-700 °C) and characterized by N₂ physisorption, XRD and TGA-DTA. By varying the composition, the H₂O / alkoxide and additive/alkoxide ratios and the type of additive it was possible to modulate the textural properties of the prepared oxides. The TiO₂-rich formulation (85 w %) was the one with larger pores (5-8 nm). The maximum in surface area was found for samples of composition near the equimolar (samples calcined at 500 °C).

Keywords: ZrO₂-TiO₂, synthesis, textures.

Introducción

En años recientes se ha incrementado el interés por el estudio de nuevos materiales catalíticos aplicables al hidrot ratamiento (HDT) de fracciones derivadas del petróleo. El motivo principal consiste en que las formulaciones actuales probablemente no podrán llevar a cabo la remoción de compuestos indeseables en las cargas a tratar hasta la concentración que fijarán las normas para el control de emisiones contaminantes que entrarán en vigor en el futuro próximo. Éstas restringirán severamente el contenido de azufre y compuestos aromáticos en los combustibles de uso industrial y automotriz para que, sin perderse sus propiedades, las emisiones nocivas al ser humano se reduzcan al mínimo [1]. La problemática se complica al considerar que para la obtención de combustibles actualmente se procesan crudos cada vez más pesados, y por ende, con mayor contenido de las especies que se requiere remover. Los materiales catalíticos que más comúnmente se utilizan a escala industrial para efectuar el HDT de cortes petroleros son el Co-Mo y NiMo sulfurados soportados en alúmina [2]. Sin embargo, sus propiedades intrínsecas hacen que difícilmente puedan ser utilizados en los esquemas de hidrodesulfuración profunda, cuya puesta a punto será necesaria a la brevedad posible. Las normas de calidad establecidas para combustibles diesel indican la necesidad de nuevos catalizadores con alto poder hidrogenante y gran resistencia al envenenamiento por azufre. A este respecto se han propuesto diversas formulaciones de metales nobles tales como el Pt o el Pd [3]. También se han bus-

cado alternativas en lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades que el Al₂O₃ tradicionalmente utilizado. En este sentido, se han estudiado materiales tales como TiO₂ [4], ZrO₂ [5] y algunos tipos de zeolitas [6]. Otros materiales con propiedades promisorias para su aplicación en esquemas de HDT son los óxidos mixtos de Al₂O₃-TiO₂ [7] y ZrO₂-TiO₂ [5], entre otros. Aunque este último sistema presenta propiedades interesantes como soporte de catalizadores para el hidrot ratamiento de gasóleo [5], los principales inconvenientes que presenta son volumen poroso (V_p) reducido y distribución de tamaño de poros (DTP) estrecha, situándose generalmente el máximo en el intervalo de 3-5 nm [8]. Se ha reportado [9] que debido al diámetro cinético de heterocompuestos de S presentes típicamente en cortes petroleros intermedios, se requiere de catalizadores con el máximo de la DTP en el intervalo 5 nm < ϕ_p < 10 nm (ϕ_p , diámetro de poro). Por ello, deben investigarse diversas metodologías que permitan la preparación de óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ con mayores valores de área específica (Sg), porosidad y diámetro de poros, características que harían posible la aplicación exitosa de estos materiales en el HDT de destilados medios (diesel).

En este trabajo se investiga el efecto del contenido de TiO₂, del tipo de aditivo de síntesis y de las relaciones molares H₂O / alcóxido y aditivo / alcóxido sobre las propiedades texturales de soportes de ZrO₂-TiO₂. Los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N₂, difracción de rayos X y análisis térmico.

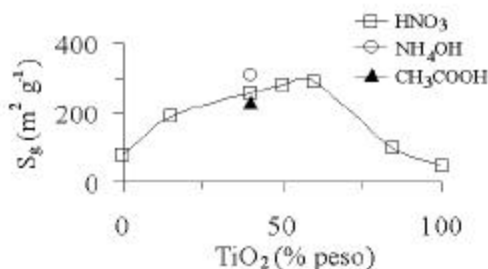


Fig. 1. Efecto de la composición y del aditivo de síntesis sobre el área específica de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel calcinado a 500 °C ($h = 20$, $a = 0.05$).

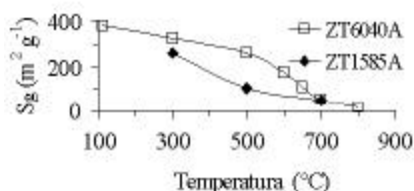


Fig. 2. Efecto de la composición sobre la estabilidad térmica de los óxidos equimolar y rico en TiO_2 (ZT6040 y ZT1585, respectivamente) preparados por sol-gel con HNO_3 ($h = 20$, $a = 0.05$).

Parte experimental

Materiales. Los alcóxidos precursores fueron tetraisopropóxido de titanio (98 % peso) y propóxido de circonio (70 % peso) (solución en 1-propanol) (Aldrich). Se empleó isopropanol 99.9 % (Baker) como disolvente y agua desionizada mediante un sistema Milli-Q (Millipore Corp.). Como aditivos de síntesis se utilizaron HNO_3 (66 %), NH_4OH (30 %) y CH_3COOH (99.7 %) (Baker).

Síntesis de Soportes. Se prepararon soportes de ZrO_2 (Z), TiO_2 (T) y de sus correspondientes óxidos mixtos (ZTxy, x: % peso de ZrO_2 , y: % peso de TiO_2) por técnica sol-gel a baja temperatura de acuerdo a [10]. Se disolvieron los alcóxidos de Ti y/o Zr en isopropanol y se enfriaron a la temperatura de síntesis ($\sim 0\text{ °C}$) utilizando un baño frío Cole-Parmer Polystat. Posteriormente se adicionó la mezcla de hidrólisis (aditivo + H_2O). Se emplearon 3 distintos aditivos: HNO_3 (A) como catalizador de hidrólisis, NH_4OH (B) como catalizador de condensación y CH_3COOH (C) como agente complejante. Las relaciones molares utilizadas fueron: 2-propanol / alcóxido = 65, H_2O / alcóxido = 20 y 30, aditivo / alcóxido = 0.05 y 0.2. Estas dos últimas relaciones se designaron h y a , respectivamente. Al término de la adición, los geles se dejaron madurar durante 24 h a la temperatura de síntesis. Los alcogeles se secaron a vacío y temperatura ambiente y luego se trataron en mufla bajo el siguiente programa: de temperatura ambiente a 120 °C , manteniéndose estas condiciones por 2 h para luego llegar a la temperatura final de calcinación (300 , 500 , 600 o 700 °C) a la que se permaneció por 4 h. Para ambas etapas se empleó una rampa de calentamiento de 3 °C min^{-1} . De acuer-

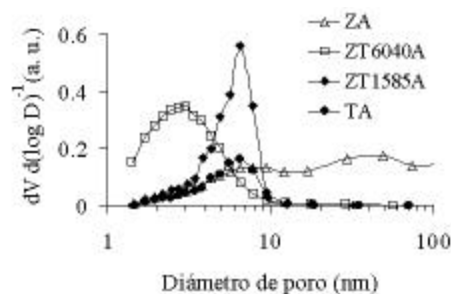


Fig. 3. Efecto de la composición sobre la distribución de poros de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel calcinado a 500 °C ($h = 20$, $a = 0.05$).

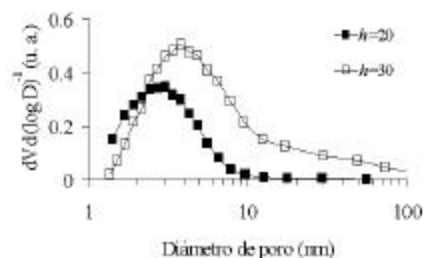


Fig. 4. Efecto del incremento en la relación molar H_2O / alcóxido (h) sobre la distribución porosa del óxido equimolar preparado con HNO_3 y calcinado a 500 °C ($a = 0.05$).

do a la nomenclatura utilizada, la última letra de cada clave representa el tipo de aditivo utilizado. Por ejemplo, el óxido mixto con 60 % peso de ZrO_2 preparado con HNO_3 se designa como: ZT6040A.

Caracterización de Soportes. La caracterización textural de los diferentes óxidos se realizó por fisisorción de N_2 a -196 °C utilizando un aparato AUTOSORB-1 (QUANTACHROME) determinándose los parámetros de área específica (S_g) por el método BET [11], la distribución de poros (DTP) por el método BJH [12] y el volumen poroso (V_p) con el valor máximo de volumen adsorbido. La identificación de fases cristalinas para los óxidos calcinados a distintas temperaturas se efectuó por difracción de rayos X empleando un aparato Siemens D-500 Kristalloflex. La radiación utilizada fue la $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda = 0.15406\text{ nm}$. Los termogramas (Análisis Termogravimétrico, TG y Análisis Térmico Diferencial, ATD) correspondientes a las muestras secas a vacío y sin calcinar se determinaron con un equipo Netzsch Thermische Analyse, STA 409 EP bajo atmósfera estática de aire.

Resultados y discusión

Fisisorción de N_2 . En acuerdo con reportes previos [8], el área específica del $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ es función de la composición (Fig. 1), con un máximo para el sólido ZT4060A (materiales con $h = 20$, $a = 0.05$, preparados con HNO_3 y calcinados a 500 °C). Para este óxido, la técnica sol-gel permite obtener mayor área específica, en comparación con otras metodologías utilizadas por otros autores [13, 14]. El S_g de las formulaciones

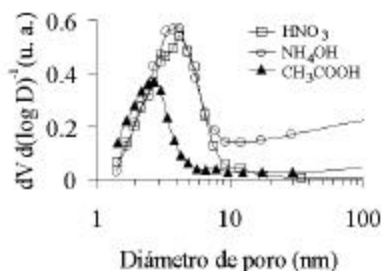


Fig. 5. Efecto del aditivo de síntesis sobre la distribución de poros del óxido equimolar calcinado a 500 °C ($h = 30$, $a = 0.2$).

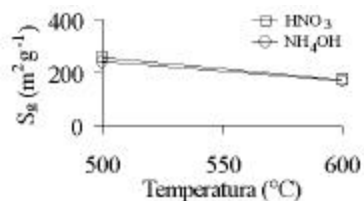


Fig. 6. Efecto del aditivo de síntesis sobre la estabilidad térmica del óxido equimolar calcinado a diferentes temperaturas ($h = 20$, $a = 0.2$).

mixtas llega a ser 3 veces mayor que las de los óxidos simples. El incremento es especialmente notable para óxidos con contenido cercano al equimolar (ZT6040). La adición de diferentes agentes (HNO₃, NH₄OH, CH₃COOH) no afecta el S_g de este material. Para sólidos preparados con ácido nítrico (A), la estabilidad térmica del material equimolar es mayor que la del rico en TiO₂ (ZT1585A), ya que su pérdida de área específica en el intervalo de temperaturas estudiado es menor (Fig. 2). El sinterizado del material es completo luego del tratamiento a 900 °C ($S_g = 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p = 0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

La distribución de poros muestra un máximo en la frontera micro-mesoporosa (Fig. 3) para el material equimolar preparado con HNO₃ (ZT6040A). Este hecho y su alta S_g indican que se favorece la formación de partículas más pequeñas que las del resto de los materiales preparados. La formulación ZT1585A fue la que presentó poros de mayores dimensiones con un máximo en el intervalo de 5-8 nm. Tal como se aprecia en la Fig. 3, la presencia de ZrO₂ en concentración moderada (15 % peso) produce un incremento notable en la cantidad de poros que presenta el TiO₂, sin afectar su tamaño. Por su parte, el perfil de la DTP del ZrO₂ sugiere una distribución amplia de tamaño de partículas. El aumento en la relación H₂O / alcóxido (h) de 20 a 30 produce una mayor cantidad de mesoporos, desplazándose el máximo de la DTP del óxido equimolar desde 2-4 nm (Fig. 3) a 3-6 nm (Fig. 4). En cuanto al efecto de los distintos aditivos sobre la DTP de la misma muestra (Fig. 5), se observa que el agente básico promueve un aumento notable en el volumen poroso debido a una alta proporción de poros de gran tamaño ($\bar{\phi}_p > 10 \text{ nm}$). Efectos similares originados en el uso de aditivo alcalino (NH₄OH) han sido previamente reportados para otros sistemas de óxidos mixtos [10]. La utilización de CH₃COOH (agente complejante) durante la síntesis de sólidos equimolares resulta en la formación de partículas pequeñas de distribución de tamaños

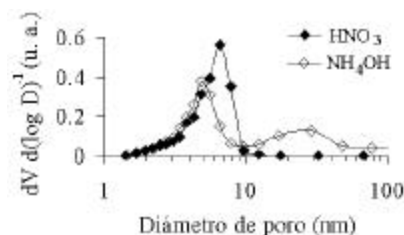


Fig. 7. Efecto del aditivo de síntesis sobre la distribución porosa del sólido rico en TiO₂ (ZT1585) calcinado a 500 °C ($h = 20$, $a = 0.05$).

estrecha, reflejándose esto en el perfil de su DTP, Fig. 5. A diferencia de lo observado para óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ preparados vía sol-gel [10], la estabilidad térmica del sistema ZrO₂-TiO₂ en el intervalo de 500 a 600 °C no mejora por la adición del agente básico, Fig. 6. En la Fig. 7 se aprecia que el aditivo básico promueve una distribución de poros bimodal para el material ZT1585B. El máximo que se observa para este óxido en la región de poros de diámetro pequeño ($10 \text{ nm} < \bar{\phi}_p$) es más estrecho y se desplaza a menores diámetros, en comparación con el del sólido preparado con aditivo ácido. El segundo máximo aparece en el intervalo de 20-40 nm. Estos resultados pueden explicarse considerando que mientras que el HNO₃ acelera la hidrólisis, el NH₄OH lo hace con la condensación [15]. En medio alcalino, el crecimiento de las cadenas poliméricas durante esta etapa se orienta a la parte media, produciéndose geles con alto grado de entrecruzamiento [15] dando como resultado partículas voluminosas con grandes espacios interpartícula que aumentan el volumen poroso. Por otra parte, la complejación entre los acetatos y los átomos metálicos (Ti y Zr) modifica la funcionalidad de los alcóxidos precursores, definida ésta como el número de ligandos susceptibles a ser removidos durante el proceso de formación del gel [15]. La alta estabilidad de los enlaces entre los ligandos acetoxi terminales y los átomos metálicos impide el crecimiento de grandes micelas, formándose cadenas cortas que resultan en partículas pequeñas y de distribución de tamaño homogénea [16]. La morfología de estas partículas propiciaría la distribución de poros estrecha y desplazada a diámetros pequeños tal, como se observa en la Fig. 5.

Los cambios en la textura de los óxidos mixtos obtenidos al variar diversos parámetros de síntesis se resumen en la Tabla 1. Aunque el uso del agente básico promueve mayor volumen poroso para las formulaciones ricas en titanía (ZT1585, Filas 12-14) su área específica prácticamente no se altera en función del aditivo empleado. Caso contrario, para el óxido equimolar (ZT6040) al utilizarse el catalizador de condensación (NH₄OH) en lugar del de hidrólisis (muestras con $a = 0.2$ y $h = 30$) el área específica aumenta ligeramente ($\sim 10\%$) en tanto que el volumen poroso se duplica (Filas 5 y 8). Asimismo, el incremento en la relación HNO₃ / alcóxido de 0.05 a 0.2 provoca una pequeña disminución en el área específica de dicha formulación y un decremento importante en su V_p (Filas 4 y 5). Un inconveniente de aumentar la cantidad de agente ácido radica en que se pueden alcanzar condiciones explosivas durante la calcinación de los alcogeles, probablemente debido

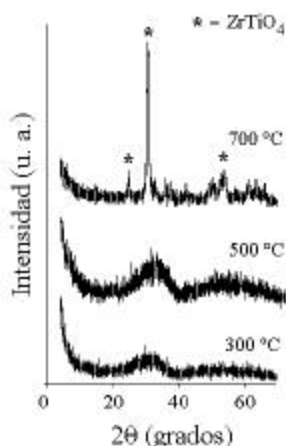


Fig. 8. Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el óxido equimolar (ZT6040) preparado con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$).

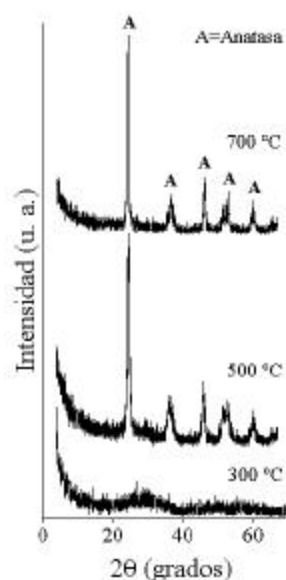


Fig. 9. Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el óxido rico en TiO₂ (ZT1585) preparado con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$).

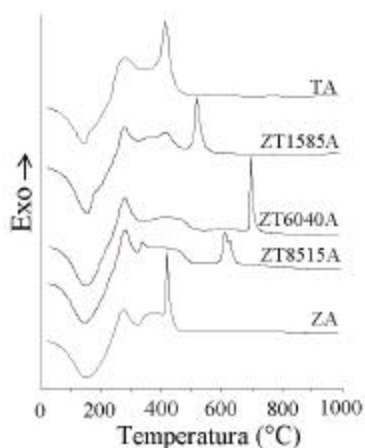


Fig. 10. Análisis térmico diferencial de los óxidos simples y mixtos de ZrO₂ y TiO₂ sintetizados con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$).

a la presión generada por la eventual vaporización del disolvente ocluido en la matriz sólida. En esta línea, se han reportado [17] fenómenos de esa naturaleza durante la síntesis de ZrO₂ sol-gel, atribuyéndose este fenómeno a que la condensación en medio ácido de los precursores alcóxido parcialmente hidrolizados podría conducir a la formación de porosidad cerrada en donde el disolvente se acumularía. En nuestro caso, al emplearse cantidades menores de ácido nítrico, se evitaron los problemas ya mencionados, quizá debido a la formación de una matriz sólida más abierta y porosa (Filas 4 y 5, Tabla 1). El incremento en la relación NH₄OH / alcóxido de 0.05 a 0.2 (muestras con $h = 30$) resulta en un aumento de 30% en el S_g y el V_p se duplica (Filas 7 y 8). Este último valor de volumen poroso (0.56 cm³ g⁻¹) es similar al valor máximo reportado para este parámetro [18], para sólidos de composición y área específica semejante preparados por precipitación a pH constante.

Difracción de rayos X. En la Fig. 8 se observa la evolución térmica del sólido equimolar preparado con HNO₃ (ZT6040A, $h = 20$, $a = 0.05$), calcinado a diferentes temperaturas. A 300 y 500 °C se observa microcristalinidad, no registrándose señales propias de TiO₂ (anatasa o rutilo). La cristalización a ZrTiO₄ (JCPDD: 7-0290), se lleva a cabo a 700 °C. La transformación desde una matriz amorfa a una cristalina produce una drástica pérdida en propiedades texturales (Fig. 2), indicando que el aumento en las dimensiones de los cristales redonda en un mayor tamaño de partículas. Por su parte, el patrón del óxido ZT1585A tratado a 300 °C muestra amorficidad para luego transformarse al correspondiente a la fase anatasa (JCPDD: 21-1272), luego de la calcinación a 500 °C, Fig. 9. Al incrementarse la severidad del tratamiento (700 °C) la estructura (y la textura) permanecen prácticamente sin cambios. Esto difiere de lo observado para el TiO₂ sol-gel preparado a condiciones similares, el cual bajo condiciones severas se transforma a rutilo, o a una mezcla anatasa-rutilo con alta proporción del último [19]. Este impedimento al cambio de fase sugiere una fuerte interacción entre los óxidos componentes, la cual limitaría la difusión en estado sólido a través de la cual se daría el crecimiento de los cristales. En la misma línea, Weissman y col. [5] consideran que la resistencia al sinterizado de los sistemas mixtos ZrO₂-TiO₂ se relaciona a la presencia de heteroenlaces Zr-O-Ti formados durante la condensación de precursores alcóxido parcialmente hidrolizados.

Análisis Térmico. En los análisis térmicos diferenciales de las muestras preparadas con HNO₃, $a = 0.05$ y $h = 20$ (Fig. 10) se observan endotermicidades centradas a ~160 °C confirmando la remoción de especies fisiorbidas (agua y/o disolvente). Todas las muestras presentan señales exotérmicas tanto de combustión de residuos orgánicos como de cristalización a distintas fases. Para el TiO₂ se registra un pico correspondiente a cristalización a anatasa a 400 °C [19], transformación que se desplaza a mayores temperaturas por la adición de un 15 % de ZrO₂ (muestra ZT1585A), tal como se observó por difracción de rayos X (Fig. 9). Por su parte, el óxido de

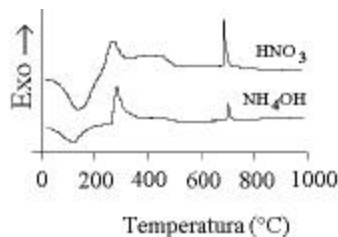


Fig. 11. Análisis térmico diferencial de la muestra equimolar (ZT6040) sintetizada con diferentes aditivos ($h = 20$, $a = 0.05$).

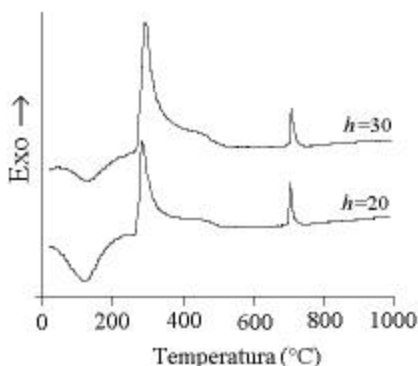


Fig. 12. Análisis térmico diferencial de la muestra equimolar sintetizada con NH₄OH (ZT6040B, $h = 20$ y 30 , $a = 0.05$).

irconio cristaliza, probablemente a un arreglo tetragonal [20] a 420 °C. Esta cristalización se retarda en la muestra ZT8515A por la presencia del segundo óxido (titania), efectuándose en este caso a 600 °C.

Para el material equimolar (ZT6040A), la obtención de una fase mixta retardaría la cristalización del ZrO₂ y del TiO₂, con lo cual se evita el sinterizado a baja temperatura. La cristalización a ZrTiO₄ (observada en la Fig. 8) se registra a 700 °C, identificándose con una intensa exotermicidad. Este fenómeno coincide con la drástica pérdida de S_g , la cual disminuye en un 80% en el intervalo de 500-700 °C (Fig. 2) y además sugiere un alto grado de interacción entre los óxidos componentes [21]. La evolución térmica del sólido ZT4060A fue similar a la propia del equimolar por lo que no se le incluyó en la Fig. 10.

Se estudió el efecto del aditivo de síntesis y de la relación molar H₂O / alcóxido (h) sobre la evolución térmica del óxido mixto equimolar. Los resultados se muestran en las Figs. 11 y 12. La menor intensidad de la señal exotérmica observada a ~700 °C para la muestra sintetizada con NH₄OH sugiere composición más homogénea que la de la muestra preparada con aditivo ácido, debido a que la cristalización a ZrTiO₄ implica una menor evolución de energía. Por tanto, la estructura del óxido amorfo debe ser muy similar a la de la fase titanato. El desplazamiento a menor temperatura de la señal en cuestión al disminuir h de 30 a 20 (Fig. 12) también es indicio de la formación de una matriz mixta de composición más homogénea. Considerando que la cristalización al titanato se relaciona al sinterizado masivo del material en cuestión (Fig. 2), nuestros sólidos poseen mayor estabilidad térmica que preparaciones de composición similar preparados por coprecipitación con

Tabla 1. Efecto de la composición, del aditivo de síntesis (A: HNO₃, B: NH₄OH, C: CH₃COOH) y del incremento en las relaciones molares H₂O / alc. (h) y aditivo/alc. (a) sobre las propiedades texturales de las muestras calcinadas a 500 °C.

| Fila | Óxido | a (mol adit. mol alc. ⁻¹) | h (mol adit. mol alc. ⁻¹) | S_g (m ² g ⁻¹) | V_p (cm ³ g ⁻¹) |
|------|---------|---|---|--|---|
| 1 | ZA | 0.05 | 20 | 78 | 0.26 |
| 2 | ZT8515A | 0.05 | 20 | 187 | 0.37 |
| 3 | ZT6040A | 0.05 | 20 | 258 | 0.18 |
| 4 | ZT6040A | 0.05 | 30 | 304 | 0.40 |
| 5 | ZT6040A | 0.20 | 30 | 272 | 0.26 |
| 6 | ZT6040B | 0.05 | 20 | 322 | 0.36 |
| 7 | ZT6040B | 0.05 | 30 | 240 | 0.28 |
| 8 | ZT6040B | 0.20 | 30 | 307 | 0.56 |
| 9 | ZT6040C | 0.20 | 30 | 230 | 0.20 |
| 10 | ZT5050A | 0.05 | 20 | 280 | 0.22 |
| 11 | ZT4060A | 0.05 | 20 | 291 | 0.25 |
| 12 | ZT1585A | 0.05 | 20 | 100 | 0.14 |
| 13 | ZT1585B | 0.05 | 20 | 97 | 0.20 |
| 14 | ZT1585B | 0.05 | 30 | 94 | 0.20 |
| 15 | TA | 0.05 | 20 | 45 | 0.06 |

urea [22], en donde la formación del ZrTiO₄ ha sido identificada a temperaturas menores (654 °C).

Conclusiones

A través del control de diversos parámetros de síntesis, la vía sol-gel permite adecuar la textura de sistemas mixtos ZrO₂-TiO₂ para su potencial aplicación en el hidrotratamiento de cortes intermedios (diesel).

En función de su composición, los sistemas mixtos ZrO₂-TiO₂ exhiben notables mejoras en sus propiedades texturales, con relación a las de sus óxidos componentes. Este efecto es especialmente notable para formulaciones con composiciones cercanas a la equimolar. El máximo en la DTP de los sólidos equimolares preparados con aditivo ácido se desplaza a mayores diámetros al aumentar la relación molar H₂O / alcóxido de 20 a 30, incluyendo mesoporos en el intervalo $3 \text{ nm} < \varnothing_p < 6 \text{ nm}$. En presencia de un catalizador de condensación (NH₄OH) se obtienen muestras de volumen poroso incrementado. Por otro lado, el aditivo complejante (CH₃COOH) promueve una disminución en el tamaño de las partículas formadas, con lo que las dimensiones de los espacios interpartícula se reducen.

Referencias

1. Delmon B. en: *Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. 1, Segovia, España, **1992**, 1-25.
2. Satterfield C. N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. McGraw-Hill Book Company, USA, **1980**.
3. Qian, W.; Yoda, Y.; Hirai, Y.; Ishihara, A.; Kabe, T. *App. Catal A: General* **1999**, *184*, 81-88.

4. Ramírez J.; Fuentes S.; Díaz G.; Vrinat M.; Breysse M.; Lacroix M. *App. Catal.* **1989**, *52*, 211-224.
5. Weissman, J. G.; Ko, E. I.; Kaytal, S. *App. Catal.* **1993**, *94*, 45-59.
6. Cid, R.; Neira, J.; Godoy, J.; Palacios, J. M.; López Agudo, A. *Appl. Catal. A. General*, **1995**, *125*, 169-183.
7. Ramírez, J.; Ruíz Ramírez, L.; Cedeño, L.; Harle, V.; Vrinat, M.; Breysse, M. *App. Catal. A: General*, **1993**, *93*, 163-180.
8. Lahousse, C.; Aboulayt, A.; Maugé, F.; Bachelier, J.; Lavalley, J. C. *J. Molec. Catal.* **1993**, *94*, 283-297.
9. Klimova T.; Ramírez J.; Cuevas R.; González H., en: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 130. (Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G., Ed.), Elsevier, The Netherlands. **2000**, 2801-2805.
10. Escobar, J.; De Los Reyes, J. A.; Viveros, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 666-672.
11. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-311.
12. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-375.
13. Maity, S. K.; Rana, M. S.; Bej, S. K.; Ancheyta, J.; Murali Dhar G.; Prasada Rao T. S. R. *Cat. Lett.* **2001**, *72* (1-2), 115-119.
14. Daturi, M.; Cremona, A.; Milella, F.; Busca, G.; Vogna, E. *J. Eur. Cer. Soc.* **1998**, *18*, 1079-1087.
15. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol Gel Science*. Academic Press. USA, **1990**.
16. Livage J. *Mat. Sci. Forum* **1994**, 152-153, 43.
17. Xu Q; Anderson M. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 1939-1945.
18. Daly F. P. *J. Catal.* **1989**, *116*, 600-603.
19. Escobar J. "Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel", Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa, México, **2001**.
20. Wang, J. A.; Valenzuela, M. A.; Salmones, J.; Vázquez, A.; García Ruiz, A.; Bokhimi, X. *Cat. Today* **2001**, *68*, 21-30.
21. Hirashima, Y.; Tsuiki, H.; Ueno, A.; Tohji, K.; Udagawa, Y. *J. Catal.* **1986**, *102*, 249-251.
22. Daly, F. P.; Ando, H.; Schmitt, J. L.; Sturm, E. A. *J. Catal.* **1987**, *108*, 401-408.