

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $ZrO_2$  DOPADA CON  
AGENTES ÁCIDOS APLICADAS EN REACCIONES DE  
ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LIGERAS

T E S I S

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

M.C. Juan Manuel Hernández Enríquez

Asesor (es) de Tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla  
Dra. Luz Arcelia García Serrano

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $ZrO_2$  DOPADA CON AGENTES ÁCIDOS  
APLICADAS EN REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LIGERAS

## T E S I S

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

M.C. Juan Manuel Hernández Enríquez

Asesor (es) de Tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla  
Dra. Luz Arcelia García Serrano

Miembros del Jurado:

Presidente	Dr. Ricardo García Alamilla	I.T.C.M.
Secretario	Dra. Luz Arcelia García Serrano	I.P.N.
1er. Vocal	Dr. José Guillermo Sandoval Robles	I.T.C.M.
2do. Vocal	Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván	I.T.C.M.
3er. Vocal	Dr. Alfredo Castillo Mares	I.T.C.M.



Instituto Tecnológico de Cd. Madero

D.I.

Cd. Madero, Tam., a 04 de Junio de 2007.

Área: Posgrado  
Nº Oficio: U1.536/07  
Asunto: Autorización de Impresión  
de Tesis


C. M.C. JUAN MANUEL HERNÁNDEZ ENRÍQUEZ  
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $ZrO_2$  DOPADA CON AGENTES ÁCIDOS,  
APLICADAS EN REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LIGERAS"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

Atentamente  
**"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"**

  
M.P. María Yolanda Chávez Cinco  
Jefa de la División



MYCHC +  cerc\*

# *D*edicatorias...

---

*A mis padres:*

*Francisco Hernández Sánchez †*

*Maura Enríquez Cruz*

*Por haberme dado el don de la vida, su amor,  
sacrificio y abnegación.*

*A ti Lizeth:*

*Por estar conmigo en las buenas, en las  
malas y en mis locuras. Sólo digo que te agradezco  
cada minuto compartido.*

*A ti, que eres y serás mi único amor, a quien frente a  
la muerte te digo que el último suspiro de mi vida, si  
no es por ti, será para ti.*

---

*Clavo los ojos con tenaz mirada  
en el confín del horizonte...*

*Jorge Adalberto Vázquez*

# *Agradezco...*

*A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por haberme brindado el espacio y apoyo para el desarrollo de este proyecto de tesis.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico otorgado a través de la beca No. 181668.*

*A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por todas las facilidades otorgadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales.*

*A mi jurado:*

*Dr. Ricardo García Alamilla*

*Dra. Luz Arcelia García Serrano*

*Dr. Guillermo Sandoval Robles*

*Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván*

*Dr. Alfredo Castillo Mares*

*A todos ustedes por haberme ayudado con sus ideas y consejos. Las comas, acentos y la forma de redacción del escrito que oportunamente sugirieron, culminan precisamente aquí.*

*A cada uno de mis grandes amigos:*

*Luz Aracely Cortez Lajas*

*Salvador Arias Pérez*

*José Alberto Lumbreras Pacheco*

*Oswaldo González Paredes*

*Israel Romero Hernández*

*Por brindarme su amistad sincera y desinteresada. Espero el destino nos de la oportunidad de volvernos a reunir algún día.*

# ÍNDICE

## CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Bibliografía	3
OBJETIVO GENERAL	4

## CAPITULO 2

2. ANTECEDENTES	5
2.1. Generalidades	5
2.2. Óxido de circonio ( $ZrO_2$ )	7
2.2.1. Importancia del $ZrO_2$	7
2.3. Óxido de circonio sulfatado ( $ZrO_2-SO_4^{2-}$ )	8
2.3.1. Importancia del $ZrO_2-SO_4^{2-}$	8
2.3.2. Métodos de preparación del $ZrO_2-SO_4^{2-}$	8
2.3.3. Efecto de diversos parámetros de preparación en $ZrO_2-SO_4^{2-}$	10
2.3.3.1. Efecto del precursor y agente sulfatante	10
2.3.3.2. Efecto de los tratamientos térmicos	14
2.3.4. Efecto de algunos metales sobre el $ZrO_2-SO_4^{2-}$	15
2.3.5. Efecto de la modificación del $ZrO_2-SO_4^{2-}$ con Pt	16
2.4. Modificación del $ZrO_2$ con otros ácidos minerales	19
2.5. Modificación del $ZrO_2$ con heteropoliácidos	23
2.6. El método Sol-Gel	27
2.7. Bibliografía	31

## CAPITULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1. Materiales	37
3.2. Síntesis de $ZrO_2$	37

3.3. Síntesis de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	37
3.4. Síntesis de catalizadores a base de óxidos de circonio	41
3.5. Técnicas de caracterización	43
3.5.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)	43
3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	43
3.5.3. Fisisorción de nitrógeno (BET)	44
3.5.4. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	44
3.5.5. Termodesorción programada de $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )	44
3.5.6. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	45
3.5.7. Deshidratación de 2-propanol	45
3.5.8. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo	46
3.6. Actividad catalítica	47
<b>CAPITULO 4</b>	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)	48
4.2. Difracción de rayos X (DRX)	61
4.3. Fisisorción de nitrógeno (BET)	66
4.4. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	72
4.5. Termodesorción programada de $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )	82
4.6. Termodesorción programada de <i>n</i> -butilamina (TPD-NBTA)	88
4.7. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	89
4.8. Deshidratación de 2-propanol	91
4.9. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo	94
4.10. Actividad catalítica	97
4.10.1. Isomerización de <i>n</i> -hexano	97
4.10.2. Isomerización de <i>n</i> -pentano	106
4.11. Bibliografía	114
CONCLUSIONES	118
ESTUDIOS FUTUROS	121

## ÍNDICE DE TABLAS

3.1.	Nomenclatura de los óxidos de circonio sintetizados.	38
3.2.	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	41
4.1.	Información cristalográfica de los óxidos de circonio sintetizados.	63
4.2.	Información cristalográfica de los óxidos de circonio acidificados.	65
4.3.	Propiedades texturales de los óxidos de circonio sintetizados.	66
4.4.	Áreas específicas de los óxidos de circonio acidificados.	70
4.5.	Acidez superficial de los óxidos de circonio determinada por TPD-NH <sub>3</sub> .	83
4.6.	Distribución ácida de los óxidos de circonio determinada por TPD-NH <sub>3</sub> .	83
4.7.	Acidez superficial de los óxidos de circonio acidificados determinada por TPD-NH <sub>3</sub> .	85
4.8.	Distribución ácida de los óxidos de circonio acidificados determinada por TPD-NH <sub>3</sub> .	86
4.9.	Acidez superficial de los óxidos de circonio determinada por TPD-NBTA.	89
4.10.	Distribución ácida de los óxidos de circonio determinada por TPD-NBTA.	89
4.11.	Deshidratación de 2-propanol catalizada por ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ZrO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> y ZrO <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , materiales calcinados a 600°C.	93
4.12.	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/Z600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H <sub>2</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h <sup>-1</sup> .	99
4.13.	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/ZS400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H <sub>2</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h <sup>-1</sup> .	102
4.14.	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/ZS500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H <sub>2</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h <sup>-1</sup> .	102
4.15.	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/ZS600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H <sub>2</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h <sup>-1</sup> .	103
4.16.	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/ZP400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H <sub>2</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h <sup>-1</sup> .	104



- 4.17. Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZP500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. 104
- 4.18. Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZP600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. 105
- 4.19. Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. 109
- 4.20. Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. 110
- 4.21. Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. 111

## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Estructuras cristalinas del $ZrO_2$ .	8
2.2.	Estructura propuesta por Yadav y col. para un sistema $ZrO_2-PO_4^{3-}$ .	20
2.3.	Solución coloidal.	28
2.4.	Formación del gel a partir de la solución coloidal.	29
3.1.	Diagrama de síntesis de un $ZrO_2$ .	39
3.2.	Diagrama de síntesis de un $ZrO_2-SO_4^{2-}$ , $ZrO_2-PO_4^{3-}$ y $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ .	40
3.3.	Diagrama de síntesis de un catalizador.	42
4.1.	Perfil TG-DTG desarrollado por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	49
4.2.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	49
4.3.	Perfil TG desarrollado por los materiales $Zr(OH)_4$ , Z400, Z500 y Z600 entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	50
4.4.	Perfil DTG desarrollado por los materiales $Zr(OH)_4$ , Z400, Z500 y Z600 entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	50
4.5.	Perfil TG-DTG desarrollado por el $Zr(OH)_4-SO_4^{2-}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	52
4.6.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4-SO_4^{2-}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	52
4.7.	Perfil TG-DTG desarrollado por el $Zr(OH)_4-PO_4^{3-}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	53
4.8.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4-PO_4^{3-}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	54
4.9.	Perfil TG-DTG desarrollado por el $Zr(OH)_4-H_3PW_{12}O_{40}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	55
4.10.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4-H_3PW_{12}O_{40}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ C$ .	55

4.11.	Perfil TG-DTG desarrollado por el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ\text{C}$ .	57
4.12.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ entre temperatura ambiente y $900^\circ\text{C}$ .	58
4.13.	Análisis térmicos gravimétricos realizados a las muestras $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .	58
4.14.	Análisis térmicos diferenciales realizados a las muestras $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .	59
4.15.	Comparación del comportamiento térmico (TG) entre las muestras $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .	60
4.16.	Comparación del comportamiento térmico (DTG) entre las muestras $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .	60
4.17.	Diagramas de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2$ calcinado a $100^\circ\text{C}$ , $400^\circ\text{C}$ y $500^\circ\text{C}$ .	62
4.18.	Diagramas de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2$ calcinado a $600^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C}$ .	62
4.19.	Diagramas de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ calcinado a $400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$ .	64
4.20.	Diagramas de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a $400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$ .	64
4.21.	Diagramas de difracción de rayos X de $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinado a $400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$ .	65
4.22.	Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ desarrolladas por el $\text{ZrO}_2$ calcinado a $100^\circ\text{C}$ , $200^\circ\text{C}$ y $400^\circ\text{C}$ .	67
4.23.	Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ desarrolladas por el $\text{ZrO}_2$ calcinado a $500^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C}$ .	68
4.24.	Distribución de tamaño de poro para el $\text{ZrO}_2$ calcinado a $100^\circ\text{C}$ , $200^\circ\text{C}$ y $400^\circ\text{C}$ .	68
4.25.	Distribución de tamaño de poro para el $\text{ZrO}_2$ calcinado a $500^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C}$ .	69
4.26.	Isoterma de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ desarrolladas por el $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a $500^\circ\text{C}$ .	71

4.27.	Distribución de tamaño de poro para el $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a 500°C.	71
4.28.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2$ calcinado a 100°C y 200°C.	73
4.29.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2$ calcinado a 400°C y 500°C.	73
4.30.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2$ calcinado a 600°C y 800°C.	74
4.31.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	76
4.32.	Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo $\text{-OH}$ pertenecientes al $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ calcinado a 600°C.	76
4.33.	Modelo propuesto por Clearfield y col. para un sistema $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ .	77
4.34.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	78
4.35.	Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo $\text{-OH}$ pertenecientes al $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a 600°C.	79
4.36.	Modelo propuesto en éste trabajo de investigación para un sistema $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ .	79
4.37.	Espectro de FT-IR del ácido tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).	81
4.38.	Espectros de FT-IR del $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	81
4.39.	Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo $\text{-OH}$ pertenecientes al $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinado a 600°C.	82
4.40.	Perfiles de desorción de $\text{NH}_3$ para el $\text{ZrO}_2$ calcinado a 400°C, 500°C, 600°C y 800°C.	84
4.41.	Perfiles de desorción de $\text{NH}_3$ para el $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	86
4.42.	Perfiles de desorción de $\text{NH}_3$ para el $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	87
4.43.	Perfiles de desorción de $\text{NH}_3$ para el $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.	87
4.44.	Comparación de la máxima fuerza ácida entre el óxido de circonio puro y los óxidos de circonio acidificados, materiales calcinados a 600°C.	90

- 4.45. Comparación de la acidez total obtenida por el óxido de circonio puro y los óxidos de circonio acidificados, materiales calcinados a 600°C. 91
- 4.46. Deshidratación de 2-propanol catalizada por el  $\text{ZrO}_2$  (Z600),  $P = 1$  atmósfera y  $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$ . 92
- 4.47. Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  calcinado a 600°C. 95
- 4.48. Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a 600°C. 96
- 4.49. Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calcinado a 600°C. 96
- 4.50. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por el catalizador Pt/Z600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atm,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ . 98
- 4.51. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por los catalizadores Pt/ZS400, Pt/ZS500 y Pt/ZS600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atm,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ . 101
- 4.52. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por los catalizadores Pt/ZP400, Pt/ZP500 y Pt/ZP600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atm,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ . 103
- 4.53. Mecanismo de reacción para la isomerización de *n*-hexano propuesto por Santiesteban y col. 105
- 4.54. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-pentano por los catalizadores Pt/ZH400, Pt/ZH500 y Pt/ZH600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atm,  $\text{H}_2/n\text{-C}_5 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ . 108
- 4.55. Mecanismo de reacción para la isomerización de *n*-pentano propuesto por Filimonova y col. 112
- 4.56. Esquema de la isomerización de *n*-butano en presencia de  $\text{H}_2$  catalizada por Pt/ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . B: sitio ácido Brönsted, L: sitio ácido Lewis,  $\text{H}_{\text{sp}}^-$ ,  $\text{H}_{\text{sp}}^+$  y  $\text{H}_{\text{sp}}^-$ : especies de hidrógeno spill-over. 113

## NOMENCLATURA

ZrO <sub>2</sub>	Óxido de circonio
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ión sulfato
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ión fosfato
[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	Heteropolianión proveniente del ácido tungstofosfórico
C <sub>5</sub>	<i>n</i> -pentano
C <sub>6</sub>	<i>n</i> -hexano
Zr(OH) <sub>4</sub>	Hidróxido de circonio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Ácido tungstofosfórico
HF	Ácido fluorhídrico
ASAS	Aceites solubles en ácido
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl	Catalizador sólido ácido con base en platino soportado sobre alúmina clorada
SbF <sub>5</sub>	Penta-fluoruro de antimonio
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido ferrico
ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Óxido de circonio sulfatado
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Nitrato de circonio
ZrCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de circonio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de amonio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
M	Concentración molar
H <sub>0</sub>	Función de acidez de Hammett
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
nm	Unidad de longitud. Un nanómetro (nm) = 10 Å
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
ml	Unidad de volumen (mililitro)
O <sub>2</sub>	Oxígeno

m <sup>2</sup>	Unidad de área (metro cuadrado)
g	Unidad de masa (gramo)
Pd	Paladio
Ir	Iridio
Mn	Manganeso
C <sub>4</sub>	<i>n</i> -butano
Ni	Níquel
NiO <sub>2</sub>	Dióxido de níquel
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungsteno
WHSV	Velocidad espacial (Weight, hourly, Spatial, Velocity)
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
EXAFS	Espectroscopía de rayos X extendida
PtO <sub>2</sub>	Dióxido de platino
DRX	Difracción de rayos X
CO	Monóxido de carbono
S	Azufre
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido bórico
ZrO <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Óxido de circonio fosfatado
Å	Unidad de longitud. Un amstrong (Å) = 1 x 10 <sup>-8</sup> cm
cm	Unidad de longitud (centímetro)
cm <sup>3</sup>	Unidad de volumen (centímetro cúbico)
TPD-NH <sub>3</sub>	Termodesorción programada de amoniaco
P	Fósforo
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Fosfato ácido de sodio
[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Oxo-anión tungstato
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Oxo-anión molibdato
[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	Ión borato
SO <sub>x</sub>	Óxido de azufre
WO <sub>x</sub>	Óxido de tungsteno
AlCl <sub>3</sub>	Tricloruro de aluminio

BF <sub>3</sub>	Trifluoruro de boro
HPA's	Heteropoliácidos
[XM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>x-8</sup>	Formula general para representar un heteropoliácido
Si	Silicio
Mo	Molibdeno
V	Vanadio
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de aluminio
MgO	Óxido de magnesio
MTBE	Metil-terbutil-éter
ATF	Ácido tungstofosfórico
HCl	Ácido clorhídrico
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
DIPE	Diisopropil éter
pH	Potencial de hidrógeno
H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	Ácido 12-tungstosilícico
H <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	Ácido 12-molibdofosfórico
-OH	Grupos hidroxilo
SOL-GEL	Método de síntesis que consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos
-M-OEt	Grupos intermediarios alcoxi formados durante el método de síntesis SOL-GEL
-M-OH	Grupos intermediarios hidroxilo formados durante el método de síntesis SOL-GEL
Zr[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	Butóxido de circonio
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1-butanol
h	Unidad de tiempo (hora)
min	Unidad de tiempo (minuto)
Z100	Hidróxido de circonio
Z200	Óxido de circonio calcinado a 200°C



Z400	Óxido de circonio calcinado a 400°C
Z500	Óxido de circonio calcinado a 500°C
Z600	Óxido de circonio calcinado a 600°C
Z800	Óxido de circonio calcinado a 800°C
ZS400	Óxido de circonio sulfatado calcinado a 400°C
ZS500	Óxido de circonio sulfatado calcinado a 500°C
ZS600	Óxido de circonio sulfatado calcinado a 600°C
ZP400	Óxido de circonio fosfatado calcinado a 400°C
ZP500	Óxido de circonio fosfatado calcinado a 500°C
ZP600	Óxido de circonio fosfatado calcinado a 600°C
ZH400	Óxido de circonio modificado con heteropoliácido (H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) calcinado a 400°C
ZH500	Óxido de circonio modificado con heteropoliácido (H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) calcinado a 500°C
ZH600	Óxido de circonio modificado con heteropoliácido (H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ) calcinado a 600°C
ZrO <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Óxido de circonio modificado con heteropoliácido (H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	diamino-dinitrito de platino
TGA-DTA	Análisis térmicos (gravimétrico y diferencial)
Cu	Cobre
	Longitud de onda
BET	Brunauer-Deming-Teller
KBr	Bromuro de potasio
He	Helio
M.F.A.	Máxima fuerza ácida
mg	Unidad de masa (miligramos)
NBTA	<i>n</i> -butilamina
μl	Unidad de volumen (microlitros)
H <sub>2</sub> /HC	Relación hidrógeno/hidrocarburo
N <sub>2</sub>	Nitrógeno

$Zr(OH)_4-SO_4^{2-}$	Hidróxido de circonio sulfatado
$SO_3$	Trióxido de azufre
$Zr(OH)_4-PO_4^{3-}$	Hidróxido de circonio fosfatado
$Zr(OH)_4-H_3PW_{12}O_{40}$	Hidróxido de circonio modificado con heteropoliácido (ácido tungstofosfórico)
t	Fase tetragonal del óxido de circonio
m	Fase monoclínica del óxido de circonio
n.d.	Fase cristalina no determinada
u.a.	Unidades arbitrarias
H2, H3	Ciclos de histéresis de desorción de nitrógeno
$Zr_x(OH)_y$	Circonio hidroxilado
, $\delta$	Símbolos que describen los movimientos de los átomos en las moléculas (estiramiento, flexión)
$\mu\text{mol}$	Micromoles
TPD-NBTA	Termodesorción programada de <i>n</i> -butilamina
mV	Milivolts
Kcal	Unidades de energía (kilocalorías)
TPD-CO <sub>2</sub>	Termodesorción programada de dióxido de carbono
atm	Unidades de presión (atmósfera)
$ZrO_2-WO_3$	Óxido de circonio tungstado
$T_r$	Temperatura de reacción
< C <sub>6</sub>	Compuestos menores a seis átomos de carbono
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	Isopentano
2,2-DMB	2,2-dimetil-butano
2-MP	2-metil-pentano
3-MP	3-metil-pentano
2,4-DMP	2,4-dimetil-pentano
3-MH	3-metil-hexano
> C <sub>6</sub>	Compuestos con más de seis átomos de carbono
< C <sub>5</sub>	Compuestos menores a cinco átomos de carbono
> C <sub>5</sub>	Compuestos con más de cinco átomos de carbono

RAMAN

Técnica espectroscópica, que dentro del área de caracterización de materiales catalíticos se emplea para la identificación de fases cristalinas

TEM

Microscopía de Transmisión Electrónica

SEM

Microscopía Electrónica de Barrido

## RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron por el método sol-gel, una serie de soportes catalíticos con base en óxidos de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) modificados por la presencia de agentes ácidos tales como iones sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y un heteropolianión ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ). El interés principal de esta investigación radicó en estudiar el efecto de los agentes dopantes, sobre las propiedades térmicas, texturales, estructurales y ácidas del  $\text{ZrO}_2$ , así como analizar su actividad catalítica en la isomerización de hidrocarburos de cadena corta ( $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ ), debido a que esta reacción representa una alternativa en la obtención de combustibles con alto número de octano. Para ello, los materiales sintetizados se caracterizaron mediante análisis térmicos (diferencial y gravimétrico), difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía de infrarrojo, termodesorción programada de amoníaco, termodesorción programada de *n*-butilamina, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, deshidratación de 2-propanol y adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo. La actividad catalítica de los óxidos de circonio acidificados se evaluó en la isomerización de *n*-pentano y *n*-hexano a 250°C y presión atmosférica. Los resultados mostraron un efecto positivo en las propiedades fisicoquímicas de los soportes catalíticos después de la impregnación del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  con los agentes ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). En general, los óxidos de circonio acidificados son térmicamente estables después de la calcinación. Se observó que los agentes dopantes permanecen fuertemente enlazados a la superficie del óxido de circonio, inhibiendo el crecimiento de la partícula, retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica, dando como resultado, la obtención de materiales mesoporosos nanocristalinos de elevada área específica y estructura tetragonal definida para temperaturas de calcinación de 600°C. Además, con la incorporación de los agentes dopantes se incrementó la acidez total del material, específicamente la población de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, siendo este tipo de sitios los predominantes en las muestras acidificadas. Se determinó la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted y se concluyó que la acidez desarrollada por los materiales fue la adecuada para lograr catalizar la reacción de isomerización de parafinas ligeras ( $\text{C}_5$  y  $\text{C}_6$ )

con conversiones que fluctuaron alrededor del 50% y selectividades hacia productos isomerizados superiores al 80%. Estos materiales catalíticos han sido considerados como excelentes candidatos para la producción de combustibles de alto número de octano mediante este tipo de reacciones.

## ABSTRACT

In this work were synthesized by the sol-gel method a series of catalytic supports based on zirconium oxide which were modified by the presence of acid agents such as sulfate ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and a heteropolyanion ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ). The main interest of this research was to study the effect of doping agents on the thermal, textural, structural and acid properties of  $\text{ZrO}_2$ , as well as to analyze their catalytic activity on hydrocarbon's isomerization, because this reaction is considered an alternative to obtain high octane number on gasoline. For that, the synthesized materials were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, infrared spectroscopy, ammonia temperature programmed desorption, *n*-butylamine temperature programmed desorption, potentiometric titration with *n*-butylamine, 2-propanol dehydration and pyridine adsorption analyzed by infrared spectroscopy. The catalytic activity of the acidified zirconium oxides was tested in the *n*-pentane and *n*-hexane isomerization at 250°C and atmospheric pressure. The results showed a positive effect on the physicochemical properties of the catalytic supports after  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  impregnation with the acid agents ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). After calcination, the acidified zirconium oxides remained thermally stable. It was observed that the doping agents remained firmly attached to the zirconium oxide surface, inhibiting the particle growth and delaying the sinterization of the material and the apparition of the monoclinic phase, obtaining mesoporous and nano-crystalline materials with high specific area and tetragonal structure defined for calcination temperatures of 600°C. In addition, with the incorporation of these doping agents, the total acidity of the material increased specially the amount of strong and very strong acid sites being this type of sites the most abundant in the acidified samples. It was determined the presence of Lewis and Brønsted acid sites and we concluded that the acidity developed by the materials was adequate to catalyze the isomerization reaction of light parafines ( $\text{C}_5\text{-C}_6$ ) with conversions that fluctuated around 50% and selectivities toward isomerized products above 80%. These catalytic materials have been considered excellent candidates to produce fuels with high octane number by this procedure.

# CAPITULO

# 1





## **1. INTRODUCCIÓN**

Los procesos de refinación del petróleo se han caracterizado por la introducción de nuevas técnicas orientadas a satisfacer las exigencias de calidad y de tipo ambiental en dichos procesos, así como de los productos refinados [1.1]. Si la demanda de gasolinas de número de octano elevado sigue creciendo, será necesario utilizar procesos complementarios de tratamiento que conduzcan a la producción de isoparafinas, para producir gasolinas de alto octano libre de aromáticos, principalmente mediante reacciones de isomerización y alquilación [1.1-1.3].

La isomerización de parafinas ligeras dentro de los procesos de reformación catalítica, es uno de los métodos para obtener carburantes de mayor calidad, junto con los procesos de desintegración catalítica y alquilación, los cuales se complementan permitiendo obtener gasolinas supercarburantes [1.4-1.7].

Los procesos actuales de alquilación, presentan el problema del uso de catalizadores ácidos en fase líquida, que son particularmente peligrosos y corrosivos ( $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$ ) ocasionando principalmente un impacto ambiental negativo. Por otro lado, también se presenta el problema de la separación del catalizador de la corriente de productos y la producción de residuos contaminantes, específicamente aceites solubles en ácido (ASAS). En lo económico, se presentan altos costos por manejo, corrosión y mantenimiento de las instalaciones, que junto con las normas ambientales, restringen cada vez más el uso de este tipo de catalizadores [1.8, 1.9].

Esto ha motivado a que diversos grupos de investigación tanto a nivel industrial como académico se interesen en obtener catalizadores sólidos ácidos que puedan sustituir a los catalizadores líquidos y que por supuesto ocasionen menor impacto ambiental, así como también menores productos de desintegración.

Pese a que actualmente se está empleando un catalizador sólido con base en platino soportado sobre alúmina clorada ( $Pt/Al_2O_3-Cl$ ) para la isomerización de parafinas ligeras,

siguen persistiendo los problemas de corrosión y contaminación ambiental, aunado a una rápida desactivación de la alúmina [1.10, 1.11]. Por todo lo anterior, se continúa con la búsqueda de nuevas alternativas que eviten los problemas antes mencionados.

El presente trabajo propone la síntesis de óxidos de circonio y la modificación de su acidez mediante la incorporación de agentes dopantes en su superficie ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ), con la finalidad de desarrollar un catalizador sólido con acidez intrínseca, que permita llevar a cabo reacciones demandantes de fuerza ácida como la isomerización de parafinas ligeras, sin que se presenten problemas de desactivación catalítica por pérdida de sitios ácidos.

## 1.1. Bibliografía

- [1.1] E. Aguilar, *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos*, **2002**, 1-2, 5-12.
- [1.2] T. Kimura, *Catal. Today*, **2003**, 81, 57-63.
- [1.3] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **1999**, 181, 5-14.
- [1.4] S.I. Hommeltoft, *Appl. Catal. A*, **2001**, 221, 421-428.
- [1.5] S.Y. Kim, J.G. Goodwin, D. Galloway, *Catal. Lett.*, **2000**, 64, 1-8.
- [1.6] J. Weitkamp, Y. Traa, *Catal. Today*, **1999**, 49, 193-199.
- [1.7] A. Goeppert, B. Louis, J. Sommer, *Catal. Lett.*, **1998**, 56, 43-48.
- [1.8] G. Baronetti, H. Thomas, C.A. Querini, *Appl. Catal. A*, **2001**, 217, 131-141.
- [1.9] C.A. Querini, *Catal. Today*, **2000**, 62, 135-143.
- [1.10] S.G. Ryu, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 1786-1792.
- [1.11] C.L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú, J.A. Wang, T. López, R. Gómez, N. Batina, *Catal. Lett.*, **2000**, 65, 209-216.

## **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar soportes catalíticos con base en óxidos de circonio dopados con un agente ácido ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) que permita estudiar la posible modificación de las propiedades texturales, estructurales y ácidas del  $\text{ZrO}_2$ , así como mejorar el desempeño de su actividad catalítica en reacciones que requieren ser llevadas a cabo en medio ácido (isomerización de parafinas ligeras).

# CAPITULO

## 2

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1. Generalidades**

De acuerdo al consumo mundial de petróleo, se estima que hacia el año 2010 su demanda alcanzará los 89 mil millones de barriles por día, y que el 70% de la demanda se ubicará en los países en desarrollo [2.1]. Sin embargo, el agotamiento de las fuentes y la baja calidad del petróleo han obligado al uso de fracciones pesadas del crudo para satisfacer las necesidades de la vida moderna.

Aunado a esto, el Acta del Aire Limpio de 2000 (CCA00) dicta que los niveles de compuestos aromáticos, de azufre y nitrogenados, deben de reducirse en los estándares de la gasolina y diesel [2.1]; como consecuencia, las refinerías a nivel mundial deberán hacer inversiones y ajustes en sus unidades de procesos para producir combustibles cada vez más “limpios” o ecológicos.

Por tal motivo, actualmente los procesos de refinación de petróleo han tenido una creciente importancia comercial, y concretamente se están realizando numerosas investigaciones acerca de los materiales catalíticos empleados en estos procesos, con la finalidad de lograr un aprovechamiento óptimo e integral de sus propiedades catalíticas.

Una alternativa a la demanda de combustibles ecológicos radica en el mejoramiento de los procesos de isomerización y de alquilación para su uso como promotores del incremento del número de octano, donde los catalizadores utilizados son líquidos ácidos que ocasionan graves problemas ambientales, de corrosión, mantenimiento, etc. Por lo que se pretende reemplazarlos por catalizadores también ácidos pero en fase sólida, empleando materiales catalíticos más activos, selectivos y resistentes a las condiciones de operación.

La acidez superficial es una de las características más importantes en los catalizadores de dichos procesos, además que permite un mejoramiento en la dispersión de fases activas en los catalizadores bifuncionales. El área específica y la selectividad son parámetros también

de suma importancia para la elección de un catalizador que permita obtener el mayor rendimiento de los productos deseables.

Desde la década de los 60's el desarrollo de **sólidos superácidos** abrió nuevos horizontes en el campo de la química del estado sólido, prometiendo abatir problemas tales como corrosión y contaminación ambiental que venían suscitándose con la utilización de los sistemas superácidos líquidos [2.2].

Hasta ahora tres tipos de sólidos han sido desarrollados:

a) **Ácidos soportados**, donde diversas especies ácidas son estabilizadas en soportes de óxidos inorgánicos. Por ejemplo, sistemas a base de  $\text{BF}_3$  con o sin HF son difíciles de fijar debido a su alta volatilidad. Sin embargo, sustancias como los pentafluoruros de antimonio, vanadio y talio con menor presión de vapor se adsorben con éxito [2.3].

Mezclas extremadamente reactivas de  $\text{HF-SbF}_5$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F-SbF}_5$  se han impregnado con éxito en alúminas fluoradas, grafito, zeolitas y silico-aluminatos, carbón activado y algunos polímeros orgánicos. Se han reportado buenos resultados, puesto que con estos sistemas se han logrado isomerizar alcanos lineales tales como *n*-hexano y *n*-heptano a temperaturas bajas ( $70^\circ\text{C}$ ), mientras que sistemas similares han sido efectivos como catalizadores de alquilación donde alcanos y alquenos dan como productos gasolinas de alto número de octano.

b) **Ácidos combinados** se obtienen de la combinación de haluros metálicos con sales metálicas. En general, esta categoría incluye principalmente a los sistemas combinados de haluros de aluminio con sales metálicas tales como cloruro de cobre y sulfato de cobre [2.4, 2.5], así como resinas de ácido sulfónico [2.6, 2.7] que son generalmente usadas para la isomerización de alcanos.

c) **Óxidos metálicos** promovidos por el dopaje superficial con diversos aniones, entre ellos sobresalen la adición de grupos sulfatos. Recientemente un nuevo tipo de sólidos ácidos

han sido preparados utilizando iones sulfato como promotores de la acidez de los óxidos metálicos, tales como  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc., y han sido probados en reacciones catalizadas por ácidos, como son la isomerización de butano a isobutano y la acilación de derivados del benceno por cloruros de acilo.

Sin embargo, la preparación y uso de sólidos ácidos fuertes continúa y sigue siendo objeto de una gran actividad en la investigación de la catálisis heterogénea, situándose principalmente sobre óxidos metálicos.

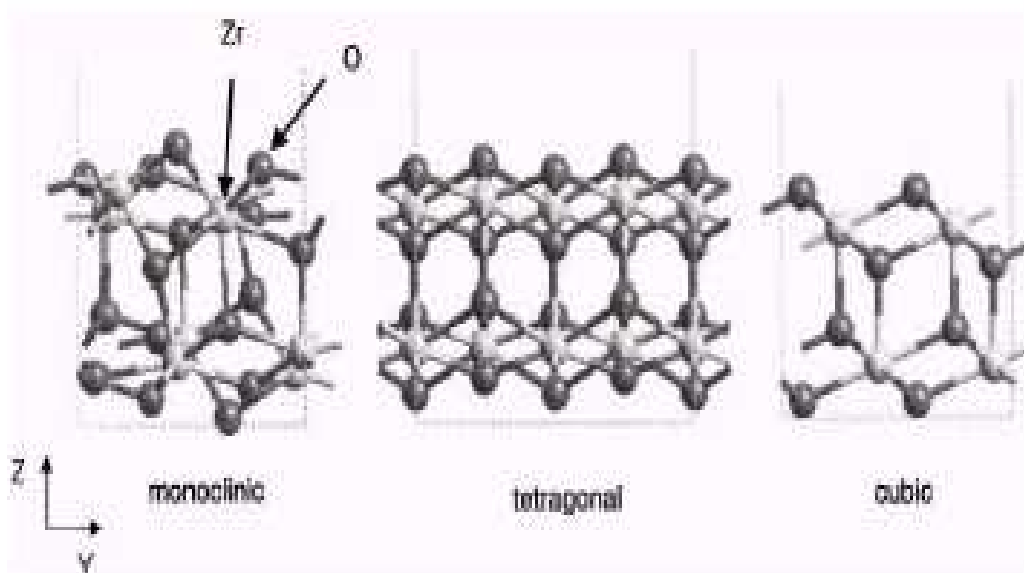
## **2.2. Óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ )**

### **2.2.1. Importancia del $\text{ZrO}_2$**

El óxido de circonio es un material utilizado en la industria de la cerámica debido a sus propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Esta puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas: la fase monoclinica, la fase tetragonal y la fase cúbica, las cuales dependen en gran parte de la temperatura de calcinación del material (Figura 2.1) [2.8].

Los óxidos de circonio han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que el  $\text{ZrO}_2$  es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que éste presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes. Sin embargo, una de las desventajas del  $\text{ZrO}_2$  es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de un dopante como el ión sulfato, el cual además de modificar las propiedades texturales del óxido de circonio puede incrementar su acidez convirtiéndolo en un sólido superácido. Los sólidos superácidos como el  $\text{ZrO}_2$  promovido con sulfatos, se usan como catalizadores en la isomerización de alcanos [2.10, 2.11].





**Figura 2.1.** Estructuras cristalinas del ZrO<sub>2</sub> [2.9].

### 2.3. Óxido de circonio sulfatado (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

#### 2.3.1. Importancia del ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

La importancia del óxido de circonio sulfatado radica en su gran versatilidad para ser utilizada como catalizador en diversos tipos de reacciones de importancia industrial, por mencionar algunas: isomerización de parafinas ligeras, conversión de metanol a hidrocarburos, alquilación, acilación, esterificación, eterificación, condensación, nitración, ciclización, hidratación-deshidratación, carbonilación, oligomerización, reacciones Fischer-Tropsch, reacciones de desintegración catalítica e hidrodeshidratación catalítica, oxidación de metano, etc., [2.12-2.17].

#### 2.3.2. Métodos de preparación del ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

En la preparación de sólidos superácidos compuestos por iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, se debe tomar en cuenta y correlacionar el método de preparación, así como la estructura con sus funciones. Se debe de considerar además el tipo de interacción o de reacción química llevada a cabo entre el soporte y el promotor, así como las estructuras formadas por la misma interacción.

Las propiedades catalíticas del óxido de circonio sulfatado dependen significativamente del método de preparación y de los tratamientos térmicos. Una gran variedad de métodos han sido reportados para la preparación del óxido de circonio sulfatado, estos difieren principalmente en el tipo de precursor, el tipo de agente precipitante, el tipo de agente sulfatante, el método de impregnación y temperatura de calcinación [2.18].

El método de preparación afecta significativamente la actividad catalítica de este material como ya se había mencionado anteriormente; sin embargo, entre los factores de mayor importancia que afectan el desempeño de este clase de catalizadores se encuentran el pH de la solución durante la precipitación del sol-gel, la concentración de la solución y las temperaturas de secado y calcinación [2.18].

El tipo de precursor para la preparación del óxido de circonio sulfatado juega un papel muy importante en la textura final y desempeño del catalizador. Algunos de los precursores utilizados para la preparación de este material son:  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrCl_4$ , propóxido de circonio, isopropóxido de circonio, butóxido de circonio, entre otros [2.19-2.24]; entre los agentes precipitantes se encuentran el hidróxido de amonio y la urea [2.25-2.27]. El tipo de agente hidrolizante también afecta la actividad del catalizador [2.19].

Una ruta tradicional para la obtención del  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  es a través de la preparación de un hidróxido de circonio amorfo a partir de la hidrólisis alcalina de un precursor de éste, el cual es usualmente sulfatado y después cristalizado mediante un tratamiento térmico [2.28]. Otro procedimiento también utilizado para la preparación de este catalizador, es el de cristalizar primero al hidróxido de circonio amorfo con un proceso de calcinación y después sulfatar al óxido formado [2.29]. Las especies sulfatantes mas comúnmente utilizadas son el  $H_2SO_4$ , y el  $(NH_4)_2SO_4$ , sin embargo, algunos otros compuestos sulfurados son también utilizados, entre ellos podemos mencionar al  $H_2S$  y  $SO_2$ . Los materiales sulfatados son cristalizados térmicamente, donde ocurren ciertas transformaciones de fases y para ellos la fase tetragonal es estabilizada como resultado de la incorporación del ión sulfato [2.30].

### **2.3.3. Efecto de diversos parámetros de preparación en $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$**

#### **2.3.3.1. Efecto del precursor y agente sulfatante**

Se ha reportado en la literatura, que el uso de hidróxido de amonio o urea para la precipitación del gel de circonio hidratado afecta directamente en los resultados de área superficial del catalizador, pues la precipitación con hidróxido de amonio conlleva a catalizadores de elevada área específica [2.27].

El área específica de catalizadores obtenidos por sulfatación del óxido de circonio precristalizado es más baja en comparación con la obtenida por sulfatación del hidróxido de circonio amorfo [2.31]. Es importante señalar que los catalizadores obtenidos por sulfatación del hidróxido de circonio, presentan mayor actividad que aquellos catalizadores obtenidos por sulfatación de las muestras microcristalinas [2.32].

Algunos estudios han hecho consideraciones acerca de la preparación de una solución acuosa de sal de circonio con una base [2.33]. El hidróxido de circonio tratado con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y secado a  $100^\circ\text{C}$  contiene alrededor de 10% en peso del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  [2.34-2.36]. Las diferencias en el contenido del ión sulfato pueden deberse al proceso de secado del hidróxido de circonio. Por otra parte, el proceso de calcinación durante la preparación de estos materiales se ha investigado más detalladamente en el intervalo de  $650$  a  $725^\circ\text{C}$ . La calcinación a  $550^\circ\text{C}$  produce la condensación de grupos hidroxilo que transforman al hidróxido de circonio  $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$  en óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ). Posteriormente, el precipitado usualmente se enfría hasta llegar a temperatura ambiente, cuidando de no exponerlo a la humedad, debido a que este factor puede influir en la actividad catalítica. Por ejemplo, en varios estudios se ha observado que el contenido de agua repercute en las condiciones de operación y en particular en la actividad catalítica del óxido de circonio sulfatado [2.37].

Experimentalmente se ha encontrado que la actividad alcanza un máximo cuando el material es pretratado a  $350^\circ\text{C}$ , probablemente porque a esta temperatura ya no contiene

agua fisisorbida. Sin embargo, cuando se considera que el catalizador aún retiene agua, es conveniente pretratarlo de 500-550°C antes de probarlo en la reacción química.

Hino y Arata [2.38] describen la preparación de un óxido de circonio tratado con ácido sulfúrico como un sólido superácido, el cual presenta una fuerza ácida igual a  $H_0 = -16$ . Cuando  $H_0 > -11.2$  la fuerza ácida puede expresarse por medio de la función de acidez de Hammet ( $H_0$ ), la cual clasifica a un superácido como un compuesto cuya fuerza ácida es mayor que la del ácido sulfúrico al 100% de pureza. Este catalizador sintetizado favorece la reacción de isomerización de *n*-butano a bajas temperaturas. Hino y Arata observaron mediante espectroscopía de infrarrojo que el sólido posee un ión sulfato bidentado coordinado al metal, que sus áreas específicas aumentan con respecto a las obtenidas por los óxidos de circonio sin sulfatar y mediante espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina demostraron la existencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis.

Morterra y col. [2.39] han estudiado diversos sistemas con base en óxido de circonio sulfatado sintetizados por el método sol-gel, utilizando como catalizador de hidrólisis  $HNO_3$  y sulfatando por impregnación con sulfato de amonio 1 M, siendo una reacción prueba la isomerización de parafinas ligeras. En una de sus publicaciones donde reportan que aproximadamente 2.6 grupos de  $SO_4^{2-}$  por  $nm^2$  se depositaron sobre el  $ZrO_2$ , se presentó una actividad relativa en la isomerización de *n*-butano a 150°C, con alto rendimiento a isobutano, cuando los catalizadores se secaron en aire a 550°C. Los sólidos más activos mostraron especies de sulfatos superficiales en la forma covalente principalmente, con una concentración muy alta de sitios ácidos fuertes del tipo Lewis y una concentración muy baja de sitios ácidos Brønsted. La rehidratación parcial de los catalizadores convierte gradualmente a los grupos sulfatos superficiales en una forma menos covalente y más iónica, disminuyendo la concentración de los sitios fuertes Lewis e incrementando (hasta 10 veces más) la concentración de sitios Brønsted, mientras que la actividad catalítica va desapareciendo. Los catalizadores pueden recuperar su actividad inicial si se aplica un tratamiento térmico.

Yamaguchi y col. [2.40] estudiaron las propiedades de diversos óxidos tratados con  $\text{SO}_4^{2-}$ , concluyendo que la variación de la acidez de los catalizadores es función de las condiciones de preparación de los óxidos metálicos y del contenido del ión sulfato. Por ejemplo, la temperatura de activación requerida para una máxima actividad catalítica puede cambiar dependiendo de la fuente sulfatante usada durante la impregnación. El efecto del precursor sulfatante sobre las propiedades físicas y texturales del catalizador es un tema actual de estudio, debido a que se ha encontrado que este inhibe la sinterización del área superficial del óxido de circonio bajo condiciones de calentamiento [2.30, 2.41].

Por otro lado, Sohn y col. [2.30] han estudiado el efecto que presentan diferentes agentes sulfatantes tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CS}_2$  y sus postratamientos con oxígeno e hidrógeno en la isomerización del 1-buteno. Estos autores reportan que la superacidez obtenida en estos catalizadores es independiente de la fuente de sulfatos, pero consideran de suma importancia la temperatura de los postratamientos como posible parámetro que afecta la concentración de sulfatos en la superficie del catalizador.

En otro estudio, Parera [2.42] realiza una comparación de la concentración del ión sulfato y el área específica de catalizadores, utilizando como fuentes de ión sulfato al  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y al  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , observando que se obtenía mayor concentración de sulfatos y elevada área específica al sulfatar con ácido sulfúrico. Además, dichos catalizadores se evaluaron en la isomerización del 1-buteno mostrando una actividad elevada.

Zeng y Chen [2.43, 2.44] han encontrado que al utilizar altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y/o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para llevar a cabo la sulfatación, se obtenía mayor concentración de la fase tetragonal en catalizadores del tipo  $\text{ZrO}_2$ , además, también observaron que se incrementa la concentración de iones sulfato sobre la superficie del material, sin embargo, muchos de esos excesos de sulfatos son perdidos durante los tratamientos térmicos.

Farcasiu y col. [2.45] estudiaron el efecto del contenido de azufre sobre las propiedades físicas y de actividad catalítica en un óxido de circonio sulfatado, cuyo tratamiento térmico se efectuó a  $610^\circ\text{C}$  por 5 h. Reportaron que el contenido de azufre en el material varía

según la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionado, sin embargo la cantidad de sulfatos retenida después de la calcinación disminuye. Paralelamente observaron un incremento lineal en el área específica del material con un aumento en el contenido de sulfatos, sin embargo, después de 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por gramo de hidróxido de circonio, el área específica disminuye abruptamente. La estructura cristalina del óxido de circonio sulfatado también se ve afectada por el contenido de azufre. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que los catalizadores con bajo contenido de azufre cristalizan sólo en la fase tetragonal, mientras que los sólidos con mayor contenido de azufre ( $> 5\%$ ) cristalizan en las fases tetragonal y monoclinica. La actividad catalítica en la isomerización de metilciclopentano realizada a  $65^\circ\text{C}$ , muestra un máximo cuando el contenido de azufre es aproximadamente del 3% y al parecer también estar ligada a la estructura cristalina, pero depende más de la cantidad de azufre presente como sulfato sobre la superficie del catalizador.

En otro estudio, Morterra y col. [2.46] prepararon catalizadores a base de  $\text{ZrO}_2$  dopado con sulfatos y con diferentes fases cristalinas. De sus resultados llegan a la conclusión que la fase tetragonal del óxido de circonio sulfatado es catalíticamente activa en la isomerización de *n*-butano, sin importar el método de preparación, mostrando también que la fase monoclinica del  $\text{ZrO}_2$  reporta muy baja actividad en reacción.

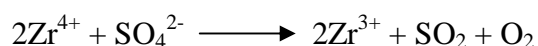
Cortéz y col. [2.47] mencionan que la adición de iones sulfato y tungstos en el óxido de circonio, origina la formación de materiales con áreas específicas 1.5 a 1.7 veces mayores que la presentada por un óxido de circonio puro, indicando también que con la introducción de estos aniones en la superficie del  $\text{ZrO}_2$  se retarda el proceso de transformación cristalográfica. Observaron que el óxido de circonio sulfatado fue activo en la isomerización de 1-buteno produciendo 15% mol de isobutileno, sin embargo, la actividad catalítica de este material decayó en función del tiempo de reacción atribuyéndolo al envenenamiento de los sitios ácidos fuertes.

Armendáriz y col. [2.48] estudiaron la influencia de la sulfatación *ex situ* e *in situ* en dos óxidos de circonio. Observaron que el óxido de circonio sulfatado *in situ* fue más activo en la isomerización de *n*-hexano mostrando un 46% de conversión, a diferencia de su

homólogo, el cual presentó solo un 2%. Además, mencionan que la descomposición endotérmica de las especies sulfato ocurre al inicio de la transición de la fase tetragonal a monoclinica.

### 2.3.3.2. Efecto de los tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos a vacío por debajo de los 450°C solamente afectan el grado de hidratación de la superficie de los catalizadores, reflejándose en el enlace covalente presente entre los iones sulfato y el metal, alterando con esto la relación de sitios ácidos Brönsted y Lewis [2.49]. Es lógico suponer que por debajo de esta temperatura la concentración de iones sulfato será mucho mayor. A altas temperaturas algunos de los sulfatos se descomponen en forma de SO<sub>2</sub>. Una posible ruta para la descomposición de estos sulfatos fue sugerida por Chen y col. [2.44]:



Comelli y col. [2.50] reportan que las temperaturas de calcinación por encima de los 480°C conducen a una reducción en el área específica. Por ejemplo, un material calcinado a 390°C arroja un área de 117 m<sup>2</sup>/g, la cual decrece a 104 m<sup>2</sup>/g a una temperatura de calcinación de 620°C. Similares resultados fueron reportados por Chen y col. [2.44].

Aramendia y col. [2.51] estudiaron las propiedades ácido-básicas del óxido de circonio probando su actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2-propanol. Concluyen que las propiedades del ZrO<sub>2</sub> dependen de las condiciones de síntesis y de la temperatura de calcinación. La acidez total del catalizador disminuye al aumentar la temperatura de calcinación y es más activo en la reacción de deshidratación que en la deshidrogenación.

### 2.3.4. Efecto de algunos metales sobre el $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

A partir de estudios realizados por diversos investigadores, se ha encontrado que el óxido de circonio sulfatado es uno de los sólidos con mayor fuerza ácida, por ello, se han estudiado sus aplicaciones en algunas reacciones promovidas por sitios ácidos.

Aunque actualmente el óxido de circonio sulfatado posee la más alta acidez entre los sólidos superácidos, un gran número de investigadores se está centrando en la búsqueda de una mejora a futuro de este catalizador en actividad catalítica y estabilidad a la desactivación. Corma y col. [2.52] han reportado que el óxido de circonio es más activo que las zeolitas para reacciones de isomerización y alquilación a bajas temperaturas. Sin embargo, este posee menor resistencia a la desactivación que las zeolitas. En este contexto, los catalizadores de  $\text{ZrO}_2$  sulfatados modificados con varios metales de transición como Pt, Pd, Ir, Fe, Mn, etc., tienden a exhibir mejor actividad catalítica, destacándose por su actividad el Pt, Fe y Mn.

Hsu y col. [2.53] observaron que la actividad catalítica del óxido de circonio sulfatado mejoró en la isomerización de *n*-butano por la adición de Fe o Mn. Ellos postulan que el incremento en la actividad está relacionado con la generación adicional de sitios con alto carácter ácido, aunados a los que presentaba el óxido de circonio sulfatado antes del dopaje [2.54].

Sin embargo, contrariamente a lo mencionado, Adeeva y col. [2.55] proponen que la actividad no es causada por un incremento en la fuerza ácida, sino por un incremento en la producción de alquenos u olefinas, los cuales pueden participar directamente en la reacción. Este mecanismo, también propuesto por Guisnet [2.56] para la isomerización de *n*-butano, involucra la formación de iones intermediarios carbonio  $\text{C}_8$ , los cuales podrían sufrir un arreglo esqueletal y finalmente una  $\beta$ -escisión podría producir una molécula de isobutano y regenerar el ión carbonio activo  $\text{C}_4$ . La alta actividad deshidrogenante normalmente exhibida por metales de transición, podría ser la responsable de la elevada actividad catalítica en isomerización para este tipo de catalizadores. La modificación del óxido de



circonio sulfatado con Fe y/o Mn incrementa la selectividad para la reacción de isomerización, minimizando las reacciones de desproporción [2.53, 2.57]. El Ni también ha sido usado para modificar las propiedades del óxido de circonio sulfatado. Karles y Ekerdt [2.58], proponen que una mejor dispersión del Ni sobre el soporte da como resultado una actividad catalítica más elevada. Estos catalizadores también muestran un incremento a la resistencia por desactivación comparado con los catalizadores promovidos por Hierro y/o Manganeseo. Sin embargo, el tema causa controversia, ya que en un trabajo publicado por Gao y col. [2.59], reportan que adicionar Ni a un  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  tiene un efecto perjudicial sobre el catalizador. Para cerrar con el tema, los autores tienen una hipótesis que deja entrever el posible mecanismo de desactivación que sufre el catalizador cuando es dopado con Fe o Mn. Adeeva y col. [2.55] postulan en su trabajo que la presencia de metales de transición tales como Fe y/o Mn podrían atraer gran cantidad de moléculas olefinicas a la superficie ácida del catalizador, bajo tal condición, la velocidad limitante del paso de oligomerización podría ser enormemente acelerada por tan alta concentración de olefinas, lo que conlleva a la rápida desactivación.

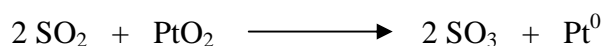
Otros dopantes usados para la modificación del  $\text{ZrO}_2$  y del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  son:  $\text{NiO}_2$  [2.60-2.62],  $\text{WO}_3$  [2.63, 2.64],  $\text{SbF}_5$  [2.65] y heteropoliácidos [2.66-2.70].

### **2.3.5. Efecto de la modificación del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ con Pt**

En algunos estudios ha sido reportado que el platino soportado sobre  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  muestra altas velocidades en la transformación de alcanos, mejorando claro está la actividad catalítica. Más recientemente se ha reportado que la incorporación del platino en la superficie del óxido de circonio sulfatado incrementa la estabilidad del catalizador inhibiendo con ello la desactivación durante la isomerización de alcanos. Diversos estudios reportan altas conversiones acompañadas de excelentes selectividades para óxidos de circonios sulfatados en reacciones de isomerización de alcanos [2.71, 2.72]. Otro rol que ha sido sugerido para el Pt soportado, es el de limpieza de los sitios activos en la hidrogenación del coque que causa la desactivación [2.73].

Hino y Arata [2.74] reportaron que el Pt confiere estabilidad al catalizador, además encontraron que con cantidades menores al 1% se logra evitar la desactivación aún en presencia de presión de hidrógeno, aunque es controvertido el estado químico del Pt que es más efectivo como promotor de la actividad catalítica. En este párrafo se hace mención a una variable de suma importancia en el desarrollo de la actividad catalítica de los materiales a base de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , la presión del sistema. Comelli y col. [2.75] estudiaron el efecto de la presión en el intervalo entre 1 y 10 atm en la isomerización de *n*-hexano sobre  $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  a  $200^\circ\text{C}$  y  $\text{WHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ . Los resultados del comportamiento catalítico están en función de la presión de operación. Este parámetro tiene fuerte incidencia sobre el desarrollo del material: a presión atmosférica no se tienen niveles significativos de conversión, sin embargo después de 6 atm la conversión rebasa el 56% hasta llegar a un 73% de conversión a una presión igual a 9.5 atm. Trabajando a la misma temperatura de reacción y presiones de 5 y 10 atm, Baba y col. [2.76] han reportado conversiones de *n*-hexano de 54% y 77%, respectivamente.

Cui y col. [2.77] han estudiado el efecto del Pt soportado sobre la morfología y sitios activos del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  por FT-IR, XPS, DRX y diferentes pruebas de acidez. Ellos encontraron que la adición del Pt y el método de adición del mismo, no afecta las propiedades catalíticas, formas cristalinas, estructura y fuerza de los sitios superácidos. Durante el proceso de calcinación en atmósfera de aire, Sayari y Dicko [2.78] han propuesto que el  $\text{SO}_2$  evoluciona como resultado de la descomposición de los sulfatos superficiales reduciendo al Pt. Vaudagna y col. [2.79] también concuerdan con lo mismo. Lo anterior puede explicarse considerando que el  $\text{SO}_2$  colabora en la reducción del Pt de acuerdo con la siguiente ecuación:



Tanaka y col. [2.80] han caracterizado al sistema  $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  para investigar el estado químico del Pt en el catalizador. Sus estudios de rayos X revelan que el Pt es deficiente de electrones después de un tratamiento de activación en hidrógeno. Otros estudios realizados sobre el mismo tema, revelan con la ayuda de absorción de rayos X en estudios de

estructura fina (EXAFS) la presencia de enlaces Pt-O y Pt-Pt, así como PtO<sub>2</sub> y Pt metálico. Los autores tratan de explicar los contradictorios resultados que muestran el Pt metálico por DRX y PtO<sub>2</sub> mostrado por XPS con el postulado de que tanto partículas de PtO<sub>2</sub> como Pt en el estado metálico están presentes y son responsables de la actividad catalítica en este tipo de materiales.

Hattori [2.81] ha encontrado que el estado químico del Pt soportado sobre ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fue diferente al estado del Pt soportado en otro tipo de material catalítico. Ebitani y col. [2.82], mediante estudios de microscopía electrónica de transmitancia revelan que la presencia del ión sulfato causa un incremento en el tamaño de la partícula del Pt. Además, la presencia de los sulfatos superficiales suprime fuertemente la reducibilidad de las partículas del Pt, así como la capacidad de quimisorber CO [2.83]. Estos autores también observaron por estudios de XPS que la conversión parcial del S<sup>6-</sup> a especies S<sup>2-</sup> es resultado del fenómeno de spill-over de hidrógeno sobre el catalizador.

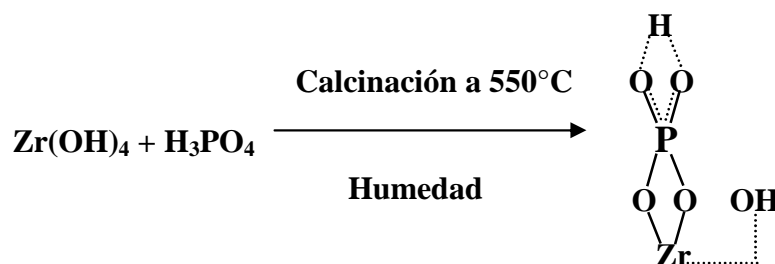
Gao y col. [2.59] han reportado que en atmósfera de hidrógeno la actividad de sistemas ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> decrece significativamente. Sin embargo, soportando Pt sobre ese tipo de catalizadores se incrementa la actividad y la selectividad hacia reacciones de isomerización. Concluyen con estudios realizados por espectroscopía infrarroja que los sulfatos de la superficie del ZrO<sub>2</sub> podrían ser parcialmente reducidos por H<sub>2</sub>, resultando un decremento de sitios superácidos. El contenido de Pt inhibe la reducción de los sulfatos superficiales y con ello también el decremento de actividad catalítica. Resultados similares han sido reportados por Cui y col. [2.77]. Gao y col [2.59] tienden a sugerir la formación de nuevos y fuertes sitios Lewis y Brønsted con la adición del Pt en la presencia de H<sub>2</sub>. Similares resultados fueron previstos y reportados por Sohn y Jang [2.84]. Hao y col. [2.71] tienden a usar el termino “ultra sistema ácido fuerte” para describir catalizadores modificados por la presencia de Pt, Pd o una mezcla de esos metales nobles. Yori y col. [2.85] adicionan Pt a un material a base de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y su actividad catalítica se evalúa en la reacción de isomerización de *n*-butano. Los resultados muestran que la adición del Pt al soporte catalítico suprime en gran parte los productos de desintegración.

#### 2.4. Modificación del $ZrO_2$ con otros ácidos minerales

El  $ZrO_2$  puede ser modificado con otros ácidos minerales como el ácido fosfórico ó el ácido bórico ( $H_3PO_4$  ó  $H_3BO_3$ ) para con ello obtener también materiales de acidez intrínseca elevada que puedan ser utilizados en reacciones demandantes de fuerza ácida como en el caso de la isomerización de parafinas ligeras, alquilación o desintegración catalítica.

Yadav y col. [2.86] han realizado un estudio exhaustivo de la influencia de los tratamientos del óxido de circonio con ácido sulfúrico para dar  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  y con ácido fosfórico para dar como resultado  $ZrO_2-PO_4^{3-}$ . Los resultados sugieren que la adición de iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) alteran significativamente las propiedades del material. Los datos obtenidos por difracción de rayos X muestran que existe una diferencia de fases entre el óxido de circonio puro y los materiales tratados con los agentes ácidos, además de existir un cambio en el tamaño de partícula. Un óxido de circonio puro sufre un arreglo estructural de la fase tetragonal a la fase monoclinica por arriba de una temperatura de calcinación de  $600^\circ C$ . Sin embargo, la modificación del material con iones  $SO_4^{2-}$  previene esta transformación en el caso del  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ . Los autores reportan que la adición de iones  $PO_4^{3-}$  al material es un poco menos efectiva para prevenir este tipo de efecto. En cuanto al tamaño de partícula, observaron que un  $ZrO_2$  puro muestra tamaños de cristales más grandes ( $204.8 \text{ \AA}$ ) en comparación con los materiales  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  y  $ZrO_2-PO_4^{3-}$  ( $164.67$  y  $137.2 \text{ \AA}$ ). Los espectros de infrarrojo de los materiales tratados con agentes ácidos muestran bandas alrededor de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , donde el  $ZrO_2$  puro no exhibe flexión alguna. Para el  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  los espectros presentan bandas anchas a  $1218$ ,  $1152$ ,  $1066$  y  $1058 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales son típicas de un ión sulfato bidentado coordinado al catión metálico central. Esta estructura es más fuerte que la estructura usual para iones sulfatos aislados y es atribuida a un efecto inductivo del enlace azufre-oxígeno sobre el catión metálico ( $Zr^{4+}$ ), lo cual provoca un incremento en la acidez Lewis del material. Además, los autores sugieren que los grupos hidroxilo formados en la superficie del sólido catalítico también incrementan el grado de acidez, pues consideran que actúan como sitios ácidos Brönsted. Los tratamientos térmicos por arriba de  $300^\circ C$  pueden remover algunos grupos  $-OH$  y con esto considerar que la acidez predominante por arriba de esta temperatura sea sólo acidez Lewis. En el caso

del  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ , los espectros de IR muestran una banda ancha con un máximo centrado a  $1056\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza enlaces fósforo-oxígeno correspondientes a los iones fosfato, pero con esto no es posible determinar una estructura exacta para las especies activas. Sin embargo, por analogía con las estructuras determinadas para el  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , se especula la formación de una estructura similar para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  (Figura 2.2). Una estructura semejante a la reportada en la Figura 2.2 ha sido propuesta por Davydov y col. [2.87] para la  $\text{TiO}_2$  modificada por iones fosfato.



**Figura 2.2.** Estructura propuesta por Yadav y col. [2.86] para un sistema  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ .

Los resultados de los análisis texturales obtenidos en el trabajo de Yadav y col. [2.86], muestran que el área específica del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  ( $91.14\text{ m}^2/\text{g}$ ) es mucho más grande que el área del  $\text{ZrO}_2$  puro ( $16.2\text{ m}^2/\text{g}$ ), a pesar que los materiales se trataron a la misma temperatura de calcinación, lo cual significa que el dopado con iones sulfato suprime el efecto de disminución de área específica con respecto a la temperatura de calcinación. El  $\text{ZrO}_2$  modificado con iones fosfato muestra sólo una ligera diferencia en área específica ( $21.08\text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el valor mostrado por un  $\text{ZrO}_2$  puro. En lo que respecta al volumen de poro, se observó que hubo un incremento que se presentó en el siguiente orden:  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-} > \text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-} > \text{ZrO}_2$ , con valores de  $0.9298$ ,  $0.7904$  y  $0.5256\text{ cm}^3/\text{g}$  respectivamente. Los perfiles de desorción en TPD- $\text{NH}_3$  revelan que el  $\text{ZrO}_2$  puro muestra dos máximos a  $77$  y  $230^\circ\text{C}$ , los cuales representan sitios ácidos débiles y de mediana intensidad. Para el  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  se observaron tres máximos situados a  $160$ ,  $210$  y  $415^\circ\text{C}$  que representan la generación de sitios ácidos de intensidad media, fuerte y muy fuerte, sin embargo el perfil de desorción no presentó sitios ácidos débiles. En lo que respecta al  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ , éste presentó la generación de una mezcla de sitios ácidos de mediana

intensidad y sitios ácidos fuertes. Yori y col. [2.88] reportan que existe una correlación lineal entre la acidez determinada por indicadores de Hammet ( $H_o$ ) y la determinada por desorción de amoníaco para la alúmina y la sílica-alúmina. Se especula que existe una relación similar para el  $ZrO_2$  puro y el  $ZrO_2$  dopado con agentes ácidos. Mediante indicadores de Hammet se ha determinado que el  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  posee un grado de superacidez, presentando una  $H_o$  -16. Los sitios ácidos muy fuertes observados en TPD- $NH_3$  por el  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  probablemente representen sitios superácidos, sin embargo, el sistema  $ZrO_2-PO_4^{3-}$  no posee este tipo de sitios. Estos resultados son similares a los obtenidos en el caso de las alúminas modificadas por iones sulfato y fosfato en comparación con la alúmina pura [2.89]. Para concluir con el trabajo, los autores evaluaron los materiales sintetizados en reacciones de alquilación de benceno con cloruro de bencilo, determinando que el  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  presenta una actividad catalítica más elevada en comparación con el  $ZrO_2-PO_4^{3-}$ .

Anderson y col. [2.90] estudiaron la modificación de las propiedades ácidas de óxidos mixtos a base de  $SiO_2-ZrO_2$  (33% mol de  $ZrO_2$ ) mediante procesos de sulfatación y fosfatación, utilizando relaciones S : Zr y P : Zr de 0.2 : 1, 0.25 : 1 y 0.3 : 1. La adición de los modificadores se realizó *in situ* reemplazando al ácido nítrico que fungía originalmente como catalizador de hidrólisis por ácido sulfúrico ó ácido fosfórico investigando con ello la distribución de fosfatos y sulfatos en la muestra, y *ex-situ*, incorporando el ácido sulfúrico y/o fosfórico mediante impregnación a un óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  previamente calcinado. Este último método debe asegurar que todas las especies de sulfato y fosfato que se retienen después de la calcinación están presentes en la superficie del material. Los autores concluyen que la sulfatación por cualquiera de los métodos incrementa el número total de sitios ácidos con respecto a las muestras no impregnadas. La cantidad de sitios ácidos Brönsted o Lewis presentes en las muestras sulfatadas *in situ* fue independiente de la relación S : Zr. Sin embargo, el número de sitios ácidos Brönsted muestra un incremento con el contenido de sulfatos para las muestras sulfatadas *ex situ*, con una correspondiente disminución de la acidez Lewis. Para las cargas de sulfatos más altas, la adición de cada grupo sulfato adicional genera un nuevo sitio ácido Brönsted con la pérdida de 1.5 sitios ácidos Lewis. La impregnación *ex situ* de los óxidos mixtos con ácido sulfúrico induce a la

segregación del  $ZrO_2$ , lo cual no pasa en el caso de los materiales sulfatados *in situ*. La adición de iones fosfato por cualquiera de los dos métodos conduce a sólidos con una alta densidad de sitios ácidos Lewis en comparación con los materiales no fosfatados. Las muestras con altos contenidos de fosfatos para ambas series, muestran una recuperación en términos de densidad de sitios ácidos Brønsted. En el caso de las muestras preparadas *in situ*, esto acompañó a un aumento de sitios ácidos Lewis que para las muestras impregnadas *ex situ*, estaba a expensas de los sitios ácidos Lewis.

Zaho y col. [2.91] reportaron que la hidrólisis del isopropóxido de circonio en medio ácido utilizando dodecil-fosfato como surfactante, da como resultado la formación de un óxido de circonio fosfatado con área específica elevada ( $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ) cuando el material es calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . Mediante espectroscopía infrarroja con adsorción de amoníaco pudieron observar sobre la superficie del material la presencia de enlaces P-OH relacionados con sitios ácidos Brønsted y también la presencia de sitios ácidos Lewis de débil intensidad. Pese a los resultados prometedores de área específica obtenidos para este material, el óxido de circonio fosfatado fue inactivo en la isomerización de *n*-butano a  $250^\circ\text{C}$ .

En otro estudio, Ikeda y col. [2.92] comentan que la modificación de la estructura del  $ZrO_2$  con ácido fosfórico, conlleva a una mejora en actividad catalítica durante la síntesis del dimetil-carbonato a partir de metanol y bióxido de carbono. Esta nueva estructura del óxido de circonio pudo decrecer drásticamente la temperatura de reacción e incrementar la actividad catalítica hasta en un 33% en comparación con un  $ZrO_2$  puro. Los resultados de caracterización sugieren que la utilización de relaciones molares  $P/Zr = 0.05$  estabiliza valores altos de área específica ( $106 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a  $650^\circ\text{C}$  y conlleva a la formación de materiales microcristalinos, mostrándose por difracción de rayos X como materiales amorfos.

Verastegui y col. [2.93] sintetizaron  $ZrO_2-PO_4^{3-}$  a partir de cloruro de circonilo y una solución acuosa de  $NH_4H_2PO_4$ . Utilizando una concentración de iones  $PO_4^{3-}$  igual a 8% peso sobre la superficie del catalizador y temperatura de calcinación de  $500^\circ\text{C}$ , lograron obtener en el material sitios ácidos de intensidad débil, media y fuerte, un área específica de

302 m<sup>2</sup>/g y una estructura microcristalina atribuida a la presencia de los iones fosfato en el material.

Por otro lado, Collado y col. [2.94] han estudiado el efecto que presentan distintas fuentes del ión fosfato (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y/o Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), así como distintas temperaturas de tratamiento térmico sobre la estructura cristalina del óxido de circonio. Estos autores reportan que la estructura tetragonal del óxido de circonio desarrollada a 600°C es independiente de la fuente de fosfatos usada para la impregnación del precursor del óxido metálico, pero si consideran como responsables a la temperatura y el tiempo de duración de los postratamientos para el desarrollo de esta estructura.

## 2.5. Modificación del ZrO<sub>2</sub> con heteropoliácidos

En años recientes el óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) ha atraído la atención de un gran número de investigadores como soporte interesante en sistemas catalíticos heterogéneos. La actividad y selectividad del ZrO<sub>2</sub> está fuertemente condicionada por el método de preparación, las temperaturas de tratamiento térmico y por la adición de agentes dopantes. Se sabe que la adición de oxo-aniones tales como [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> al hidróxido de circonio [Zr(OH)<sub>4</sub>] da como resultado óxidos de circonio con una fuerte acidez y elevadas propiedades catalíticas. El óxido de circonio sulfatado (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) es un soporte catalítico con una fuerza ácida elevada, fluctuando está alrededor de H<sub>0</sub> = -16.04 [2.95]. La principal desventaja del ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> la representa su limitada estabilidad térmica, ya que los iones sulfato son parcialmente removidos como SO<sub>x</sub> cuando estos materiales son calcinados a altas temperaturas (> 600°C), debido a esto, el material pierde acidez y actividad catalítica [2.96]. Recientemente se ha demostrado que el ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub> puede ser una buena alternativa para sustituir al ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en lagunas reacciones de alquilación e isomerización [2.97, 2.98].

Actualmente existe un interés creciente en desarrollar sólidos superácidos que sustituyan a los catalizadores líquidos que hoy en día son utilizados en la industria de la refinación del petróleo tales como HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o los catalizadores Friedel-Crafts tipo AlCl<sub>3</sub> y BF<sub>3</sub>, debido a



los problemas de corrosión y contaminación ambiental a los que estos conllevan. Algunos de los procesos que pueden ser beneficiados con este tipo de catalizadores son: isomerización de parafinas ligeras (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) y alquilación de isobutano con olefinas tipo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> para obtener gasolinas de alto número de octano, alquilación de aromáticos con olefinas y una gran variedad de procesos de acilación.

Los heteropoliácidos (HPA's) y sus sales son otro tipo de compuestos que pueden generar fuerte acidez una vez incorporados en el ZrO<sub>2</sub>. Los HPA's son polioxometales compuestos de heteropolianiones presentando un octaedro metal-oxígeno como unidad básica estructural. Los heteropoliácidos con estructura Keggin son los más importantes en la catálisis. Ellos pueden ser representados por la fórmula general: [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>x-8</sup> donde **X** es el heteroátomo central (Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, etc.), **x** es el estado de oxidación y **M** el ión metálico (W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, V<sup>5+</sup>, etc.). La carga negativa puede ser compensada por iones hidrógeno o una amplia variedad de cationes. La estructura Keggin está compuesta por un tetraedro central **XO<sub>4</sub>** rodeado por doce octaedros metal-oxígeno **MO<sub>6</sub>** [2.99]. Una de las principales desventajas de la estructura tipo Keggin del heteropoliácido es su baja área específica (1-10 m<sup>2</sup>/g) que limita sus aplicaciones en las reacciones fase sólido-gas. Esta desventaja puede encontrar solución dispersando el HPA en soportes de elevada área superficial. Soportes ácidos o neutros tales como: SiO<sub>2</sub>, carbón activado, resinas ácidas de intercambio iónico, TiO<sub>2</sub>, son algunos materiales catalíticos sobre los cuales se puede soportar un heteropoliácido. Algunos óxidos metálicos que exhiben propiedades básicas tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, tienden a descompensar en fuerza ácida al HPA, causando un significativo decremento en la actividad catalítica [2.100, 2.101]. Cabe mencionar que la adición de HPA's en el óxido de circonio estabilizado (ZrO<sub>2</sub>) y/o hidratado [Zr(OH)<sub>4</sub>] ha sido escasamente estudiada [2.102, 2.103], situándolo como una buena alternativa de soporte. Recientemente se ha reportado que la adición de un heteropoliácido tipo Keggin [ácido tungstofosfórico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)] en el hidróxido de circonio ofrece sólidos ácidos con una H<sub>0</sub> -9.3, mostrando una alta actividad catalítica en la isomerización esquelética de 1-buteno a isobutileno. Es importante mencionar que la actividad catalítica del heteropoliácido soportado depende principalmente de la carga del HPA, las condiciones de pretratamiento y del tipo de transporte [2.103].

Dentro algunas aplicaciones que han sido reportadas para este tipo de compuestos se pueden encontrar la esterificación [2.104], síntesis de metil-terbutil-éter (MTBE) [2.105], isomerización de butenos [2.106] y deshidratación de alcoholes [2.107, 2.108], etc.

López y col. [2.109] han estudiado las propiedades ácidas y la interacción de 20% peso de ácido tungstofosfórico en diferentes soportes tales como: carbón activado, silica gel, TiO<sub>2</sub>-anatasa, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (13% ZrO<sub>2</sub>) y ZrO<sub>2</sub>. Los materiales fueron tratados térmicamente a 400°C por 4 h, evaluando su actividad catalítica en la reacción de descomposición del 4-metil-2-pentanol a 100°C. Se encontró que todos los catalizadores presentaron una marcada selectividad hacia la isomerización *cis/trans* que requiere de sitios de fuerza ácida intermedia. Mencionan que la selectividad hacia el desplazamiento del doble enlace que requiere de sitios ácidos fuertes, depende en gran parte de la naturaleza del soporte. Por otro lado, observaron la mayor actividad catalítica en el soporte a base de TiO<sub>2</sub>, el cual llegó a formar productos de isomerización esqueletal que requieren de sitios ácidos de fuerza muy elevada, cuya conversión fluctuó alrededor del 20%; mientras que el ZrO<sub>2</sub> preparado a pH básico, sólo alcanzó un 9% de conversión, no presentando selectividad hacia productos de isomerización esqueletal.

Hernández y col. [2.110] sintetizaron ZrO<sub>2</sub> dopado con ácido tungstofosfórico (ATF) por el método sol-gel a partir de butóxido de circonio y etanol, ajustando el pH de síntesis a 3, 5 y 7 con HCl, CH<sub>3</sub>COOH y NH<sub>4</sub>OH. La adición del ATF se realizó durante la síntesis del material, ajustando las cantidades necesarias de este agente ácido para obtener un material dopado con 15 y 20% en peso de ATF. Después de haber tratado térmicamente los materiales a 400°C, su actividad catalítica se evaluó en las reacciones de descomposición del 4-metil-2-pentanol, isomerización de 1-buteno y deshidratación de 2-propanol. Se observó que la actividad catalítica de los materiales depende del contenido de ATF en el sólido. En la isomerización del 1-buteno, la selectividad aumenta hacia isobuteno con el contenido de ATF. Durante la descomposición del 4-metil-2-pentanol se pudieron observar reacciones de deshidratación 1-2, isomerización *cis-trans*, migración del doble enlace e isomerización esqueletal. En la deshidratación de 2-propanol se encontró que el grado de conversión disminuía para bajos contenidos de ATF, lo cual además favorece la formación

de diisopropil éter (DIPE). Al incrementar el contenido de ATF en el sólido, la conversión aumenta debido al incremento de la densidad de sitios con mayor fuerza ácida, mismos que orientan la selectividad de la reacción hacia propileno. En general, los resultados de actividad catalítica demuestran que el pH de síntesis no afecta significativamente el grado de conversión del material.

La actividad catalítica de varios heteropoliácidos (HPA's):  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ,  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  y  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  soportados sobre óxido de circonio ha sido estudiada por López y col. [2.111] utilizando como reacción modelo la descomposición de 2-propanol. El óxido de circonio utilizado como soporte fue preparado por precipitación lenta a partir de  $ZrO(NO_3)_2$  manteniendo el pH de síntesis entre 9-10. El gel resultante se secó a  $100^\circ C$  y posteriormente se impregnó con HPA's (10, 15 y 20% peso). Finalmente, los sólidos obtenidos se secaron y calcinaron a  $400^\circ C$  durante 4 h. López y col., observaron que la conversión de 2-propanol se incrementa notablemente al aumentar el contenido de los HPA's. Los ácidos tungstosilícico y tungstofosfórico presentaron la mayor conversión de 2-propanol (51 y 30% mol, respectivamente). Además, mencionan que la selectividad estuvo orientada hacia la formación de propileno, obteniendo como subproducto, diisopropil éter (14 y 20% mol, respectivamente). En el caso del ácido molibdofosfórico obtuvieron además de propileno, cantidades considerables de acetona (10% mol). Mediante TPD- $NH_3$  confirman que la cantidad total de sitios ácidos del  $ZrO_2$  se incrementó al depositar los diferentes heteropoliácidos en su superficie. Los autores concluyen que la adición de HPA's en el hidróxido de circonio presenta un efecto estabilizador sobre su estructura final ( $ZrO_2$ ), obteniéndose áreas específicas mayores que la correspondiente al  $ZrO_2$  puro. Este efecto también se ha observado en óxidos de circonio modificados con iones sulfato [2.112]. Por espectroscopía de infrarroja con adsorción de piridina, determinaron que la naturaleza de los sitios ácidos es independiente del tipo de heteropoliácido depositado, encontrando principalmente sitios ácidos Lewis en este tipo de materiales. Aunque se ha reportado que la acidez de los HPA's es principalmente de tipo Brönsted [2.113], los autores consideran que al depositar los HPA's sobre el óxido de circonio, sus grupos -OH reaccionan con los protones de los HPA's para formar agua que se desprende durante la

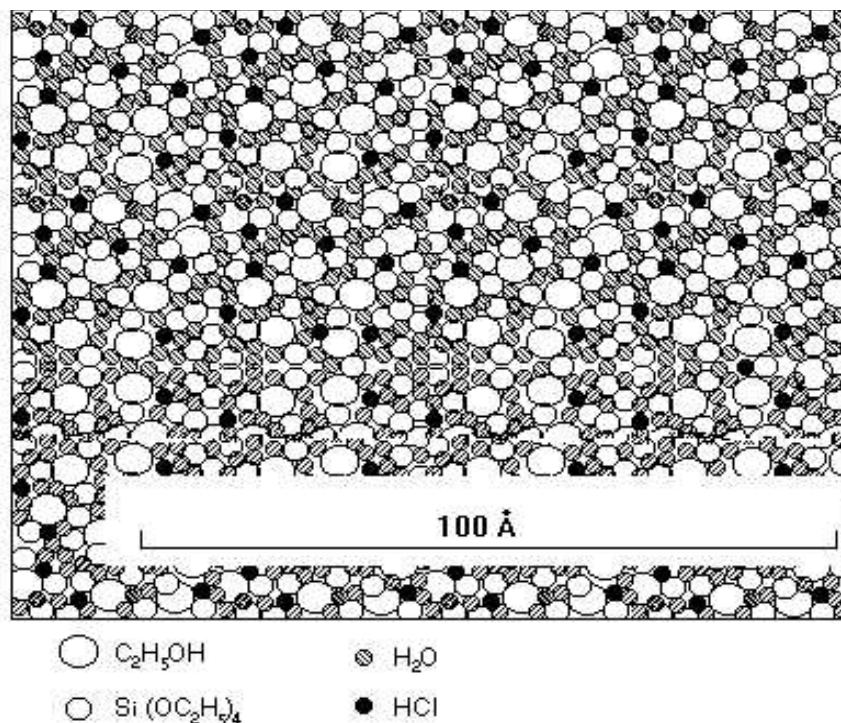
calcinación. Este mismo efecto ocurre cuando se depositan HPA's sobre carbón activado [2.114, 2.115].

Recientemente se ha reportado que existe una interacción muy fuerte entre el ácido tungstofosfórico y el  $ZrO_2$  (ya sea en su estado hidratado o estabilizado) que afecta la dispersión del primero. Este mismo fenómeno podría también presentarse con otros soportes [2.95].

Ivanov y col. [2.100] estudiaron el efecto de la concentración de ácido tungstofosfórico (10, 15, 20 y 25% peso) depositado en un  $ZrO_2$  comercial, utilizando como reacción prueba la isomerización de *n*-hexano a 210°C. De los resultados obtenidos mencionan que no existe una diferencia significativa en actividad catalítica entre los materiales sintetizados, sin embargo, la concentración de 20% de ácido tungstofosfórico depositado en  $ZrO_2$  exhibe los mejores resultados, obteniéndose rendimientos hacia isohexanos del 80% y selectividades que fluctuaron en el intervalo del 96-98%.

## **2.6. El método Sol-Gel**

El nombre de SOL-GEL se ha dado a un gran número de procesos estudiados en diversos laboratorios del mundo en las últimas décadas [2.116-2.118]. Básicamente el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea (alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis) llamada SOL, la cual involucra una solución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tiene un diámetro aproximado de 100 Å; cabe hacer notar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas formadas en el SOL durante la reacción, (Figura 2.3).

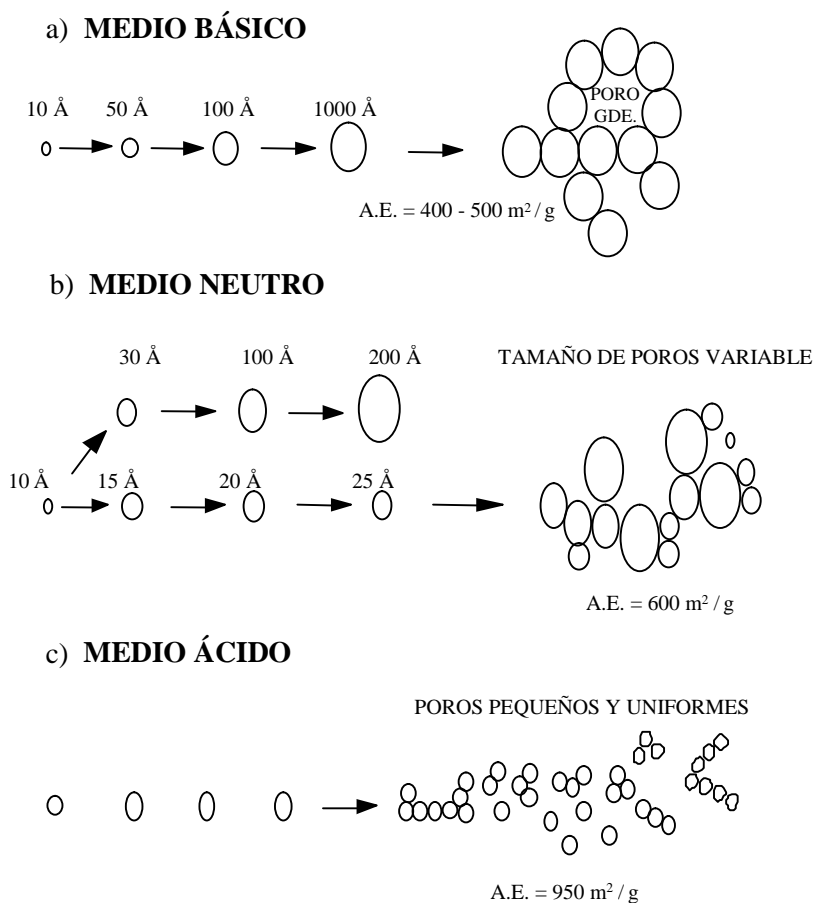


**Figura 2.3.** Solución coloidal [2.119].

En el SOL se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del GEL. El GEL es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina opaca, y cuando se seca a  $70^\circ C$  forma un polvo, pero aún conserva las propiedades y características del SOL. Sin embargo al tratar el producto arriba de  $300^\circ C$  existe una contracción considerable de la red, estabilizando al gel, (Figura 2.4).

El SOL puede prepararse en medio ácido (pH 3-6); básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis) tienen un diámetro aproximado de  $10 \text{ \AA}$  y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el GEL, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande) con un área específica entre  $400\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$  (Figura 2.4 a). Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de la partícula en el SOL es variable y existen partículas desde  $25$  hasta  $200 \text{ \AA}$ , por lo tanto, cuando el GEL se forme tendrá poros grandes y pequeños, se dice entonces que la distribución de diámetro de poro no es uniforme, (Figura 2.4 b). Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula, tanto en el SOL como en el GEL, será muy uniforme, éste

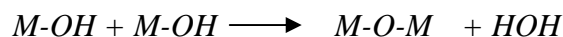
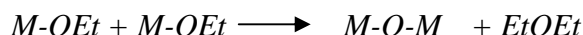
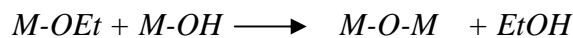
variará de 10 a 30 Å, aproximadamente; los materiales obtenidos serán muy microporosos (diámetro de poro pequeño) con una alta área específica ( $950 \text{ m}^2/\text{g}$ ), (Figura 2.4 c).



**Figura 2.4.** Formación del gel a partir de la solución coloidal [2.120].

El proceso Sol-Gel se divide principalmente en dos etapas:

**1) Etapa de preparación del gel.** En esta etapa los alcóxidos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, también se obtiene como subproducto de reacción. En la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcoxi ( $-M-OEt$ ) y los grupos hidroxilo ( $-M-OH$ ) reaccionan para formar  $M-O-M$ , esta etapa determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades. Las reacciones llevadas a cabo son las siguientes [2.121-2.123]:

*Hidrólisis**Condensación*

La condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar por un lado, a la precipitación y, por otro, a la formación del gel.

**2) Etapa de postgelación.** Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel [2.124, 2.125]: evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios, tanto estructurales como microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transforma posteriormente en un sólido poroso llamado XEROGEL. Posteriormente, este sólido se trata térmicamente a temperaturas de 200°C hasta 900°C, durante este lapso de tiempo el GEL se hace más denso para finalmente formar un vidrio.

## 2.7. Bibliografía

- [2.1] S.F. Venner “EU Enviromental laws impact fuels’ requirements”. *Hydrocarbon Processing.*, **2000**, 7.
- [2.2] M.R. Kennedy, *Catalysis VI Chapman & Hall*, London, ed. P.H. Emmett, **1968**, 1.
- [2.3] G.A. Olah, G.K. Prakash, J. Sommer, *Science*, **1979**, 206, 13.
- [2.4] Y. Ono, S. Sakuma, T. Tanabe, N. Kitajima, *Chem. Lett.*, **1978**, 1061, 97.
- [2.5] Y. Ono, T. Tanabe, N. Kitajima, *J. Catal.*, **1979**, 56, 47.
- [2.6] V.L. Magnotta, B.C. Gates, G.C. Schuit, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1979**, 342, 56.
- [2.7] V.L. Magnotta, B.C. Gates, *J. Catal.*, **1977**, 46, 266.
- [2.8] G.E. Lascalea, D.G. Llamas, E. Djurado, N.E. Walsøe, *J. Arg. Chem, Soc.*, **2003**, 91, 135-142.
- [2.9] K. Tomonori, A. Takashi, Y. Shigeru, *J. of Catal.*, **2002**, 177, 289-298.
- [2.10] M. Pérez, J.A. Toledo, F. Hernández, H. Armendáriz, A. García, *Catal. Lett.*, **2002**, 83, 201-207.
- [2.11] S.Y. Kim, J.G. Goodwin, D. Galloway, *Catal. Today*, **2000**, 63, 21-32.
- [2.12] W. Wang, Ch.L. Chen, N.P. Xu, S. Han, T. Li, S. Cheng, Ch.Y. Mou, *Catal. Lett.*, **2002**, 83, 281-285.
- [2.13] J.C. Duchet, D. Gulliaume, A. Monnier, C. Dujardin, J.P. Gilson, J. Gestel, A. Szabo, P. Nascimento, *J. Catal.*, **2001**, 198, 328-337.
- [2.14] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. B*, **2001**, 30, 123-139.
- [2.15] M.G. Falco, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Figolí, *Appl. Catal. A*, **2000**, 201, 37-43.
- [2.16] J.M. Grau, C.R. Vera, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **1998**, 172, 311-326.
- [2.17] <http://www.zrchem.com/>
- [2.18] Z. Hong, K.B. Fogash, J.A. Dumesic, *Catal. Today*, **1999**, 51, 269-298.
- [2.19] R. Silva, J.M. Hernández, A. Castillo, J.A. Melo, R. García, M. Picquart, T. López, *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 838-843.
- [2.20] S Triwahyono, T. Yamada, H. Hattori, *Catal. Lett.*, **2003**, 85, 109-115.



- [2.21] K. Shimizu, T. Sunagawa, C.R. Vera, K. Ukegawa, *Appl. Catal. A*, **2001**, 206, 79-86.
- [2.22] S. Melada, M. Signoretto, S.A. Ardizzone, C.L. Bianchi, *Catal. Lett.*, **2001**, 75, 199-204.
- [2.23] T. Lei, J.S. Xu, W.M. Hua, Y. Tang, Z. Gao, *Appl. Catal. A*, **2000**, 192, 181-188.
- [2.24] N. Satoh, J.I. Hayashi, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **2000**, 202, 207-213.
- [2.25] M.G. Falco, S.A. Canavese, N.S. Figolí, *Catal. Commun.*, **2001**, 2, 207-211.
- [2.26] E.A. Paukshtis, N.S. Kotsarenko, V.P. Shmachkova, *Catal. Lett.*, **2000**, 69, 189-193.
- [2.27] T. Yamaguchi, K. Tanabe, Y.C. Kung, *Mater. Chem. Phys.*, **1986**, 16, 67.
- [2.28] T. Lei, J.S. Xu, W.M. Hua, Y. Tang, Z. Gao, *Catal. Lett.*, **1999**, 61, 213-218.
- [2.29] C.R. Vera, C.L. Pieck, K. Shimizu, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **2002**, 230, 137-151.
- [2.30] R. Shon, H.W. Kim, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 52, 361.
- [2.31] C. Sarzanini, G. Sacchero, F. Pinna, M. Signoretto, G. Cerrato, C. Morterra, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 481.
- [2.32] C. Guo, S. Yao, J. Kao, Z. Quian, *Appl. Catal. A*, **1994**, 107, 229.
- [2.33] R. Srinivasan, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, **1992**, 14, 165.
- [2.34] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 439.
- [2.35] S. Chokkaram, R. Srinivasan, D.R. Milbum, B.H. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 1217.
- [2.36] F.R. Chen, G. Coudurier, J.F. Joly, J.C. Vedrine, *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.*, **1991**, 36, 878.
- [2.37] M.Y. Wen, I. Wender, J.W. Tierney, *Energy and Fuels*, **1990**, 4, 372.
- [2.38] M. Hino, K. Arata, *Appl. Catal. A*, **1985**, 18, 101-104.
- [2.39] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukuk, *J. Catal.*, **1994**, 149, 181-188.
- [2.40] T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Mat. Chem. and Phys.*, **1986**, 16, 67-77.
- [2.41] R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, **1991**, 9, 1.
- [2.42] J.M. Parera, *Catal. Today*, **1992**, 15, 481.
- [2.43] J. Zeng, B. Zhong, Q. Luo, Q. Wang, *Catal. Today*, **1994**, 22, 145.

- [2.44] F.R. Chen, G. Coudurier, J.F. Joly, J.C. Vedrine, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 616.
- [2.45] D. Farcasiu, J.Q. Li, S. Cameron, *Appl. Catal. A*, **1997**, *154*, 173-184.
- [2.46] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Catal.*, **1995**, *157*, 109.
- [2.47] M. Cortéz, J. Hernández, J. Navarrete, E. López, *Memorias del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1998**, *2*, 1037-1042.
- [2.48] H. Armendáriz, B. Coq, D. Tichit, R. Dutartre, F. Figuéras, *J. Catal.*, **1998**, *173*, 345-354.
- [2.49] C. Morterra, G. Cerrato, C. Emmanuel, V. Bolis, *J. Catal.*, **1993**, *142*, 349.
- [2.50] R.A. Comelli, C.R. Vera, J.M. Parera, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 96.
- [2.51] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Memorias del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1996**, *1*, 569-574.
- [2.52] A. Corma, J.M. López, M.I. Rajadell, *Appl. Catal. A*, **1994**, *116*, 151.
- [2.53] C.Y. Hsu, C.R. Heimbuch, C.T. Armes, B.C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, *34*, 1645.
- [2.54] C.H. Lin, C.Y. Hsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, *23*, 1479.
- [2.55] V. Adeeva, J.W. de Haan, J. Janchen, G.D. Lei, V. Schunemann, L.J.M. van de Ven, W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 364.
- [2.56] M.R. Guisnet, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 392.
- [2.57] A. Jatia, C. Chang, J.D. MacLeod, T. Okubo, M.E. Davis, *Catal. Lett.*, **1994**, *25*, 21.
- [2.58] G.D. Karles, J.G. Ekerdt, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **1992**, *37*, 239.
- [2.59] Z. Gao, Y. Tang, J. Cheng, *Huaxue Wuli Xuebao*, **1993**, *6*, 480, see CA 121:133367p.
- [2.60] X. Wang, X. Tang, Shiyong Huagong, **1993**, *22*, 145, see CA 121:86171h.
- [2.61] S. Soled, N. Dispenziere, R. Saleh, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1992**, *73*, 77.
- [2.62] J.R. Sohn, H.W. Kim, J.T. Kim, *J. Mol. Catal.*, **1987**, *41*, 375.
- [2.63] Y. Huang, G. Zhang, W. Zhang, *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **1992**, *28*, 78, see CA 118:1991165r.
- [2.64] Y. Huang, G. Zhang, W. Zhang, *Rare Met. (Beijing)*, **1992**, *11*, 185, see CA 118:176764w.
- [2.65] M. Steaker, *J. Mol. Catal.*, **1985**, *29*, 371.

- [2.66] T. Ushikuto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, **1994**, 172, 250.
- [2.67] H.P. Angstadt, E.J. Hollstein, C.Y. Hsu, EP, **1995**, 653, 398
- [2.68] H.P. Angstadt, E.J. Hollstein, C.Y. Hsu, EP, **1995**, 653, 397.
- [2.69] G. D. Yadav, N. Kirthivasan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 53, 789.
- [2.70] G. D. Yadav, D.V. Satoskar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1997**, 74, 397.
- [2.71] Y. Hao, F. Wang, Y. Wang, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN, **1993**, 1075, 900, see CA 120:p332311v.
- [2.72] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 323, 789.
- [2.73] T. Hosio, S. Kitada, T. Shimizu, T. Imai, S. Nojima, Shokubai, **1990**, 32, 117, see CA 113:211111b.
- [2.74] M. Hino, K. Arata, *Catal. Lett.*, **1995**, 30, 25-30.
- [2.75] R.A. Comelli, Z.R. Finelli, N.S. Fígoli, *Memorias del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1996**, 2, 1157-1160.
- [2.76] S. Baba, Y. Shibata, T. Kawamura, H. Takaoka, T. Kimura, K. Kousaka, Y. Minato, N. Yokoyama, K. Lida, T. Imai, Eur. Pat. No. 0174836A2.
- [2.77] S. Cui, Z. Xu, H. Cheng, C. Guo, Z. Qian, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, **1993**, 14, 1597, see CA 120:221958s.
- [2.78] Sayari, A. Dicko, *J. Catal.*, **1994**, 145, 561.
- [2.79] S.R. Vaudagna, R.A. Comelli, N.S. Fígoli, *Memorias del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1996**, 1, 25-30.
- [2.80] T. Tanaka, T. Shishido, H. Hattori, K. Ebitani, S. Yoshida, *Physica B*, **1995**, 208-209, 649.
- [2.81] H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 77, 69.
- [2.82] K. Ebitani, T. Tanaka, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **1993**, 102, 79.
- [2.83] K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori, *J. Catal.*, **1992**, 135, 60.
- [2.84] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Mol. Catal.*, **1991**, 64, 349.
- [2.85] J.C. Yori, M.A. D'Amato, G. Costa, J.M. Parera, *J. Catal.*, **1995**, 153, 218.
- [2.86] G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 33, 1-48.
- [2.87] A.A. Davydov, D.G. Klissurski, K.I. Hadjiinov, *J. Catal.*, **1989**, 116, 498.
- [2.88] J.C. Yori, L.M. Krasnogor, A.A. Castro, *React. Kinet, Catal. Lett.*, **1986**, 32, 27.
- [2.89] P. Berteau, B. Delmon, *Catal. Today*, **1989**, 5, 121.

- [2.90] J.A. Anderson, D.J. Rosenberg, *Memorias del 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting*, **2003**, 16.
- [2.91] E. Zaho, Y. Isaev, A. Sklyarov, J.J. Fripiat, *Catal. Lett.*, **1999**, *60*, 173-181.
- [2.92] Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, **2000**, *66*, 59-62.
- [2.93] B. Verastegui, J.C. Piña, T. Viveros, *Memorias del XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2006**, 203-209.
- [2.94] M.S. Collado, E. Ramos, T. López, J.F. Pérez, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **2003**, *68*, 211-218.
- [2.95] E. López, J.G. Hernández, I. Schifter, E. Torres, J. Navarrete, A. Gutiérrez, T. López, P.P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal. A*, **2000**, *193*, 215-225.
- [2.96] K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino, H. Nakamura, *Catal. Today*, **2003**, *81*, 17-30.
- [2.97] M. Risch, E.E. Wolf, *Catal. Today*, **2000**, *62*, 255-268.
- [2.98] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **1999**, *181*, 5-14.
- [2.99] M.J. Janik, K.A. Campbell, B.B. Bardin, R.J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A*, **2003**, *256*, 51-68.
- [2.100] A.V. Ivanov, T.V. Vasina, V.D. Nissenbaum, L.M. Kustov, M.N. Timofeeva, J.I. Houzvicka, *Appl. Catal. A*, **2004**, *259*, 65-72.
- [2.101] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha, *Appl. Catal. A*, **2003**, *256*, 141-152.
- [2.102] K. Saito, M. Nomura, S. Ogoshi, Y. Akai, *Prep. Symp. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.*, **1997**, *42*, 712.
- [2.103] E. López, J.G. Hernández, M. Cortéz, J. Navarrete, M. Yanos, A. Vázquez, H. Armendaris, T. López, *Appl. Catal. A*, **1998**, *175*, 43.
- [2.104] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, **2001**, *77*, 233-239.
- [2.105] M. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.*, **1983**, *83*, 384.
- [2.106] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.*, **1983**, *83*, 121.
- [2.107] Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Catal.*, **1985**, *95*, 49.
- [2.108] T. Okuhara, T. Hashimoto, T. Hibi, M. Misono, *J. Catal.*, **1985**, *93*, 224.
- [2.109] E. López, J.G. Hernández, J.G. Espinosa, *Memorias del XXII Encuentro*

- Nacional de la AMIDIQ*, **2001**, 135-136.
- [2.110] J.G. Hernández, T. López, R. Gómez, *Memorias del XXII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2001**, 131-132.
- [2.111] T. López, J.G. Hernández, E. López, M.E. Manríquez, J. Navarrete, M.E. Llanos, *Memorias del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1996**, 2, 875-880.
- [2.112] C.J. Norman, P.A. Goulding, P.J. Moles, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **1994**, 90, 269.
- [2.113] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, **1979**, 23, 391.
- [2.114] F. Lefebvre, P. Dupont, A. Auroux, R. Kinet. *Catal. Lett.*, **1995**, 55, 3.
- [2.115] W. Chu, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *Appl. Catal. A*, **1996**, 145, 125.
- [2.116] L.C. Klein, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **1985**, 15, 693.
- [2.117] J.J. Wenzel, *Non. Cryst. Solids*, **1985**, 73, 693.
- [2.118] S. Sakka, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **1984**, 63, 1136.
- [2.119] R.C. Mehrotra, M.M. Agrawal, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1026.
- [2.120] H.J. Schmidt, *J. Non. Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51.
- [2.121] K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Makenzie, *J. Non. Cryst. Solids*, **1986**, 81, 227.
- [2.122] P.J. James, *J. Non. Cryst. Solids*, **1988**, 100, 93.
- [2.123] C.J. Brinker, *J. Non. Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31.
- [2.124] D.R. Ulrich, *J. Non. Cryst. Solids*, **1988**, 100, 176.
- [2.125] H.J. Schmidt, *J. Non. Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51.

# CAPITULO

# 3

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiales

Para la síntesis del hidróxido de circonio se utilizó como precursor al *n*-butóxido de circonio IV ( $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ); Aldrich, 80% en peso en solución de 1-butanol. Se empleó 1-butanol como disolvente [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ]; Aldrich, al 99.9% y agua desionizada para la hidrólisis. Como agentes acidificantes del hidróxido de circonio se utilizaron ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); Monterrey, al 98.08%, ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); Aldrich, al 85% en peso solución en agua y ácido tungstofosfórico hidratado ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ); Aldrich, al 99.99%.

#### 3.2. Síntesis de $\text{ZrO}_2$

La preparación del hidróxido de circonio [ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ] se realizó vía sol-gel disolviendo *n*-butóxido de circonio en 1-butanol, realizando la hidrólisis y condensación del mismo mediante la adición por goteo lento de una solución agua/1-butanol y manteniendo un pH = 8 durante la síntesis. Posteriormente, el gel se dejó en añejamiento 72 h y se secó a 100°C por 24 h. Las relaciones molares utilizadas para la preparación del hidróxido de circonio se establecieron en alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8. El hidróxido obtenido se calcinó en atmósfera dinámica de aire (40 ml/min) a 200, 400, 500, 600 y 800°C durante 3 h, utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

#### 3.3. Síntesis de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ y $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

La impregnación del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  con el agente ácido se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, utilizando soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 N y  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /etanol, adicionando las cantidades necesarias de agente acidificante para obtener un 15% en peso del iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  presentes en el soporte. Los hidróxidos modificados se secaron a 100°C por 24 h y posteriormente se calcinaron en atmósfera dinámica de aire a 400, 500 y 600°C (40 ml/min) durante 3 h.

Tomando la temperatura de calcinación y el agente ácido como referencia, se desprende la nomenclatura citada en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Nomenclatura de los óxidos de circonio sintetizados.

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Agente ácido
Z100	100	---
Z200	200	---
Z400	400	---
Z500	500	---
Z600	600	---
Z800	800	---
ZS400	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ZS500	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ZS600	600	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ZP400	400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
ZP500	500	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
ZP600	600	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
ZH400	400	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
ZH500	500	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
ZH600	600	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>

Las Figuras 3.1 y 3.2 ilustran el proceso de síntesis de los óxidos de circonio y los óxidos de circonio acidificados paso a paso.



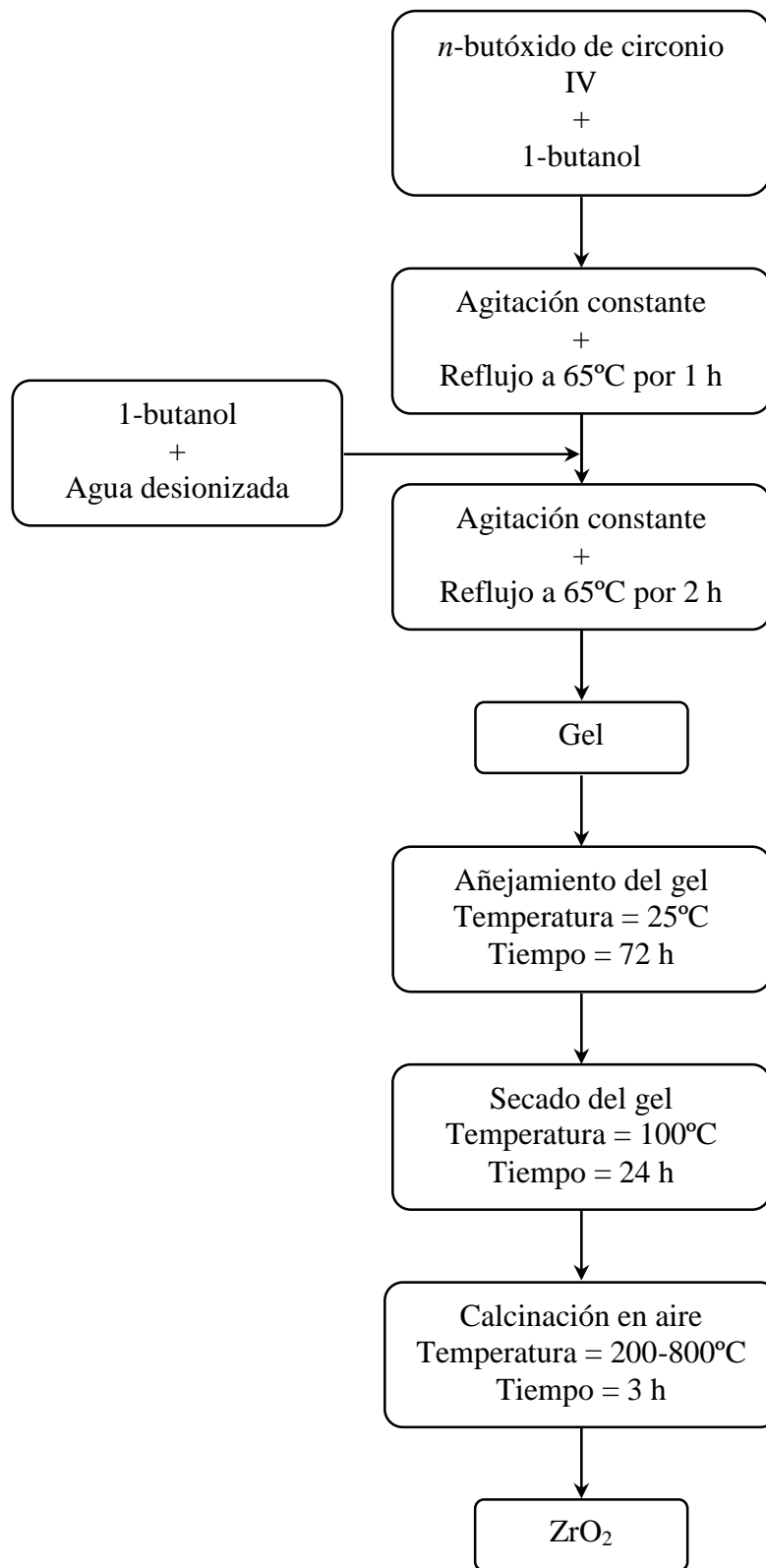


Figura 3.1. Diagrama de síntesis de un ZrO<sub>2</sub>.

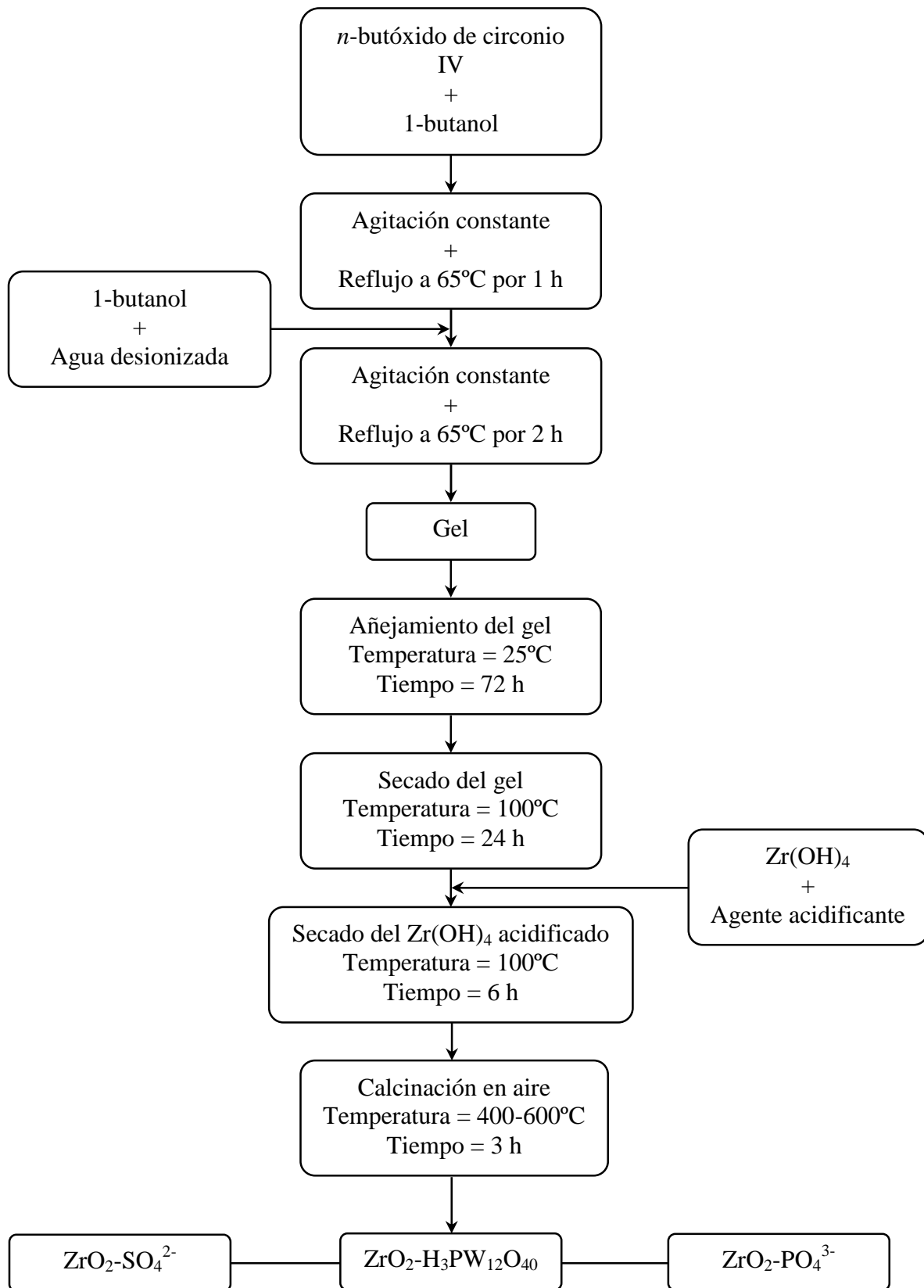


Figura 3.2. Diagrama de síntesis de un  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

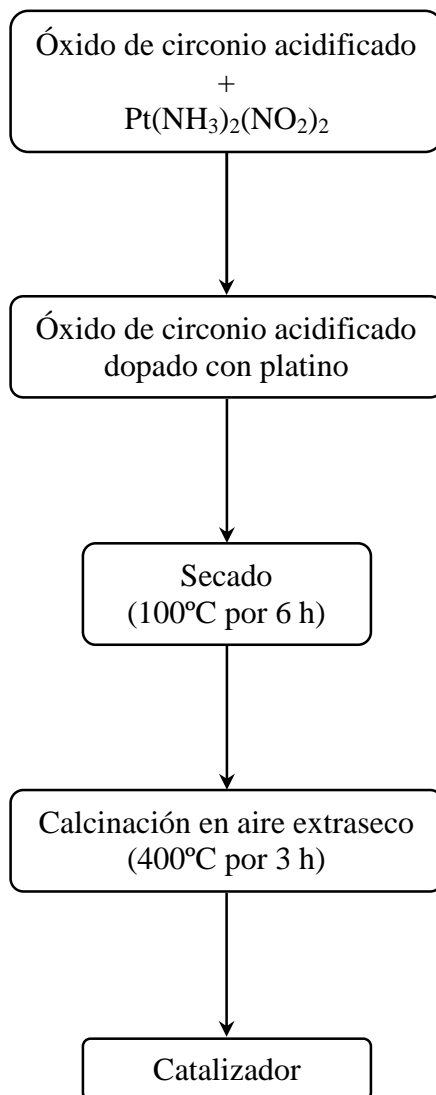
### 3.4. Síntesis de catalizadores a base de óxidos de circonio

Para evaluar su fuerza ácida y comportamiento catalítico, los materiales se probaron en la isomerización de parafinas ligeras, para lo cual, dichos soportes se impregnaron con un metal de carácter hidrogenante-deshidrogenante como el platino (Pt). La impregnación del soporte catalítico con el metal se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, utilizando diamino-dinitrito de platino (II) ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ); Aldrich, 3.4% en peso, solución en hidróxido de amonio. Las cantidades de la solución precursora para la impregnación del metal, se establecieron para depositar sobre la superficie del soporte un porcentaje teórico de Pt de 0.5% peso. Después de la impregnación, los materiales se secaron a 100°C por 6 h y se calcinaron en atmósfera dinámica de aire a 400°C (40 ml/min) durante 3 h, utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min. La Tabla 3.2 hace referencia a la nomenclatura designada para los catalizadores sintetizados.

**Tabla 3.2.** Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Agente ácido
Pt/Z600	600	---
Pt/ZS400	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt/ZS500	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt/ZS600	600	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt/ZP400	400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Pt/ZP500	500	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Pt/ZP600	600	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Pt/ZH400	400	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
Pt/ZH500	500	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
Pt/ZH600	600	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>

Las Figura 3.3 ilustra el proceso de síntesis de los catalizadores con base en óxidos de circonio y óxidos de circonio acidificados.



**Figura 3.3.** Diagrama de síntesis de un catalizador.

### **3.5. Técnicas de caracterización**

El principal propósito de la caracterización fisicoquímica es obtener bases para establecer correlaciones entre la actividad y selectividad de un catalizador, así como explorar más sobre sus propiedades físicas y químicas. Los materiales catalíticos se analizaron mediante análisis térmicos diferencial y gravimétrico, difracción de rayos X, adsorción física de nitrógeno, espectroscopía de infrarrojo, termodesorción programada de amoníaco, termodesorción programada de *n*-butilamina, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, deshidratación del 2-propanol, así como adsorción de piridina auxiliada por espectroscopía de infrarrojo.

#### **3.5.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)**

Los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA; las muestras se analizaron en flujo de aire extraseco (10 ml/min) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperaturas de 25 a 900°C.

#### **3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación Cu K (  $\lambda = 1.5406$  ) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de 0-70 en la escala  $2\theta$ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto.

El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS). Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fases presentes en cada material.

### **3.5.3. Fisisorción de nitrógeno (BET)**

La fisisorción de nitrógeno para determinar el área específica y las propiedades texturales de los materiales, se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350°C con el propósito de eliminar la humedad y posibles impurezas retenidas físicamente en la superficie del sólido.

### **3.5.4. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)**

La espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante (90 % en peso), utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3.5.5. Termodesorción programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)**

El número y la fuerza de los sitios ácidos se determinaron por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), en un equipo In-Situ Research Instruments modelo RIG-100-19. El soporte catalítico se sometió a un pretratamiento realizado a 400°C durante 1 h, utilizando flujo de helio como gas de arrastre (40 ml/min). Después se disminuyó la temperatura hasta 30°C para llevar a cabo la saturación del sólido con NH<sub>3</sub> durante 1 h, utilizando un flujo de una mezcla calibrada NH<sub>3</sub>/He [20% (v/v)] de 30 ml/min. Posteriormente, durante 30 minutos se evacúa el amoníaco no quimisorbido manteniendo al sistema en flujo de helio a razón de 30 ml/min. Enseguida se lleva a cabo la desorción del amoníaco utilizando el mismo gas de arrastre, mediante un incremento progresivo en la temperatura de 10°C/min. Paralelamente, el software del equipo procesa la información proveniente del detector de conductividad térmica y despliega un gráfico del perfil de desorción.

### **3.5.6. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina**

Esta técnica es útil para conocer la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sólidos, así como el número total de sitios ácidos en función del volumen gastado por el agente titulante (*n*-butilamina).

Para la realización de esta técnica se pesaron 100 mg de muestra, la cual previamente se secó en una estufa a 120°C por 24 h. El material se colocó en un vaso de precipitado y se le adicionaron 50 ml de acetonitrilo. La suspensión se agitó mediante una barra magnética a temperatura ambiente, simultáneamente se adicionaron 0.2 ml de la solución tituladora de *n*-butilamina (NBTA) 0.025 M. El vaso de precipitado fue tapado con papel parafilm para evitar que la suspensión adquiriera humedad del medio ambiente. El sistema se dejó en agitación durante 3 horas. Al término de este tiempo, se tomó la lectura del pH y del potencial eléctrico que corresponde a la máxima fuerza ácida de la muestra (M.F.A.), esto con la ayuda de un potenciómetro digital JENWAY modelo 3310. Enseguida se inició la titulación de la muestra y cada dos minutos se adicionaron 0.2 ml de agente titulante, al mismo tiempo, se tomó la lectura del pH y potencial eléctrico. Mediante el mismo procedimiento se siguió titulando hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. La masa del sólido y la cantidad de agente titulante utilizada para alcanzar el equilibrio, dependen de la acidez del material analizado.

### **3.5.7. Deshidratación de 2-propanol**

Se realizaron reacciones de deshidratación de 2-propanol para evaluar la acidez y/o basicidad de los materiales catalíticos. La reacción se llevó a cabo durante 2 h en un reactor tubular de lecho fijo operando en el intervalo de temperaturas de 100 a 180°C, presión atmosférica y  $WHSV = 10 \text{ h}^{-1}$ . El catalizador, previo a la reacción, se trató durante 1 h en atmósfera de nitrógeno a 350°C. El análisis de los productos de la reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de microactividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con Carbowax 1540 sobre Chromosorb de 1.5 m de longitud.

Los parámetros de operación utilizados por el cromatógrafo para esta reacción fueron los siguientes:

Gas de arrastre en la columna	N <sub>2</sub>
Flujo de gas de arrastre	25 ml/min
Temperatura de la columna	40°C
Temperatura del inyector	180°C
Temperatura del detector	200°C

### 3.5.8. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo

Los espectros para la adsorción-desorción de piridina se analizaron en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Bruker modelo Vector 22 equipado con una celda de reflectancia difusa acoplada a una celda tipo Praying Mantis, utilizando un número de barridos de 128 y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. En la celda de reflectancia difusa se realizó un secado *in situ* a 150°C para el bromuro de potasio (KBr), utilizando un flujo de nitrógeno de 30 ml/min. Después de haber desorbido el agua contenida en el KBr, la celda de reflectancia difusa se enfrió a temperatura ambiente. Se colectó un espectro del KBr para utilizarse como blanco. Posteriormente, 100 mg de muestra se colocaron en la celda de reflectancia difusa, realizándose un secado *in situ* a 500°C antes de la adsorción de piridina en el material. El pretratamiento del material se realizó utilizando un flujo de nitrógeno de 30 ml/min y simultáneamente se colectaron espectros de la muestra cada 100°C para monitorear la presencia de los grupos hidroxilo (-OH). Una vez alcanzados los 500°C se procedió a enfriar la celda de reflectancia difusa hasta temperatura ambiente, tomando espectros de infrarrojo cada 100°C que se utilizaron como blancos para las muestras. A temperatura ambiente, mediante un dispositivo acoplado a la celda reflectancia difusa se inyectó 1 µl de piridina en la muestra, utilizando un flujo de nitrógeno de 30 ml/min como gas de arrastre. Posteriormente, se tomaron espectros de la piridina adsorbida en la muestra cada 100°C hasta alcanzar 500°C. La región del espectro de infrarrojo analizada se encontró entre 1700-1400 cm<sup>-1</sup>. La absorbancia integrada de las bandas obtenida para cada temperatura se graficó contra el número de onda, resultando los distintos espectros de adsorción-desorción de piridina para cada material.



### 3.6. Actividad catalítica

Las reacciones de isomerización de *n*-pentano y *n*-hexano se llevaron a cabo durante 3 h en un reactor tubular de lecho fijo operando a 250°C, presión atmosférica, relación de H<sub>2</sub>/HC = 6 y WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. El catalizador, previo a la reacción, se redujo durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a 350°C. El análisis de los productos de reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de microactividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con 23% SP-1700 sobre 80/100 Chromosorb de 6 m de longitud.

Gas de arrastre en la columna	N <sub>2</sub>
Flujo de gas de arrastre	25 ml/min
Temperatura de la columna	50°C
Temperatura del inyector	180°C
Temperatura del detector	200°C

# CAPITULO

4

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)**

La termogravimetría está constituida por dos técnicas importantes, el análisis termogravimétrico (TGA) que ofrece información acerca de las pérdidas de peso que sufre el material durante el tratamiento térmico y el análisis térmico diferencial (DTA) que está relacionado con los cambios de energía que experimenta la muestra. Los hidróxidos de circonio sintetizados  $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$  se estudiaron mediante estas técnicas de caracterización para poder entender la serie de procesos físicos y químicos que ocurren durante su transformación a óxidos de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ).

El estudio del comportamiento térmico del hidróxido de circonio muestra tres diferentes etapas de pérdidas de peso (Figura 4.1 y Figura 4.2). Las dos primeras etapas comprendidas entre temperatura ambiente y  $200^\circ\text{C}$ , corresponden a la eliminación de agua y solventes ocluidos en la red del polímero inorgánico después del punto de gelificación [4.1]. Las salidas de materia localizadas en la curva del DTG con máximos en  $54^\circ\text{C}$  y  $194^\circ\text{C}$  están relacionadas con este proceso, mostrándose en el perfil del DTA como un cambio endotérmico centrado a  $50^\circ\text{C}$ . La tercera y última etapa de pérdida de peso comprendida desde  $200^\circ\text{C}$  hasta  $500^\circ\text{C}$ , está relacionada con dos procesos diferentes. El primero, atribuido a la combustión de la materia orgánica residual, corresponde a la salida mostrada en la curva del DTG a  $309^\circ\text{C}$ , observándose en el perfil del DTA como dos cambios exotérmicos localizados a  $258^\circ\text{C}$  y  $285^\circ\text{C}$  [4.1-4.3]. El segundo proceso, está relacionado con la transformación del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  a  $\text{ZrO}_2$ , involucrando algunas posibles etapas de eliminación de agua estructural, así como pérdida de grupos hidroxilo terminales. La curva del DTG y el perfil mostrado en el DTA coinciden con este proceso ubicándolo alrededor de los  $400^\circ\text{C}$  [4.4-4.6]. Las transformaciones ocurridas al hidróxido de circonio durante el tratamiento térmico arrojaron una pérdida total de peso de 24%, la cual se estabiliza después de los  $500^\circ\text{C}$ .

Las muestras Z400, Z500 y Z600 mostraron una alta estabilidad térmica al presentar una pérdida de peso que fluctuó entre 1.5-5.8% (Figura 4.3). El único hombro localizado en la curva del DTG para los materiales calcinados se ubica a bajas temperaturas y está relacionado con la evacuación del agua que fisisorbió el sólido después de la calcinación (Figura 4.4).

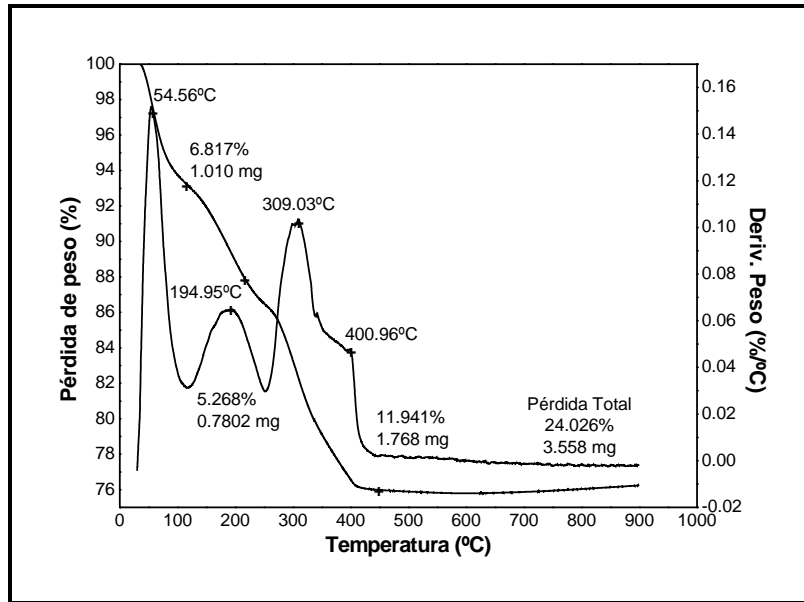


Figura 4.1. Perfil TG-DTG desarrollado por el  $Zr(OH)_4$  entre temperatura ambiente y 900°C.

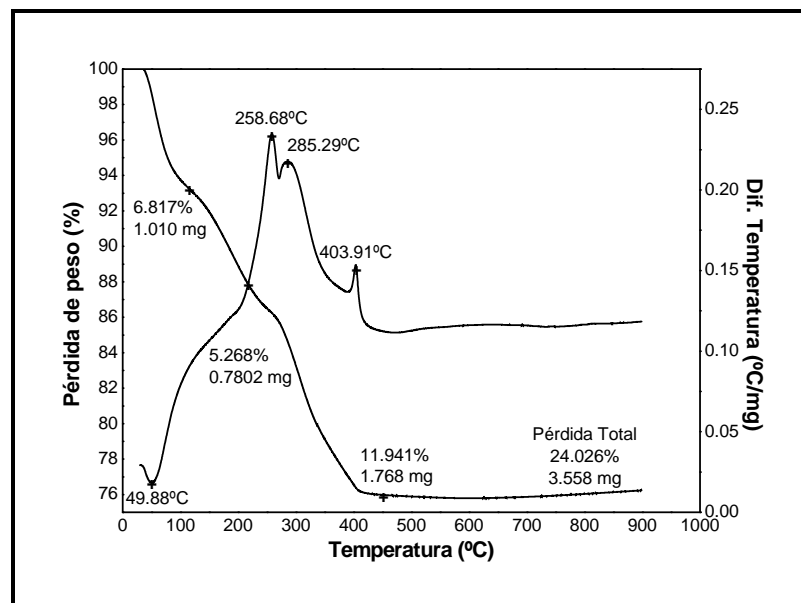
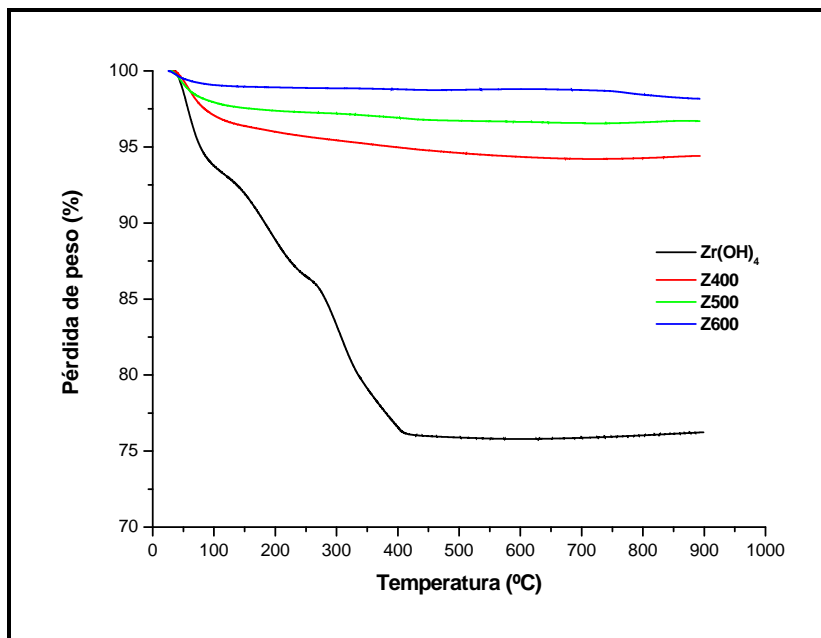
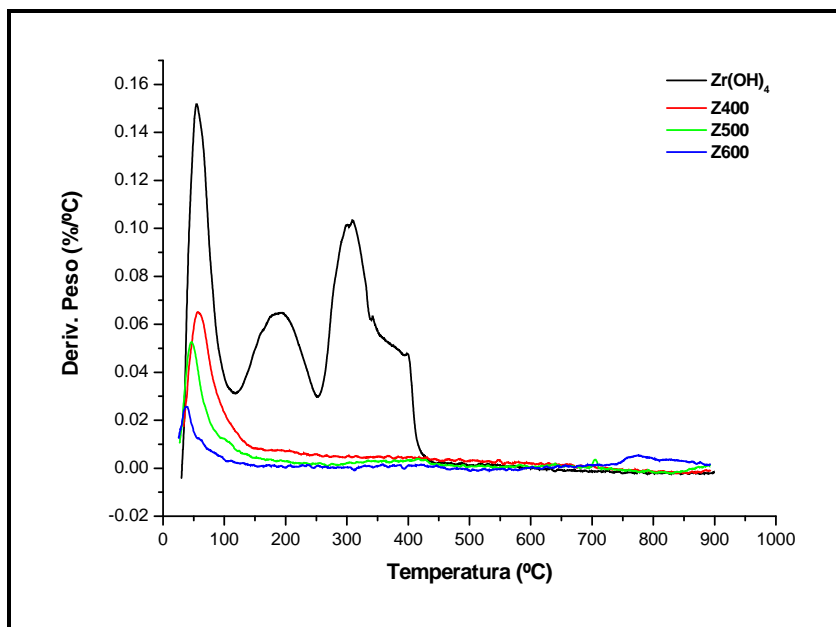


Figura 4.2. Perfil TG-DTA desarrollado por el  $Zr(OH)_4$  entre temperatura ambiente y 900°C.



**Figura 4.3.** Perfil TG desarrollado por los materiales  $Zr(OH)_4$ , Z400, Z500 y Z600 entre temperatura ambiente y 900°C.



**Figura 4.4.** Perfil DTG desarrollado por los materiales  $Zr(OH)_4$ , Z400, Z500 y Z600 entre temperatura ambiente y 900°C.

El termograma del  $\text{Zr(OH)}_4\text{-SO}_4^{2-}$  presentado en la Figura 4.5, muestra dos pequeños hombros localizados a bajas temperaturas en la curva del DTG atribuidos a la desorción de agua y solventes utilizados durante el proceso de síntesis, observándose en el perfil del DTA una flexión endotérmica alrededor de  $57^\circ\text{C}$  asociada con este hecho (Figura 4.6). Una endotermicidad acentuada como un mínimo en la curva del DTA alrededor de los  $480^\circ\text{C}$ , misma que se encuentra dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre  $420^\circ\text{C}$  y  $520^\circ\text{C}$ , podría estar relacionada con la transición de la fase amorfa a la fase tetragonal del óxido de circonio, la cual ocurre como un proceso lento debido a la presencia de los iones sulfato en el material. Dentro del intervalo de temperaturas mencionado, la curva del TG no presenta pérdidas de peso significativas que permitan asociar este cambio endotérmico con una salida de materia.

De acuerdo con los resultados de los análisis térmicos gravimétricos, el  $\text{Zr(OH)}_4\text{-SO}_4^{2-}$  presenta la más importante pérdida de peso entre  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , mostrándose en el perfil del DTG una salida de materia bastante pronunciada ubicada en  $667^\circ\text{C}$  relacionada con la pérdida de iones sulfato. Este proceso que en el perfil del DTA se muestra como un cambio endotérmico alrededor de la misma temperatura, obedece a la siguiente reacción:  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$

$\text{ZrO}_2 + 2\text{SO}_3$  [4.7]. Sin embargo, aunque la mayoría de los iones sulfato son evacuados dentro de este intervalo de temperaturas, una pequeña cantidad de estos podría quedar remanente en la superficie de la circonia formando aún parte de los sitios activos de la misma. Xia y col. [4.8] reportan que  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  se forman en una relación 2:1 durante el análisis térmico gravimétrico, sugiriendo la pérdida formal de  $\text{SO}_3$  tal como se mostró en la reacción anterior.

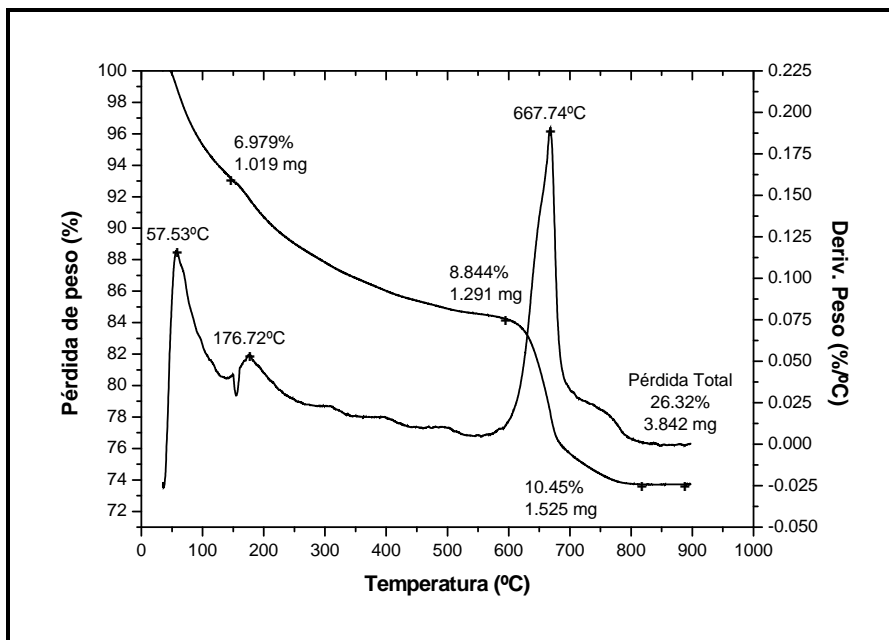


Figura 4.5. Perfil TG-DTG desarrollado por el  $Zr(OH)_4-SO_4^{2-}$  entre temperatura ambiente y 900°C.

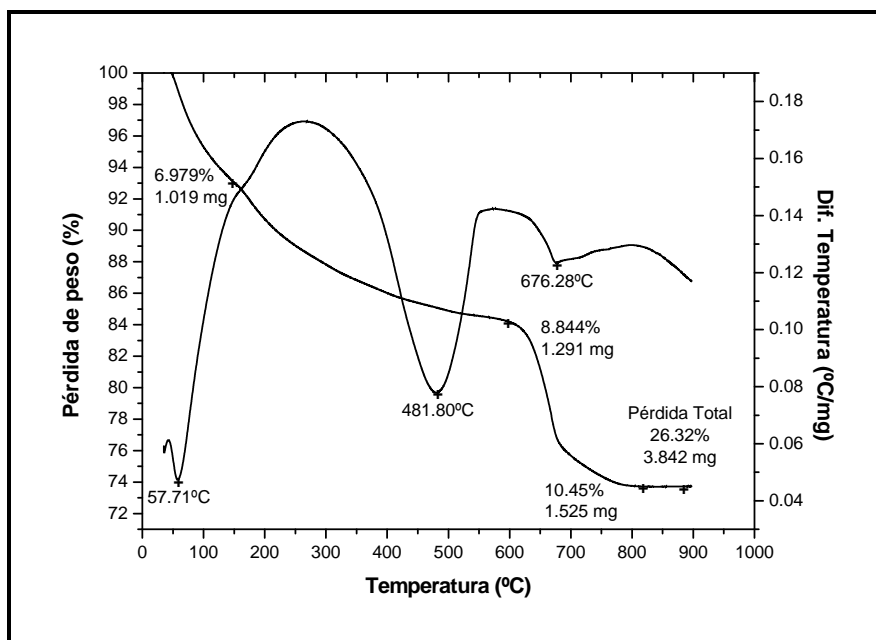
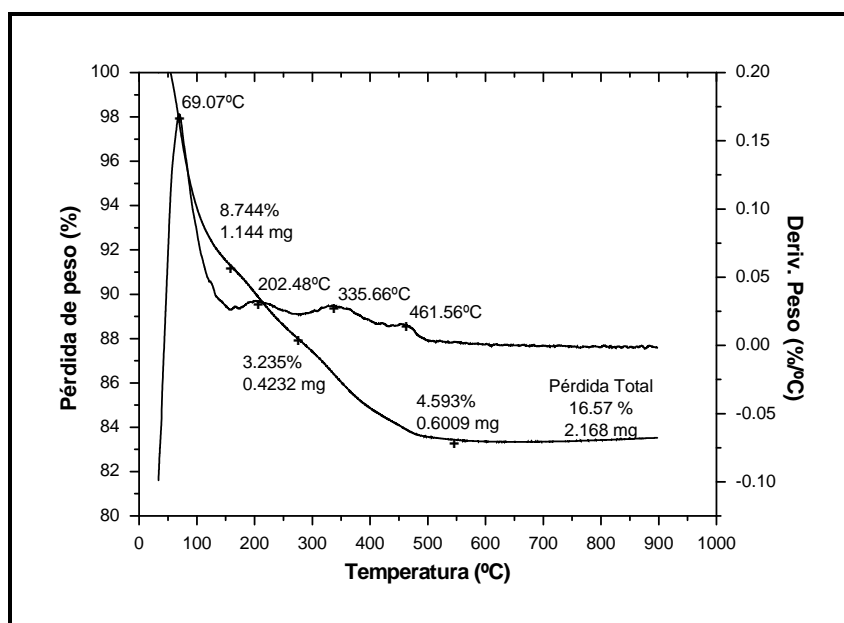


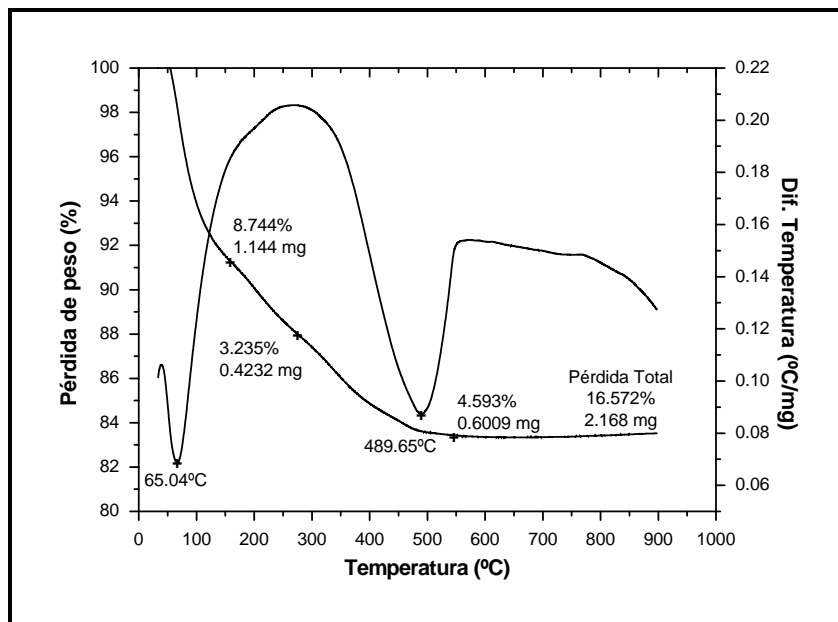
Figura 4.6. Perfil TG-DTA desarrollado por el  $Zr(OH)_4-SO_4^{2-}$  entre temperatura ambiente y 900°C.

Por otro lado, el perfil del DTG mostrado en la Figura 4.7 para el material fosfatado  $[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-PO}_4^{3-}]$  es muy semejante al del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , presentando las mismas salidas de materia y no evidenciándose pérdida de grupos fosfatos a lo largo del tratamiento térmico, coincidiendo con los resultados de Zhao y col. [4.9] quienes reportan la cristalización de los grupos fosfato hasta  $900^\circ\text{C}$ . El perfil del DTA muestra un cambio endotérmico bastante amplio ubicado alrededor de los  $489^\circ\text{C}$  (Figura 4.8), el cual no se presenta durante el análisis térmico del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , mismo que es atribuido a una lenta redefinición de estructura cristalina. El comportamiento anterior puede ser explicado considerando que los iones fosfato, al igual que los iones sulfato, son capaces de estabilizar los materiales a la segregación y a las transiciones de fase [4.10]. La pérdida total de peso reportada para este material fue de 16.5%, menor a la pérdida de peso reportada por el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , infiriendo con esto, una gran sustitución de los grupos hidroxilo por grupos fosfato verificada durante el intercambio iónico.



**Figura 4.7.** Perfil TG-DTG desarrollado por el  $\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-PO}_4^{3-}$  entre temperatura ambiente y  $900^\circ\text{C}$ .





**Figura 4.8.** Perfil TG-DTA desarrollado por el  $\text{Zr(OH)}_4\text{-PO}_4^{3-}$  entre temperatura ambiente y  $900^{\circ}\text{C}$ .

Los termogramas de las Figuras 4.9 y 4.10 con relación a la muestra  $\text{Zr(OH)}_4\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  presentan un aspecto muy similar a los termogramas del  $\text{Zr(OH)}_4$  y  $\text{Zr(OH)}_4\text{-PO}_4^{3-}$ , mostrando solo un ligero corrimiento en las temperaturas a las cuales ocurren los procesos físicos como químicos anteriormente explicados, lo cual reflejan la presencia de una especie diferente en el  $\text{Zr(OH)}_4$ . Se puede observar que el mínimo que representa la endotermicidad relacionada con la lenta transición del material amorfo a cristalino, no es exclusivo de materiales que han sido dopados con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , dado que también aparece en la curva del análisis térmico diferencial del hidróxido de circonio dopado con ácido tungstofosfórico. El material se muestra como un sólido completamente estable después de  $600^{\circ}\text{C}$ , presentando una pérdida total de peso del 20%.

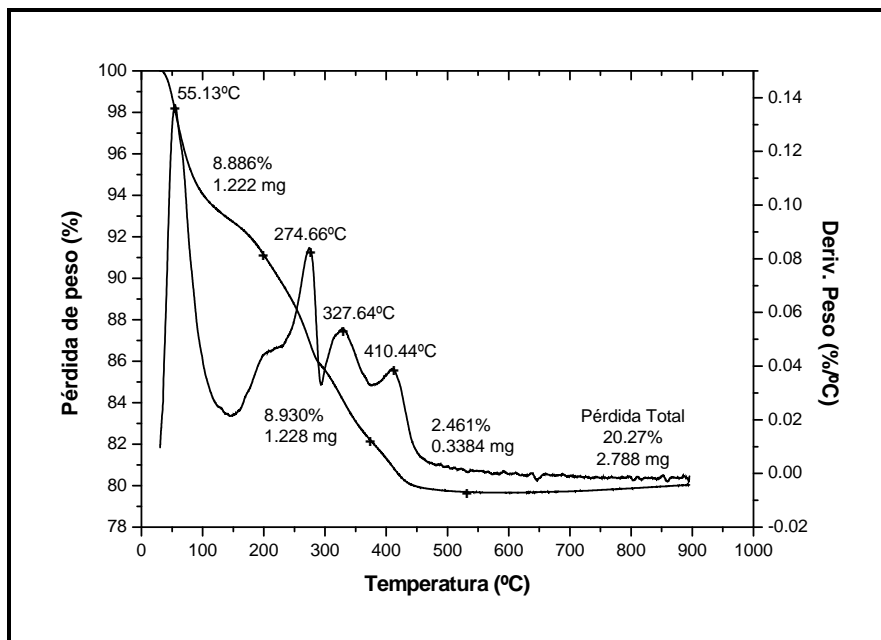


Figura 4.9. Perfil TG-DTG desarrollado por el  $Zr(OH)_4-H_3PW_{12}O_{40}$  entre temperatura ambiente y 900°C.

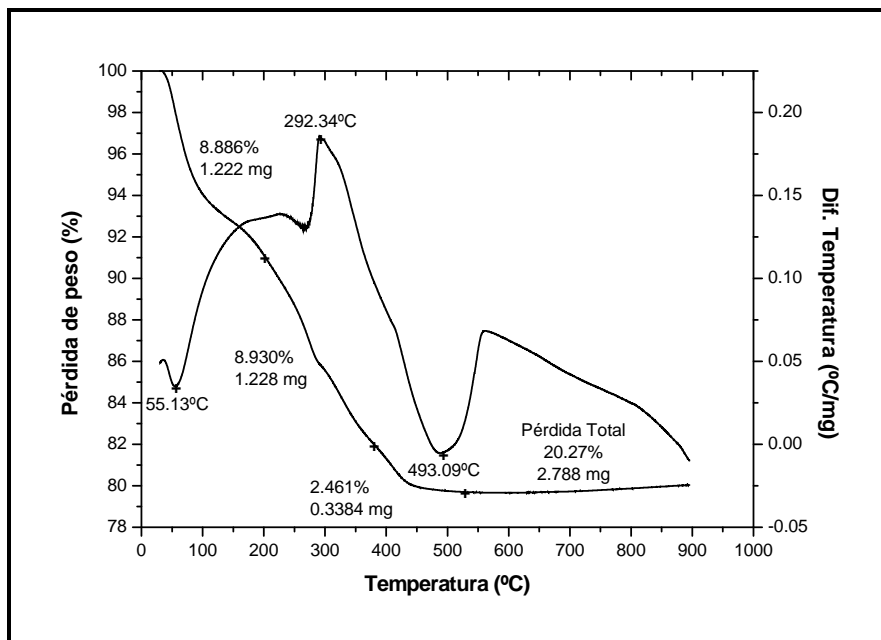


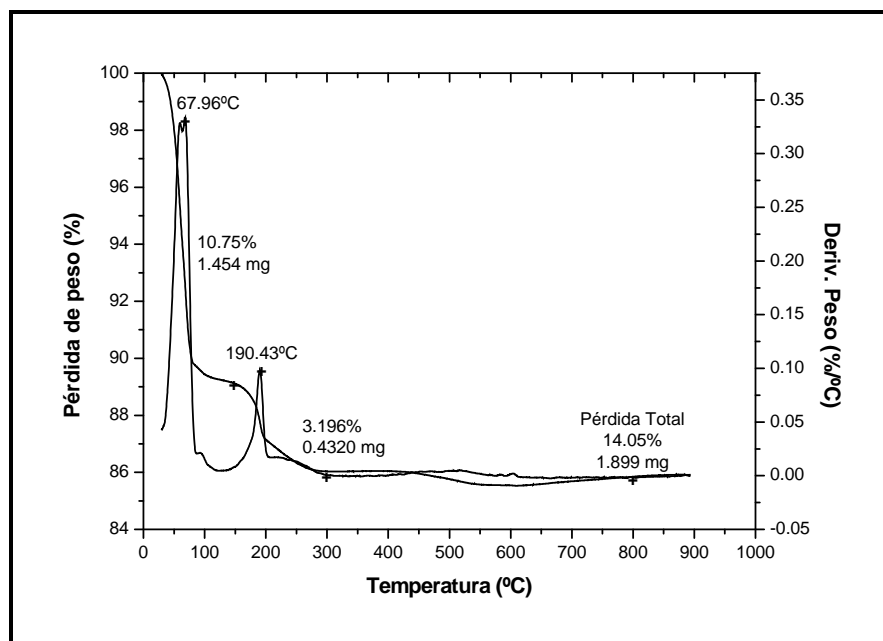
Figura 4.10. Perfil TG-DTA desarrollado por el  $Zr(OH)_4-H_3PW_{12}O_{40}$  entre temperatura ambiente y 900°C.

Los análisis térmicos del ácido tungstofosfórico y del óxido de circonio dopado con este agente ácido, se presentan con la finalidad de discernir acerca de la estabilidad térmica de sistemas  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ .

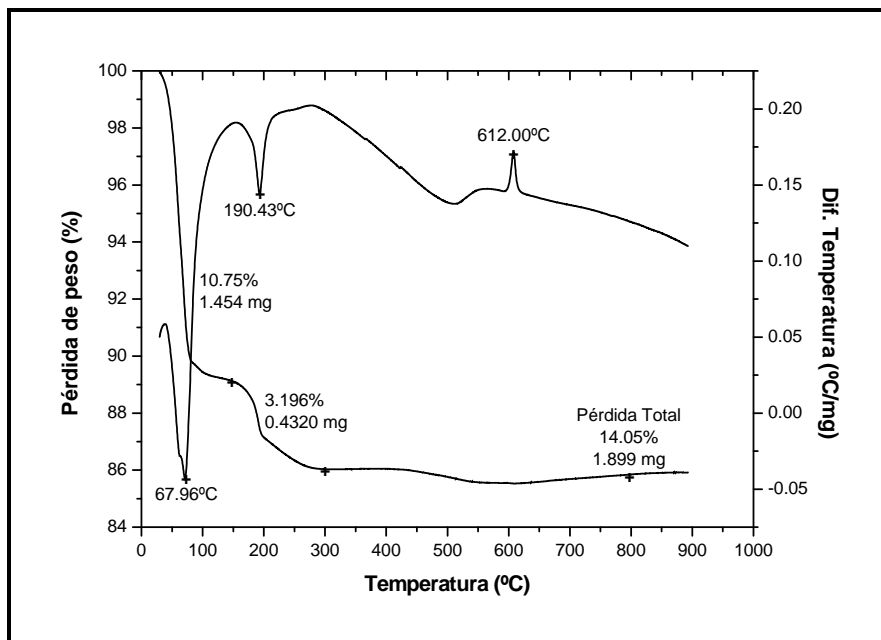
Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran los análisis termogravimétrico y termodiferencial para el ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), respectivamente. La curva del análisis termogravimétrico refleja que las transiciones más importantes de pérdida de peso para este material se encuentran localizadas en el intervalo de temperatura de 50°C a 400°C. El perfil del DTG presenta señales alrededor de 68°C y 190°C que son asociadas a la eliminación de agua fisisorbida y agua estructural contenida en el heteropoliácido [4.11], mostrándose como cambios endotérmicos en la curva del DTA. La flexión exotérmica localizada a 612°C es característica para este material y se relaciona con la descomposición de su estructura Keggin [4.11].

Los análisis térmicos de las muestras Z600 y ZH600 presentaron un comportamiento muy similar entre sí. Se pudo observar en el análisis térmico gravimétrico que los materiales no presentaron una pérdida de peso significativa, fluctuando ésta alrededor de un 5% (Figura 4.13). La flexión endotérmica para estos sólidos catalíticos cercana a los 60°C está asociada con la evacuación de agua fisisorbida en la superficie del sólido [4.12], después de este cambio, los materiales se comportaron térmicamente estables hasta los 900°C (Figura 4.14). Aunque en algunos estudios se considera la degradación o transformación de la estructura Keggin del heteropoliácido ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) soportado en  $ZrO_2$  en sus respectivos óxidos a temperaturas superiores a 500°C [4.13], en el presente trabajo no se evidenciaron cambios relacionados en este tipo de material, probablemente la diferencia pueda estar relacionada en la forma de interacción del heteropolianión con el  $ZrO_2$ . Los análisis térmicos realizados por Ivanov y col. [4.11] al  $H_3PW_{12}O_{40}$  y en un sistema  $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ , muestran que la temperatura de descomposición del heteropoliácido se encuentra alrededor de 612°C, sin embargo, para un sistema  $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$  no se observaron cambios que fueran atribuidos al heteropoliácido deduciendo con ello una alta estabilidad del heteropolianión al estar depositado en  $ZrO_2$ , coincidiendo con los resultados obtenidos en este trabajo. En relación al hecho anterior, Hernández y col. [4.14] mencionan que la descomposición de la

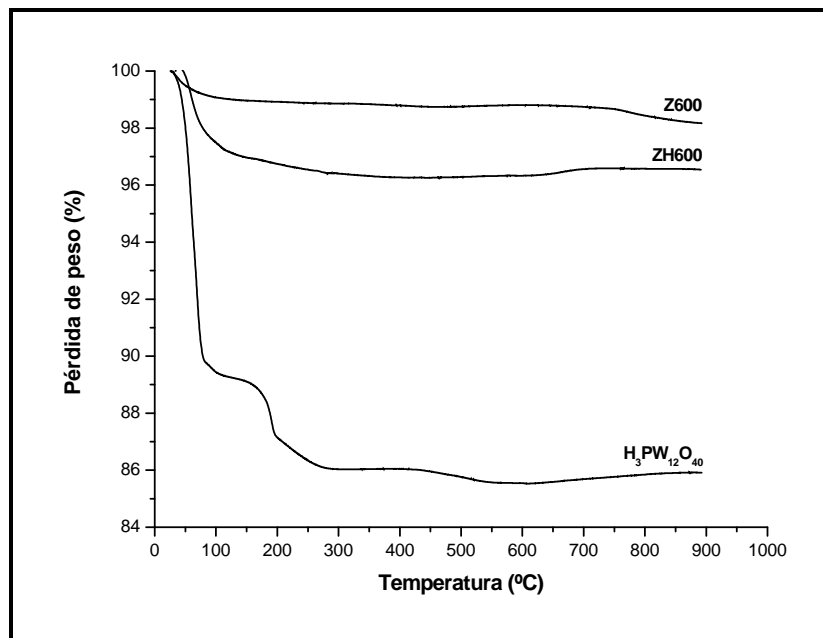
estructura Keggin del heteropoliácido depositado en  $ZrO_2$  ocurre hasta los  $700^\circ C$ , logrando observar por difracción de rayos X fuertes reflexiones asociadas a una mezcla de  $WO_3$  y especies  $W_{18}P_{12}O_{59}$ . Con base a lo mencionado, se considera que la descomposición o transformación de la estructura Keggin del heteropoliácido depositado en  $ZrO_2$  sigue siendo un tema causante de controversia.



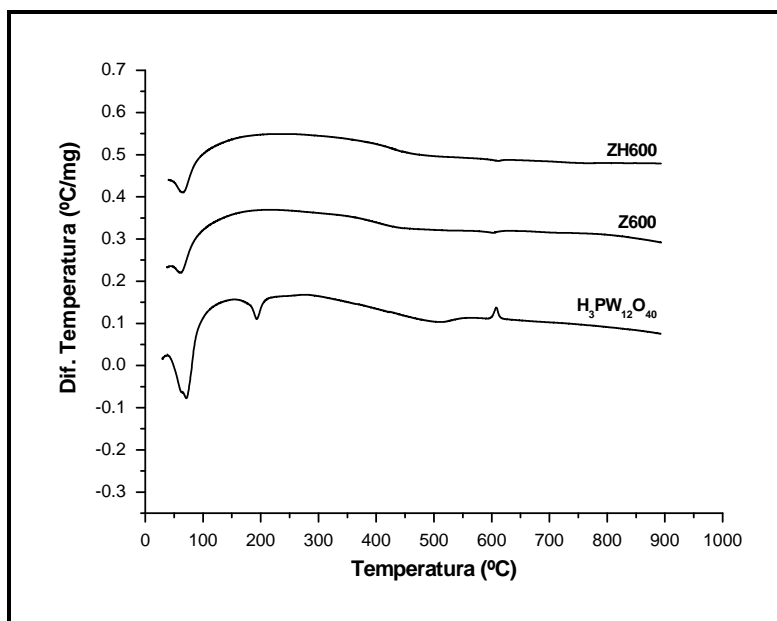
**Figura 4.11.** Perfil TG-DTG desarrollado por el  $H_3PW_{12}O_{40}$  entre temperatura ambiente y  $900^\circ C$ .



**Figura 4.12.** Perfil TG-DTA desarrollado por el  $H_3PW_{12}O_{40}$  entre temperatura ambiente y  $900^{\circ}C$ .



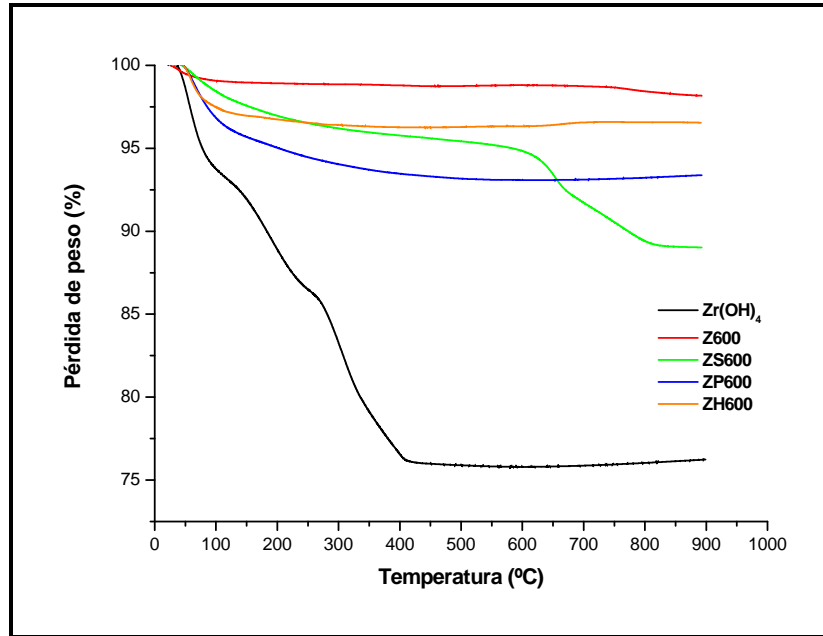
**Figura 4.13.** Análisis térmicos gravimétricos realizados a las muestras  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ .



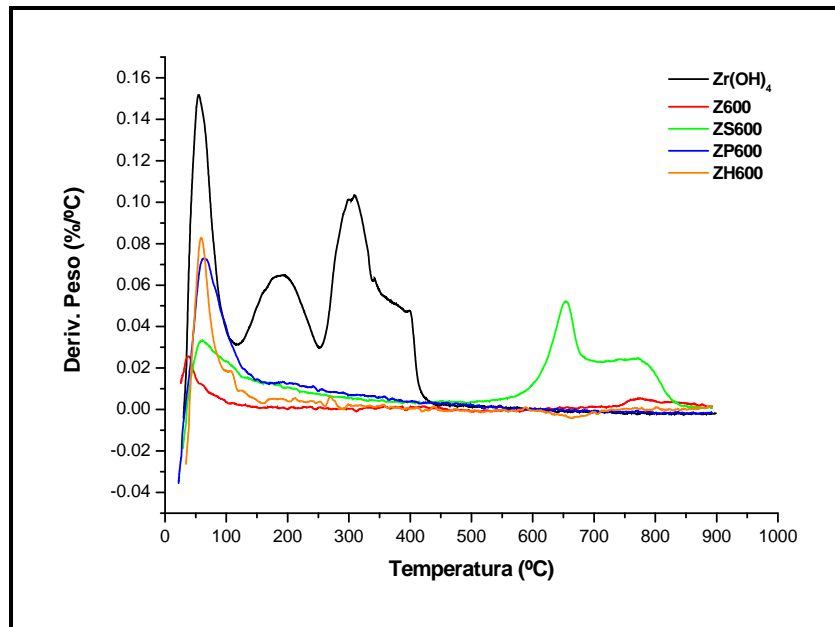
**Figura 4.14.** Análisis térmicos diferenciales realizados a las muestras  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Al igual que los óxidos de circonio sin dopar, los termogramas de los materiales acidificados con temperatura de calcinación de 600°C reflejan una alta estabilidad térmica. Los materiales Z600, ZP600 y ZH600 presentaron pérdidas de peso que fluctuaron alrededor de 1.8-6.6% (Figura 4.15). La única señal localizada en la curva del DTG para estos materiales se observa antes de los 100°C y está relacionada con la evacuación de agua que fisisorbio el sólido después de la calcinación (Figura 4.16). Cabe hacer notar que esta señal es mucho más intensa para los materiales acidificados y depende del tipo de agente dopante y del grado de sustitución de grupos hidroxilo causado por el agente acidificante. De los materiales acidificados, el material ZS600 presenta la mayor pérdida de peso, alrededor del 11%. El perfil del DTG para este material, además de presentar la remoción de agua fisisorbida, refleja dos salidas de materia adicionales localizadas en 652 y 773°C, que representan el desprendimiento de los iones sulfato que interactuaban con la superficie del óxido de circonio tal como ha sido reportado por Li y col. [4.15]. Antes de los 600°C, el material solo presentó una pérdida de peso del 5% la cual probablemente está relacionada con la evacuación del agua fisisorbida, el 6% restante lo representa la pérdida de iones sulfato. Con base en estos resultados y conociendo que el porcentaje teórico de iones sulfato depositados en el óxido de circonio fue del 15% peso, se puede asegurar que más de

la mitad de los iones sulfato quedan alojados en la superficie del óxido de circonio aún después de un tratamiento térmico a 900°C.



**Figura 4.15.** Comparación del comportamiento térmico (TG) entre las muestras  $Zr(OH)_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ ,  $ZrO_2-PO_4^{3-}$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ .



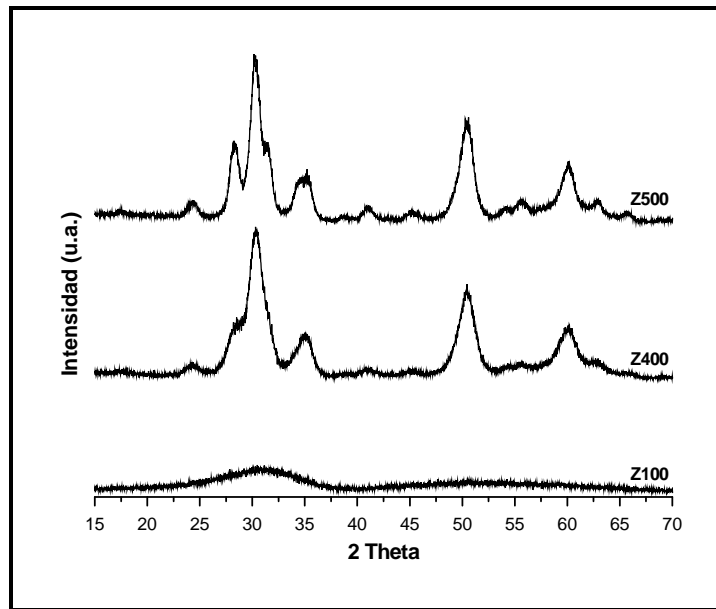
**Figura 4.16.** Comparación del comportamiento térmico (DTG) entre las muestras  $Zr(OH)_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ ,  $ZrO_2-PO_4^{3-}$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ .

## **4.2. Difracción de rayos X (DRX)**

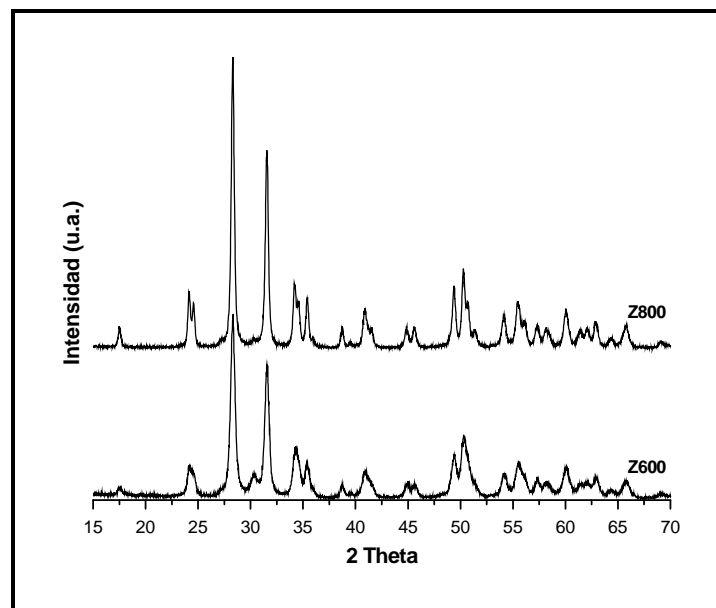
Los resultados de difracción de rayos X revelan una importante diferencia en el estado de cristalinidad de los sólidos por efecto de la temperatura de calcinación. Mientras que las muestras Z400 y Z500 presentan un difractograma con bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño, los correspondientes a las muestras Z600 y Z800 tienen bandas numerosas y estrechas, indicativo de un grado de cristalinidad más elevado. El análisis detallado de dichos espectros permite concluir que se trata de una mezcla de dos formas cristalinas diferentes, una minoritaria perteneciente al sistema monoclinico (baddeleyita) y otra mayoritaria perteneciente al sistema tetragonal, en el caso de los materiales Z400 y Z500 [4.16, 4.17]. Por otro lado, los materiales Z600 y Z800 solo presentaron la forma cristalina perteneciente al sistema monoclinico (Figura 4.17 y Figura 4.18) [4.17-4.19].

En la Tabla 4.1 se reportan los valores del tamaño de cristal del óxido de circonio y su evolución por efecto del tratamiento térmico. De acuerdo con los tamaños de cristal obtenidos para los materiales con temperatura de calcinación superior a los 400°C y antes de los 800°C, puede decirse que estos caen dentro de la clasificación de los sólidos nanocristalinos. Se puede observar que ocurre un incremento rápido y simultáneo en el tamaño de cristal del óxido de circonio cuando se aumenta la temperatura de calcinación, alcanzando su mayor grado de cristalinidad cuando el material es calcinado a 800°C.





**Figura 4.17.** Diagramas de difracción de rayos X de ZrO<sub>2</sub> calcinado a 100°C, 400°C y 500°C.



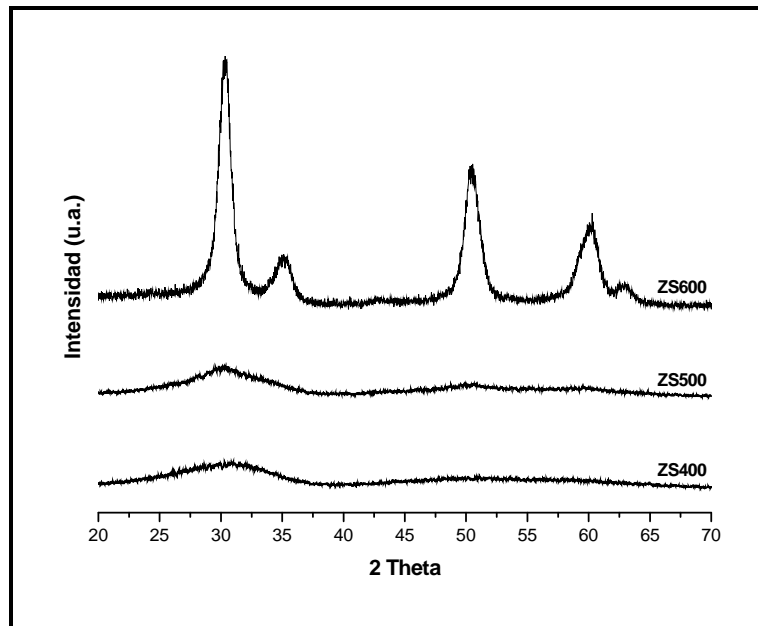
**Figura 4.18.** Diagramas de difracción de rayos X de ZrO<sub>2</sub> calcinado a 600°C y 800°C.

**Tabla 4.1.** Información cristalográfica de los óxidos de circonio sintetizados.

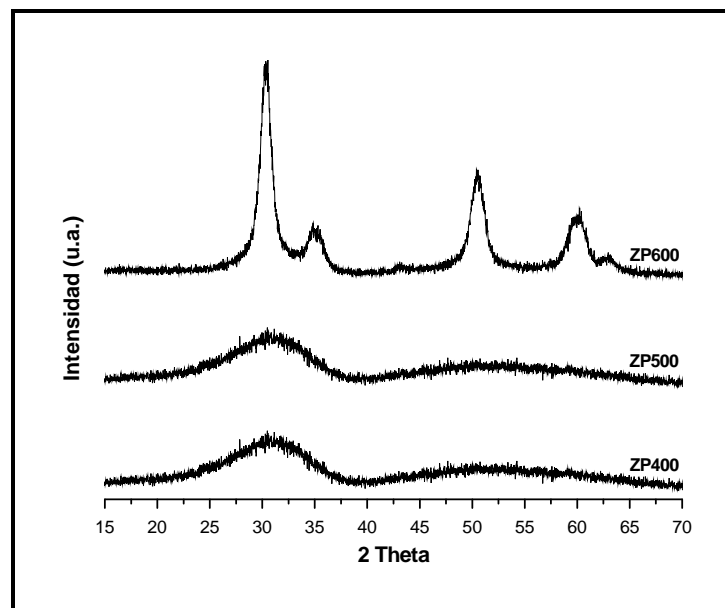
Material	Tamaño de cristal (Å)	Fase cristalina
Z100	n.d.	amorfo
Z200	n.d.	amorfo
Z400	43	t (+) y m (-)
Z500	69	t (+) y m (-)
Z600	162	m
Z800	254	m

- t = tetragonal, m = monoclinica
- n.d. = no determinado

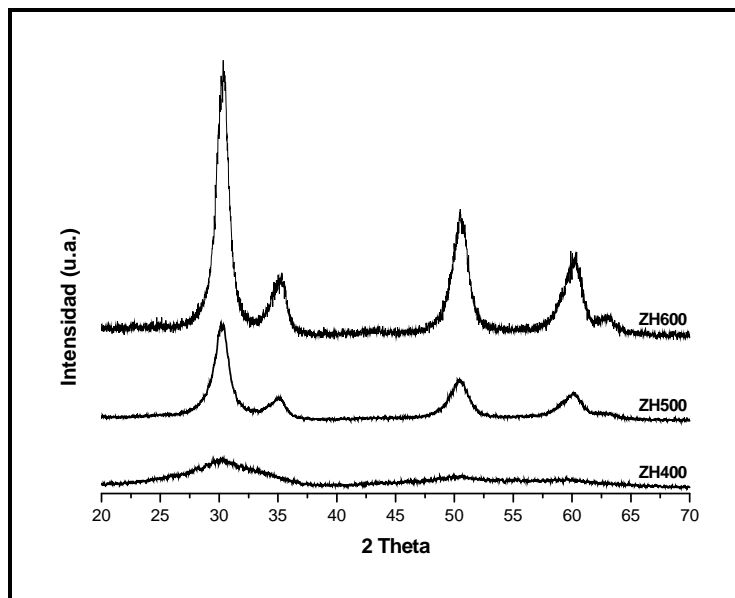
En general, todos los soportes acidificados con temperatura de calcinación de 400°C y 500°C se muestran como sólidos con pobre cristalinidad, solamente los materiales calcinados a 600°C desarrollaron un grado de cristalinidad más elevado, presentando reflexiones en 30.28, 35.10, 50.42 y 60.02° en la escala 2 $\theta$  que los caracteriza como óxidos de circonio con estructura tetragonal (Figuras 4.19, 4.20 y 4.21) [4.16]. Esto difiere de lo observado en el caso del ZrO<sub>2</sub> puro, el cual se muestra como un sólido cristalino desde los 400°C y un aumento en su temperatura de calcinación refleja un drástico cambio de fase. Este impedimento al cambio de fase mostrado por los materiales acidificados, sugiere una fuerte interacción entre el ZrO<sub>2</sub> y los grupos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> la cual limita la difusión en estado sólido, impidiendo con ello, el crecimiento del cristal (Tabla 4.2). El proceso retardado de definición de estructura cristalina para este tipo de materiales puede ser explicado con base en el cambio endotérmico mostrado durante el análisis térmico diferencial entre 400°C y 600°C. Por otro lado, la ausencia de la reflexión característica del ácido tungstofosfórico (aproximadamente 2 $\theta$  = 10°) en las muestras ZH400, ZH500 y ZH600, indica una muy buena dispersión de éste en el ZrO<sub>2</sub> [4.20].



**Figura 4.19.** Diagramas de difracción de rayos X de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.



**Figura 4.20.** Diagramas de difracción de rayos X de  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.



**Figura 4.21.** Diagramas de difracción de rayos X de  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.

**Tabla 4.2.** Información cristalográfica de los óxidos de circonio acidificados.

Material	Tamaño de cristal	Fase cristalina
	(Å)	
ZS400	10	amorfo
ZS500	14	amorfo
ZS600	65	tetragonal
ZP400	10	amorfo
ZP500	11	amorfo
ZP600	65	tetragonal
ZH400	23	amorfo
ZH500	55	tetragonal
ZH600	67	tetragonal

### 4.3. Fisisorción de nitrógeno (BET)

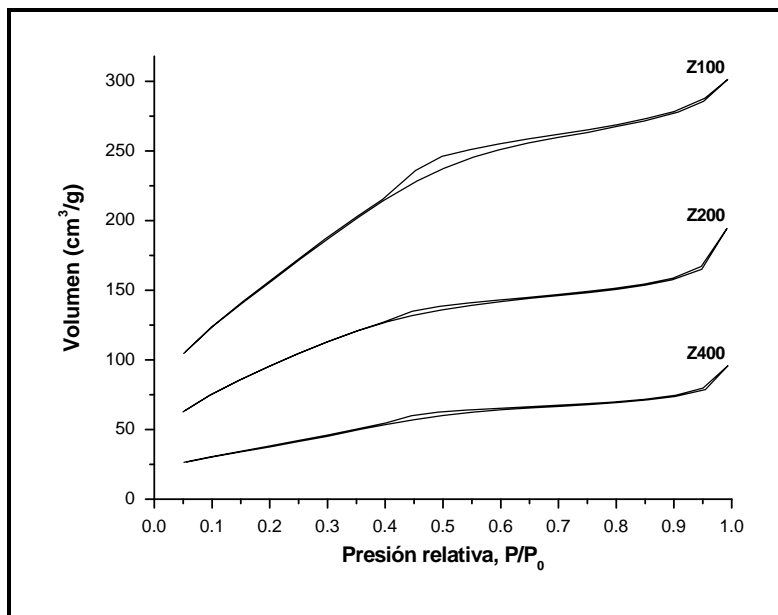
La Tabla 4.3 reporta las propiedades texturales para la serie de óxidos de circonio sintetizados en función de la temperatura de calcinación. Como puede observarse, uno de los principales problemas del  $\text{ZrO}_2$  para su uso como soporte en la catálisis heterogénea, es que su área específica disminuye drásticamente durante la calcinación debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material, coincidiendo con la disminución en el volumen de poro y aumento de sus diámetros promedio. Para ejemplificar podemos mencionar que el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  reduce 33 veces su área específica y aumenta hasta 3 veces su diámetro promedio cuando éste se somete a un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 3 h.

**Tabla 4.3.** Propiedades texturales de los óxidos de circonio sintetizados.

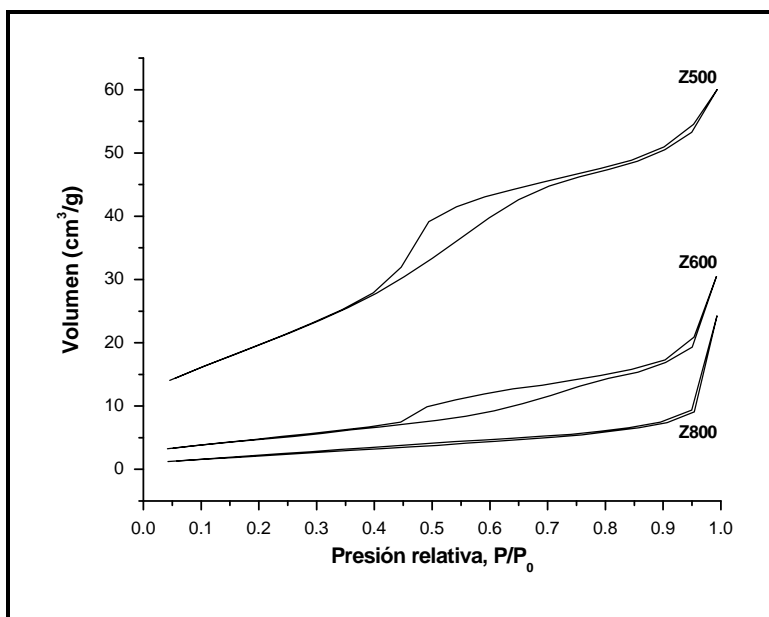
Material	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro ( $\text{Å}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Z100	595	31	0.47
Z200	364	33	0.30
Z400	144	41	0.15
Z500	73	51	0.09
Z600	18	107	0.05
Z800	9	175	0.04

La mayoría de los materiales sintetizados presentaron isotermas del tipo IV en la clasificación de Brunauer-Deming-Teller, con variaciones o corrimientos en el punto de convergencia del ciclo de histéresis; generalmente este tipo de isoterma se observa para sólidos mesoporosos (Figuras 4.22 y 4.23) [4.21-4.23]. Además, se observan volúmenes adsorbidos en cantidades muy variables, lo cuál está directamente relacionado con el área específica de cada material. Las muestras Z100, Z200, Z400 y Z500, presentaron histéresis tipo H2, excepto la muestra Z600, la cual presentó un amplio ciclo de histéresis del tipo H3, reflejando la presencia de grandes mesoporos [4.21]. Por su parte, la distribución porosa muestra un perfil muy homogéneo con máximos en la frontera de los materiales micro-

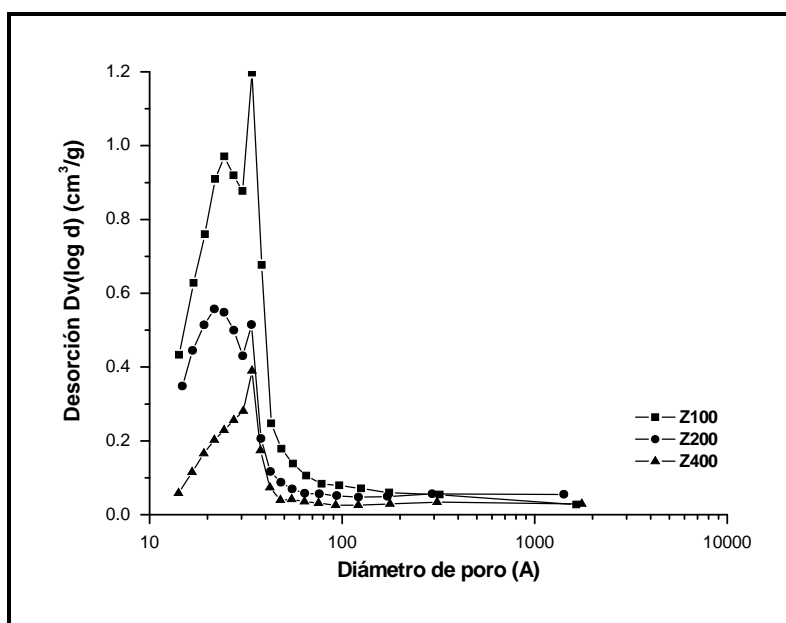
mesoporosos, la cual se desplazan hacia la región mesoporosa en función de la temperatura de calcinación (Figuras 4.24 y 4.25). El material Z800 es el único que muestra un comportamiento diferente, presentando una isoterma del tipo III, la cual se caracteriza por ser convexa a  $P/P_0$  en todo su intervalo [4.24]. La distribución de poro no es muy uniforme y lo mismo presenta mesoporos que macroporos.



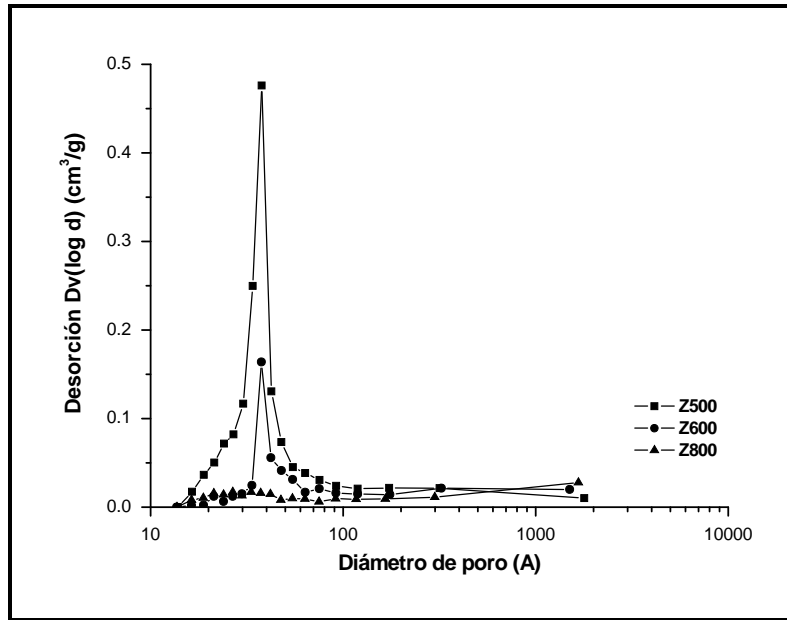
**Figura 4.22.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> desarrolladas por el ZrO<sub>2</sub> calcinado a 100°C, 200°C y 400°C.



**Figura 4.23.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> desarrolladas por el ZrO<sub>2</sub> calcinado a 500°C, 600°C y 800°C.



**Figura 4.24.** Distribución de tamaño de poro para el ZrO<sub>2</sub> calcinado a 100°C, 200°C y 400°C.



**Figura 4.25.** Distribución de tamaño de poro para el ZrO<sub>2</sub> calcinado a 500°C, 600°C y 800°C.

En la Tabla 4.4 se puede observar que los óxidos de circonio acidificados exhiben áreas específicas más grandes en comparación con sus homólogos no acidificados. Estos resultados sugieren que la interacción de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  con la superficie del ZrO<sub>2</sub> inhibe la drástica sinterización del material. Es cierto que el área específica de los óxidos de circonio acidificados también disminuye por efecto de la temperatura de calcinación, sin embargo, la sinterización no se muestra tan abrupta para este tipo de materiales. La explicación a este fenómeno puede estar relacionada con alta estabilidad térmica que muestran los iones al estar interactuando con la superficie del óxido de circonio, esto a diferencia de la estabilidad mostrada por los grupos hidroxilo durante el análisis térmico. Con esto se sugiere la necesidad de altas temperaturas de tratamiento térmico para que los iones en cuestión puedan ser evacuados del material, al no suceder esto, se estabilizan valores altos de área específica.

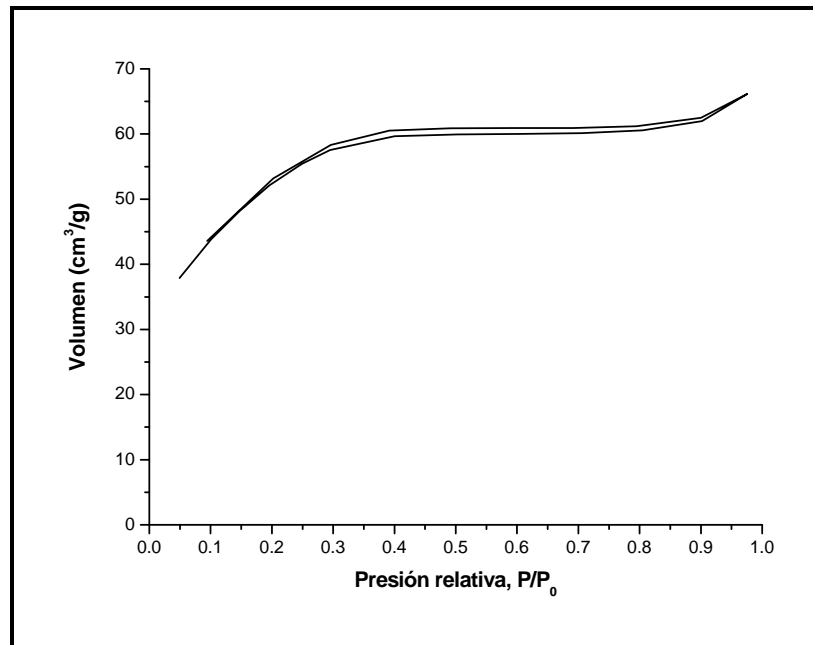


**Tabla 4.4.** Áreas específicas de los óxidos de circonio acidificados.

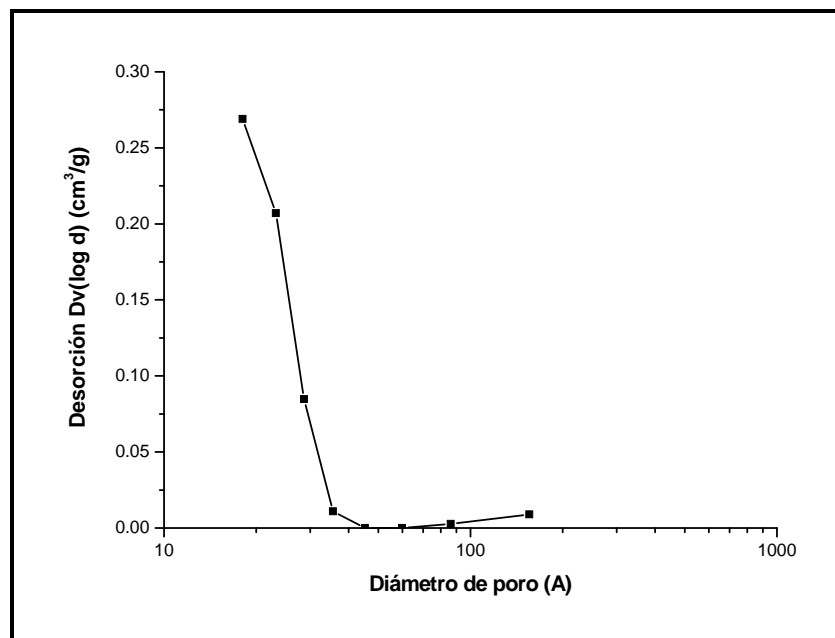
<b>Material</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
ZS400	241
ZS500	176
ZS600	137
ZP400	329
ZP500	256
ZP600	210
ZH400	219
ZH500	173
ZH600	115

De los materiales acidificados, el óxido de circonio promovido con iones fosfato es el material que presenta los valores más altos de área específica. Así, el material calcinado a 600°C supera en 11 veces el valor de área específica obtenido por un óxido de circonio puro calcinado a la misma temperatura.

De acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 4.26 y 4.27, podemos mencionar que el material ZP500 presenta una isoterma tipo IV y se caracteriza por ser un material micro-mesoporoso, presentando cierta similitud con los óxidos de circonio calcinados a bajas temperaturas.



**Figura 4.26.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> desarrolladas por el ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> calcinado a 500°C.



**Figura 4.27.** Distribución de tamaño de poro para el ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> calcinado a 500°C.

#### **4.4. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)**

Los análisis de FT-IR realizados en la región de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  confirman la discusión de los resultados obtenidos en los estudios térmicos. La calcinación a diferentes temperaturas del óxido de circonio permite seguir la evolución de las bandas en toda la zona del espectro. Los espectros tomados a las diferentes muestras indican la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden ser observados en la región de los 3350-3850  $\text{cm}^{-1}$ , asignados a la frecuencia de alargamiento de los enlaces -OH de las diferentes especies presentes en los sólidos. Los grupos hidroxilo (-OH) se deben principalmente a la presencia de agua fisisorbida, agua estructural, alcoholes residuales y también a grupos -OH asignados a los iones  $\text{Zr}^{+4}$  superficiales. Puede ser observado que después de los 200°C la mayor parte del agua de hidratación superficial ha sido removida, llevándose a cabo la deshidroxilación de las muestras a mayores temperaturas, pero permaneciendo un gran número de grupos hidroxilo aún a 500°C. Después de la calcinación a 600°C, el agua de hidratación a sido removida casi por completo (desaparición de la banda ancha e intensa centrada a 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) y esto puede ser corroborado por el desvanecimiento de la banda situada a 1622  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua. En los espectros también es posible observar que existen diferentes señales correspondientes a la materia orgánica retenida en el sólido a bajas temperaturas de calcinación, encontrando alrededor de los 1340 y 2895  $\text{cm}^{-1}$  flexiones y estiramientos pertenecientes a C-H, generalmente atribuidos a los disolventes residuales ocluidos en el sólido. Pequeños hombros encontrados alrededor de los 1125 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, que identifican la posible formación de un éter durante la síntesis del sol-gel y al alcohol, respectivamente. Estas señales disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación y algunas de ellas se conservan hasta los 400°C, reflejando con ello la importancia de la atmósfera de calcinación en este tipo de materiales (aire), la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. Por el contrario, se puede observar que las bandas situadas a 516 y 641  $\text{cm}^{-1}$ , que Collado y col. [4.25] atribuyen al circonio hidroxilado  $[\text{Zr}_x(\text{OH})_y]$ , se intensifican y cambian ligeramente de posición después de los 400°C, originando señales que se localizan alrededor de los 500, 580 y 754  $\text{cm}^{-1}$  y que caracterizan a la circonia cristalina (Figuras

4.28, 4.29 y 4.30). Según Babou y col. [4.26] estas bandas se obtienen a partir de los 550°C, confirmando con esto, que la circonia cristalina se obtuvo en este trabajo desde los 400°C, coincidiendo con los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X.

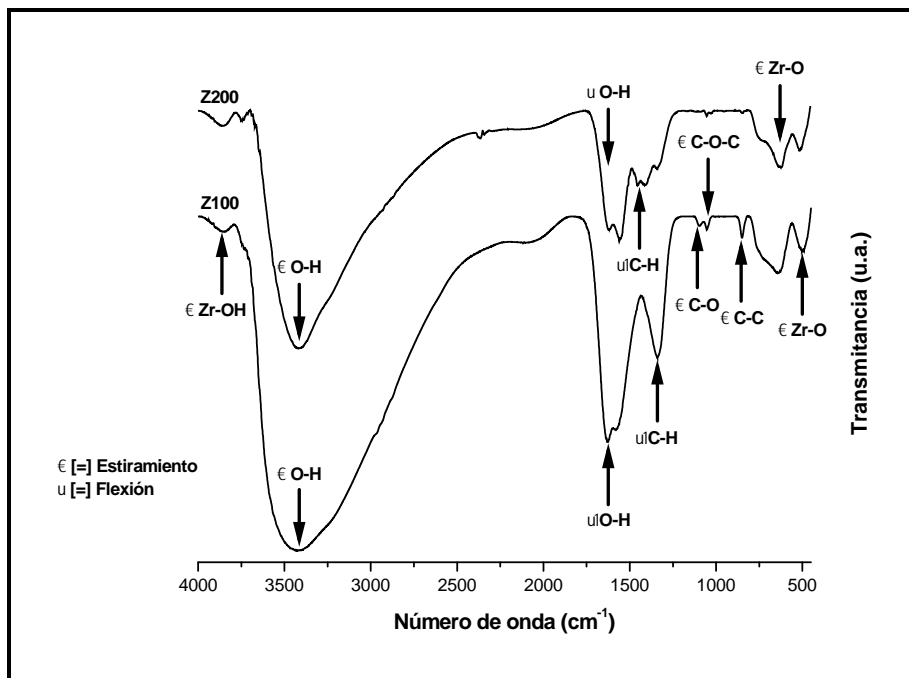


Figura 4.28. Espectros de FT-IR del  $ZrO_2$  calcinado a 100°C y 200°C.

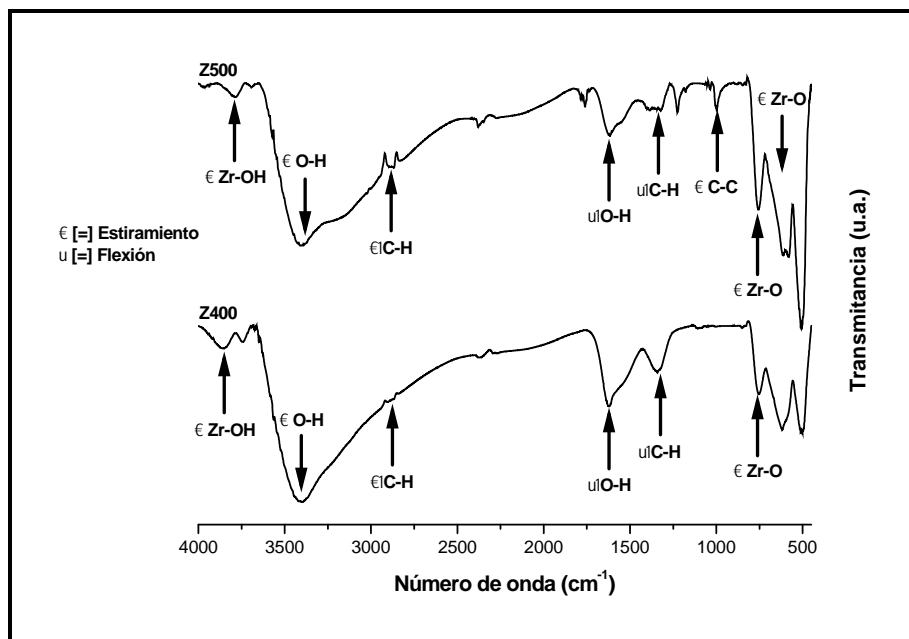
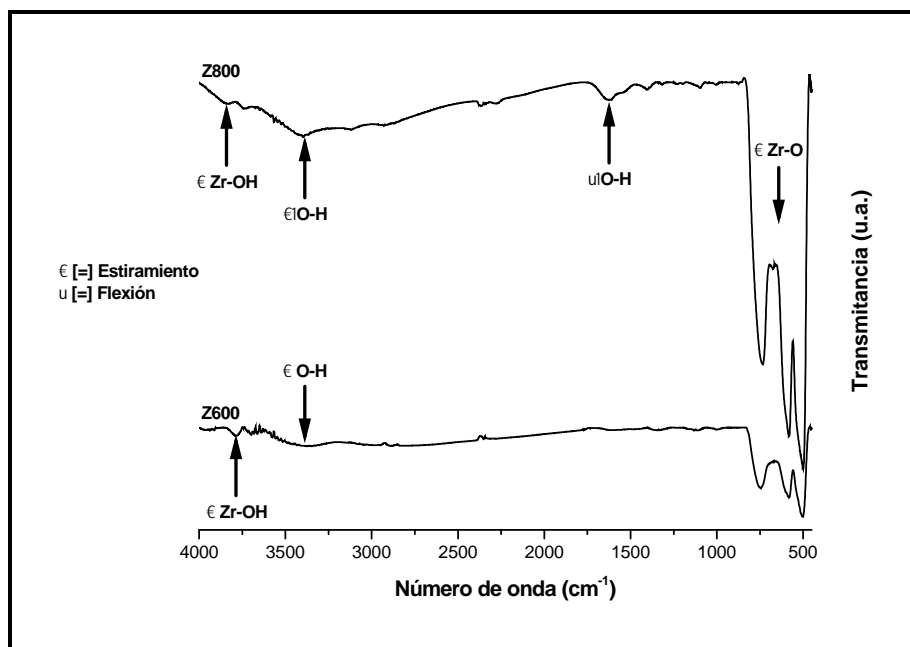


Figura 4.29. Espectros de FT-IR del  $ZrO_2$  calcinado a 400°C y 500°C.



**Figura 4.30.** Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ .

La Figura 4.31 muestra los espectros de infrarrojo correspondientes al sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . Dichos espectros presentan bandas entre  $1250$  y  $990\text{ cm}^{-1}$  que caracterizan la presencia de iones sulfato bidentados con carácter iónico coordinados al catión metálico, específicamente estiramientos del tipo S-O y S=O [4.21]. La intensidad y complejidad de dichas bandas se incrementa en función de la temperatura de calcinación. Así, una de las bandas más representativas de los grupos sulfato localizada cerca de los  $1250\text{ cm}^{-1}$ , cambia ligeramente de posición presentando una flexibilidad entre  $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ . Una banda adicional localizada alrededor de los  $1400\text{ cm}^{-1}$  para el espectro del material ZS500 caracteriza la presencia de iones sulfato de carácter covalente e indica estiramientos del tipo S=O [4.27]. Aunque antes de realizar los experimentos de infrarrojo los materiales fueron sometidos a un secado previo, no se descarta la posibilidad de que estos hayan fisisorbido agua del medio ambiente y probablemente la banda situada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se encuentre enmascarada por ésta, haciendo que los grupos sulfato presente carácter iónico. Esto muestra la sensibilidad del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  a la captación de humedad, lo cual se puede corroborar al observar las bandas amplias acentuadas alrededor de los  $3390\text{ cm}^{-1}$  y  $1624\text{ cm}^{-1}$  que indican estiramiento y deformación de los protones del agua. Cuando los iones sulfato anclados a la superficie del óxido de circonio presentan carácter covalente, se

genera una superacidez por medio del efecto inductivo del electrón del doble enlace en el grupo S=O, incrementando la naturaleza deficiente de electrones en el átomo metálico que está unido al grupo sulfatante. Este efecto fortalece el carácter ácido de Lewis del átomo metálico. Es aquí donde radica la necesidad y la importancia de un secado previo para este tipo de materiales antes de ser sometidos a cualquier reacción química.

Al observar esto, se realizaron paralelamente estudios de infrarrojo *in situ* en la región comprendida entre los  $3800\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  característica estiramientos -OH. Como se puede observar en la Figura 4.32, se colectaron espectros entre temperatura ambiente y  $500^{\circ}\text{C}$  utilizando flujo de nitrógeno como gas de arrastre. Con el aumento de la temperatura a  $300^{\circ}\text{C}$ , la mayor parte de agua fisisorbida se evacúa del material lográndose distinguir en los espectros del material ZS600 cuatro tipos de grupos hidroxilo, caracterizados por una pequeña señal alrededor de los  $3740\text{ cm}^{-1}$ , una banda ancha e intensa centrada a  $3620\text{ cm}^{-1}$  y finalmente dos máximos situados en  $3270\text{ cm}^{-1}$  y  $3110\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas que aparecen en el espectro en  $3740\text{ cm}^{-1}$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$  han sido asignadas a grupos -OH aislados que se encuentran unidos a un simple catión metálico  $\text{Zr}^{4+}$  (tipo I) y a enlaces de grupos -OH tipo puente que se encuentran coordinados a más de un catión metálico (tipo II), respectivamente. En lo que concierne a las bandas situadas entre  $3100\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ , éstas han sido atribuidas a un -OH que se encuentra unido a un grupo sulfato del óxido de circonio mediante puentes de hidrógeno, tal como lo explica el modelo propuesto por Clearfield y col. [4.28] en la Figura 4.33. Estas bandas disminuyen su intensidad en función de la temperatura de tratamiento térmico, sin embargo, una gran cantidad de grupos hidroxilo superficiales persisten aún a  $500^{\circ}\text{C}$ . Yadav y col. [4.29] han reportado que los grupos hidroxilo superficiales actúan generando sitios ácidos Brönsted y cuando la temperatura de tratamiento térmico es muy elevada, tal que los llega a remover de la superficie del óxido de circonio, se generan sitios ácidos Lewis.

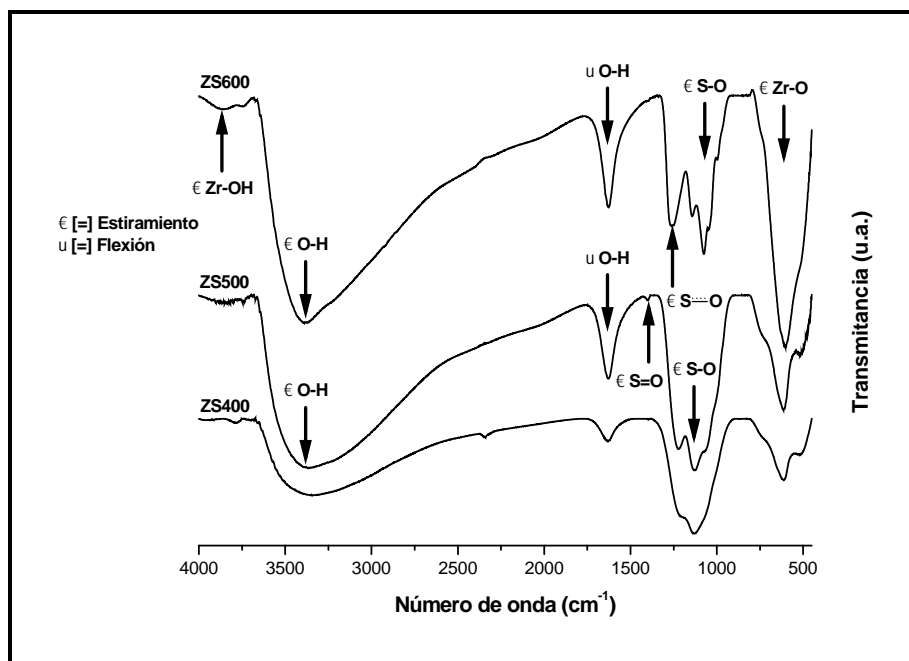


Figura 4.31. Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.

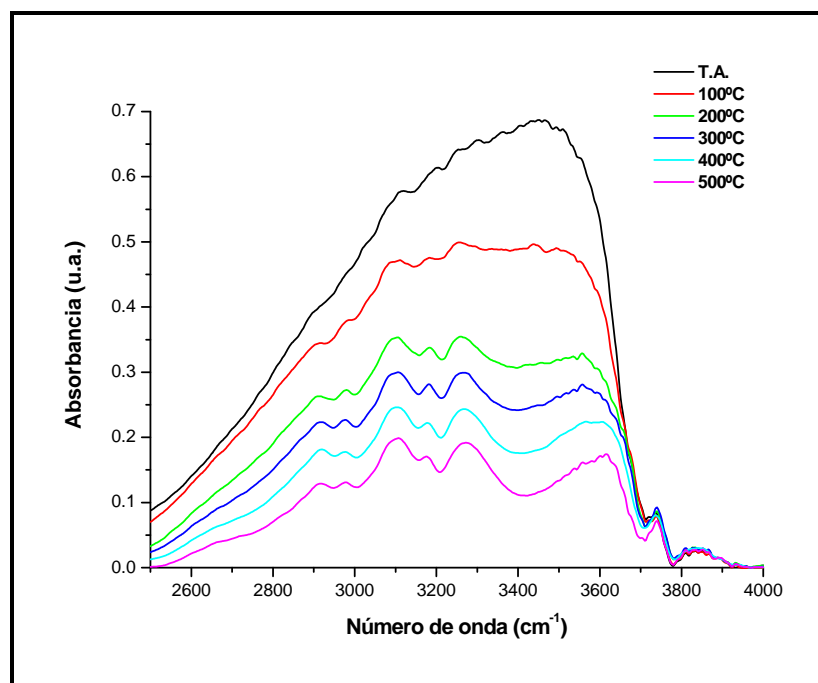


Figura 4.32. Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo -OH pertenecientes al  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  calcinado a 600°C.

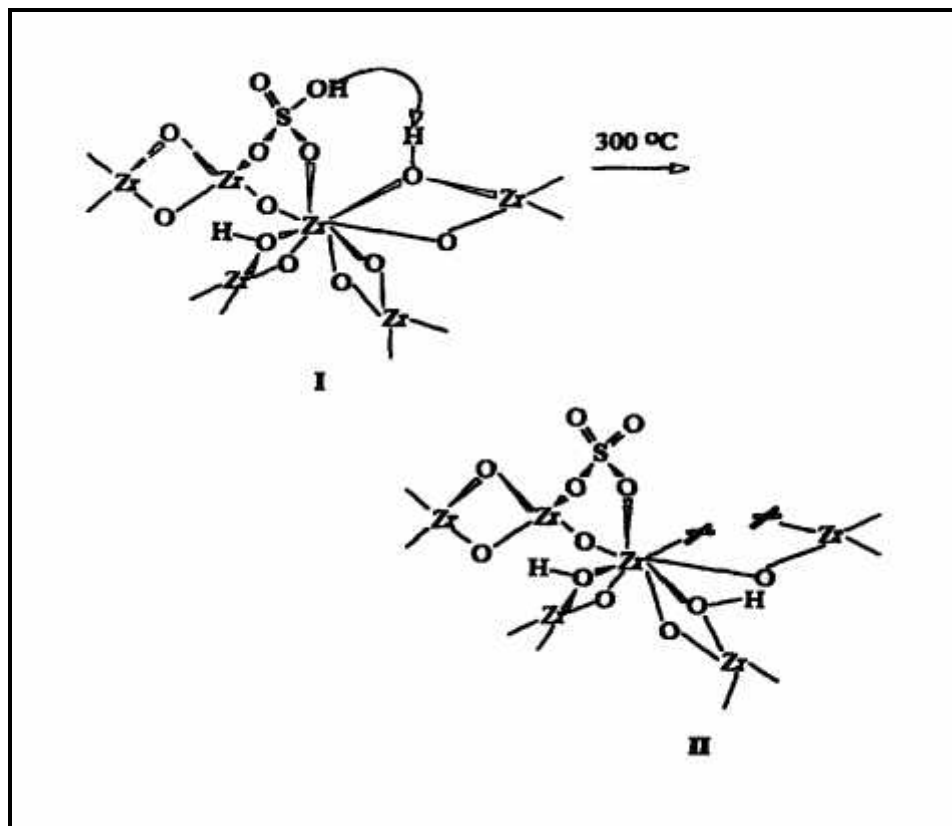
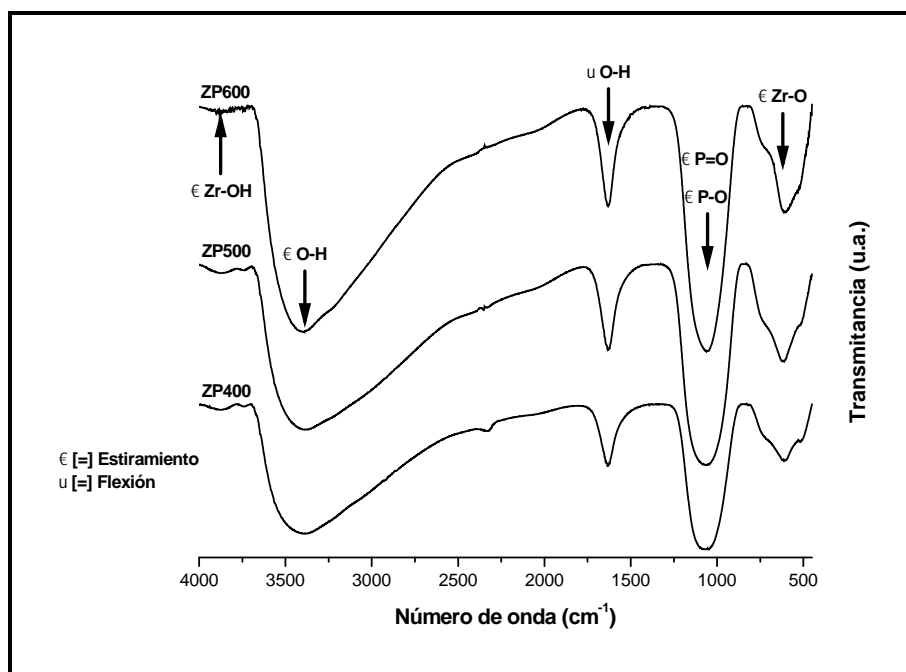


Figura 4.33. Modelo propuesto por Clearfield y col. para un sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  [4.28].

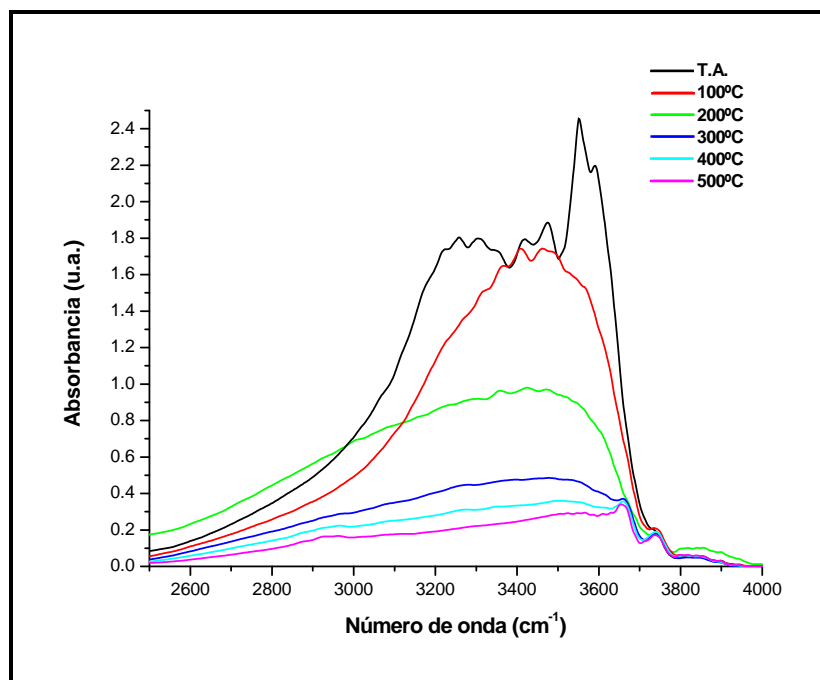
Los espectros de infrarrojo correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  presentan una banda muy intensa y amplia que comprende la región de  $1300\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ , con un mínimo acentuado en  $1056\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de enlaces  $\text{P}=\text{O}$  y  $\text{P}-\text{O}$  [4.29]. La ausencia de la señal característica de enlaces  $\text{P}-\text{H}$  situada alrededor de los  $2450\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$ , descarta la posibilidad de una estructura que contenga este tipo de enlaces. Como se puede observar en la Figura 4.34, no existe identificación de forma individual para los enlaces presentes en la muestra, esto se debe a que las bandas de absorción originadas por dichos enlaces presentan energías aproximadamente iguales, produciéndose una fuerte interacción entre sí, lo que origina la amplia banda situada en la región mencionada. Los espectros de infrarrojo que caen dentro de la frecuencia que corresponde a la región de la <huella digital> ( $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ) son de difícil interpretación y entre ellos podemos encontrar a los grupos sulfato y fosfato.



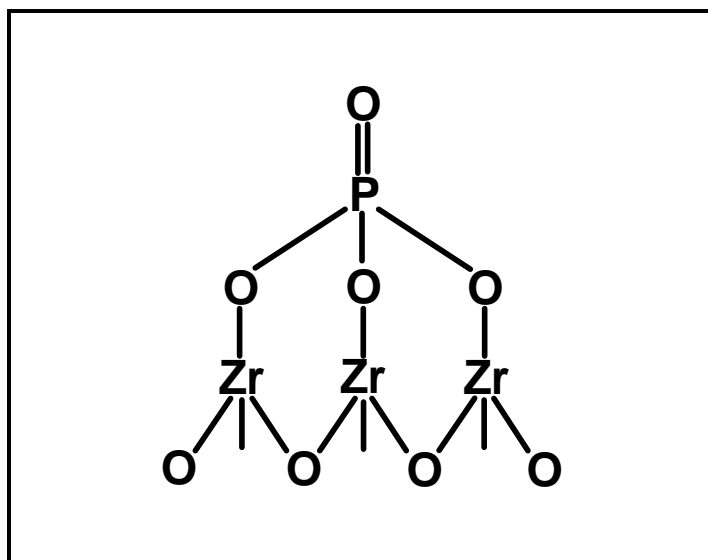
La Figura 4.35 muestra que existe una diferencia entre los grupos hidroxilo presentes en el  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  y el  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{2-}$ , pues este último carece de aquellos que se presentan en la región comprendida entre  $3100\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, están presentes los grupos  $\text{-OH}$  aislados que se encuentran unidos a un catión metálico y también los grupos  $\text{-OH}$  que forman enlaces tipo puente y que están coordinados a más de un catión metálico. Esto permite deducir una estructura análoga pero no igual a la del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , que complementado con la información de los espectros de infrarrojo para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  y considerando la presencia de  $\text{P}^{+5}$ , se representaría tal como se muestra en la Figura 4.36.



**Figura 4.34.** Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.35.** Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo –OH pertenecientes al  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a 600°C.



**Figura 4.36.** Modelo propuesto en este trabajo de investigación para un sistema  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$ .

El espectro del ácido tungstofosfórico con estructura Keggin ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) consiste de cinco bandas características en la región de 1100-400  $\text{cm}^{-1}$ : 1080, 982, 893, 795 y 595  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.37). Las posiciones de estas bandas pueden ser asignadas en torno a los movimientos vibracionales de P-O, W=O, W-O-W y al movimiento vibracional dentro y fuera del plano causado por los enlaces P-O, respectivamente [4.30]. Janik y col. [4.31] han reportado que la posición de las bandas del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  en el espectro de infrarrojo está en función del estado sólido en el que se encuentre el heteropoliácido al momento del análisis. Cuando el heteropoliácido se soporta en  $\text{ZrO}_2$ , los espectros para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  muestran una disminución en la intensidad y un ligero cambio en la posición de las bandas correspondientes al  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , infiriendo con esto, la interacción del heteropolianión desprendido del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  con la superficie del  $\text{ZrO}_2$  (Figura 4.38). Está más que claro que las intensidades presentadas por el heteropolianión disminuyeron en el espectro por la baja concentración que está presente en el sistema. Las nuevas posiciones de las señales obtenidas para los óxidos de circonio dopados con el heteropoliácido se ubican en 1120, 1080, 1047, 968, 870 y 820  $\text{cm}^{-1}$ . Aunque las bandas cambian ligeramente de posición, no desaparecen del espectro, solo se traslapan aquellas que coinciden con la frecuencia de las bandas de absorción presentada por el  $\text{ZrO}_2$  (700-500  $\text{cm}^{-1}$ ). Ivanov y col. [4.30] mencionan que un indicio de destrucción de la estructura Keggin de un heteropoliácido en un sistema  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  está representada por la disminución en la intensidad de la banda correspondiente a enlaces W=O, el desvanecimiento en las señales características de los modos vibracionales W-O-W y la aparición de una señal intensa situada alrededor de los 750  $\text{cm}^{-1}$  que identifica la presencia de especies  $\text{WO}_x$  aisladas. Según los resultados de los análisis térmicos y lo expuesto por Ivanov y col., se podría confirmar una alta estabilidad para el material sintetizado en este trabajo.

Los espectros de infrarrojo para el material ZH600 solo muestran la señal correspondiente a grupos hidroxilo aislados que están unidos a un solo catión metálico (3740  $\text{cm}^{-1}$ ), sin embargo, esta señal es más intensa en comparación con la presentada por los grupos hidroxilo presentes en los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  (Figura 4.39). Estos resultados indican un menor grado de sustitución de los grupos -OH superficiales del óxido de circonio durante el intercambio iónico con el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

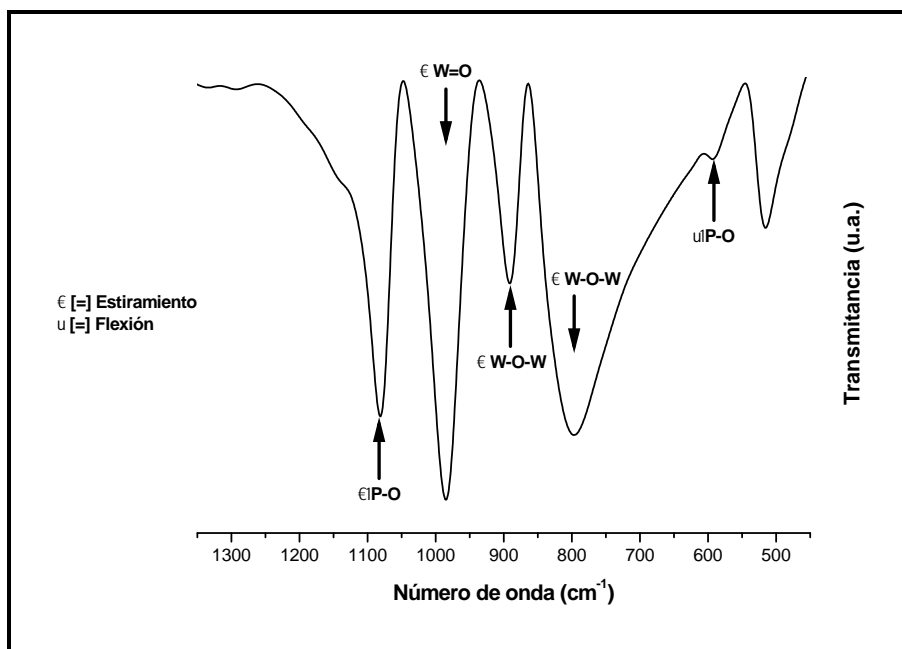


Figura 4.37. Espectro de FT-IR del ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ).

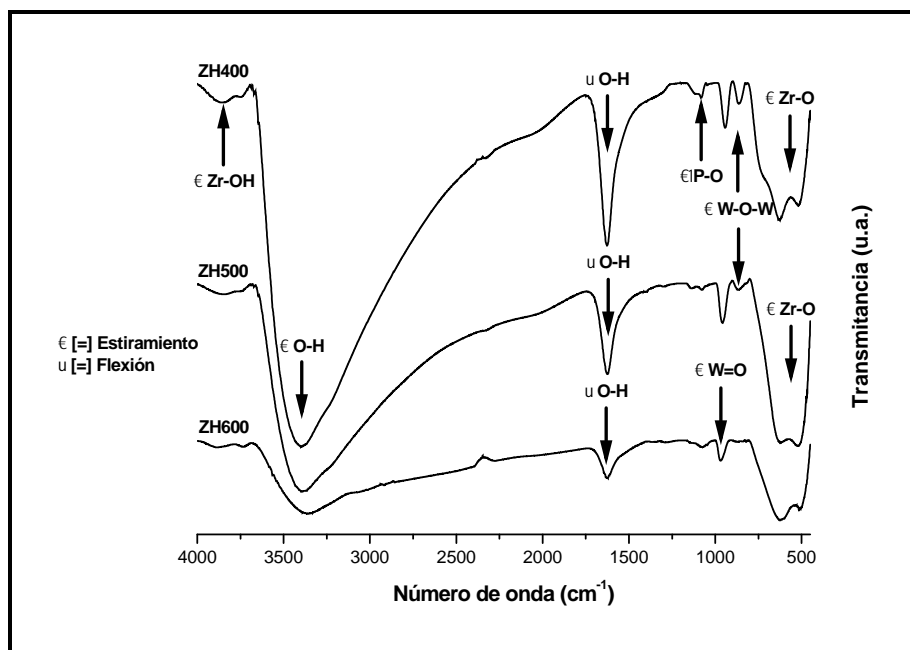
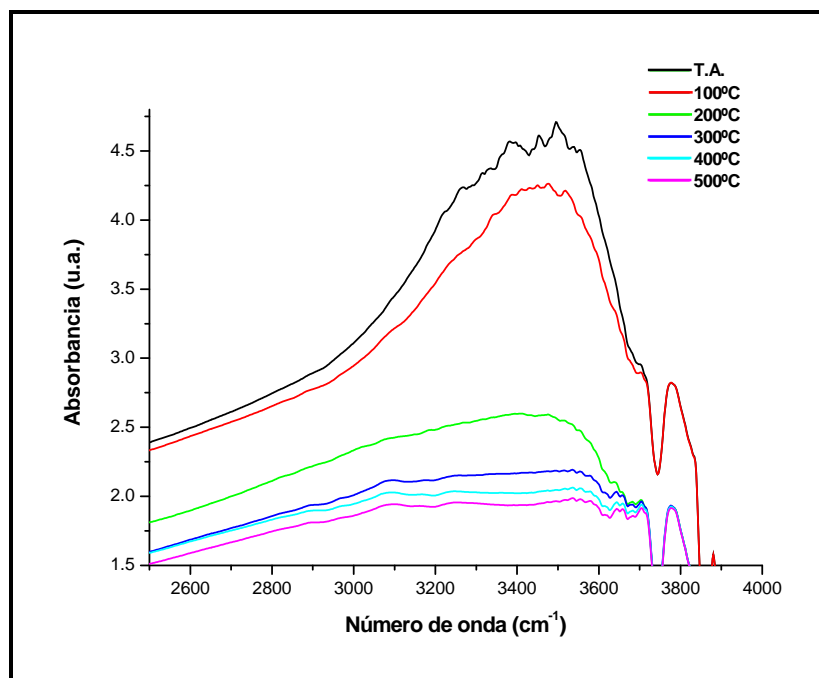


Figura 4.38. Espectros de FT-IR del  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$  calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.



**Figura 4.39.** Espectros de FT-IR situados en la región de vibración del grupo  $\text{-OH}$  pertenecientes al  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

#### 4.5. Termodesorción programada de $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )

La acidez total de los materiales sintetizados se evaluó midiendo su capacidad de adsorción de amoníaco. Debido a sus características como molécula (base fuerte y tamaño pequeño), el amoníaco es capaz de interactuar con todo tipo de sitios ácidos existentes en la superficie del sólido (fuertes y débiles) y aún con aquellos de alto impedimento estérico. La interacción del amoníaco con la superficie catalítica es un parámetro clave para la comprensión de la acidez desarrollada por los materiales. La temperatura a la cual desorbe el amoníaco a partir de una superficie es indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente; entre mayor sea la temperatura de desorción, mayor es la fuerza del enlace entre el sitio ácido y la molécula básica. Con base en lo anterior, observando los resultados de las Tablas 4.5 y 4.6, así como las curvas de desorción de amoníaco descritas por los materiales en la Figura 4.40, se puede decir que todos los óxidos de circonio sintetizados poseen sitios ácidos superficiales de intensidad débil, intermedia, fuerte y muy fuerte, siendo la cantidad de amoníaco adsorbida una variable dependiente de la temperatura de calcinación para cada material, dado que la acidez total de los óxidos decrece paralelamente

al aumentar la temperatura de calcinación como resultado de la deshidroxilación de la superficie del material, presentándose un efecto inverso para la densidad de sitios ácidos, el cual está en función al decremento de los valores de área específica. Se puede observar en los perfiles de desorción de amoníaco presentados por los óxidos de circonio que los hombros correspondientes a la acidez débil y media disminuyen su intensidad cuando se incrementa la temperatura de calcinación en el material, predominando los sitios relacionados con la acidez fuerte. Los resultados de acidez obtenidos en este trabajo difieren con lo publicado por Yamamoto y col. [4.32], quienes reportan un óxido de circonio en el que predominan los sitios ácidos de intensidad media.

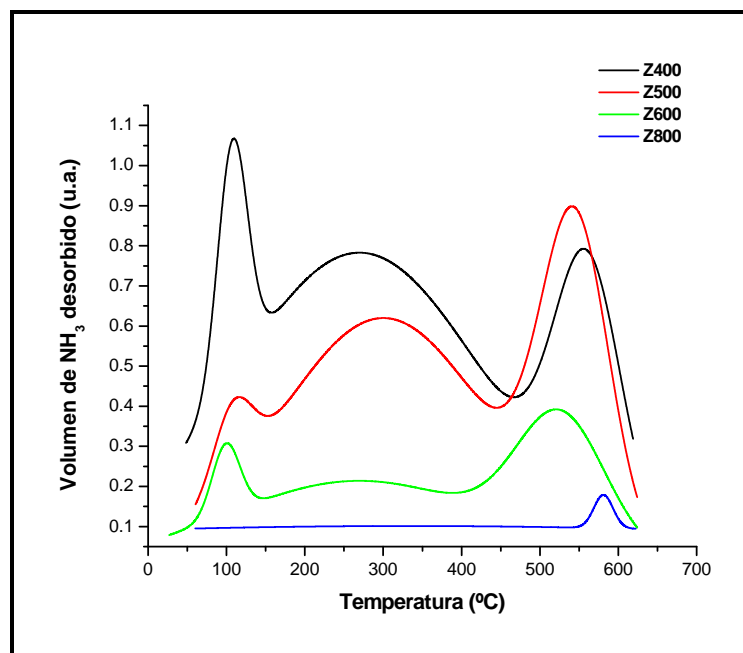
**Tabla 4.5.** Acidez superficial de los óxidos de circonio determinada por TPD-NH<sub>3</sub>.

Material	Número de sitios ácidos	Densidad de sitios ácidos
	( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	( $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ )
Z400	1234	8.56
Z500	970	13.28
Z600	472	26.22
Z800	206	22.28

**Tabla 4.6.** Distribución ácida de los óxidos de circonio determinada por TPD-NH<sub>3</sub>.

Material	Acidez parcial			
	( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )			
	Débil	Intermedia	Fuerte	Muy Fuerte
	(< 100°C)	(100-200°C)	(200-400°C)	(> 400°C)
Z400	12	259	494	469
Z500	19	155	368	428
Z600	38	75	142	217
Z800	12	35	70	89

- El intervalo de temperaturas utilizado para establecer la acidez parcial se basó en la clasificación de Yadav y col. [4.29]



**Figura 4.40.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> para el ZrO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, 500°C, 600°C y 800°C.

Por otro lado, es evidente que el ZrO<sub>2</sub> puro adsorbe muy poco NH<sub>3</sub>, sin embargo, con la incorporación de los agentes acidificantes (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>) la adsorción del NH<sub>3</sub> aumenta en los materiales debido a que se generan más sitios ácidos sobre su superficie, predominando los sitios ácidos de carácter fuerte a muy fuerte en los materiales acidificados (Tablas 4.7 y 4.8). Dentro de este tipo de materiales, los óxidos de circonio sulfatado y fosfatado son los que presentaron mayor grado de acidez, observándose para el primero, una temperatura máxima de desorción en el NH<sub>3</sub> alrededor de los 550°C que lo sitúa con una población de sitios ácidos muy fuertes superior a las muestras tratadas con los otros agentes ácidos (ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y ZrO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), materiales que presentaron su máxima cantidad de NH<sub>3</sub> desorbida entre 200°C y 400°C (Figuras 4.41, 4.42 y 4.43). El aumento en la temperatura de calcinación se ve reflejado como una disminución en la acidez de los materiales ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y ZrO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, presentándose un comportamiento opuesto para el sistema ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, lo cual puede estar relacionado directamente con las moléculas de agua que forman parte de la estructura de un óxido de circonio sulfatado a bajas temperaturas de calcinación y que inhiben la superacidez inducida por el ión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

cuando éste no presenta carácter covalente, tal como se demostró por espectroscopía de infrarrojo.

**Tabla 4.7.** Acidez superficial de los óxidos de circonio acidificados determinada por TPD-NH<sub>3</sub>.

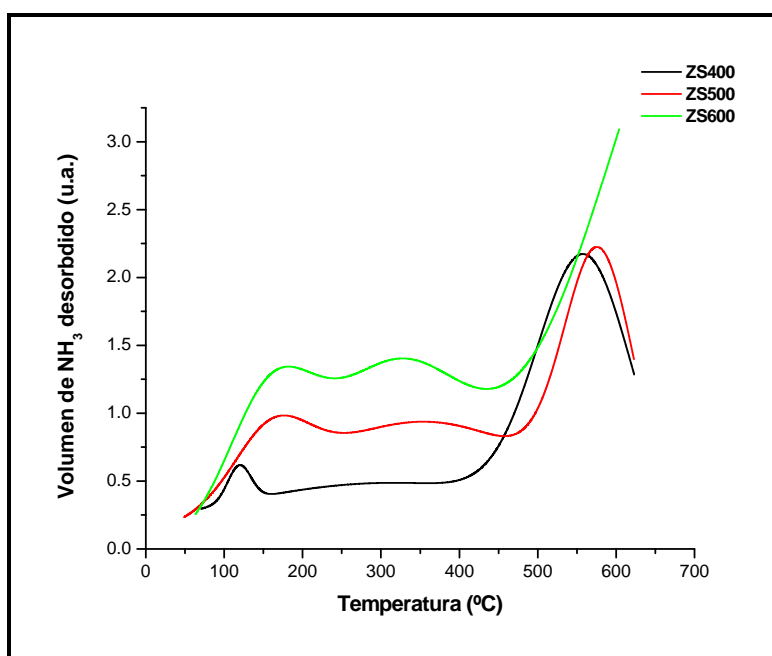
<b>Material</b>	<b>Número de sitios ácidos (<math>\mu\text{mol NH}_3/\text{g}</math>)</b>	<b>Densidad de sitios ácidos (<math>\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2</math>)</b>
ZS400	2096	8.69
ZS500	2166	12.30
ZS600	2612	19.06
ZP400	2725	8.28
ZP500	2292	8.95
ZP600	2170	10.33
ZH400	2130	9.72
ZH500	1520	8.72
ZH600	1020	8.86



**Tabla 4.8.** Distribución ácida de los óxidos de circonio acidificados determinada por TPD-NH<sub>3</sub>.

Material	Acidez parcial ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )			
	Débil	Intermedia	Fuerte	Muy Fuerte
	(< 100°C)	(100-200°C)	(200-400°C)	(> 400°C)
ZS400	21	272	440	1363
ZS500	65	303	758	1040
ZS600	52	366	784	1410
ZP400	27	899	1117	682
ZP500	23	665	1031	573
ZP600	43	651	933	543
ZH400	85	618	873	554
ZH500	122	350	608	440
ZH600	41	265	469	245

- El intervalo de temperaturas utilizado para establecer la acidez parcial se basó en la clasificación de Yadav y col. [4.29]

**Figura 4.41.** Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> para el ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinado a 400°C, 500°C y 600°C.

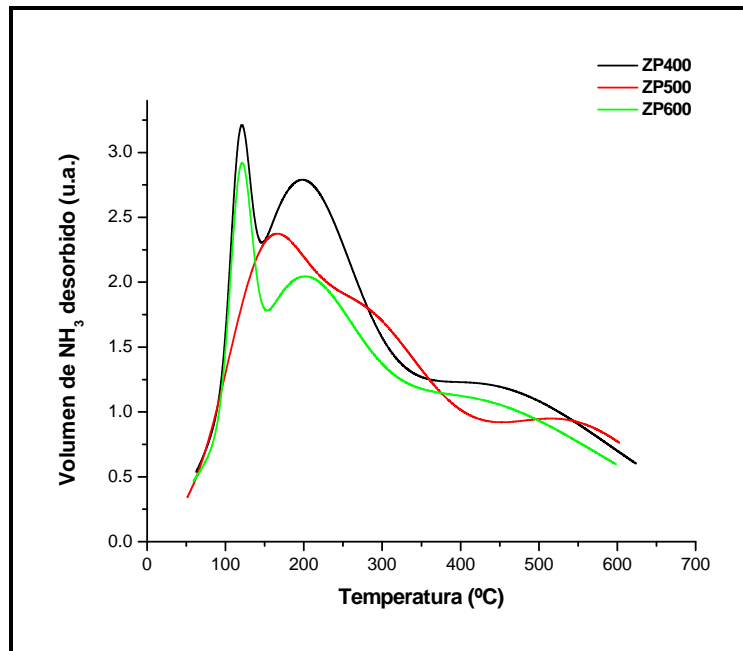


Figura 4.42. Perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  para el  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

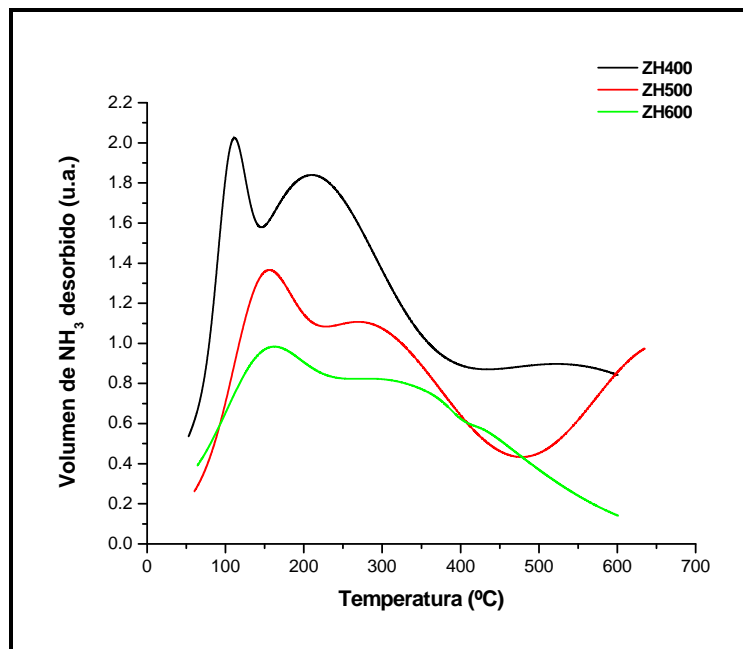


Figura 4.43. Perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  para el  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

#### 4.6. Termodesorción programada de *n*-butilamina (TPD-NBTA)

La determinación del número total de sitios ácidos, su fuerza relativa y la distribución de estos en un catalizador, provee de información acerca de las posibles aplicaciones del material y ofrece una ligera idea de la relación que exististe entre estos y su actividad catalítica. La termodesorción programada de amoníaco ha sido elegida como una prueba específica para ello. Sin embargo, las pruebas de actividad catalítica a las que someten los óxidos de circonio presentan por lo general interacción con moléculas de diámetros mucho más grandes en comparación con el diámetro molecular del amoníaco, tal es el caso de la isomerización de parafinas ligeras y desintegración catalítica. Por eso, en algunas ocasiones es necesario utilizar otro tipo de moléculas básicas que presenten un diámetro semejante al del compuesto que se utilizará en la reacción modelo, para con ello asegurar que la información proporcionada por la técnica sea lo más fiable posible.

En este trabajo se eligió a la *n*-butilamina como segunda molécula básica para la cuantificación y clasificación de los sitios ácidos presentes en los óxidos de circonio sintetizados. Para lograr este objetivo se utilizó el análisis termogravimétrico, el cuál siguió los mismos principios del experimento de termodesorción programada de amoníaco. Los datos de pérdida de peso obtenidos en el analizador térmico, se usaron para calcular el número de sitios ácidos presentes en el material y la clasificación de la fuerza de los sitios ácidos se estableció con base en el intervalo de temperaturas utilizado en el trabajo de Ruiz y col. [4.33]. Para esta técnica únicamente se analizaron los óxidos de circonio puros y el material más representativo de los acidificados.

Observando los resultados mostrados en la Tabla 4.9 se puede inferir una buena correlación entre la termodesorción programada de amoníaco y la termodesorción programada de *n*-butilamina auxiliada por análisis termogravimétrico. La diferencia en el número total de sitios ácidos reportado por esta técnica es atribuida al diámetro molecular de la *n*-butilamina. La Tabla 4.10 reporta una cantidad considerable de sitios ácidos débiles para los materiales utilizados en esta técnica, la cual puede estar en función tanto del agua fisisorbida por el material antes del análisis y de la propia *n*-butilamina. En general, la

tendencia de los resultados reportados por esta técnica es similar a la reportada por termodesorción programada de amoníaco, descartándose que esta última este proporcionando información de poca confiabilidad.

**Tabla 4.9.** Acidez superficial de los óxidos de circonio determinada por TPD-NBTA.

Material	Número de sitios ácidos	Densidad de sitios ácidos
	( $\mu\text{mol NBTA/g}$ )	( $\mu\text{mol NBTA/m}^2$ )
Z400	1098	7.62
Z500	592	8.10
Z600	169	9.38
ZP600	1846	8.79

**Tabla 4.10.** Distribución ácida de los óxidos de circonio determinada por TPD-NBTA.

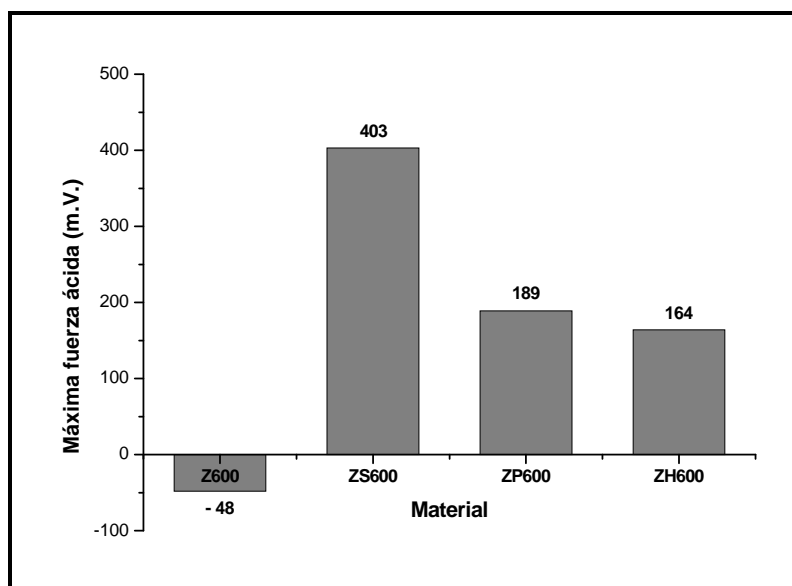
Material	Acidez parcial			
	( $\mu\text{mol NBTA/g}$ )			
	Débil ( $< 100^\circ\text{C}$ )	Intermedia ( $100\text{-}200^\circ\text{C}$ )	Fuerte ( $200\text{-}400^\circ\text{C}$ )	Muy Fuerte ( $> 400^\circ\text{C}$ )
Z400	285	262	247	304
Z500	157	162	126	147
Z600	51	49	32	37
ZP600	514	462	373	497

- El intervalo de temperaturas utilizado para establecer la acidez parcial se basó en la clasificación de Ruiz y col. [4.33]

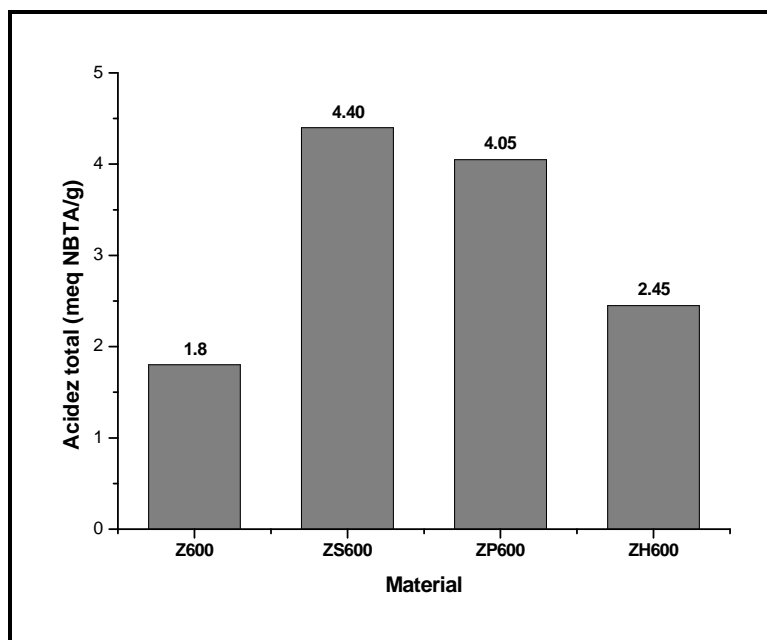
#### 4.7. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La tendencia de los materiales mostrada en TPD-NH<sub>3</sub> y TPD-NBTA fue corroborada por titulación potenciométrica con *n*-butilamina en fase líquida. Mediante esta técnica es posible determinar la máxima fuerza ácida (M.F.A.) en el primer punto de la lectura de la titulación expresada como una medida del potencial de acidez (pH) o en milivolts (mV) y el

número de sitios ácidos presentes en los materiales lo determina la cantidad de base titulante gastada [4.34]. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse acorde con la escala reportada por Pizzio y col. [4.35]: M.F.A. > 100 mV (sitios ácidos muy fuertes),  $0 < \text{M.F.A.} < 100$  mV (sitios ácidos fuertes),  $-100 < \text{M.F.A.} < 0$  mV (sitios ácidos débiles) y  $\text{M.F.A.} < -100$  mV (sitios ácidos muy débiles). La Figura 4.44 muestra como los dopantes  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  incrementaron el grado de acidez del  $\text{ZrO}_2$  generando sitios ácidos de fuertes a muy fuertes sobre su superficie, existiendo una notable diferencia entre el óxido de circonio puro y los materiales que fueron modificados. Todos los materiales acidificados presentaron una máxima fuerza ácida por arriba de los 100 mV, mientras que el  $\text{ZrO}_2$  solo alcanza valores por debajo de cero como máxima fuerza ácida. Por otro lado, la cantidad total de miliequivalentes de *n*-butilamina gastados por gramo de catalizador (meq NBTA/g), confirman que la concentración de sitios ácidos es mayor en las muestras modificadas, en comparación con su homologa no tratada (Figura 4.45). De acuerdo a la cantidad de base titulante gastada y la máxima fuerza ácida observada por los materiales acidificados, se asume que  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  es el material que cuenta con una mayor concentración de sitios ácidos y una población de sitios ácidos muy fuertes superior a la mostrada por los otros dos materiales acidificados ( $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).



**Figura 4.44.** Comparación de la máxima fuerza ácida entre el óxido de circonio puro y los óxidos de circonio acidificados, materiales calcinados a 600°C.



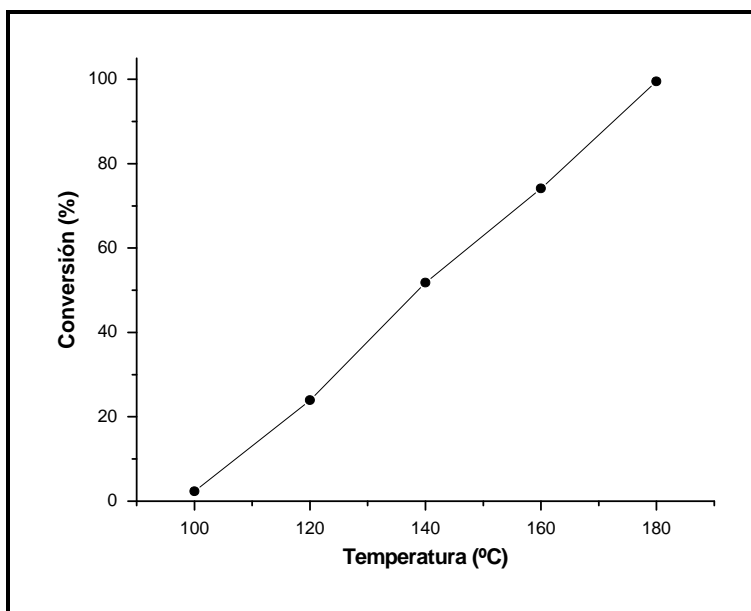
**Figura 4.45.** Comparación de la acidez total obtenida por el óxido de circonio puro y los óxidos de circonio acidificados, materiales calcinados a 600°C.

#### 4.8. Deshidratación de 2-propanol

La deshidratación de 2-propanol es una de las reacciones *modelo* más ampliamente utilizada para determinar la naturaleza ácido-básica de la superficie de los materiales catalíticos, sin embargo, también funge como técnica de caracterización para evaluar la acidez relativa de los catalizadores [4.36-4.38].

En la Figura 4.46 pueden observarse los resultados de la deshidratación de 2-propanol utilizando como catalizador a un óxido de circonio con estructura monoclinica (Z600). La grafica muestra una tendencia lineal de la transformación del alcohol en función de la temperatura de reacción, alcanzándose la máxima conversión a 180°C. La energía de activación calculada para esta reacción presentó un valor de 14.2 Kcal/mol. Mediante la selectividad de la reacción se dedujo cuales sitios son los dominantes en el material sintetizado, ya que de acuerdo con la literatura, se ha determinado que los productos propileno y diisopropil éter se forman mediante sitios ácidos y por otro lado, la producción de acetona, se efectúa sobre sitios básicos [4.39]. En todo el intervalo de temperaturas de reacción, la selectividad se vio favorecida hacia la formación de propileno. De acuerdo con

estos resultados, se infiere que el material sintetizado presenta carácter ácido. Jain y col. [4.40] reportaron que la deshidratación del alcohol a olefinas presenta una energía de activación más grande en comparación con la deshidratación a éteres, viéndose favorecida por la presencia de sitios ácidos fuertes y altas temperaturas de reacción. Consistentemente, los resultados obtenidos en este trabajo por termodesorción programada de amoníaco, muestran una elevada población de sitios ácidos de intensidad fuerte a muy fuerte, así como, una gran dependencia de la temperatura de reacción puede ser observada durante la deshidratación de 2-propanol. Aunque se ha reportado que el  $\text{ZrO}_2$  presenta propiedades anfóteras [4.41], en este trabajo no se presentó la formación de acetona, lo cual indica que no existen sitios básicos en el material o que de llegar a existir estos, no tiene la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación del alcohol. Lo anterior puede ser corroborado con los resultados obtenidos por Yamamoto y col. [4.32], quienes caracterizaron mediante TPD- $\text{NH}_3$  y TPD- $\text{CO}_2$  óxidos de circonio con estructura monoclinica y tetragonal, observando la presencia de sitios ácidos y básicos, aunque estos últimos, se observaron con débil intensidad en ambos casos.



**Figura 4.46.** Deshidratación de 2-propanol catalizada por el  $\text{ZrO}_2$  (Z600),  
 $P = 1$  atmósfera y  $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$ .

La Tabla 4.11 muestra los resultados de la reacción de deshidratación de 2-propanol para el óxido de circonio y los óxidos de circonio acidificados calcinados a 600°C. En ella puede ser observado que los materiales acidificados logran deshidratar al alcohol a bajas temperaturas de reacción (70 y 90°C). Resulta evidente que los valores de conversión están en función al grado de acidez relativa desarrollado por los materiales, existiendo una concordancia con los resultados obtenidos por titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Se observó que la reacción catalizada por los materiales ácidos se orientó hacia la formación de productos de deshidratación (propileno y éter diisopropílico), siendo favorecida la selectividad a propileno en los materiales ZS600 y ZP600. El material ZH600 exhibe un equilibrio en selectividades atribuido a la baja población de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, tal como se pudo observar en los resultados obtenidos por TPD-NH<sub>3</sub>. La formación del éter diisopropílico, el cual es un aditivo potencial para incrementar el octanaje de las gasolinas, además de atribuirse a bajas temperaturas de reacción [4.42], está ligada a la existencia de sitios de acidez moderada [4.24], lo que da pauta a confirmar el hecho anterior. El óxido de circonio puro no es capaz de deshidratar al alcohol a la misma temperatura que los materiales acidificados, sin embargo, a partir de los 120°C comienza a mostrar una actividad apreciable.

**Tabla 4.11.** Deshidratación de 2-propanol catalizada por ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y ZrO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, materiales calcinados a 600°C.

Material	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		Propileno	Éter diisopropílico
Z600 <sup>a</sup>	12	100	0
ZS600 <sup>b</sup>	97	88	12
ZP600 <sup>b</sup>	16	94	6
ZH600 <sup>c</sup>	11	50	50

Actividad catalítica para la deshidratación de 2-propanol evaluada en estado estable.

Condiciones de reacción:

<sup>a</sup> T = 110°C, P = 1 atm, WHSV = 10 h<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> T = 70°C, P = 1 atm, WHSV = 10 h<sup>-1</sup>

<sup>c</sup> T = 90°C, P = 1 atm, WHSV = 10 h<sup>-1</sup>



#### 4.9. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo

Si bien la piridina no es una base tan fuerte como el amoníaco (más comúnmente utilizado para medir la acidez total de los materiales catalíticos), es particularmente útil para distinguir los tipos de sitios ácidos presentes en la superficie de los mismos.

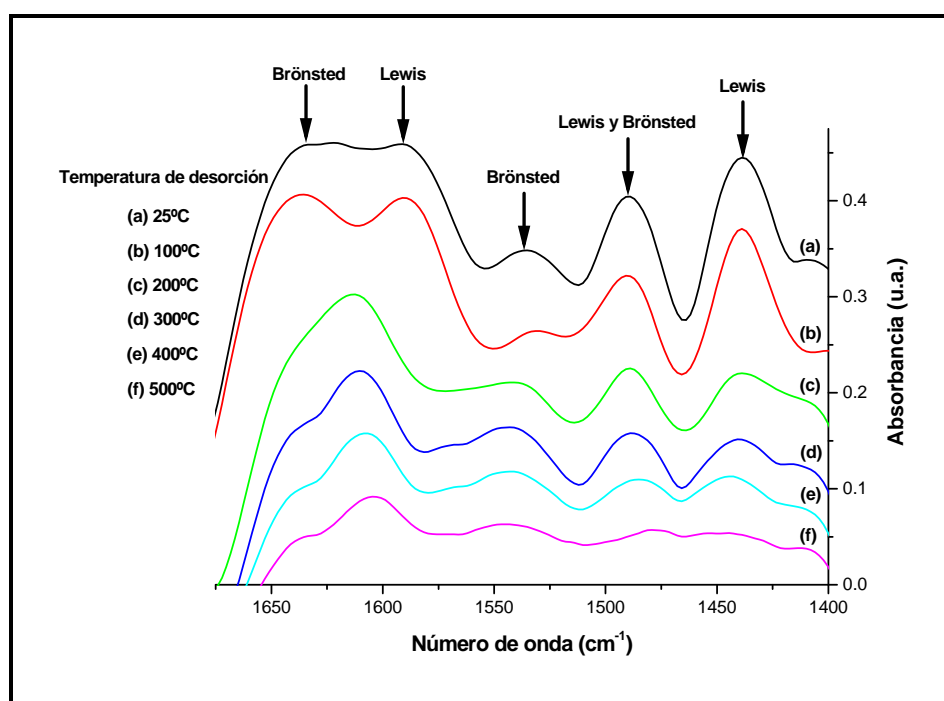
Los óxidos de circonio dopados con los agentes  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  se analizaron mediante adsorción de piridina para investigar sus propiedades ácidas superficiales y los tipos de sitios generados por cada uno de ellos. Los espectros se analizaron en la región asignada para las vibraciones del anillo aromático de la piridina ( $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ), región en cual los materiales acidificados no presentan bandas de absorción.

Se puede observar en la Figura 4.47 que el material ZS600 presenta una banda intensa y ancha de absorción localizada alrededor de  $1440\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la piridina coordinada, observándose que durante el tratamiento de termodesorción disminuye su intensidad pero permanece por arriba de los  $400^\circ\text{C}$  permitiendo dilucidar sobre la presencia sitios ácidos Lewis de carácter fuerte. Una señal a mayor energía centrada a  $1490\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con los modos vibracionales del anillo piridinico e involucra dos tipos de sitios ácidos, Lewis y Brönsted, siendo estos últimos los que más participan en la intensidad de la señal. En general, la banda está relacionada con la acidez total del material. Una pequeña señal a  $1545\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de sitios ácidos Brönsted, asignando esta banda a la formación de iones piridinio por la transferencia de protones desde los grupos hidroxilo del material hacia la base orgánica. Hacia mayores números de onda, se encuentra una banda intensa a  $1590\text{ cm}^{-1}$  que desaparece rápidamente durante las primeras etapas de la termodesorción y se encuentra asignada a sitios Lewis débiles, mientras que el doblete que se encuentra por encima de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la presencia de sitios Lewis y Brönsted del tipo fuerte ( $1610$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) [4.43].

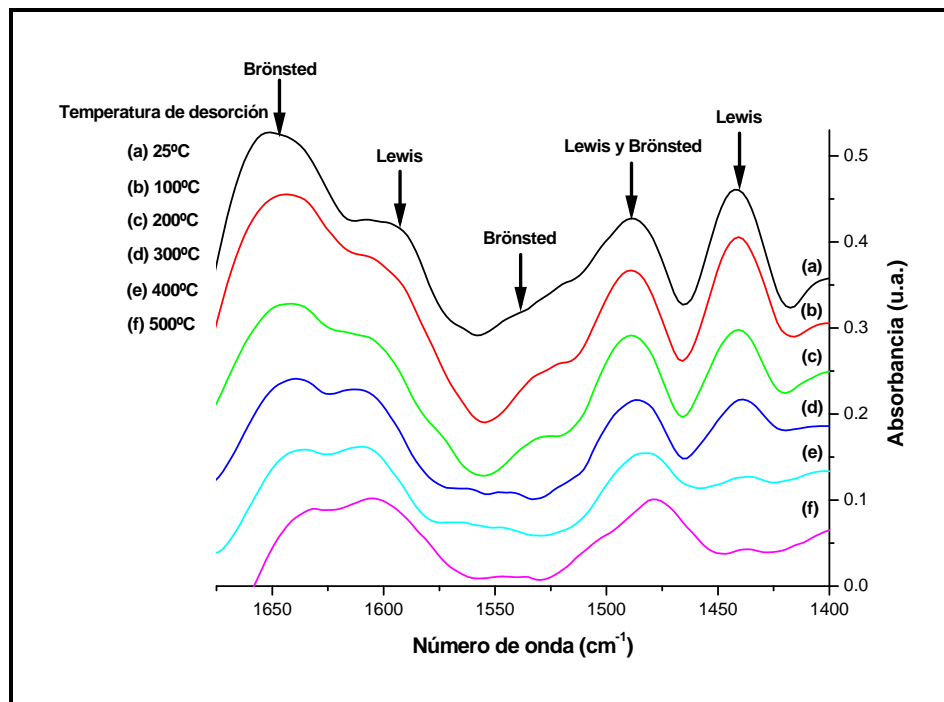
Los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras ZP600 y ZH600 exhiben el mismo tipo de bandas discutidas con anterioridad, presentando un comportamiento similar en la intensidad reflejada por cada una de ellas en función de la temperatura de desorción.

Sin embargo, para estos materiales se ausenta la banda situada a  $1545\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los sitios ácidos Brönsted de carácter muy fuerte, persistiendo la señal de los sitios Brönsted tipo fuerte localizada a  $1640\text{ cm}^{-1}$  (Figuras 4.48 y 4.49).

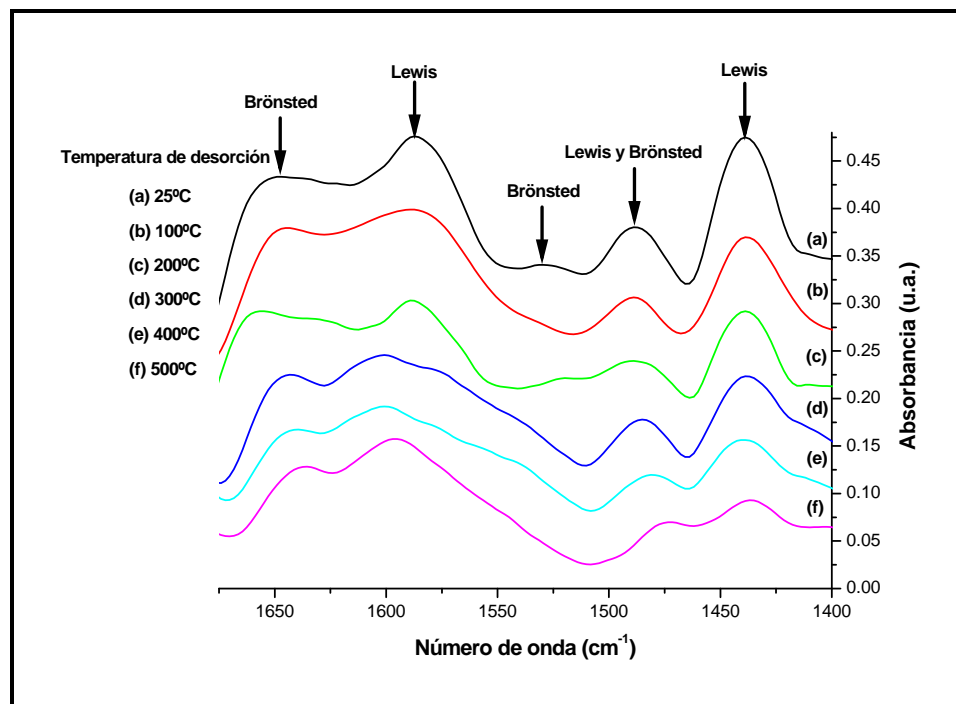
El análisis del comportamiento en la intensidad de las señales durante los tratamientos térmicos, permite observar que las bandas presentes en los espectros generados por los óxidos de circonio acidificados son muy estables y permanecen aún a  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.47.** Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.48.** Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .



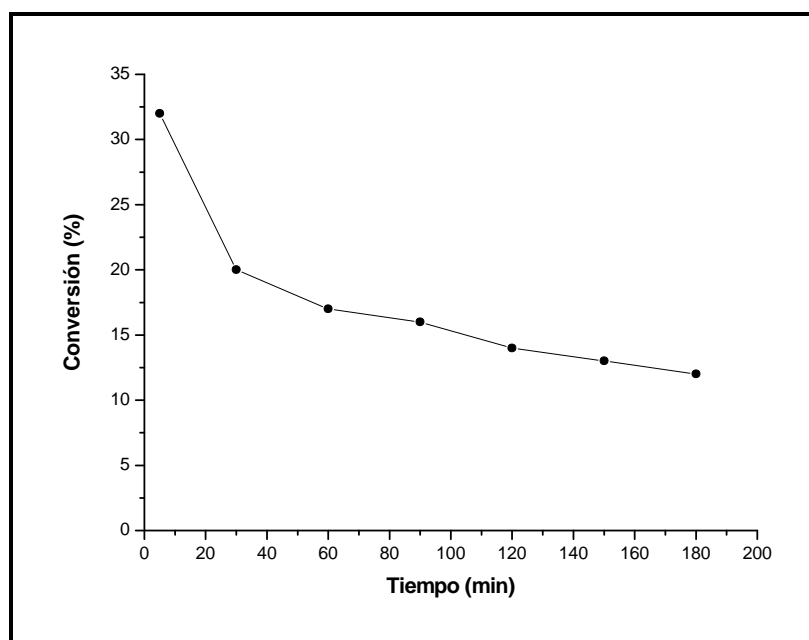
**Figura 4.49.** Espectros de FT-IR con termodesorción de piridina correspondientes al  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

## 4.10. Actividad catalítica

### 4.10.1. Isomerización de *n*-hexano

Aunque la reacción de isomerización de alcanos es una reacción demandante de fuerza ácida [4.44-4.47], en este trabajo se decidió analizar el comportamiento catalítico de un óxido de circonio puro en la isomerización de *n*-hexano. En complemento, un material con estructura monoclinica fue elegido para catalizar dicha reacción, en contraste con la mayoría de las publicaciones donde se utilizan sistemas con base en óxido de circonio tetragonal, las cuales consideran esta fase cristalina como sinónimo de actividad catalítica [4.48, 4.49]. La Figura 4.50 presenta los resultados obtenidos durante la reacción de isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/Z600. Durante los primeros 5 minutos de reacción la conversión fluctuó alrededor del 30%, después, la pérdida de actividad catalítica en función del tiempo de operación se hace eminente, quedando la conversión alrededor del 11% a 180 minutos de reacción. Esta pérdida de actividad catalítica se puede asociar al envenenamiento de los sitios ácidos por deposición de coque. La selectividad al inicio de la reacción se vio favorecida hacia la formación de productos isomerizados tales como 2-metil-pentano y 3-metil-pentano, los cuales disminuyen en función del tiempo de operación para dar lugar a la formación de productos con más de seis átomos de carbono (Tabla 4.12). La ausencia de productos de desintegración catalítica refleja una baja concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes en el catalizador. Aunque TPD-NH<sub>3</sub> muestra para el material Z600 una mayor concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes en comparación con sus homólogos, ésta dista mucho de los valores de acidez obtenidos para un ZrO<sub>2</sub> modificado por la presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y/o [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> (Tablas 4.6 y 4.8). El óxido de circonio sin metal (Z600) no mostró actividad bajo las condiciones citadas, con lo cual se dedujo que el mecanismo que siguió la reacción de isomerización de *n*-hexano fue un mecanismo clásico bifuncional, el cual comprende la deshidrogenación del alcano sobre la superficie metálica para producir un alqueno, la isomerización de los alquenos en los sitios ácidos donde se involucra el mecanismo de formación de un ión carbonio y, la hidrogenación de los alquenos isomerizados sobre la superficie metálica [4.50]. Este mecanismo se sugirió al observar que el material Z600 no

causó ningún efecto sobre la estabilidad del alcano, pues la isomerización de *n*-hexano también se ha sugerido vía mecanismo monofuncional en catalizadores que poseen alta acidez, tal como se ha reportado para el  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  [4.51, 4.52]. En relación al mecanismo clásico bifuncional, el principal rol del platino e hidrógeno, es hidrogenar a los alquenos para estabilizar una concentración pequeña de ellos sobre la superficie del catalizador, en orden de suprimir la polimerización de dichas olefinas. En este caso, la proximidad de las partículas del platino a los sitios ácidos es muy importante para prevenir un incremento en la concentración local de alquenos. En este trabajo se especuló que pudo haber existido una mala dispersión del metal sobre la superficie del catalizador que lo llevó, junto con la baja acidez, a un incremento en la concentración de los intermediarios de reacción, una polimerización de los mismos, y por ende, a una desactivación del catalizador en función del tiempo de reacción.



**Figura 4.50.** Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por el catalizador Pt/Z600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabla 4.12.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/Z600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	0.0	0.0	0.0	28.6	24.2	0.0	0.0	47.2
30	0.0	0.0	0.0	28.2	21.5	0.0	0.0	50.3
60	0.0	0.0	0.0	26.2	18.2	0.0	0.0	55.6
90	0.0	0.0	0.0	26.7	17.8	0.0	0.0	55.5
120	0.0	0.0	0.0	23.6	15.9	0.0	0.0	60.5
150	0.0	0.0	0.0	22.6	14.9	0.0	0.0	62.5
180	0.0	0.0	0.0	22.3	14.3	0.0	0.0	63.4

- < C<sub>6</sub> = Compuestos ligeros
- *i*-C<sub>5</sub> = Isopentano
- 2,2-DMB = 2,2-dimetil-butano
- 2-MP = 2-metil-pentano
- 3-MP = 3-metil-pentano
- 2,4-DMP = 2,4-dimetil-pentano
- 3-MH = 3-metil-hexano
- > C<sub>6</sub> = Compuestos pesados

Las Figuras 4.51 y 4.52 presentan los resultados obtenidos durante la reacción de isomerización de *n*-hexano catalizada por los materiales Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Pt/ZrO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Estos resultados indican que la acidez desarrollada por los materiales fue la adecuada para lograr catalizar la reacción con conversiones y selectividades favorables hacia los productos de interés (Tablas 4.13-4.18).

De la serie de óxidos de circonio sulfatados, los catalizadores Pt/ZS600 y Pt/ZS500 observaron la mayor actividad catalítica, presentando valores que fluctuaron alrededor del 45% de conversión y 94% de selectividad hacia productos isomerizados, a diferencia del catalizador Pt/ZS400, el cual presentó una conversión del hidrocarburo de 5%, pero una selectividad no menos importante relacionada con la formación de metil-pentanos de 72%. Los resultados observados son consistentes con los datos de acidez mostrados en la Tabla 4.7. Aunque el catalizador Pt/ZS400 presenta el valor más alto de área específica de la serie de óxidos de circonio sulfatados (241 m<sup>2</sup>/g), hay que recordar que la acidez es el factor primordial en este tipo de reacciones. Acorde con estos resultados, Melada y col. [4.53]

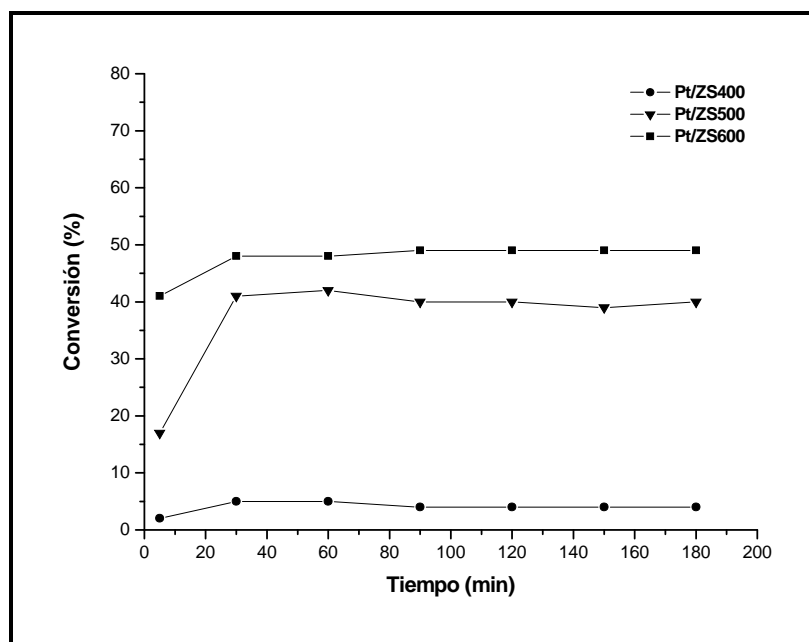
utilizando 470°C como temperatura de calcinación, reportaron la síntesis de un  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  mesoporoso preparado por el método sol-gel a partir de *n*-propóxido de circonio con área específica de 242 m<sup>2</sup>/g, inactivo en la isomerización de *n*-butano.

Los resultados para los catalizadores fosfatados muestran una leve disminución de la conversión en función del tiempo de operación, obteniéndose conversiones que fluctuaron alrededor del 40% en estado estable (Figura 4.52). Esta disminución de la actividad catalítica puede estar asociada al envenenamiento selectivo de los sitios ácidos muy fuertes que se verifica durante los primeros minutos de la reacción. En contraste, la selectividad hacia hidrocarburos de isomerización aumenta con respecto al tiempo de reacción y es superior al 80%, destacándose que la relación de metil-pentanos en los productos de reacción es mayoritaria y crece porcentualmente al aumentar la temperatura de calcinación (Tablas 4.16-4.18). Estos resultados sugieren que al menos dos tipos de sitios ácidos pueden estar operando al inicio de la reacción. Los sitios ácidos muy fuertes, responsables de las reacciones de desintegración, que son evidentes al inicio de la reacción y que se desactivan rápidamente a causa de los depósitos de coque, dando como resultado solo la presencia de sitios ácidos de acidez moderada que conllevan a una isomerización selectiva en función del tiempo de operación. Otro de los productos importantes de reacción es el 2,2-DMB, que como ya se dijo su selectividad es menor a la de los metilpentanos, esto se puede interpretar considerando que este isomero del *n*-hexano tiene un carbono cuaternario que es de difícil formación por la química del ión carbonio (Figura 4.53) [4.52]. El nivel de conversión de *n*-hexano parece estar influenciado por las áreas específicas y la población de sitios ácidos presentes en cada catalizador, sin descartar la posibilidad que también sea influenciado por la distribución del metal en el soporte.

Las pruebas de actividad claramente indican que los materiales ZP400 y ZP500 son catalíticamente activos para la isomerización de *n*-hexano. Sin embargo, los resultados de difracción de rayos X correspondientes a estos materiales mesoporosos solo presentan una montaña ancha de baja intensidad centrada en 30° en la escala 2 $\theta$ , que identifica la reflexión [1 1 1] característica del óxido de circonio tetragonal. Estos resultados obtenidos sugieren que sus cristalitos son demasiado pequeños para ser detectados con claridad por difracción

de rayos X. Aunque la fase tetragonal del óxido de circonio ha sido considerada como sinónimo de actividad [4.54, 4.55], la isomerización de *n*-hexano realizada en este trabajo demuestra que no es necesaria para un buen desempeño catalítico, coincidiendo con los resultados obtenidos por Wolf y col. [4.56] para un  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  en la isomerización de *n*-butano.

Por otro lado, se observó que los materiales sulfatados exhiben un periodo de inducción durante los primeros minutos de reacción, presentándose el comportamiento opuesto para los catalizadores fosfatados. Este periodo de inducción puede estar relacionado con la construcción de intermediarios de reacción en la superficie del catalizador, mismo que en el caso de los materiales sulfatados se muestra como un proceso muy lento y que también pudo haber ocurrido para los materiales fosfatados casi de manera instantánea, observándose únicamente una rápida desactivación. Después de los primeros 30 minutos de reacción, ambas series de catalizadores presentaron una alta estabilidad.



**Figura 4.51.** Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por los catalizadores Pt/ZS400, Pt/ZS500 y Pt/ZS600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .



**Tabla 4.13.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZS400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

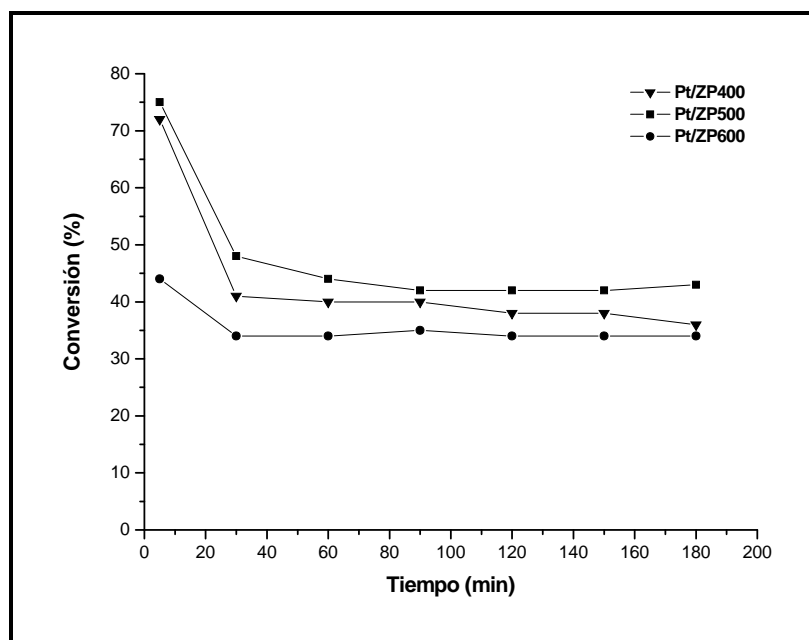
Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	12.0	2.5	1.7	21.4	21.0	2.7	2.5	36.2
30	2.7	0.6	0.7	45.1	30.0	3.3	0.9	16.7
60	2.7	0.6	0.6	44.0	29.7	3.7	0.7	18.0
90	2.7	0.6	0.5	41.5	28.6	4.2	0.8	21.1
120	3.2	0.7	0.5	40.2	28.0	4.5	0.9	22.0
150	3.1	0.6	0.5	40.3	28.2	4.5	0.8	22.0
180	3.0	0.6	0.5	38.5	27.2	4.7	0.9	24.6

**Tabla 4.14.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZS500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	78.0	3.8	0.4	10.0	5.6	0.1	0.0	2.1
30	8.6	0.2	3.7	52.9	31.9	0.4	0.1	2.2
60	6.6	0.2	4.0	54.1	32.5	0.4	0.1	2.1
90	5.3	0.1	3.9	54.6	33.3	0.4	0.1	2.3
120	5.0	0.1	4.1	55.3	33.3	0.2	0.1	1.9
150	4.0	0.1	4.0	55.7	34.0	0.2	0.1	1.9
180	3.8	0.1	4.1	55.9	33.9	0.2	0.0	2.0

**Tabla 4.15.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZS600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	23.5	1.6	3.9	43.0	24.6	0.5	0.0	2.9
30	5.6	0.2	4.9	54.2	32.9	0.3	0.0	1.9
60	4.6	0.1	5.0	54.8	33.2	0.3	0.0	2.0
90	5.0	2.2	5.2	52.9	32.4	0.3	0.0	2.0
120	3.6	0.1	5.6	55.0	33.5	0.3	0.0	1.9
150	3.3	0.2	5.5	55.2	33.7	0.3	0.0	1.8
180	3.3	0.2	5.5	55.2	33.7	0.3	0.0	1.8



**Figura 4.52.** Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por los catalizadores Pt/ZP400, Pt/ZP500 y Pt/ZP600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabla 4.16.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZP400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

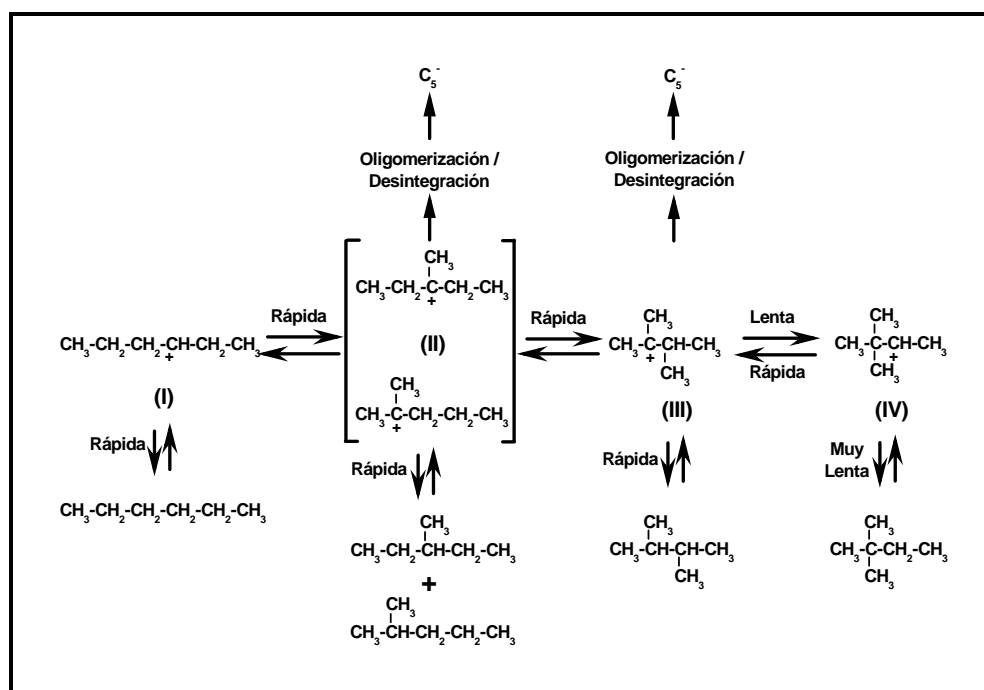
Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	41.1	6.1	3.1	28.0	17.2	0.0	0.0	4.5
30	13.2	1.1	3.5	41.3	28.8	0.1	0.0	12.0
60	10.5	0.9	4.0	42.6	29.6	0.4	0.0	12.0
90	8.8	0.7	4.1	43.9	32.3	0.1	0.0	10.1
120	7.1	0.6	3.9	44.2	33.6	0.1	0.0	10.5
150	7.0	0.5	4.1	45.3	33.2	0.1	0.0	9.8
180	6.6	0.5	3.9	45.9	33.2	0.1	0.0	9.8

**Tabla 4.17.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZP500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	48.3	7.4	3.0	23.0	14.5	0.1	0.0	3.7
30	18.8	1.7	4.2	38.6	26.6	0.1	0.0	10.0
60	15.0	1.2	4.1	40.5	28.0	0.3	0.0	10.9
90	12.1	0.9	3.8	42.2	31.1	0.1	0.0	9.8
120	10.8	0.8	4.0	43.9	30.7	0.1	0.0	9.7
150	10.7	0.8	5.4	44.6	28.2	0.4	0.0	9.9
180	11.9	1.0	12.0	39.3	26.1	0.3	0.0	9.4

**Tabla 4.18.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZP600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Selectividad (%)							
	< C <sub>6</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,2-DMB	2-MP	3-MP	2,4-DMP	3-MH	> C <sub>6</sub>
5	7.4	0.8	5.5	48.4	30.5	0.4	0.0	7.0
30	2.4	0.2	4.7	51.9	35.5	0.2	0.0	5.1
60	2.0	0.1	4.8	52.9	35.9	0.2	0.0	4.1
90	1.7	0.1	4.9	52.8	36.4	0.2	0.0	3.9
120	1.6	0.1	4.7	53.1	36.5	0.2	0.0	3.8
150	1.5	0.1	4.7	53.5	36.6	0.2	0.0	3.4
180	1.5	0.1	4.6	53.3	36.7	0.2	0.0	3.6



**Figura 4.53.** Mecanismo de reacción para la isomerización de *n*-hexano propuesto por Santiesteban y col. [4.52].

#### 4.10.2. Isomerización de *n*-pentano

Existen pocos estudios sobre actividad catalítica relacionados con sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . La caracterización fisicoquímica de este tipo de materiales es lo que más prevalece en la literatura [4.14, 4.31, 4.57, 4.58], específicamente, la evaluación de la fuerza ácida generada por el heteropolianión  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  al interactuar con el óxido de circonio [4.13, 4.20, 4.59]. En actividad catalítica se pueden mencionar escasos estudios acerca de esterificación de ácido acético y alcohol isoamílico, isomerización de 1-buteno e isomerización de *n*-hexano [4.11, 4.20, 4.35, 4.60]. Por ello, este trabajo, tratando de hacer nuevas aportaciones a la información ya existente relacionada con este tipo de materiales, evalúa los óxidos de circonio dopados con ácido tungstofosfórico ( $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) en la isomerización de *n*-pentano.

Aún sabiendo que el *n*-hexano presenta un grado de reactividad más elevado que el *n*-pentano, los catalizadores de menor fuerza ácida ( $\text{Pt/ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) resultaron activos en la isomerización de este compuesto (Figura 4.54), exhibiendo conversiones superiores al 30% en estado estable y dirigiendo la reacción hacia la formación de isopentano hasta en un 95%, siendo casi imperceptibles la desintegración catalítica y los productos de más de seis átomos de carbono (Tablas 4.19-4.21). El catalizador Pt/ZH500 fue el material más activo de la serie  $\text{Pt/ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , superando hasta en un 20% la actividad catalítica presentada por el material Pt/ZH400. Estos resultados no son coherentes con la acidez y el área específica presentados por este último material. Lo ocurrido puede encontrar explicación si se especula que a 400°C existía todavía gran parte de ácido tungstofosfórico no intercambiado con el hidróxido de circonio, mismo que pudo haber sido titulado por el  $\text{NH}_3$  expresando valores altos de acidez para este material. Esta explicación es consistente con el espectro de infrarrojo mostrado por el material ZH400, que en comparación con sus homólogos, exhibe señales de alta intensidad que caracterizan al ácido tungstofosfórico. Sin embargo, a pesar de la elevada acidez mostrada por el heteropolíácido, su baja área específica pudo haber representado una limitante para observar valores altos de conversión durante la isomerización de *n*-pentano. Después de los 400°C ocurre la deshidroxilación del  $\text{Zr(OH)}_4$ , con lo cual, algunos grupos  $\text{Zr-OH}$  pudieron haberse transformado en especies

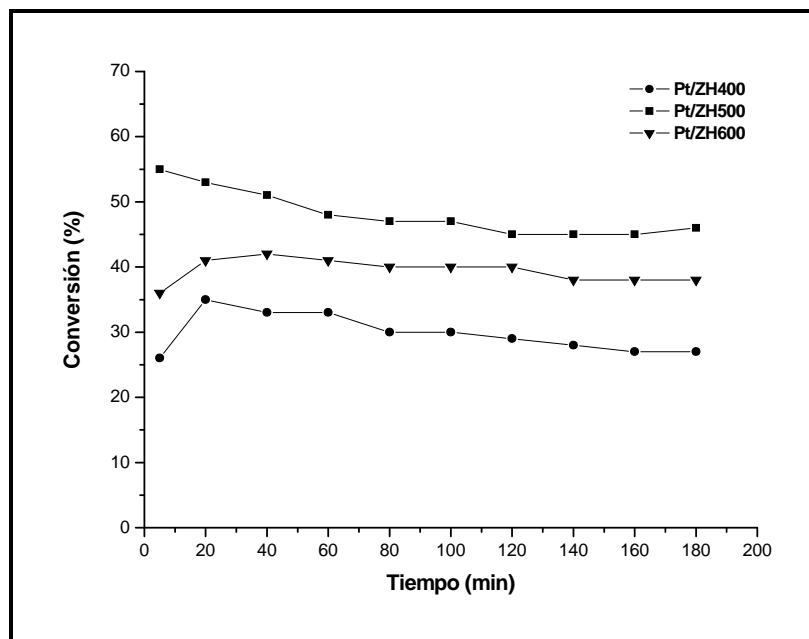
$Zr^{+}$  y actuar como sitios ácidos de Lewis tal como se reportó en el modelo de Clearfield y col. [4.28] y otros, pudieron haber compensado su carga cuando el  $H_3PW_{12}O_{40}$  se disoció en sus respectivos iones  $H^{+}$  y  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . Los grupos  $-OH$  y el protón  $H^{+}$  proveniente del ácido tungstofosfórico dieron lugar a la formación y pérdida de agua tal como se explicó en los análisis termogravimétricos para este tipo de materiales. Con la disminución de las bandas características del  $H_3PW_{12}O_{40}$  en los espectros de infrarrojo correspondientes a los materiales ZH500 y ZH600 se infiere una fuerte interacción entre el  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  y la superficie del  $ZrO_2$ , lo que conllevó a los materiales en cuestión, a un mejor desempeño catalítico durante la isomerización de *n*-pentano.

Por otro lado, de acuerdo con el periodo de inducción presentado por estos materiales durante los primeros minutos de reacción y observando los mecanismos propuestos para la isomerización de *n*-pentano (Figura 4.55), se infiere que la reacción obedece a un mecanismo monomolecular procediendo vía catión **5**. Esta información puede ser respaldada si se considera que la isomerización vía catión **5** es un orden de magnitud más lenta que el mecanismo que envuelve la formación de un catión ciclo-propil di-sustituido (catión **2**) [4.61]. Después de los primeros 20 minutos, la reacción podría cambiar de mecanismo envolviendo la formación del catión **2**.

Satoh y col. [4.62] consideran que la isomerización de *n*-pentano obedece a un mecanismo monomolecular durante los primeros minutos de reacción, procediendo vía catión **2**, cambiando en función del tiempo de operación a un mecanismo bimolecular, el cual envuelve la formación de dímeros de  $C_{10}^{+}$ , los cuales mediante una  $\beta$ -escisión y subsecuente isomerización dan lugar a la formación de isopentano, isobutano, di-metilbutanos y probablemente también la formación de propano.

Existen dos razones que hacen difícil pensar que los catalizadores utilizados en este trabajo para la isomerización de *n*-pentano hayan seguido los mecanismos propuestos por Satoh y col. [4.62]:

- (1) Si durante los primeros minutos de reacción el mecanismo monomolecular hubiera girado en torno a la formación del catión ciclo-propil di-sustituido no hubiera existido el periodo de inducción presentado por los catalizadores.
- (2) Si después de los primeros minutos la reacción hubiera cambiado a un mecanismo bimolecular, la selectividad no hubiera sido tan exclusiva a la formación de isopentano como se muestra en los resultados de las Tablas 4.19-4.21.



**Figura 4.54.** Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-pentano por los catalizadores Pt/ZH400, Pt/ZH500 y Pt/ZH600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/n\text{-C}_5 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabla 4.19.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH400, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Ligeros (< C <sub>5</sub> )	Isopentano ( <i>i</i> -C <sub>5</sub> )	Pesados (> C <sub>5</sub> )
5	26	1.4	96.4	2.2
20	35	2.6	94.0	3.4
40	33	2.5	93.9	3.6
60	33	2.6	93.9	3.5
80	30	2.3	94.2	3.5
100	30	2.2	94.3	3.5
120	29	2.1	94.4	3.5
140	28	1.9	94.7	3.4
160	27	2.0	94.2	3.8
180	27	2.0	94.2	3.8

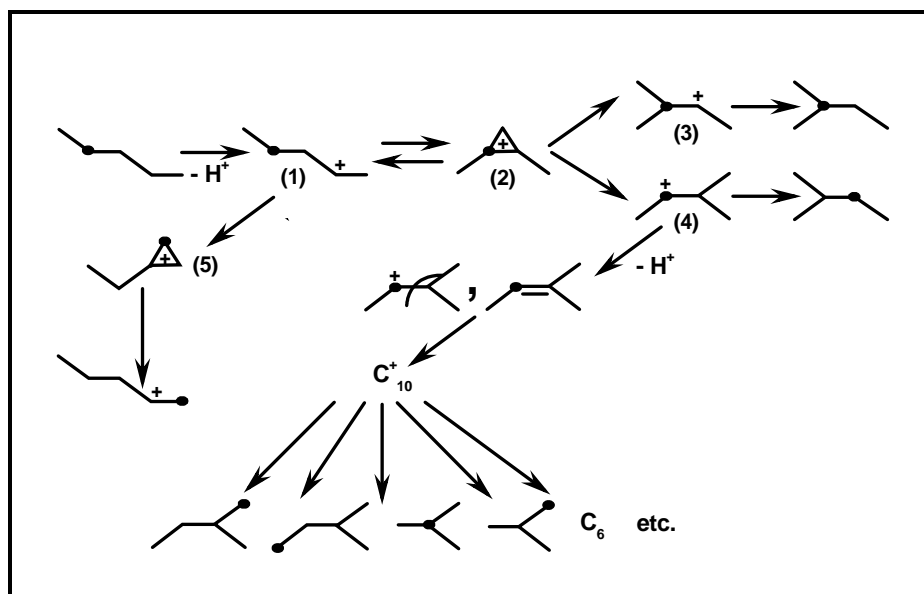


**Tabla 4.20.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH500, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Ligeros (< C <sub>5</sub> )	Isopentano ( <i>i</i> -C <sub>5</sub> )	Pesados (> C <sub>5</sub> )
5	55	5.5	92.3	2.2
20	53	3.9	93.8	2.3
40	51	3.2	94.7	2.1
60	48	2.9	95.0	2.1
80	47	2.8	95.2	2.0
100	47	2.6	95.3	2.1
120	45	2.5	95.7	1.8
140	45	2.4	95.8	1.8
160	45	2.6	95.8	1.6
180	46	2.6	95.3	2.1

**Tabla 4.21.** Distribución de productos durante la isomerización de *n*-pentano catalizada por el material Pt/ZH600, Tr = 250°C, P = 1 atm, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>5</sub> = 6, WHSV = 3 h<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Ligeros (< C <sub>5</sub> )	Isopentano ( <i>i</i> -C <sub>5</sub> )	Pesados (> C <sub>5</sub> )
5	36	5.5	92.3	2.2
20	41	3.9	93.8	2.3
40	42	3.2	94.7	2.1
60	41	2.9	95.0	2.1
80	40	2.8	95.2	2.0
100	40	2.6	95.3	2.1
120	40	2.5	95.7	1.8
140	38	2.4	95.8	1.8
160	38	2.6	95.8	1.6
180	38	2.6	95.3	2.1

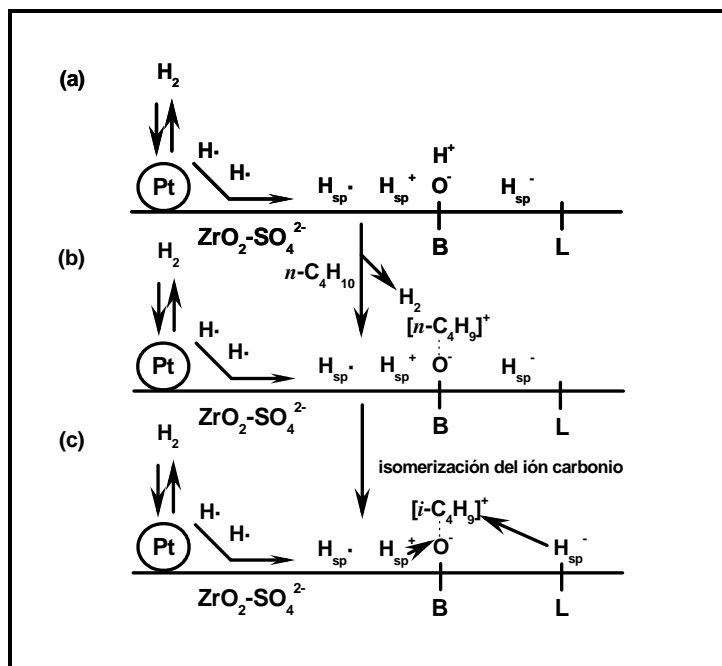


**Figura 4.55.** Mecanismo de reacción para la isomerización de *n*-pentano propuesto por Filimonova y col. [4.61].

Los resultados de adsorción de piridina indican la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted a la temperatura de reacción citada. El rol del platino y papel que desempeña cada sitio ácido pueden encontrar justificación en el mecanismo propuesto por Tomishige y col. [4.50]. Ellos consideran necesaria la presencia del platino para disociar al hidrógeno molecular en átomos  $H^+$  y  $H$ , los cuales se difunden en la superficie del catalizador mediante el fenómeno de spill-over y en su momento, actúan como regeneradores de sitios ácidos Brönsted  $H^+$  y proveedores de  $H^-$  a los intermediarios de reacción para que estos puedan ser liberados de la superficie del catalizador tal como se muestra en la Figura 4.56.

Se considera entonces que la actividad catalítica es controlada por la función ácida, sin embargo, sin la presencia del platino, ésta decaería hasta valores insignificativos en cuestión de minutos debido a una alta concentración de intermediarios de reacción, los cuales podrían polimerizarse en función del tiempo de operación desactivando al catalizador por deposición de coque y su subsecuente pérdida de sitios ácidos. En este caso, la proximidad de las partículas del platino a los sitios ácidos también resulta de suma importancia para prevenir que ocurra lo antes mencionado. Se concluye entonces que la

presencia del platino es fundamental en los catalizadores de isomerización para inducir un buen desempeño y una alta estabilidad catalítica.



**Figura 4.56.** Esquema de la isomerización de *n*-butano en presencia de  $\text{H}_2$  catalizada por  $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . B: sitio ácido Brönsted, L: sitio ácido Lewis,  $\text{H}_{\text{sp}}\cdot$ ,  $\text{H}_{\text{sp}}^+$  y  $\text{H}_{\text{sp}}^-$ : especies de hidrógeno spill-over.

#### 4.11. Bibliografía

- [4.1] Y. Cao, J.Ch. Hu, Z.S. Hong, J.F. Deng, K.N. Fan, *Catal. Lett.*, **2002**, *81*, 107-112.
- [4.2] Y. Sun, L. Yuan, W. Wang, Ch.L. Chen, F.S. Xiao, *Catal. Lett.*, **2003**, *87*, 57-61.
- [4.3] Y.W. Suh, J.W. Lee, H.K. Rhee, *Catal. Lett.*, **2003**, *90*, 103-109.
- [4.4] J.A. Wang, M.A. Valenzuela, J. Salmenes, A. Vázquez, A. García, X. Bokhimi, *Catal. Today*, **2001**, *68*, 21-30.
- [4.5] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, J.A. de Los Reyes, *Revista de la Sociedad Química de México*, **2002**, *46*, 73-78. .
- [4.6] F. Chen, K. Zhu, L. Huang, Y. Chen, F. Kooli, *Mater. Res. Bull.*, **2006**, *41*, 10-18.
- [4.7] Ch.L. Chen, T. Li, S. Cheng, N. Xu, Ch.Y. Mou, *Catal. Lett.*, **2002**, *78*, 223-229.
- [4.8] Q.H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Catal.*, **2002**, *205*, 318-331.
- [4.9] E. Zhao, Y. Isaev, A. Sklyarov, J.J. Fripiat, *Catal. Lett.*, **1999**, *60*, 173-181.
- [4.10] B. Verastegui, J.C. Piña, T. Viveros, *XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2006**, 203-209.
- [4.11] A.V. Ivanov, T.V. Vasina, V.D. Nissenbaum, L.M. Kustov, M.N. Timofeeva, J.I. Houzvicka, *Appl. Catal. A*, **2004**, *259*, 65-72.
- [4.12] J. Guzmán, H. Pérez, J. Trejo, T. Viveros, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **2002**, *1*, 29-36.
- [4.13] E. López, J.G. Hernández, I. Schifter, E. Torres, J. Navarrete, A. Gutiérrez, T. López, P.P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal. A*, **2000**, *193*, 215-225.
- [4.14] J.G. Hernández, T. López, D.H. Aguilar, P. Quintana, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **2003**, *1*, 221-229.
- [4.15] B. Li, R. Marcus, R.D. Gonzalez, *Symposium on Paraffin and Olefin Isomerization Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc.*, **1999**, 430-433.
- [4.16] M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Catal. Commun.*, **2006**, *7*, 24-28.
- [4.17] Y.Y. Huang, B.Y. Zhao, Y.Ch. Xie, *Appl. Catal. A*, **1998**, *171*, 75-83.
- [4.18] J.A. Moreno, G. Poncelet, *Appl. Catal. A*, **2001**, *210*, 151-164.

- [4.19] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Catal. Lett.*, **2000**, *64*, 141-146.
- [4.20] J.G. Hernández, T. López, R. Gómez, *XXII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2001**, 135-136.
- [4.21] B. Tyagi, M.K. Mishra, R.V. Jasra, *Catal. Commun.*, **2006**, *7*, 52-57.
- [4.22] X. Yang, F.C. Jentoft, R.E. Jentoft, F. Girgsdies, T. Ressler, *Catal. Lett.*, **2002**, *81*, 25-31.
- [4.23] S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, *Appl. Catal. A*, **1998**, *174*, 137-146.
- [4.24] R. Silva, J.M. Hernández, A. Castillo, J.A. Melo, R. García, M. Picquart, T. López, *Catal. Today*, **2005**, *107-108*, 838-843.
- [4.25] M.S. Collado, E. Ramos, T. López, J.F. Pérez, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **2003**, *68*, 211-218.
- [4.26] F. Babou, G. Coudurier, C. Vedrine, *J. Catal.*, **1995**, *152*, 341.
- [4.27] R.S. Drago, N. Kob, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *B 101*, 3360.
- [4.28] A. Clearfield, G.P. Serrete, A.H. Khazi, *Catal. Today*, **1994**, *20*, 295.
- [4.29] G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *33*, 1-48.
- [4.30] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha, *Appl. Catal. A*, **2003**, *256*, 141-152.
- [4.31] M.J. Janik, K.A. Campbell, B.B. Bardin, R.J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A*, **2003**, *256*, 51-68.
- [4.32] N. Yamamoto, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *243*, 52-59.
- [4.33] A.C. Ruiz, M.A. Melo, J.R. Souza, L.O. Alcazar, *Mater. Res.*, **2002**, *5*, 173-178.
- [4.34] R. Cid, G. Pecchi, *Appl. Catal.*, **1985**, *14*, 15-21.
- [4.35] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, **2001**, *77*, 233-239.
- [4.36] R.J. Gorte, *Catal. Lett.*, **1999**, *62*, 1-13.
- [4.37] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.*, **1998**, *178*, 499-510.
- [4.38] A. Ouqour, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 3151-3155.
- [4.39] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Catal.*, **1997**, *165*, 57-72.
- [4.40] J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catal.*, **1967**, *9*, 322.
- [4.41] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solids Acids and Bases*,

- Kodansha-Elsevier, Holanda, **1989**, 135-200.
- [4.42] F.A. Hernández, G. Carrizales, G. Sandoval, J.M. Domínguez, R.I. Conde, A. Toledo, *XIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **1998**, 13-15.
- [4.43] R. Gomez, T. Lopez, E. Ortiz, J. Navrrete, E. Sanchez, F. Tzompantzi, X. Bokhimi, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *193*, 217.
- [4.44] X.R. Chen, Ch.L. Chen, N.P. Xu, S. Han, Ch.Y. Mou, *Catal. Lett.*, **2003**, *85*, 177-182.
- [4.45] Y. Ono, *Catal. Today*, **2003**, *81*, 3-16.
- [4.46] A. Miyaji, T. Echizen, L. Li, T. Suzuki, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Catal. Today*, **2002**, *74*, 291-297.
- [4.47] Y. Xia, W. Hua, Z. Gao, *Appl. Catal. A*, **1999**, *185*, 293-300.
- [4.48] C.R. Vera, C.L. Pieck, K. Shimizu, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **2002**, *230*, 137-151.
- [4.49] T. Kanougi, T. Atoguchi, S. Yao, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *177*, 289-298.
- [4.50] K. Tomishige, A. Okabe, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, **2000**, *194-195*, 383-393.
- [4.51] J.C. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, C. Dujardin, J.P. Gilson, J.V. Gestel, G. Szabo, P. Nascimento, *J. Catal.*, **2001**, *198*, 328-337.
- [4.52] J.G. Santiesteban, D.C. Calobro, C.D. Chang, J.C. Vartuli, T.J. Fiebig, R.D. Bastian, *J. Catal.*, **2001**, *202*, 25-33.
- [4.53] S. Melada, M. Signorretto, S.A. Ardizzone, C.L. Bianchi, *Catal. Lett.*, **2001**, *75*, 199-204.
- [4.54] D. Farcasiu, J.Q. Li, S. Cameron, *Appl. Catal. A.*, **1997**, *154*, 173.
- [4.55] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signorretto, *J. Catal.*, **1995**, *157*, 109.
- [4.56] M. Risch, E.E. Wolf, *Appl. Catal. A.*, **2001**, *206*, 283-293.
- [4.57] Y. He, Y. He, *Catal. Today.*, **2002**, *74*, 45-51.
- [4.58] A. Rives, E. Payen, R. Hubaut, P. Vázquez, L. Pizzo, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, **2001**, *71*, 193-201.
- [4.59] J.G. Hernández, J.G. Espinosa, E. López, *XXII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2001**, 131-132.
- [4.60] H.A. Benítez, J. Navarrete, A. Vázquez, J.L. Contreras, L.A. García, J. Rodríguez, J. Salmones, G.A. Fuentes, *XXVII Encuentro Nacional de la*

*AMIDIQ*, **2006**, 115-119.

[4.61] S.V. Filimonova, A.V. Nosov, M. Scheithauer, *J. Catal.*, **2001**, *198*, 89-96.

[4.62] D. Satoh, H. Matsubishi, H. Nakamura, K. Arata, *Catal. Lett.*, **2003**, *89*, 105-107.



## CONCLUSIONES

Mediante el estudio anterior, se concluye que las propiedades térmicas, texturales, estructurales y ácidas del óxido de circonio, están fuertemente condicionadas no solo por el método de preparación, sino también por los fenómenos difusionales y de transferencia de masa que tienen lugar cuando estos materiales se someten a diferentes tratamientos térmicos. Los cambios físicos y químicos más importantes ocurridos al  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  se presentaron en el intervalo de temperaturas registrado entre 100-400°C. Después de la calcinación, los soportes catalíticos se comportaron térmicamente estables. A bajas temperaturas de tratamiento térmico (400-500°C), coexisten dos estructuras cristalinas, la tetragonal y la monoclinica, aunque la primera en mayor concentración que la última. Después de 600°C, se estabilizó por completo la estructura monoclinica del óxido de circonio. Los materiales exhibieron una fuerte sinterización del área específica en función de la temperatura de calcinación, acompañada de una disminución en el volumen de poro y un aumento en sus diámetros promedio, paralelamente, un incremento en el tamaño de cristal afectó a los materiales. La acidez total estimada a partir de la adsorción de amoníaco, decrece en función de la temperatura de calcinación como resultado de una parcial deshidroxilación de la muestra, lo que conlleva a la presencia predominante de sitios ácidos de carácter muy fuerte en material a temperaturas de tratamiento térmico superior a 500°C. El soporte catalítico Z600 posee sitios ácidos que promueve la formación de propileno durante la deshidratación de 2-propanol. La ausencia de la acetona sugiere que no existen sitios básicos en el material o que de llegar a existir estos, no tiene la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación del alcohol. Aunque se considera a la fase tetragonal del óxido de circonio como sinónimo de actividad catalítica, este trabajo mostró a un óxido de circonio con estructura monoclinica, con un potencial como catalizador sólido ácido, activo en la deshidratación de alcoholes y en la isomerización de *n*-hexano.

Un efecto positivo se observó en las propiedades fisicoquímicas de los soportes catalíticos cuando el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  se impregnó con los agentes ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). La endotermicidad localizada en el intervalo de temperaturas registrado entre 400-600°C, representa los cambios físicos y químicos más importantes ocurridos en los hidróxidos de

circonio acidificados, asociada con una lenta redefinición de estructura cristalina y atribuida a la presencia de los agentes acidificantes. En general, los óxidos de circonio acidificados son térmicamente estables después de la calcinación, a excepción del óxido de circonio sulfatado, el cual después de los 650°C, presentó la pérdida de iones sulfato. Se observó que antes de esta temperatura de calcinación, los agentes dopantes permanecen fuertemente enlazados a la superficie del óxido de circonio, inhibiendo el crecimiento de la partícula, retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica, dando como resultado, la obtención de materiales mesoporosos nanocristalinos de elevada área específica y estructura tetragonal definida para temperaturas de calcinación de 600°C. Conjuntamente, los resultados mostraron que el aumento en la acidez total del óxido de circonio, fue ocasionado por la incorporación de estos agentes dopantes a su estructura, los cuales, además de aumentar la acidez total del material, incrementaron la población de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, observándose que estos son los sitios ácidos predominantes en las muestras acidificadas. Los soportes catalíticos presentaron sitios ácidos Lewis y Brönsted, su concentración depende del tipo de agente acidificante, encontrándose mayor concentración de sitios ácidos Brönsted para las muestras sulfatadas. Al igual que TPD-NH<sub>3</sub>, la adsorción de piridina demuestra la presencia de sitios ácidos de carácter muy fuerte, pues se observó que persiste piridina adsorbida aún a 500°C. Aunque el área específica de los óxidos de circonio acidificados también disminuye en función de la temperatura de calcinación, la sinterización no se muestra tan abrupta para este tipo de materiales. Las reacciones de isomerización de parafinas ligeras (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) confirman, que aunque la acidez resulta afectada por los tratamientos térmicos, los materiales catalíticos presentaron la adecuada para lograr canalizarlas con conversiones promedio que fluctuaron alrededor del 50% y selectividades hacia productos isomerizados por arriba del 80%. De los catalizadores estudiados, los materiales Pt/ZS600 y Pt/ZH500 desarrollaron la mayor actividad catalítica durante la isomerización de *n*-hexano y *n*-pentano, respectivamente (50% de conversión), ambos con estructura tetragonal definida. Sin embargo, a pesar de la pobre cristalinidad observada en el material Pt/ZP500, este material logró desarrollar una actividad catalítica semejante a la de los materiales antes mencionados (45% de conversión). Esta diferencia en estructura cristalina observada en los materiales, permite

concluir que la estructura tetragonal del óxido de circonio no es indispensable para un buen desempeño catalítico.

Considerando el buen desempeño catalítico y la alta selectividad hacia hidrocarburos de isomerización, estos materiales pueden ser considerados como excelentes candidatos para la producción de combustibles de alto número de octano mediante este tipo de reacciones.

## ESTUDIOS FUTUROS:

Se sugiere que los catalizadores sintetizados en el presente trabajo, aún pueden ser extensamente estudiados. Algunas propuestas de estudio son las siguientes:

- Se podría profundizar más sobre la caracterización fisicoquímica de los soportes catalíticos a base de  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , ya que la literatura existente presenta poca información acerca de estos tópicos. Técnicas como espectroscopía de masas, espectroscopía de reflectancia difusa, RAMAN, indicadores de Hammett, microcalorimetría de  $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{CO}_2$ , XPS, TEM, SEM, etc., podrían coadyuvar a explicar más detalladamente los efectos que causa la presencia de estos agentes ácidos en la estructura del óxido de circonio.
- El efecto de la presión  $\text{H}_2$  sobre la actividad catalítica de los materiales, podría ser considerado de relevancia en este estudio con el objetivo de abatir temperaturas de operación.
- Otro tópico de suma importancia lo representa la desactivación del catalizador. Este podría someterse a tiempos prolongados de reacción y evaluar su posible desactivación por el envenenamiento selectivo de los sitios ácidos a causa de la deposición de coque. Después, una tarea importante sería encontrar las condiciones óptimas de regeneración para cada tipo de catalizador.
- Se podrían realizar estudios de desactivación del catalizador por la incorporación de aminas y moléculas de agua durante la alimentación del reactante.
- Analizar la influencia en la actividad catalítica de un metal de carácter hidrogenante-deshidrogenante diferente al platino, esto con la finalidad de sintetizar catalizadores que resulten redituables para la industria en el factor económico.
- Debido a la alta acidez desarrollada por estos soportes, podrían ser buenos candidatos para el hidrogenación de *n*-octano.
- A futuro, estos materiales catalíticos podrían encontrar campo de acción dentro de la química fina, por ejemplo en la elaboración de precursores para la industria de la perfumería.