

4 ~~2~~  
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

“ DESARROLLO DE UN MATERIAL  
SUPERACIDO PARA LA ISOMERIZACION  
DE PARAFINAS DE  $C_4-C_8$  ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICA

PRESENTA :  
ADRIANA RODRIGUEZ HERNANDEZ

ASESORES :  
M. en C. MIGUEL PEREZ LUNA  
Q. ELIA CATALINA LEON ARIAS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

262726

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Desarrollo de un material superácido para la isomerización  
de parafinas de C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>."

que presenta la pasante: Adriana Rodríguez Hernández  
con número de cuenta: 3811316-6 para obtener el TITULO de:  
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI FAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlan izcalli, Edo. de Mex., a 28 de Noviembre de 1997

PRESIDENTE J. Elia Catalina León Arias

VOCAL J. Rafael García Barrera

SECRETARIO J. Rosa Margarita Gómez Molina

PRIMER SUPLENTE Dra. Olivia García Mellado

SEGUNDO SUPLENTE J. Ofelia Vega Vázquez

*Elia Catalina León Arias*  
*Rafael García Barrera*  
*Rosa Margarita Gómez Molina*  
*Olivia García Mellado*  
*Ofelia Vega Vázquez*

---

## DEDICATORIA

*A ti Dios y Padre mío te dedico este trabajo y te doy las gracias*

*Por las alegrías, pero más por todas las tristezas*

*que has permitido que viva.*

*Gracias por mi debilidad que me hacen necesitarte más.*

*Gracias Padre por mi familia y todo el consuelo humano*

*que me has permitido tener.*

*pero sobre todo, gracias*

*por los momentos de soledad y lágrimas derramadas.*

*Gracias Padre porque dentro de todo lo que me has dado*

*te he sabido encontrar cuando menos creo sentirte.*

*Gracias porque me has cargado cuando lloro.*

*Gracias porque me regalaste a tu madre.*

*Gracias Padre por el privilegio inmerecido de servirte.*

---

---

## AGRADECIMIENTOS

*A ti mamá por todo lo bueno y malo que hemos compartido juntas, por el amor incondicional que me tienes y que ha sabido perdonar mis más graves faltas. Gracias mami por el ejemplo de fortaleza que siempre me has dado, por las noches de desvelo, por los regaños por las risas, por tus preocupaciones y paciencia. Gracias mami porque tu amor me dio la fuerza de concluir este trabajo.*

*Valga esta tesis como un pequeño reconocimiento a toda una vida de lucha, paciencia y amor infinito que nunca terminaré de agradecer.*

*Gracias mami por estar conmigo siempre.*

\*

*A ti Rubén, gracias porque sé que siempre te has preocupado por mí, porque en el silencio y los enojos, solo yo sé el amor que me tienes. Gracias a Dios por haberme regalado tu presencia en mi vida. Te quiero mucho.*

\*

*† A mi Padre Manuel Rodríguez Campos porque su recuerdo ha sido fundamental en mi crecimiento humano y espiritual. Gracias Papá por el tesoro que me heredaste y sobre todo gracias por lo que me sigues dando.*

\*

*A mis tías porque han sido, sin temor a equivocarme mis segundas mamás. Gracias Tía Ale y Tía Queta, por su generosidad, comprensión y su amor ilimitado. Las quiero mucho. Así mismo agradezco el apoyo y amor incondicional de mi Tío Jorge.*

\*

*A todos mis primos por todos los buenos ratos que hemos pasado juntos y la alegría que me han brindado, muy especialmente le doy gracias a Quique, Dany, Marce, Mary, Nancy, Arturo, y Gaby.*

\*

*A mi Padrino Antonio Sánchez, que después de ser gran amigo de mi Padre, fue y ha sido el gran consuelo que nunca me ha faltado desde*

---

---

que mi Padre ya no está. También gracias a mi madrina por su ternura y cariño.

\*

A la Q. Elia Catalina León Arias por sus consejos y paciencia en la realización de este trabajo, pero sobre todo por ser una gran amiga.

La quiero mucho.

\*

Al M.C. Miguel Pérez Luna por ser mi asesor en esta tesis. Infinitas gracias por su apoyo, dedicación y atenciones que me brindó.

\*

Al Sr. Juan José Martínez por su paciencia y apoyo en la realización de este trabajo.

\*

A mis amigas Vero, Yeni, Ana y Marisol por compartir conmigo una de las mejores etapas de mi vida y porque aún siguen y seguirán en mi corazón y pensamiento.

\*

A Rodrigo Patiño, gracias por coincidir conmigo tanto, por todo lo que significas para mi, por tu amistad que estoy segura que durará siempre, por tus palabras escritas y habladas, en fin, por todo y nada, pero sobre todo, gracias, por la inspiración que surgió contigo.

\*

A Raúl Rosas todo mi agradecimiento por abrirme tu corazón, donde descubrí un tesoro invaluable, nunca te deshagas de él porque va alimentar el alma de mucha gente. Amigo gracias por darme tanto y por último, gracias por tu apoyo en la realización de este trabajo que también es tuyo.

\*

Con mucho cariño para mi amigo Alberto García porque nunca dudaste que lo lograría, gracias por tu apoyo y además por nuestra adolescencia compartida.

\*

Para mi amigo Ramón Aguilar por todo lo que aprendí junto a ti y porque aún tienes y siempre tendrás gran parte de mi corazón contigo, no lo olvides.

---

---

\*

*A ti Lili, porque tu alegría y amistad hicieron posible la terminación de este trabajo. Me faltan palabras, solo sé que te extraño y deseo con toda el alma que pronto volvamos a estar juntas.*

\*

*Para ti Reyna mi amiga casi de la infancia, todo mi respeto y agradecimiento por cuidarme y amarme tanto.*

\*

*Con un profundo amor para mi coro Viento y todos sus integrantes especialmente a mis grandes amigos de aventuras Arturo, Lety, Paco, Carlitos, y Rodrigo V.*

\*

*A la Parroquia de Nuestra Señora de Lourdes por ser como mi segunda casa, al Grupo de Horizontes por los buenos y malos momentos y a ustedes mis amigos Rosa y Hugo Carmona, Verenice Hernández, Polo, Tony, y Rosa Ma. Aguilar.*

\*

*A la carrera de Química por todas las experiencias y momentos vividos y por los grandes amigos que encontré en ella.*

\*

*A la Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán y a la Universidad Nacional Autónoma de México por el orgullo de ser parte de ellas.*

\*

*A México por ser mi patria y por el futuro glorioso que tendrá, y del cual tendré la dicha de formar parte.*

\*

---

---

*Alex, sin tu apoyo y amor no lo  
hubiera logrado, mi alma está  
ligada a ti desde antes de los tiempos,  
porque Dios así lo dispuso y sinceramente  
no me pudo dar mejor regalo.*

*Gracias por mi pasado  
presente y futuro junto a ti.*

*Te Amo.*

*\**

*A la Virgen Santisima porque nada de  
todo lo anterior seria verdad si ella  
no me hubiera tomado de la mano  
desde antes de mi nacimiento.*

*Gracias Madre, por el privilegio de tu presencia.*

---



---

---

# ÍNDICE

RESUMEN .....	i
INTRODUCCIÓN.....	ii
OBJETIVOS .....	v
1. GENERALIDADES .....	1
1.1 <i>CATÁLISIS</i> .....	1
1.1.1 <i>Catálisis Heterogénea</i> .....	2
1.1.2 <i>Catalizadores sólidos</i> .....	4
1.1.3 <i>Diseño de catalizadores sólidos.</i> .....	5
1.2 <i>PROCESOS CATALÍTICOS EN EL PETRÓLEO</i> .....	7
1.3 <i>ACIDEZ DE MATERIALES SÓLIDOS</i> .....	10
1.3.1 <i>Acidez de Hammett</i> .....	11
1.3.2 <i>Superácidos</i> .....	12
1.4 <i>ZIRCONIA SULFATADA</i> .....	14
1.4.1 <i>Estructura de los sitios ácidos</i> .....	15
1.4.2 <i>Estructuras cristalinas</i> .....	20
1.4.3 <i>Efecto promotor del níquel</i> .....	23
1.5 <i>MECANISMO DE ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS</i> .....	25
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	28
2.1 <i>SINTESIS DE CATALIZADORES</i> .....	28
2.2 <i>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS</i> .....	29
2.2.1 <i>Espectroscopía de absorción atómica</i> .....	31
2.2.2 <i>Determinación del contenido de azufre</i> .....	32
2.2.3 <i>Fisisorción de nitrógeno (Método BET)</i> .....	33
2.2.4 <i>Termodesorción programada de amoniaco</i> .....	37
2.2.5 <i>Difracción de Rayos X</i> .....	39

---

---

---

2.3	<i>EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA</i> .....	40
3.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	43
3.1	<i>RESULTADOS DE ACTIVIDAD</i> .....	43
3.2	<i>EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE</i> .....	48
3.3	<i>SELECTIVIDAD HACIA PRODUCTOS</i> .....	51
3.4	<i>EFFECTO DEL PROMOTOR (Ni)</i> .....	53
3.5	<i>EFFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES</i> .....	56
3.6	<i>EFFECTO DE LA ACIDEZ</i> .....	59
3.7	<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X</i> .....	60
3.8	<i>ALCANCES Y PERSPECTIVAS</i> .....	63
4.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	64
	<b>REFERENCIAS</b> .....	65

---

---

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de actividad obtenidos en la reacción de isomerización de n-butano catalizada por materiales constituidos de  $ZrO_2$ -NiO- $SO_4^{2-}$  y soportados en  $Al_2O_3$ .

Para la evaluación de la actividad catalítica de los materiales se utilizó un sistema de microrreacción de flujo continuo operado a presión atmosférica y otro a presión de  $2.5Kg/cm^2$  ambos acoplados a un cromatógrafo de gases para el análisis de los productos y un procesador de datos. La temperatura de reacción fue de  $65^\circ C$ . Los productos obtenidos están constituidos por isobutano, propano e isopentano como componentes principales.

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante las técnicas de difracción de Rayos-X (RX), espectroscopía de emisión de plasma, fisiorción de nitrógeno y termodesorción programada de amoníaco (TPD- $NH_3$ ).

---

---

## INTRODUCCIÓN

Una de las reacciones de hidrocarburos de mayor importancia industrial es la isomerización de n-butano, debido a que el isobutano es la materia prima para la producción de isobutileno y éste es empleado para producir metil terbutil éter (MTBE) utilizado para incrementar el número de octano RON (Research octane number) en las gasolinas, a fin de sustituir el tetraetilo de plomo.

El uso de gasolinas con plomo tiene la desventaja de generar compuestos tóxicos con este metal contaminando la atmósfera. Una solución es emplear hidrocarburos parafínicos, que pueden prepararse al isomerizar los alcanos de cadena recta.

En la actualidad en la industria petroquímica para la isomerización de parafinas lineales son usados catalizadores líquidos, como el HF y el  $H_2SO_4$ , para obtener gasolina de alto octanaje, con el inconveniente de que estos ácidos actúan con acción corrosiva en las instalaciones de las plantas. Estos inconvenientes han propiciado la necesidad de utilizar otros materiales que eviten esta acción en las instalaciones. Actualmente se están estudiando materiales sólidos conocidos como superácidos con  $H_o = -13$  ( $H_o$  = acidez de Hammett).

La principal ventaja de los catalizadores sólidos superácidos frente a los líquidos es su fácil separación de la mezcla de reacción, facilidad de regeneración para su reutilización y baja corrosividad.

En las reacciones de isomerización de hidrocarburos los materiales ácidos protonan bases débiles como las parafinas, formándose, iones carbenio, que son los precursores para la síntesis de hidrocarburos ramificados.

---

---

La utilización de materiales de acidez elevada (superácidos) permite llevar a cabo las reacciones de isomerización a bajas temperaturas favoreciendo termodinámicamente la formación de productos ramificados [1], lográndose mayor selectividad hacia el isobutano y eliminándose reacciones secundarias, tales como, formación de carbono debido a la desintegración y desproporción de los compuestos presentes en la reacción. En la Figura 1 se muestran las vías de reacción secundarias que pueden presentarse en la isomerización de n-butano.

Existe una gama de catalizadores sólidos superácidos como los óxidos metálicos sulfatados de  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ . Actualmente uno de los catalizadores sólidos superácido que ha resultado prometedor para catalizar las reacciones de isomerización de parafinas ligeras es la zirconia sulfatada ( $ZrO_2-SO_4^{2-}$ ) ya que se ha encontrado que exhibe propiedades de superácido, mostrando valores de acidez ( $H_0$ ) del orden de -16 [2].

En recientes investigaciones se ha observado que el agregar hierro, magnesio o níquel a la zirconia sulfatada favorece grandemente la reacción de isomerización de n-butano debido a un mecanismo bifuncional [3]. En el presente trabajo se plantea el estudio de este tipo de materiales para la isomerización de n-butano, enfocándonos en la adición de níquel como metal promotor y un soporte de alúmina para estabilizar la actividad del catalizador en la reacción de isomerización de n-butano.

---

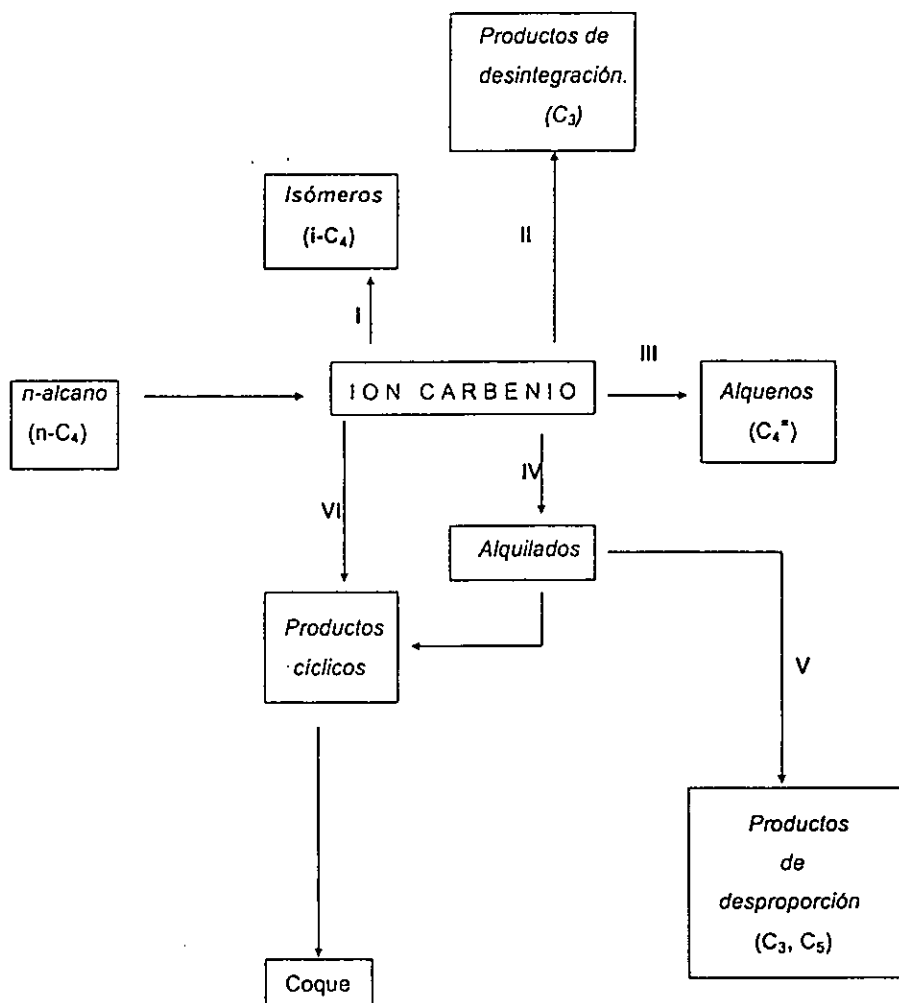


FIGURA 1 [4]

## OBJETIVOS

- Desarrollar un material superácido a partir de óxido de zirconio sulfatado y soportado en alúmina para ser probado como catalizador en la reacción de isomerización de n-butano.
  - Obtener un material que sea capaz de catalizar la reacción de isomerización de n-butano a temperatura baja (65°C).
  - Observar el efecto en la actividad catalítica de los materiales con:
    - La adición de un promotor a la zirconia sulfatada.
    - Concentración de sulfato.
    - Presión en la reacción de isomerización.
-

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 CATÁLISIS.

El término Catálisis se emplea para designar a un conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente.

La presencia de un catalizador en un sistema de reacción puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles. Se puede interpretar que un catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la reacción y facilita caminos que en su ausencia serían de escaso valor. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que pueda seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos.

Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

El catalizador no modifica la constante de equilibrio de la reacción ya que un aumento de la velocidad en una dirección de la reacción, es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa.

---



---

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones la catálisis puede ser:

- a) *Catálisis homogénea*: Los reactivos y el catalizador constituyen una misma fase. La velocidad es generalmente elevada, los venenos inofensivos y el estudio del mecanismo de reacción es relativamente fácil.
- b) *Catálisis heterogénea*: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos reaccionantes. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto.
- c) *Catálisis enzimática*: Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide. La catálisis enzimática se caracteriza por mostrar selectividad elevada a baja temperatura.

### **1.1.1 Catálisis heterogénea.**

En la catálisis heterogénea el efecto catalítico tiene lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurriendo a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
  2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
  3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
-

- 
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
  5. Desorción de los productos.
  6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
  7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1,2,6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3,4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química.

Los pasos 1 y 7 vienen determinadas por la dinámica molecular del sistema y principalmente por las características difusionales de reactantes y productos.

La estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química, condicionan básicamente los fenómenos que tienen lugar en los pasos 2 y 6.

Los pasos 3 y 5 dependen de las energías de activación de la adsorción y desorción de los reactantes y productos que intervienen en el proceso, así como de la extensión de la propia reacción química.

Por último, la etapa 4 está determinada por las características de la transformación química que tiene lugar con especies adsorbidas.

Se considera que los siete pasos descritos se producen en serie, de forma que cualquiera de ellas puede controlar la velocidad del proceso: cuando se

---

---

alcanza el estado estacionario, la velocidad de la etapa más lenta será la que determine la velocidad global del sistema.

### **1.1.2 Catalizadores sólidos.**

La mayoría de los procesos industriales utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos pueden ser descritos de la siguiente forma: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa* es la responsable de la actividad catalítica, ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede ser muy costosa y muy sensible a desactivarse por humedad, temperatura u otros factores, razón por la que en ocasiones se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Se ha comprobado que en determinadas circunstancias, el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa. Asimismo, se ha demostrado la posible influencia, tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie.

Entre los materiales más empleados como soportes de fases activas en la producción industrial son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón activado, zeolitas y sílice.

Las alúminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en sus diversos tipos, juegan un papel sumamente importante en catálisis, ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones (deshidratación, isomerización), en cuyo

---

---

caso deben considerarse como catalizadores másicos (exclusivamente constituidos por sustancias activas), o bien, pueden ser empleados como soportes de diversas entidades activas (metales, óxidos metálicos, sales, etc.).

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

### 1.1.3 Diseño de catalizadores sólidos.

Entre los factores que determinan, de una forma macroscópica, el diseño de un catalizador heterogéneo, pueden destacarse los siguientes:

Actividad: definida como la cantidad de reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador que presenta actividad elevada, puede llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas.

Grado de conversión: El grado de conversión ( $X_A$ ) se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas, es decir, para un cierto compuesto A se tiene:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}$$

Selectividad: La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (x) está dada por la relación de moles de producto obtenido ( $N_x$ ) entre el número de moles del reactivo límite transformados. Así, la selectividad hacia un cierto producto x con respecto a un reactivo A ( $S_x/A$ ), estará definida por:

---

---

---

$$S_{x/A} = \frac{(N_x)}{N_{A_0} - N_A}$$

**Rendimiento:** El rendimiento de una reacción en lo que se refiera a cualquiera de sus productos, se calcula mediante la relación del número de moles del producto x obtenido ( $N_x$ ) entre el número de moles de reactivo alimentados. Entonces, el rendimiento del producto x con relación al reactivo A ( $R_{x/A}$ ) se calcula como sigue:

$$R_{x/A} = \frac{N_x}{N_{A_0}}$$

La relación entre rendimiento, selectividad y conversión tiene la siguiente forma:

$$R_{x/A} = S_{x/A} * X_A$$

**Propiedades químicas:** Un catalizador es estable, cuando su actividad y selectividad se mantienen constantes con el tiempo. La estabilidad del catalizador depende de factores como la resistencia a los "venenos", presentes en la corriente de reactivos o productos.

En general el fenómeno de "envenenamiento" es un problema de selectividad de adsorción. Es decir, los llamados "venenos" se adsorben sobre el catalizador fuertemente y en forma preferencial, impidiendo así que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos.

**Propiedades físicas:** Los catalizadores deben presentar buena resistencia a la abrasión ya que los gases reactivos o diluyentes, pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades y con cambios de temperatura, lo que

---

---

---

ocasiona su deterioro. Los catalizadores deben presentar también resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la carga del reactor.

*Regeneración:* La actividad de los catalizadores tiende a disminuir con el tiempo de uso. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama "envejecimiento", en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de "envenenamiento".

Cierto número de los fenómenos de desactivación, son parcialmente reversibles. Mediante tratamientos de regeneración o de reactivación, donde puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

## **1.2 PROCESOS CATALÍTICOS EN EL PETRÓLEO.**

Los procesos catalíticos del petróleo tienen como objeto modificar las fracciones de éste para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado y se pueden clasificar de la siguiente manera:

a) *Desintegración (cracking)*. Transforma moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica.

b) *Reformación de gasolinas*. Aumenta el rendimiento de gasolinas así como en número de "octano", (el poder denotante de una mezcla de carburantes comparada con el iso-octano al que se le asigna un valor de 100).

---

---

c) *Hidrotratamientos*. Eliminan impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo.

d) *Hidrogenación-deshidrogenación*. Obtienen olefinas para petroquímicos o como proceso de purificación.

e) *Oxidación*. Las olefinas y aromáticos se transforman en aldehidos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos.

f) *Alquilación*. El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano en las gasolinas.

g) *Isomerización*. Las parafinas son isomerizadas. La fracción C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> que se encuentran en las gasolinas se isomeriza para dar productos de alto octanaje para ser mezcladas con las gasolinas.

Dentro de los procesos de la isomerización la obtención de isobutano resulta de interés, debido a que éste es la materia prima para la producción de isobutileno el cual a su vez, se emplea para producir metil terbutil éter (MTBE), utilizado para incrementar el número de octano (RON) en las gasolinas a fin de sustituir el tetraetilo de plomo.

La fracción de gasolina proveniente del petróleo se denomina gasolina directa, considerada de grado bajo y presentando rendimientos cortos. Los alcanos de cadena ramificada son combustibles superiores con relación a los compuestos de cadena recta porque son menos volátiles, se queman con menor rapidez y por lo tanto reducen el golpeteo o "cascabeleo" en motores de combustión interna. Los alquenos, alcanos y compuestos aromáticos de

---

---

cadena ramificada se pueden obtener de hidrocarburos del petróleo mediante la desintegración catalítica. Los alcanos de cadena ramificada se preparan a partir de los hidrocarburos por reacciones de alquilación y a partir de alcanos mediante *isomerización catalítica*.

La capacidad antidetonante de un combustible se puede valorar por su número de octano. El heptano es un combustible pobre que provoca un severo golpeteo en el motor de un automóvil. Se le ha dado arbitrariamente un número de octano de 0. Por otra parte el 2,2,4-trimetilpentano (que incorrectamente se conoce como iso-octano en la industria del petróleo) es un excelente combustible, y se le ha asignado el número de octano de 100. Los combustibles se comparan, en un motor de prueba con diversas mezclas de heptano y 2,2,4-trimetilpentano. Así una gasolina que muestre un rendimiento igual que una mezcla de 10% de heptano y 90% de 2,2,4-trimetilpentano tiene un número de octano de 90.

Una forma de aumentar el número de octano de las gasolinas es adicionando alcanos de cadena ramificada con un número de octano mayor. Otra consiste en agregarle pequeñas cantidades de tetraetilo de plomo,  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}]$ , conocida como gasolina etilica. El tetraetilo de plomo es un líquido azul altamente tóxico. En combustión, el tetraetilo de plomo forma agua, dióxido de carbono y óxido de plomo, que es inofensivo para los motores de combustión interna. El 1,3-dibromoetano,  $(\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br})$ , también a menudo se agrega a la gasolina etilica, y se combina con el óxido de plomo para formar bromuro de plomo volátil,  $(\text{PbBr}_2)$ , que se elimina con los gases del escape.

El uso de gasolinas con plomo presenta la desventaja de formar compuestos tóxicos del plomo que contaminan la atmósfera. La mejor solución es emplear alcanos altamente ramificados, que pueden prepararse por isomerización de alcanos de cadena lineal.

---



En la actualidad, en la industria petroquímica se usan catalizadores líquidos, tales como el HF y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para obtener gasolina de alto octanaje, pero tienen el inconveniente de que tales ácidos actúan con acción corrosiva en las instalaciones de las plantas petroquímicas. Este inconveniente ha mostrado la necesidad de utilizar otros materiales, como catalizadores heterogéneos, enfocados a reacciones que involucren la isomerización de parafinas de C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> y sus procesos de alquilación.

### 1.3 ACIDEZ DE MATERIALES SÓLIDOS.

Algunos materiales como los ácidos sólidos tienen la ventaja de poder separarse de la mezcla de reacción, son fáciles de regenerar y, además, tienen baja corrosividad.

Los sitios ácidos de estos materiales pueden describirse con los modelos de Brönsted y Lewis. De Brönsted cuando cede un protón y de Lewis, cuando el sitio actúa como aceptor de electrones.

Las siguientes reacciones, entre una superficie de un sólido catalítico ácido y una base (amoníaco) ejemplifican la acidez tipo Brönsted y Lewis.



Existen métodos para determinar la acidez de los materiales sólidos, uno de los más conocidos es el método de acidez de Hammett.

---

### 1.3.1 Acidez de Hammett.

La fuerza ácida de un sólido está definida como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida a su ácido conjugado y puede expresarse por la función de acidez de Hammett ( $H_o$ ), representada por la ecuación  $H_o = pK_a + \log \frac{|B|}{|BH^+|}$  donde  $|B|$  y  $|BH^+|$  son respectivamente las concentraciones de la base neutra (indicador básico) y su ácido conjugado.

En el caso de que el sólido superácido deba su acidez a la transferencia de electrones del adsorbato a la superficie, entonces la ecuación es la siguiente:

$H_o = pK_a + \log \frac{|B|}{|AB|}$  donde  $|AB|$  es la concentración de la base neutra que reaccionó con el ácido de Lewis (A) y  $|B|$  la concentración de la base neutra.

La base teórica indicada anteriormente es utilizada para determinar la fuerza ácida de los sólidos ácidos ( $H_o$ ), para lo cual se utilizan una serie de compuestos orgánicos (indicadores) [5] que varían su color original de acuerdo a la fuerza de acidez del material. A este método se le denomina "Método de Hammett".

Conforme el valor de  $H_o$  es menor, la superficie es más ácida. Cada indicador vira su color a diferentes valores de  $pK_a$  variando la fuerza ácida en un intervalo de 7.2 débil, hasta -16.04 fuerte. En la tabla 1 se muestra la serie de indicadores de Hammett que se utilizan así como su  $pK_a$ .

---

**TABLA 1**

*Indicador Básico, usado para la determinación de la fuerza ácida*

<b>INDICADOR</b>	<b>pKa</b>
p-nitrotolueno	-11.35
m-nitrotolueno	-11.99
p-nitrofluorobenceno	-12.44
p-nitroclorobenceno	-12.70
m-nitroclorobenceno	-13.16
2,4-dinitrotolueno	-13.75
2,4-dinitrofluorobenceno	-14.52
1,3,5-trinitrotolueno	-16.04

*Color de la forma básica, incoloro; color de la forma ácida, amarilla [5]*

Es importante considerar que el método de acidez de Hammett solo se puede utilizar para sólidos que sean blancos; debido a que es difícil ver el vire del indicador cuando la muestra es colorida; lo cual es una limitante en la determinación de acidez..

Sin embargo existen otros métodos para determinar este importante parámetro, que es la medida de la cantidad de adsorción-desorción de una base (amoníaco, piridina o quinolina) en el sólido catalítico que se estudia.

El método utilizado en el presente trabajo es la termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), el cual permite que los catalizadores se puedan comparar en términos de la cantidad de amoníaco adsorbido como una función de la temperatura, en un intervalo dado.

### **1.3.2 Superácidos.**

Un superácido se define como un compuesto cuya fuerza ácida es mayor que la del ácido sulfúrico al 100%.

El término de superácido fue por primera vez usado por Hall y Conant en 1927 [6] cuando encontraron que el ácido sulfúrico y perclórico en ácido acético glacial, podían formar sales con diversos compuestos carbonílicos (aldehidos y cetonas), Hall y Conant atribuyeron este comportamiento a la ionización de dichos ácidos en el ácido acético glacial. A este sistema se le llamó "solución superácida". Algunos tipos de materiales superácidos se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2  
Materiales superácidos y reacción en la que son utilizados

TIPOS DE SUPER-ÁCIDOS	EJEMPLOS		REACCIONES	(REF.)
Acidos Soportados (Superácidos líquidos soportados en diversos materiales)	<i>Superácido Líquido</i>	<i>Soporte</i>	Isomerización de parafinas y alquenos	[5] [11] [14]
	SbF <sub>5</sub> , TaF <sub>5</sub> , NbF <sub>5</sub> ; BF <sub>3</sub>	Oxidos Porosas: SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	SbF <sub>5</sub> -HF, SbF <sub>5</sub> -FSO <sub>3</sub> H, SbF <sub>5</sub> -RF (R=alquil), SbF <sub>5</sub> -CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Grafito	Alquilación	
	SbF <sub>5</sub> -HF-AlF <sub>3</sub>	Resinas de intercambio iónico	Oligomerización y Polimerización	
	Pt-SbF <sub>5</sub> , TaF <sub>5</sub> -NbF <sub>5</sub>		Carbonilación	
Acidos Combinados	AlCl <sub>3</sub> - CuCl <sub>2</sub>		Reacciones de carbocationes (alquilación de benceno con alcanos, polimerización de benceno)	[5] [7]
	Haluros de Aluminio - Sales metálicas (CuCl <sub>2</sub> -CuSO <sub>4</sub> )		isomerización de alcanos	[5, 8,9,10, 11,12, 13]
	Haluros de Aluminio - Resinas Sulfonadas			
Oxidos metálicos sulfatados	ZrO <sub>2</sub> - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TiO <sub>2</sub> - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Isomerización de n-butano, Acilación de derivados de benceno a partir de haluros de ácido, ruptura de anillos cíclicos como ciclopropano	[5] [14] [15]

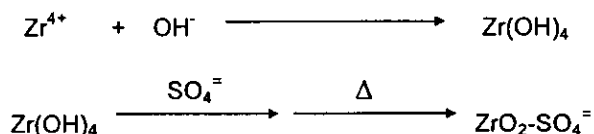
Dentro de la clasificación de los óxidos metálicos sulfatados, Hino y Arata [16] en 1979 reportaron el efecto del  $\text{SO}_4^{2-}$  en sólidos catalíticos tales como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), encontrándose valores de  $\text{H}_0 = -16.2$ . También observaron que el grupo sulfónico es adsorbido en la fase amorfa y no en la cristalina.

La estructura final de un óxido metálico sulfatado se debe principalmente al método de preparación utilizado. En este trabajo se sintetizó el sólido  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  con un promotor  $\text{NiO}$  soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 1.4 ZIRCONIA SULFATADA.

Las propiedades de superácido de la zirconia sulfatada y su potencial como catalizador de isomerización de hidrocarburos a baja temperatura han provocado gran número de investigaciones acerca de su comportamiento catalítico y propiedades fisicoquímicas.

El procedimiento de preparación de la zirconia sulfatada ( $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ ) se efectúa en la siguientes etapas, obtención del hidróxido de zirconio, sulfatación y calcinación [18].

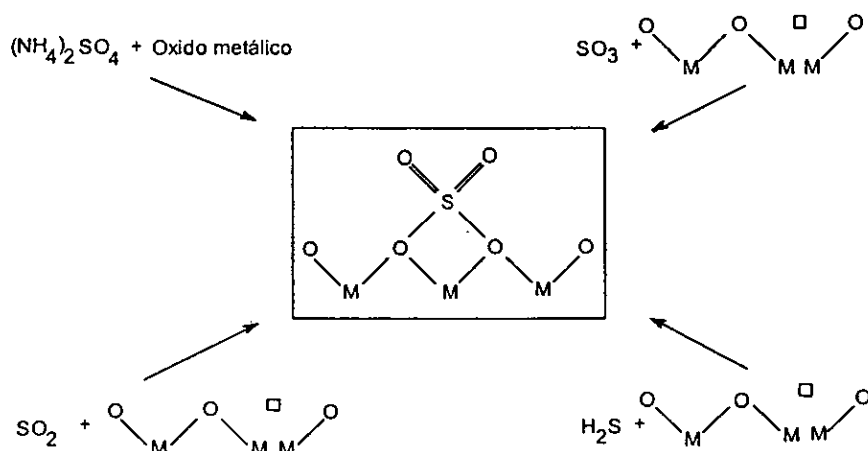


La obtención del hidróxido de zirconio se puede realizar a partir de un alcóxido de zirconio (método de sol-gel) o por precipitación de su sal inorgánica.

En el proceso de sulfatación se generan los sitios ácidos. Este es independiente del origen del azufre (Sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , trióxido de

azufre  $\text{SO}_3$ , dióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , ácido sulfhídrico  $\text{H}_2\text{S}$ ) utilizado para introducir el ion sulfónico, obteniéndose la misma estructura [7]. En la Figura 2 se observa lo anterior.

FIGURA 2



*Sitios ácidos en un óxido metálico generados por diferentes fuentes de azufre.*

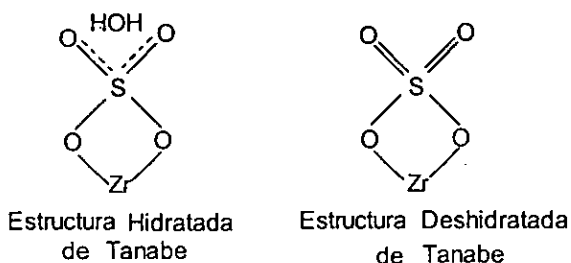
Diversos trabajos [36,17,37] muestran el empleo del ácido sulfúrico para introducir el ion sulfato al óxido metálico, ya que ha demostrado ser igualmente eficaz que los indicados anteriormente. En el presente trabajo se utilizó el ácido sulfúrico como medio de impregnación de  $\text{SO}_4^{2-}$

#### 1.4.1 Estructura de los sitios ácidos.

Para comprender como el sulfato promueve la superacidez, se han realizado estudios que determinan la estructura de la superficie de las especies sulfatadas.

Usando espectroscopía de IR y de fotoelectrón de Rayos-X, Tanabe y colaboradores [14] propusieron la estructura de un quelato bidentado que podemos ver en la Figura 3. Esta estructura es similar a un sulfato inorgánico complejo, la salida de agua transforma la estructura del sulfato y la asemeja a un sulfato orgánico con un carácter fuertemente covalente de una doble ligadura de  $S = O$ .

FIGURA 3



*Quelato bidentado propuesto por Tanabe.*

Ellos proponen que esta estructura para explicar como se genera la superacidez, debido al efecto inductivo de los electrones de la doble ligadura de la estructura  $S=O$ , de esta manera, se incrementa la deficiencia electrónica en el átomo metálico unido al grupo sulfónico. Este efecto da un fuerte carácter de acidez de Lewis al zirconio.

Por el contrario Lavalley y colaboradores [22,23], proponen una estructura en donde la doble ligadura  $S=O$  está anclada en la superficie del óxido a través de 3 uniones  $S-O-Zr$  (Figura 4). Sin embargo este modelo estaría en contradicción con el estado de oxidación  $6+$  del azufre, observado sobre la superficie de las zirconias sulfatadas catalíticamente activas. Otra especie se forma con un alto contenido de sulfato, y esta estructura es considerada como un polisulfato del tipo  $S_2O_7$  (Figura 5). Lavalley, al igual que Tanabe, reportó el efecto del agua sobre estas especies por medio de espectroscopía de IR, indicando que las especies sulfatadas hidratadas tienen una estructura

iónica unida a dos átomos metálicos (Figura 6) Esto fue confirmado por Morterra y colaboradores [33].

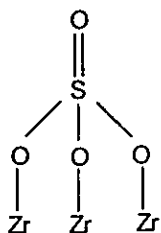


Figura 4

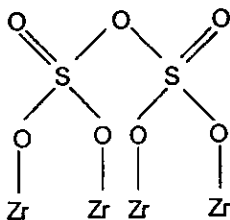


Figura 5

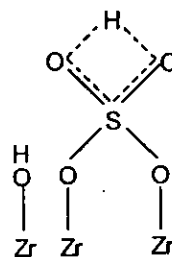
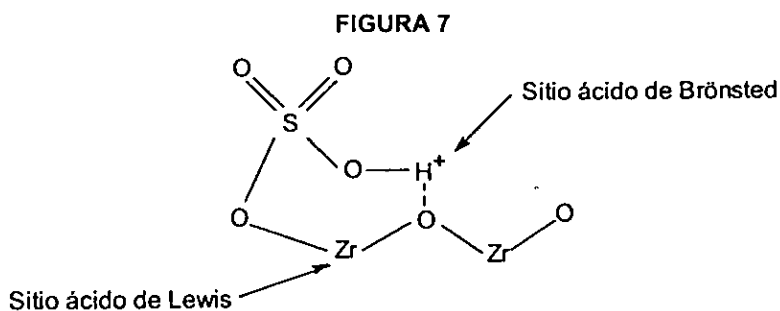


Figura 6

*Estructuras propuestas por Lavalley.*

Otro modelo estructural es el propuesto por Kustov y colaboradores [24], quienes argumentan acerca del intercambio de grupos  $\text{OH}^-$  presentes en el hidróxido de zirconio por unos aniones  $\text{HSO}_4^-$ . Esta estructura tiene un carácter covalente coordinado en el enlace hidrógeno oxígeno de la superficie de la zirconia. Este mismo modelo ha sido propuesto por Adeeva y colaboradores [40]. En este modelo los sitios ácidos de Lewis y Brönsted están a una gran proximidad, la Figura 7 muestra lo anterior.

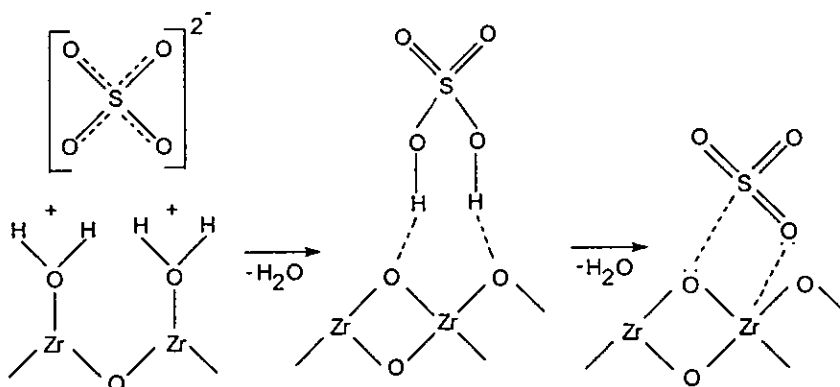


*Estructura propuesta por Kustov. Carácter covalente coordinado en el enlace hidrógeno oxígeno de la superficie de la zirconia.*



Enfin, Babou y colaboradores [25,26] consideran los sitios ácidos de la zirconia sulfatada como una molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soportada sobre la superficie de la zirconia, la cual puede ser reversiblemente hidratada. En condiciones de deshidratación elevada se obtiene una especie  $\text{SO}_3$  adsorbida, con una fuerte acidez de Lewis. Para un estado de hidratación intermedio, la presencia de especies  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HSO}_4^-$  promueve una fuerza ácida de Brönsted. Este efecto reversible de agua es particularmente importante para las aplicaciones catalíticas porque modifica la naturaleza de la acidez. (Figura 8).

FIGURA 8



*Estructura propuesta por Enfin, Babou y colaboradores. Una molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soportada sobre la superficie de la zirconia la cual puede ser reversiblemente hidratada.*

La generación de sitios ácidos de Lewis se explica por el efecto inductivo del doble enlace  $\text{S}=\text{O}$  como se vió anteriormente; sin embargo la etapa de enfriamiento después de la calcinación, para materiales de este tipo, puede hacer que se vuelva a hidratar, produciendo grupos  $\text{OH}$  que actúan como sitios ácidos de Brönsted [27].

---

Kazushi Arata [28] observó, por medio de absorción de piridina en la zirconia sulfatada, que los sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en los catalizadores son fácilmente modificados por adsorción, desorción de moléculas de agua.

F. Babou y colaboradores [25,26] confirman también que las especies sulfatadas son fuertemente influenciadas por la adición de agua.

La presencia de acidez de tipo Lewis o Brønsted a presentado varios conflictos en su interpretación. Algunos investigadores indican que solamente se encuentra acidez de tipo Lewis [31] mientras que otros afirman que son los dos tipos [19, 39]. En trabajos recientes se ha indicado que la acidez de tipo Brønsted es la más importante para la actividad de estos materiales catalíticos [22,32]. La formación de sitios ácidos de Brønsted es favorecida a concentraciones altas del grupo sulfónico [22, 32, 33] pero otros factores como el grado de hidratación, preparación y activación son factores importantes en la acidez.

Como se ve, no existe realmente un acuerdo en la literatura con respecto a la naturaleza de los sitios ácidos. Monterra and Marchese [29] dicen que el agua es completamente eliminada de la superficie de la  $ZrO_2$  a  $600^\circ C$ , eliminándose así los sitios ácidos de Brønsted; de acuerdo con Yamaguchi y colaboradores [31], cuando se calcina de  $600$  a  $675^\circ C$  la zirconia sulfatada la acidez es sólo de Lewis. Sin embargo por espectroscopía de IR, Nascimento y colaboradores [32] encontraron sitios ácidos de ambos tipos cuando calcinaron a altas temperaturas, no obstante los materiales que ellos calcinaron a altas temperaturas fueron almacenados sin cuidados específicos por lo que es posible que la acidez de Brønsted que ellos encontraron fuera producida por la readsorción de agua de la atmósfera, la cual no se eliminó cuando volvieron a calcinar las muestras a  $450^\circ C$ , además encontraron que la actividad catalítica máxima corresponde a la presencia de los sitios ácidos

---

---

de Brönsted y Lewis. El grupo de Monterra [32] considera que solo la acidez de Lewis está presente en la muestra deshidratada. En un trabajo reciente [34] se estudió la influencia de la concentración de sulfato en  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  y encontraron que con una concentración baja de sulfato (por debajo de 2 átomos de azufre por  $nm^2$  que corresponde a la mitad de la monocapa de  $SO_4^{2-}$ ) se favorece la acidez de tipo Lewis, y concentraciones arriba de 2 átomos por  $nm^2$  favorecen la acidez de tipo Brönsted, lo anterior debido a la influencia del agua sobre las especies sulfatadas es decir que hay una transformación parcial de acidez de Lewis a Brönsted cuando el agua está presente. Estos autores encontraron que calcinando a  $400^\circ C$  aproximadamente 50% del potencial de acidez de Brönsted se pierde; y cuando se calcina a  $550^\circ C$  se elimina casi toda la acidez de este tipo y es totalmente perdida a una temperatura de  $600^\circ C$ . A esta temperatura solo la acidez de Lewis está presente. Comelli y colaboradores [35] indican que cuando la  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  se calcina por debajo de  $480^\circ C$ , está presente la acidez de Brönsted y Lewis, como lo comentó Monterra y colaboradores [34] y cuando se calcina a  $620^\circ$  solamente la acidez de Lewis puede estar presente.

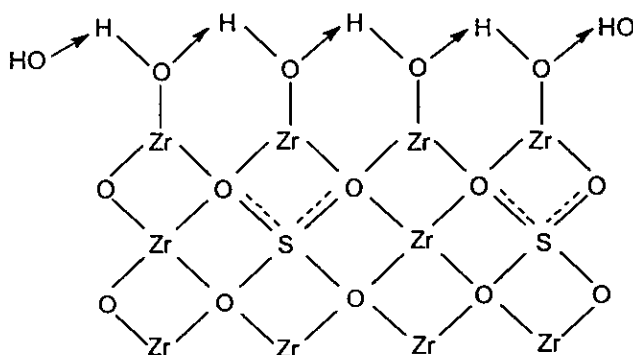
#### 1.4.2 Estructuras cristalinas.

El óxido de zirconio puede existir en diferentes estructuras cristalinas en función de la temperatura de calcinación, siendo éstas la estructura tetragonal y monoclinica. Algo que se ha observado es que la presencia del ión sulfato retarda los cambios de fases cristalinas. Parera y su grupo de investigación [27] observaron que después de secar a  $110^\circ C$  hidróxido de zirconio obtenido, por precipitación de su sal inorgánica, las fases cristalinas obtenidas del  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  calcinado a  $400^\circ C$  son una mezcla de la tetragonal y monoclinica, y que aumentando la temperatura de calcinación a  $675^\circ$  se incrementa la cantidad de fase monoclinica. Por el contrario, calcinando  $SO_4^{2-} / ZrO_2 \cdot nH_2O$  a  $400^\circ C$  se obtiene una estructura amorfa y calcinándolo a

---

620°C se obtiene la tetragonal. En recientes investigaciones [36] David A. Ward y Edmond I. Ko, indican que cuando el sulfato es introducido en una síntesis tipo sol-gel se observa retenido en la red de éste, no en la superficie. La presencia de este grupo actúa modificando la cristalización de la zirconia, cuando la activación es a baja temperatura (500°C) se obtiene una estructura amorfa observada por Rayos-X y los grupos sulfatos presentes se consideran en un estado inactivo, a esta temperatura el material no es químicamente modificado y no modifica a la zirconia, considerando de esta manera que solamente se encuentran grupos de acidez de Lewis que son inactivos para la isomerización de n-butano, en este estado, y además la presencia de grupos hidroxilos en la superficie aún permanecen a esta temperatura (Figura 9).

FIGURA 9



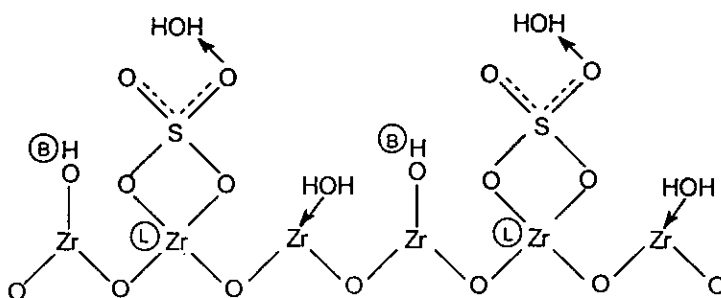
Material Amorfo Inactivo

*Sulfato retenido en la red de la zirconia, el material es inactivo para la isomerización de n-butano.*

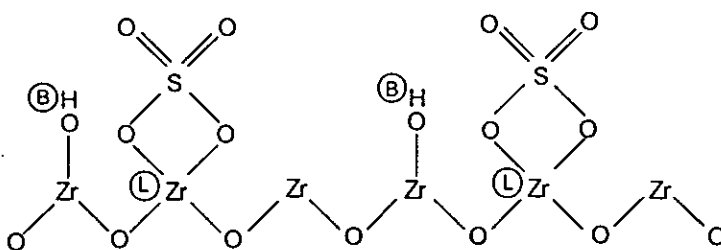
Cuando se calcina a 550°C durante dos horas, se observa una cristalización, el grupo sulfónico se coloca sobre la superficie del material (figura 10), en este proceso, se pierden algunos grupos sulfato, además de producirse una

deshidroxilación, permitiendo de esta manera la formación de grupos fuertemente ácidos de tipo Brönsted y Lewis capaces de isomerizar al n-butano.

FIGURA 10



Zirconia tetragonal activa (hidratada)



Zirconia tetragonal activa (deshidratada)

(B) Sitios ácidos de Brönsted

(L) Sitios ácidos de Lewis

*El grupo sulfónico está colocado sobre la superficie del material lo que hace que se generen los sitios activos.*

Ward y Ko al igual que Babou [25,26] afirman que los grupos sulfatos fortalecen los sitios ácidos de Brönsted, existiendo aún a altas temperaturas debido a que son muy afines a las moléculas de agua.

---

### 1.4.3 Efecto promotor del níquel.

La zirconia catalíticamente activa es motivo de las investigaciones realizadas por J.M. Parera [27], quién preparó una zirconia sulfatada por calcinación a 620°C por tres horas, obteniendo un material catalíticamente activo para la isomerización de n-butano a 300°C con una estructura tetragonal. Gao Zi y colaboradores [37] obtuvieron otra zirconia sulfatada calcinada a 650°C altamente selectiva a 20°C. J.C. Yori y colaboradores [18], dicen que la temperatura de calcinación óptima para obtener una zirconia sulfatada activa es de 620°C, sus catalizadores muestran un máximo de actividad a 300°C, Mukaida y colaboradores [30] consideran que los sitios más activos son producidos a altas temperaturas.

Hsu y colaboradores [39] fueron los primeros en observar que la actividad de la zirconia sulfatada para la isomerización de n-butano podría ser enormemente mejorada por la adición de Fe y Mn. Ellos postularon que este mejoramiento se debe a la generación de sitios adicionales con más fuerza ácida que los encontrados en el plano de la zirconia sulfatada. Por el contrario, en un trabajo más reciente, Adeeva y colaboradores [43] proponen que la razón del mejoramiento se debe al incremento en la producción de alquenos los cuales pueden participar en la reacción. Estos autores han presentado argumentos convincentes en favor de un mecanismo propuesto previamente por Guisnet [41]. Este mecanismo involucra la formación de un intermediario  $C_8$  obtenido por oligomerización de  $C_4$  (Los mecanismos detallados para la isomerización de n-butano se comentan en el punto 1.5). Subsecuentemente el  $C_8$  sufre una transposición y finalmente un rompimiento que produce una molécula de isobutano. Adeeva y colaboradores [40] concluyeron que un mecanismo semejante puede ser aplicado a la zirconia sulfatada promovida por óxidos de metales de transición. La actividad de deshidrogenación normalmente exhibida por los

---

---

metales de transición puede ser responsable del incremento en la actividad de isomerización de la reacción.

En su patente, Hsu y colaboradores [39] indican que no sólo el Fe y Mn, sino además otros metales de transición son efectivos para la promoción de la zirconia sulfatada. M.A Coelho y colaboradores [3] reportan la isomerización de n-butano con zirconia sulfatada promovida con Fe, Fe-Mn y Ni. Sus resultados soportan la idea de un mecanismo bifuncional el cual no está relacionado con la modificación de la acidez de la zirconia sulfatada, mas bién el metal de transición puede atraer a las olefinas, provocando una alta concentración de éstas cerca de los sitios ácidos lo que provoca el incremento de la velocidad de oligomerización. En esta investigación el material catalíticamente más activo fue el promovido por el Ni, lo cual no quiere decir que sea mejor que el Fe y el Mn ya que como se ha visto anteriormente la actividad del catalizador es influenciada por diversos factores, sin embargo es bueno enfatizar que no únicamente el Fe y el Mn tienen la facultad de mejorar la actividad del catalizador.

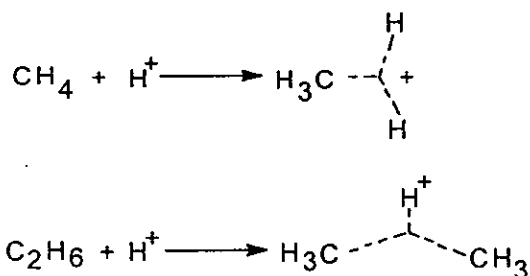
En lo que concierne a la influencia del procedimiento de sulfatación sobre la formación de sitios activos, existen tres condiciones que se deben de satisfacer para obtener una zirconia catalíticamente activa

- i) El estado de oxidación del azufre en la superficie de la zirconia sulfatada debe ser 6+ [41,19].
  - ii) La sulfatación se debe de efectuar sobre un soporte de zirconia en su fase amorfa. [42,35].
  - iii) La fase cristalina de la zirconia sulfatada debe estar en su fase tetragonal. [36,27,35]
-

### 1.5 MECANISMO DE ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS.

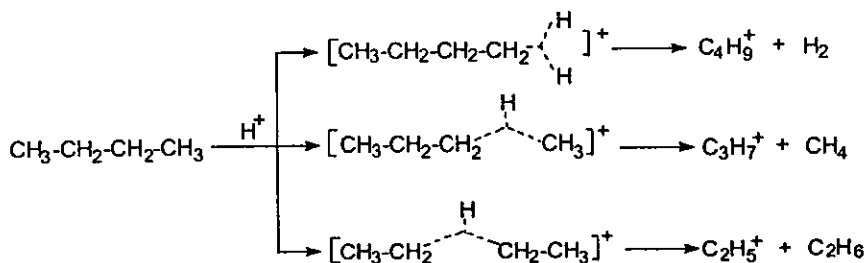
Algunos de los mecanismos propuestos para la isomerización de parafinas con sólidos superácidos se muestran a continuación:

- Por medio de catalizadores superácidos y bajo un efecto de acidez de Brønsted se logra la protonación de bases muy débiles de la siguiente manera [5]:



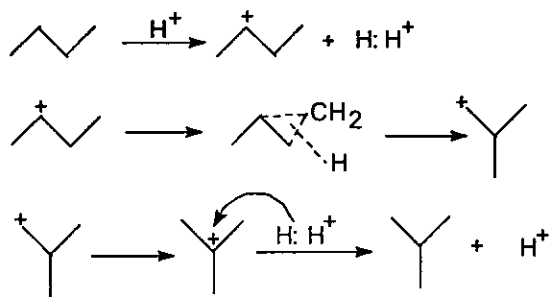
Una característica de la protonación en medio superácido es que ésta tiene lugar en el enlace C-H ó C-C uniendo dos electrones a tres centros.

En el caso del butano la protonación, mediante un ácido de Brønsted, puede llevarse a cabo como se muestra a continuación [5]:

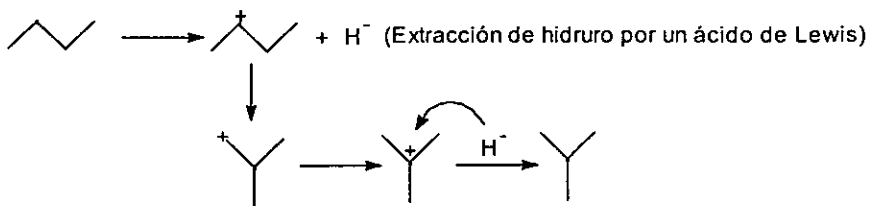




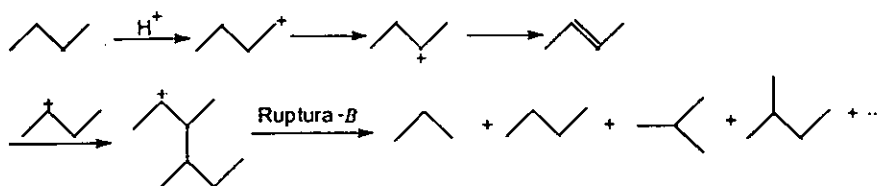
- Otro mecanismo de reacción explica que la transposición del grupo alquilo, después de haberse formado el carbocatión, puede realizarse a través de la formación de ciclopropano protonado [17]:



- Cuando la acción catalítica de la zirconia sulfatada sobre la parafina se debe a sitios ácidos de Lewis[5], se propone el mecanismo en donde la extracción de hidrógeno por un sitio ácido de este tipo inicia la reacción con la formación de un carbocatión seguido por la migración del metilo y finalmente la formación de isobutano por la adición de hidrógeno al carbocatión:



Otro mecanismo propuesto [2], es el que explica la obtención de productos de desproporción en la reacción de isomerización de n-butano e involucra una reacción en la cual una pequeña cantidad de alqueno reacciona con un catión alquilo para formar oligómeros los cuales por ruptura- $\beta$  producen isobutano e isopentano, termodinámicamente favorecidos [5]:



Un punto sobresaliente del análisis de estos sistemas catalíticos, es que a pesar de la aparente simplicidad de su preparación, existe gran número de parámetros, que determinan la naturaleza, fuerza y distribución de los sitios activos presentes sobre la superficie de este sólido. A este respecto se puede mencionar:

- Procedimiento de obtención del hidróxido de zirconio.
- Temperatura y procedimiento de secado.
- Cantidad de azufre incorporado a la zirconia.
- Temperatura de calcinación de la zirconia sulfatada.
- Evaluación catalítica.

Este estudio permite contribuir al entendimiento de este sistema catalítico y obtener un material activo para la isomerización de n-butano a bajas temperaturas, para lo cual se sintetizaron una serie de zirconias sulfatadas, bajo el método de coprecipitación, adicionando níquel como metal promotor y alúmina como soporte.

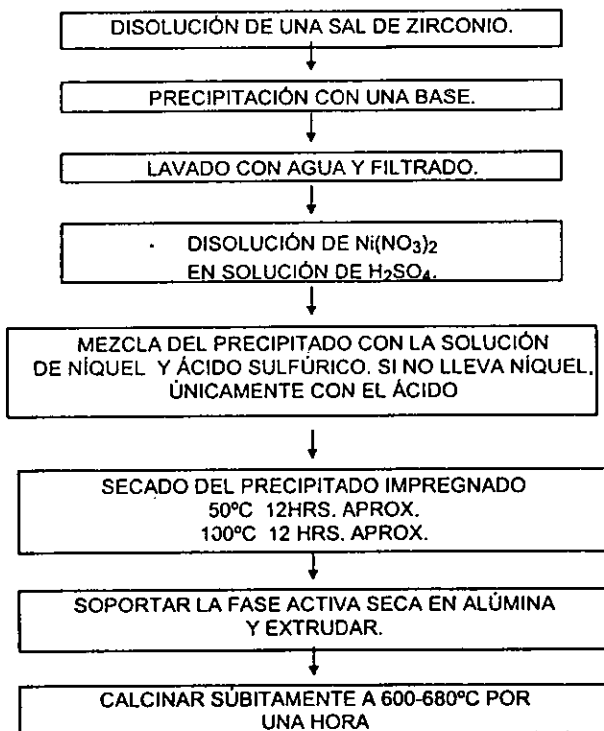
---

---

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

Se decidió estudiar composiciones de  $ZrO_2 - SO_4^{2-} - NiO - Al_2O_3$ , con el fin de observar la influencia de la concentración de sulfato en la actividad y selectividad del catalizador en la reacción de isomerización de n-butano. De esta manera, se optó por sintetizar los materiales por el método de precipitación, siguiendo el siguiente esquema:



---

La sal de zirconio se disolvió en agua desmineralizada y se le adicionó hidróxido de amonio al 29% hasta alcanzar un pH = 11. El precipitado se lavó varias veces con agua hasta pH neutro y se filtró. Posteriormente se le agregó nitrato de níquel previamente disuelto en una solución de ácido sulfúrico, (cuando la muestra no lleva níquel se agrega únicamente el ácido). Se dejó secar a 50°C durante 12 horas y luego otras 12 horas a 100°C. A cada una de las muestras previamente molidas se les agregó alúmina y se mezcló bien. Se extrudaron (formar "churros" de muestra con una jeringa especial) las muestras y se dejaron secar a temperatura ambiente y una noche a 100°C. Se calcinó cada muestra súbitamente a 600-680°C una hora con flujo de aire y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Con base en la investigación bibliográfica, se decidió variar la cantidad de azufre en el orden de 5.0 a 7.0% ya que esta dentro del intervalo de concentración donde se ha visto que la zirconia sulfatada es activa [32,27]. Así mismo el níquel se conservó en 1.0% aproximadamente de acuerdo al porcentaje manejado en la bibliografía [3]. Se probaron diferentes cantidades de alúmina como soporte, ya que de esto no se encontró información bibliográfica, y experimentalmente se observó que la concentración que en nuestro caso resultó satisfactoria fue la que se reporta en este trabajo que es de 8.0 a 9.0% de aluminio.

## **2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

Las propiedades texturales (área, volúmen y distribución de poro) así como la acidez, estructura cristalina, cantidad de azufre (en este caso) etc., de los catalizadores son un parámetro importante para entender el comportamiento del catalizador y predecir su actividad y estructura.

En la Tabla 3 se resumen las técnicas empleadas para la caracterización de catalizadores industriales.

---

TABLA 3

CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES Y MÉTODOS PARA SU DETERMINACIÓN.	
PROPIEDAD	MÉTODO DE MEDICIÓN
*Composición química global	Espectroscopía de absorción atómica
*Area total, volumen y distribución de poro.	Fisisorción de nitrógeno (Método BET)
*Acidez total	Termodesorción programada de amoniaco (TPD-NH <sub>3</sub> )
*Identificación de fases cristalinas	Difracción de Rayos-X
Area metálica	Quimisorción selectiva de gases
Tamaño de partícula y dispersión	Difracción de Rayos- X; Microscopía electrónica
Grupos funcionales	Quimisorción selectiva, espectroscopía infrarroja.
Resistencia mecánica	Prueba de presión y abrasión.

\* Técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo

De las técnicas anteriores para la caracterización de los materiales catalíticos se seleccionaron las de:

- Espectroscopía de absorción atómica.
- Determinación del contenido de azufre.
- Fisisorción de nitrógeno (BET).
- Termodesorción programada de amoniaco (TPD-NH<sub>3</sub>).
- Rayos - X

Consideradas como las más básicas e importantes para tener una idea del comportamiento de los materiales catalíticos.

A continuación se detallan las técnicas de caracterización usadas en la caracterización de los materiales sintetizados.

### 2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica.

Como se ve en la tabla 3, este método permite saber la composición química global de un catalizador por medio de hacer incidir un haz de luz con una longitud de onda determinada sobre un átomo en estado basal, este puede absorber dicha radiación y resultar excitado, esta acción es el fundamento de la absorción atómica.

La aplicación de fuentes de radiación particulares y de longitud de onda seleccionadas, permite ser utilizado en el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos químicos específicos que se encuentran en presencia de otros.

El mecanismo de la absorción atómica se explica de la siguiente manera:

Si un haz de luz de determinada longitud de onda con una intensidad  $I_0$ , es dirigido hacia una flama que contiene un campo de átomos de la muestra a analizar, la intensidad de luz  $I_0$  decrece proporcionalmente en relación con la cantidad de energía absorbida por los átomos presentes. Cuando el haz de luz restante es dirigido hacia el detector, éste procederá automáticamente a medir la intensidad de luz reducida ( $I$ ), ésto permite medir la concentración del elemento por determinar de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$T = I/I_0; \quad \%T = (I/I_0)(100); \quad A = 100 - \%T$$

donde:  $I_0$  = Intensidad inicial  
 $I$  = Intensidad reducida  
 $T$  = Transmitancia  
 $A$  = Absorbancia

---

De aquí, la absorbancia se define como:

$$A = \log (I/I_0)$$

Haciendo uso de la ecuación de Beer se calcula la concentración por medio de la siguiente relación lineal:

$$A = abc$$

donde:

- a = Coeficiente de absorción, el cual es característico para cada elemento
- b = Distancia que atraviesa el haz de luz
- c = Concentración de la especie absorbida en la celda de cada absorción.

En la utilización de esta técnica de caracterización se empleó un espectrógrafo Perkin Elmer modelo S-2380 equipado con varios fototubos que funcionan como detectores, y como gas de combustión se emplea una mezcla de acetileno-aire; dicho equipo se calibra previamente con una solución de concentración conocida del mismo elemento a determinar.

### **2.2.2 Determinación del contenido de azufre.**

Este análisis consiste en pesar la muestra que se va a analizar y ponerla en un sistema con las siguientes condiciones: atmósfera de oxígeno puro y a 1350°C.

La combinación de la temperatura del horno y el flujo provocan en la muestra la combustión. Todos los compuestos del material que están contenidos en este sistema tienen un proceso de oxidación-reducción que provoca que el azufre soportado en el material se libere para formar SO<sub>2</sub>. Después de cierto tiempo, el oxígeno comienza a fluir para acelerar la combustión de materiales difíciles y el azufre en forma de SO<sub>2</sub> se libera como gas. El equipo utilizado fue de marca LECO modelo SC-444 acoplado a un microprocesador, que proporciona los datos

---

---

en forma de % en peso de azufre. Tal aparato está especificado para la determinación de azufre en gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos.

### **2.2.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).**

Dentro de las características de mayor importancia de los catalizadores sólidos se encuentran las texturales (término ocupado comúnmente en la industria que involucra las propiedades fisicoquímicas de superficie específica, volumen y distribución de poros).

Lo que se denomina "método BET", es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto.

Las técnicas experimentales están basadas en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido o líquido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno ha recibido el nombre de adsorción. La variada intensidad con la que se adhieren las moléculas adsorbidas divide la adsorción en física y química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida; esta fuerza, debido a su debilidad, permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es más intensa y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido. Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan sólo por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría BET se aplica al caso de adsorción física.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número  $N_a$  de

---



moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas  $N_a$  se puede convertir a un volumen adsorbido  $V_a$  a condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de gases ideales:

$$P V_a = N_a RT$$

Manteniendo fija la temperatura  $T$  es posible variar la presión del equilibrio  $P$  y para cada valor específico de presión se tendrá un nuevo valor de  $V_a$ . A la gráfica  $V_a$  contra  $P$  se le llama isoterma de adsorción.

En el método de BET se supone que hay una adsorción es física y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores; Basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual se indica a continuación:

$$\frac{P/P_s}{V_a (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (1)$$

Donde:

- $V_a$  = Volumen del gas adsorbido (adsorbato) a la presión  $P$ .
- $V_m$  = Volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie (adsorbente) con una monocapa completa.
- $C$  = Constante que depende de la temperatura.
- $P_s$  = Es la presión de saturación del adsorbato, característica del adsorbato. Existen tablas donde puede obtenerse su valor.

$C$  y  $V_m$  se calculan a través de los datos experimentales  $V_a$  y  $P$ , y graficando  $(P/P_s) / V_a(1 - P/P_s)$  contra  $(P/P_s)$ . De las rectas resultantes se calcula la pendiente  $(C - 1 / V_m C)$  y la ordenada al origen  $(1 / V_m C)$ . De estas dos ecuaciones

es posible evaluar las dos constantes C y  $V_m$ , en particular el volumen de una monocapa completa está dado por:

$$V_m = \frac{1}{\text{Ordenada al origen} + \text{Pendiente}} \quad (2)$$

El valor de  $V_m$  así obtenido se usa para calcular el área específica de un sólido.

#### A) Área específica.

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente factible de ser ocupado por el adsorbato; cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. Para calcular esta propiedad utilizado como adsorbato el nitrógeno y la técnica de BET, basta con trabajar en la región lineal de la ecuación (1). Trabajando en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa, y si se conoce el área transversal de una molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de la molécula de nitrógeno ( $\sigma$ ) es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ . El área específica de una muestra se calcula, a partir de la siguiente ecuación:

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\sigma(\text{\AA}^2) \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot V_m \text{ (ml/g)}}{22.414 \cdot 10^3}$$

que al sustituir el valor de  $\sigma$  para nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado con la ecuación (1), la ecuación anterior se reduce a:

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{4.35}{\text{Ordenada al origen} + \text{Pendiente}}$$

---

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato, y por esta razón existe una tendencia a usar nitrógeno como gas de referencia, expresándose todos los resultados con referencia a este gas.

*B) Volumen total de poro.*

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. Cuantificar el área específica de los poros de un adsorbente, es en muchos casos importante, debido a que ahí es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico; por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal, que permitan a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos, tal información de esta propiedad de tipos estructural, se obtiene al calcular la distribución de diámetro de poros para un adsorbente dado.

"El volumen específico total de poro es el espacio máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra dentro del sólido".

En el caso de un polvo, esta definición incluye el volumen interfacial de las partículas de polvo. Las unidades de esta característica textural son  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Algunas consideraciones pertinentes a éste pueden ser:

■ *Volumen efectivo de poro.*

Este volumen representa el espacio vacío producido por los poros dentro de cada partícula, es el volumen total intersticial entre las partículas, por unidad de masa.

■ *Tamaño de poro.*

La clasificación y nomenclatura de los tamaños de poro aceptado es la siguiente:

---

**TABLA 4**  
*Clasificación de los tamaños de poro*

<b>TIPO DE PORO</b>	<b>DIÁMETRO</b>
Macroporo	mayor de 50nm
Mesoporo	entre 4 y 50nm
Microporo	menor de 4nm

*C) Distribución de diámetro de poro.*

Se refiere al porcentaje que representan distintos diámetros con respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen penetrado contra la presión, y resulta progresivamente la presión del líquido.

En donde se considera un modelo de poros cilíndricos, lo que permite determinar el volumen intersticial y obtener el volumen efectivo de poro, a partir del volumen total de ellos.

Para determinar las características texturales de los materiales preparados se utilizó un equipo Digisorb modelo 2600, aplicando las técnicas ASTM-D3663 y ASTM-D4222.

La absorción de nitrógeno se lleva a cabo a 77.3°K y los valores son proporcionados por un integrador acoplado al equipo.

**2.2.4 Termodesorción programada de amoniaco.**

El método de termodesorción programada de amoniaco (TPD-NH<sub>3</sub>) comprende la medición del amoniaco desorbido en función de la elevación de la temperatura a una velocidad de calentamiento programada linealmente sobre un material.

El método ha sido aplicado para obtener información acerca de los diferentes tipos de fuerza de enlace entre el adsorbato y la superficie sólida.

---

El análisis de las señales de desorción de amoníaco obtenidas nos permite calcular el número de sitios activos en la adsorción, la constante de rapidez y la energía de activación de la desorción, proporciona información acerca de la naturaleza de la adsorción, así como de la interacción adsorbato-adsorbente.

En esta técnica la velocidad de calentamiento debe ser constante para cada experimento y los productos termodesorbidos pueden ser analizados cromatográficamente.

Para medir la acidez de un catalizador mediante esta técnica, se lleva a cabo tres etapas:

1. Pretratamiento de la muestra. El cual tiene por objeto eliminar la humedad y otras impurezas que estén presentes. Con tal objetivo, se incrementa la temperatura hasta 500°C haciendo vacío y manteniendo la muestra a esta temperatura durante 6 hora, preparando así la superficie para la adsorción de  $\text{NH}_3$ .
  2. Adsorción de amoníaco. Esta se lleva a cabo a 200°C por medio de "pulsos de  $\text{NH}_3$ " en flujo de helio, lo cual permite calcular la acidez total por diferencia entre la cantidad inyectada y la cantidad adsorbida, expresando esto en miliequivalentes de amoníaco adsorbidos por gramo de catalizador (meq  $\text{NH}_3$  /g cat.).
  3. Termodesorción programada. La desorción con temperatura programada (TPD) nos permite (utilizando una velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min. desde 120 hasta 600°C, en flujo de helio), desorber el amoníaco que anteriormente fue adsorbido por la muestra y de esta manera obtener un termograma que nos indica la forma de desorción y esta se relaciona con la distribución de la fuerza ácida.
-

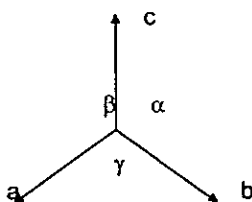
### 2.2.5 Difracción de Rayos-X.

La difracción de Rayos X es un método analítico basado en la medición de la señal de difracción de radiación. Se emplea en la caracterización físico-química de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea, determina parámetros tales como cristalinidad, composición de las fases cristalinas, etc.

Los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los Rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. Así, la información proviene de la "masa" en su conjunto y las determinaciones correspondientes son, por lo tanto, valores promediados dentro de esta "masa" que constituye al sólido.

La mayoría de las fases sólidas de las sustancias puras son cristalinas. Un medio cristalino está formado por la precipitación periódica, según tres direcciones no coplanares. De un grupo de átomos (constituidos por uno o varios) de la misma o distinta naturaleza. Los tres ejes no coplanares, característicos del cristal, se designan por a, b y c, cuya disposición en el espacio se indica mediante los ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , como se indica en la Figura 11:

Figura 11



En un cristal el arreglo de los átomos se repite a intervalos en las tres dimensiones y sus posiciones se pueden expresar mediante coordenadas referidas a un origen cualquiera; por tanto, la estructura de una sustancia amorfa solo se distingue de la de un cristal porque la relación entre los valores de los ángulos es cada vez más

---

imprecisa es decir, en la sustancia amorfa no existe orden a lo largo de sus tres dimensiones.

La ecuación que se aplica a la difracción de Rayos - X es la de W. H. Bragg y señala lo siguiente:

$$\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$$

Donde:  $\lambda$  = Longitud de onda del haz de Rayos - X

$d$  = Distancia interplanar

$\theta$  = Ángulo de incidencia de haz de Rayos - X

Puesto que el diagrama o difractograma de Rayos - X depende únicamente de la forma, tamaño y tipo de red, la posición de los átomos y la naturaleza de los mismos, en cada especie cristalina presentará un diagrama de polvos característico de ella.

Para el análisis de esta caracterización se utilizó un Difractómetro de Rayos-X marca Siemens modelo D-500, utilizando una fuente de cobre de  $\text{Cu K}_\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ .

En el presente trabajo el parámetro importante a definir mediante esta técnica de caracterización es establecer a que tipo de estructura corresponden los sólidos catalíticos preparados y evaluados en la reacción de isomerización de n-butano.

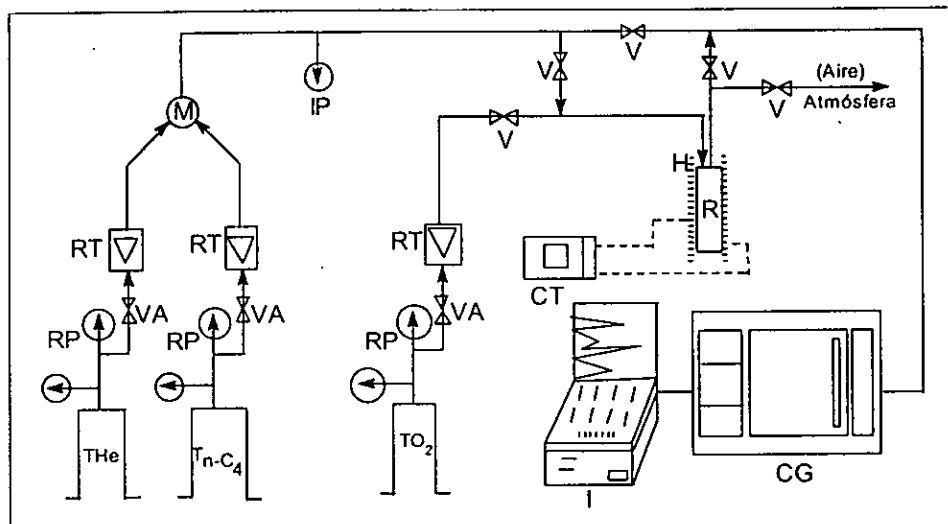
### **2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

Los equipos experimentales para la evaluación catalítica de los materiales sintetizados fueron a nivel microrreacción y flujo continuo, a presión atmosférica y de  $2.5 \text{ Kg / cm}^2$ , siendo la implementación parecida entre ellos. La figura 12 muestra las partes esenciales de las plantas de reacción distinguiéndose entre ellas:

---

- Sistema de alimentación de reactivos.
- Sistema de reacción química.
- Sistema de análisis y procesador de datos.

Figura 12  
DISEÑO DE LA PLANTA



#### NOMENCLATURA.

(T He) Tanque de Helio, (Tn-C<sub>4</sub>) Tanque de n-Butano, (TO<sub>2</sub>) Tanque de Oxígeno, (RP) Reguladores de presión, (RT) Rotámetros, (VA) Válvulas de agua, (V) Válvula de control de flujo, (IP) Indicador de presión, (CT) Controlador e indicador de temperatura, (H) Horno, (R) Reactor, (CG) Cromatógrafo de gases, (I) Integrador, (M) Mezclador de gases.

El sistema de alimentación de reactivos está formado por tres cilindros, de n-butano, helio y oxígeno respectivamente, válvulas de control de flujo (V) y medidores de flujo (RT). El sistema de reacción química está constituido por un reactor (R) de cuarzo; Para el caso de la evaluación a presión atmosférica; y un reactor tubular; para el caso de la evaluación a presión de 2.5Kg; un horno de calentamiento (H) y controladores de temperatura (CT). El sistema de análisis y procesador de datos comprende una unidad de análisis constituida por un



cromatógrafo de gases (GC) HP 3700 equipado con una columna empacada 23% SP 1700/Cromosorb PAW con longitud de 9.15 metros y un diámetro de 1/8 de pulgada acoplado a un integrador (I), el detector que se utilizó fue de ionización de flama.

En la tabla 5 se muestran las condiciones de operación para la evaluación de los materiales sintetizados.

**TABLA 5**

*Condiciones de operación para la evaluación catalítica de los materiales preparados.*

	PRESIÓN ATMOSFÉRICA	PRESIÓN DE 2.5 Kg/cm <sup>2</sup> .
Temperatura	65°C	65°C
Flujo de n-butano	0.40 ml/min	8.5 ml/min
Flujo de pretratamiento	1.60 ml/min	1.60 ml/min
Masa del catalizador	0.5 g	3.3 g
WHSV*	0.52 h <sup>-1</sup>	0.52 h <sup>-1</sup>

\* Relación de peso de alimentación de reactivos entre el peso del catalizador empleado.



**TABLA 7**  
**RESULTADOS DE CONVERSIÓN SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO PARA LA**  
**ISOMERIZACIÓN DE *n*-BUTANO CON ZNA-1 A 65°C**

TIEMPO (min.)	CONVERSIÓN (% mol)		% DE SELECTIVIDAD A ISOBUTANO		RENDIMIENTO (% mol)	
	Presión		Presión		Presión	
	Atm.	2.5 kg/cm <sup>2</sup>	Atm.	2.5 kg/cm <sup>2</sup>	Atm.	2.5kg/cm <sup>2</sup>
20	2.50	49.50	94.82	90.93	2.37	45.01
40	4.40	39.00	95.00	92.90	4.18	36.23
60	5.80	29.00	94.44	93.52	5.67	27.12
80	7.00	27.00	95.03	94.31	6.65	25.46
100	7.20	27.00	94.45	94.52	6.80	25.52
120	7.05	26.80	94.94	94.91	6.69	25.44
140	7.00	28.00	94.44	95.08	6.61	26.62
160	6.95	27.90	94.52	95.13	6.57	26.54
180	6.20	26.70	95.60	95.30	5.93	25.44
200	5.50	24.30	95.40	95.20	5.25	23.13
220	3.95	21.00	95.01	95.10	3.75	19.97
240	2.50	18.50	94.70	94.50	2.37	17.48
260	1.10	14.95	94.45	93.40	1.04	13.96
280	0.00	11.50	0.00	92.20	0.00	10.60
300	0.00	7.00	0.00	91.02	0.00	6.37



**TABLA 9**  
**RESULTADOS DE CONVERSIÓN SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO PARA LA**  
**ISOMERIZACIÓN DE n-BUTANO CON ZNA-3 A 65°C**

TIEMPO (min.)	CONVERSIÓN (% mol)		% DE SELECTIVIDAD A ISOBUTANO		RENDIMIENTO (% mol)	
	Presión		Presión		Presión	
	Atm.	2.5 kg/cm <sup>2</sup>	Atm.	2.5 kg/cm <sup>2</sup>	Atm.	2.5 kg/cm <sup>2</sup>
20	1.00	15.00	99.37	93.33	0.99	13.99
40	2.05	20.00	94.67	93.25	1.94	18.65
60	3.05	24.50	96.02	93.93	2.93	23.01
80	3.50	28.80	94.42	93.79	3.30	27.01
100	3.52	27.50	95.85	94.50	3.37	25.99
120	3.45	26.00	95.69	94.69	3.30	24.62
140	3.42	24.00	94.39	93.43	3.23	22.42
160	3.00	22.00	94.72	93.30	2.84	20.53
180	2.50	20.50	95.02	94.91	2.37	19.46
200	2.00	17.50	94.97	93.10	1.90	16.29
220	1.60	14.90	94.51	92.02	1.51	13.71
240	0.90	11.00	94.12	91.20	0.85	10.03
260	0.20	8.50	93.87	90.30	0.19	7.67
280	0.00	7.00	0.00	88.70	0.00	6.21
300	0.00	3.00	0.00	86.80	0.00	2.60



### **3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE.**

Todos los materiales preparados a partir de la zirconia sulfatada fueron activos en la reacción de isomerización de n-butano a las condiciones establecidas.

Las curvas de las gráficas 1 y 2 muestran los resultados de actividad para los materiales sintetizados, cuya composición, determinada por espectroscopia de emisión de plasma se puede ver en la tabla 11 y su contenido de azufre en la tabla 12.

Se graficaron los datos que se obtuvieron de las muestras ZNA-1 a ZNA-4, ya que como se ve en las tablas 11 y 12 prácticamente la única diferencia entre ellas es el contenido de azufre.

*Nota: Los materiales están identificados por las iniciales de los elementos metálicos que contienen (zirconio Z, níquel N, aluminio A).*

---

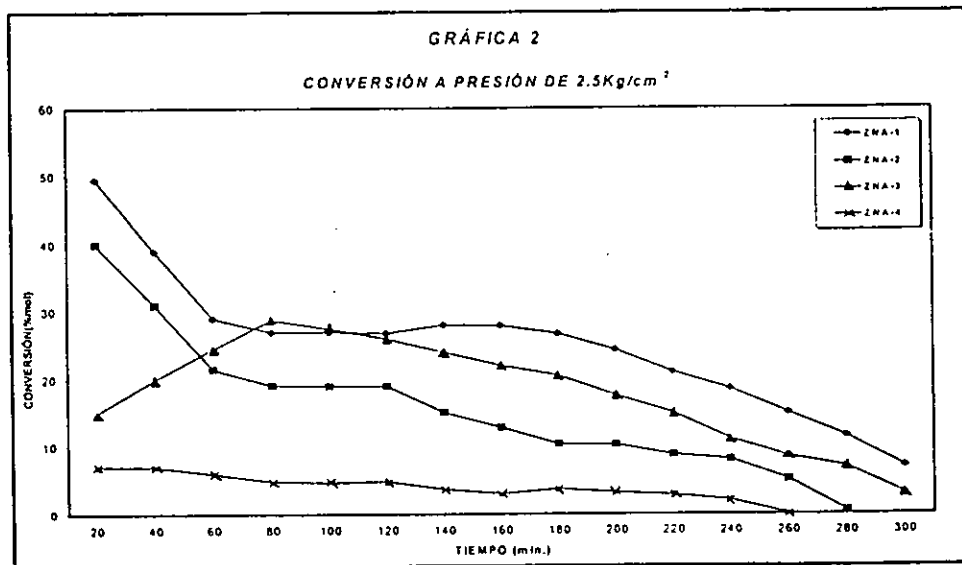
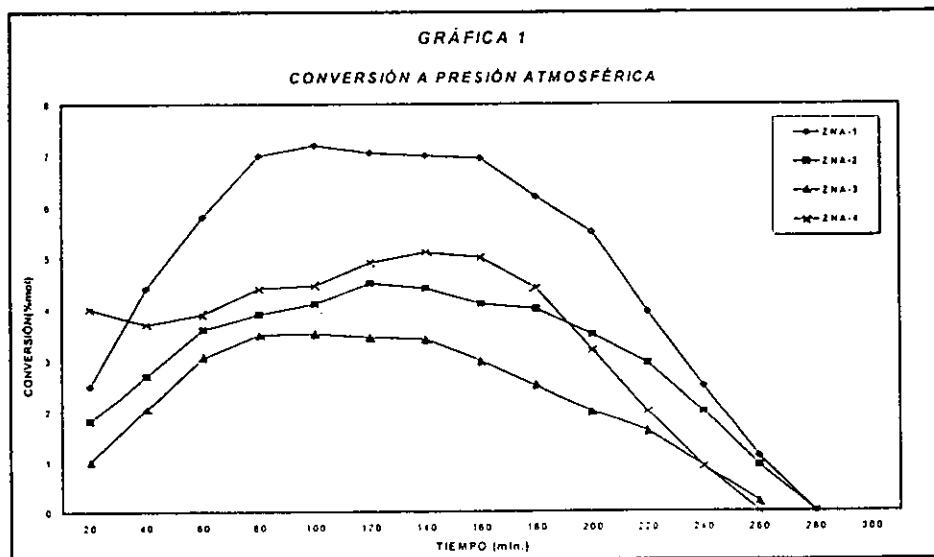




TABLA 11

*Composición de los materiales preparados, obtenida por absorción atómica*

MATERIAL	COMPOSICIÓN		
	Zr %	Ni %	Al %
ZNA-1	84.96	1.035	8.72
ZNA-2	84.43	1.042	8.77
ZNA-3	83.90	1.047	8.82
ZNA-4	83.37	1.052	8.86
ZA-1	85.99	0.000	8.73

TABLA 12

*Contenido de azufre en las muestras preparadas*

MATERIAL	COMPOSICIÓN	% EN PESO DE AZUFRE
ZNA-1	$ZrO_2 - NiO - Al_2O_3 - SO_4^-$	5.30
ZNA-2	$ZrO_2 - NiO - Al_2O_3 - SO_4^-$	5.75
ZNA-3	$ZrO_2 - NiO - Al_2O_3 - SO_4^-$	6.23
ZNA-4	$ZrO_2 - NiO - Al_2O_3 - SO_4^-$	6.72
ZA-1	$ZrO_2 - Al_2O_3 - SO_4^-$	5.28

En las gráficas anteriores se puede observar que se tiene una conversión máxima cuando la cantidad de azufre es de 5.3% en peso para las dos presiones de trabajo consideradas y que ha medida que el % en peso de azufre se incrementa la conversión tiende a ser menor. Tal comportamiento se aprecia mejor a 2.5 kg/cm<sup>2</sup> de presión ya que a presión atmosférica la diferencia en el % de conversión de ZNA-1 a ZNA-4 no es significativamente grande.

El % de conversión se ve favorecido a presión de 2.5 kg/cm<sup>2</sup> ya que aunque se considera que en este tipo de reacciones el efecto de la presión no tiene efecto sobre el mecanismo de la reacción, si tiene cierta influencia en el proceso experimental de acuerdo a lo reportado por G.L Frischkorn [44] donde indica que se obtienen mejores resultados de conversión cuando se opera a presión mayor a la atmosférica.

En la tabla 13 se pueden ver los grados de desactivación para los materiales sintetizados. En dicha tabla se observa que el material que tiene el mejor valor de grado de desactivación ( $X_a 200 / X_a 60$ ) a las dos presiones trabajadas, fue la composición ZNA-1, que es la que menos se desactiva durante el periodo de operación probado.

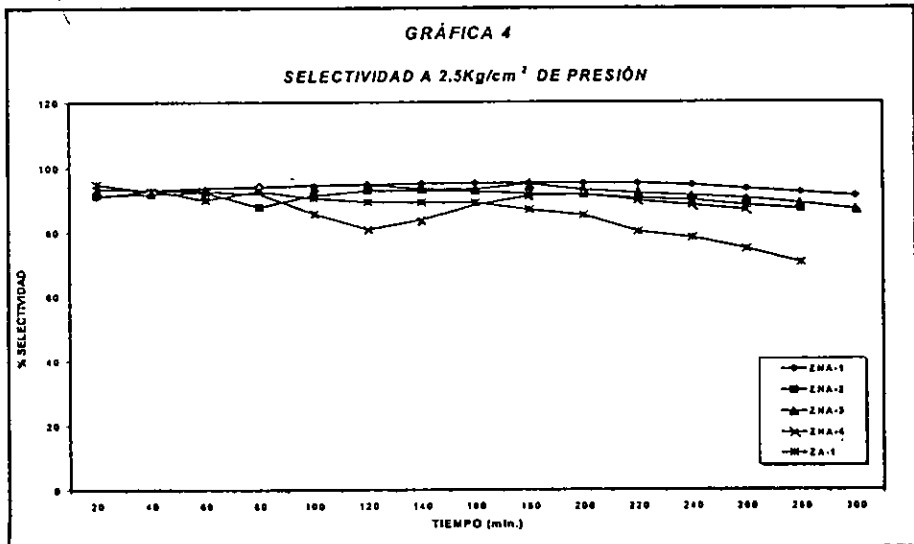
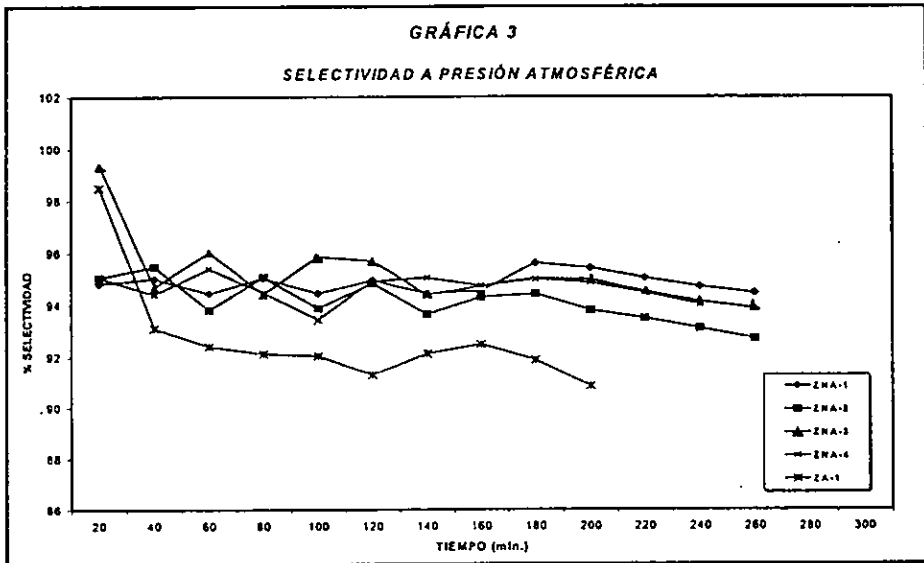
TABLA 13  
DATOS DE DESACTIVACIÓN PARA LOS MATERIALES ZNA-1 A 4 y ZA-1 PROBADOS A 65°C  
EN LA ISOMERIZACIÓN DE n-BUTANO.

PRESIÓN DE 2.5 kg/cm <sup>2</sup>							
	COMPOSICIÓN						GRADO DE DESACTIVACIÓN
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Xa 200 min.	Xa 60 min.	Xa 200min. / Xa 60 min.
ZNA-1	69.6	0.8	9.6	20	24.30	29.00	0.84
ZNA-2	68.8	0.8	10.4	20	10.20	21.15	0.47
ZNA-3	68.0	0.8	11.2	20	17.50	24.50	0.71
ZNA-4	67.2	0.8	12.0	20	3.20	6.00	0.53
ZA-1	70.4	0.0	9.6	20	7.30	10.00	0.73
PRESIÓN ATMOSFÉRICA							
	COMPOSICIÓN						GRADO DE DESACTIVACIÓN
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Xa 200 min.	Xa 60 min.	Xa 200min. / Xa 60 min.
ZNA-1	69.6	0.8	9.6	20	5.50	5.80	0.95
ZNA-2	68.8	0.8	10.4	20	3.40	3.60	0.94
ZNA-3	68.0	0.8	11.2	20	2.00	3.05	0.65
ZNA-4	67.2	0.8	12.0	20	3.20	3.90	0.82
ZA-1	70.4	0.0	9.6	20	0.60	4.40	0.14

### 3.3 SELECTIVIDAD HACIA PRODUCTOS.

Las gráficas 3 y 4 muestran el comportamiento de la selectividad hacia los productos de reacción para todos los materiales, incluyendo ZA-1 que no contiene níquel, como se puede ver en la tabla 11.

Por el análisis de los cromatogramas obtenidos en la isomerización de n-butano, se puede identificar al n-propano, n-butano, isobutano y n-pentano como componentes principales de reacción, sin embargo el mayor producto obtenido fue el isobutano, con datos de selectividad del orden de 70 a 98% mol lo cual indica que las condiciones de reacción y en especial la temperatura de 65°C, son adecuadas para la isomerización y no permiten la desintegración catalítica, ya que esta ocurre normalmente a altas temperaturas.



---

Es importante hacer notar que cuando se opero a presión de  $2.5 \text{ kg/cm}^2$  se observo un comportamiento regular manteniéndose la selectividad aproximadamente en 95%. Por el contrario los resultados obtenidos a presión atmosférica resultaron con mayor irregularidad en su comportamiento.

Por otra parte es significativo el comportamiento para el material ZNA-1 ya que en general mostró los mejores resultados de selectividad hacia isobutano con las dos presiones experimentales.

### **3.4 EFECTO DEL PROMOTOR (Ni).**

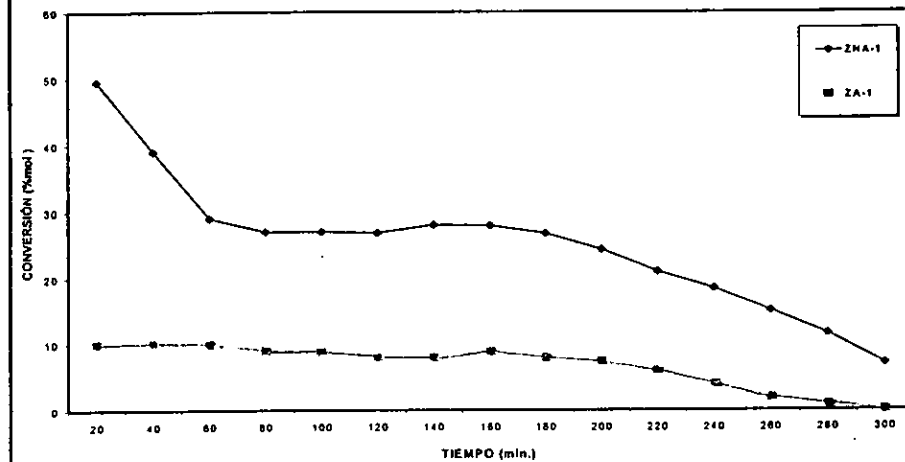
Las gráficas 5 y 6 muestran el comportamiento de los materiales ZNA-1 y ZA-1 en la reacción de isomerización de n-butano a isobutano.

Como se ha indicado, la composición ZNA-1 contiene 1.035% en peso de níquel a diferencia de ZA-1 que no contiene níquel. En lo que respecta al % en peso de azufre, aluminio, zirconio estos son prácticamente los mismos en ambos casos lo que puede observarse en las tablas 11 y 12.

---

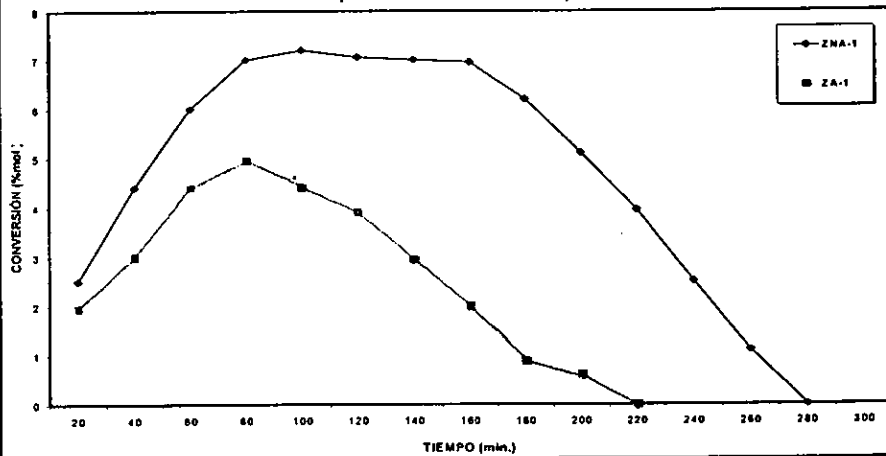
GRÁFICA 5

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR  
(2.5Kg/cm<sup>2</sup> DE PRESIÓN)



GRÁFICA 6

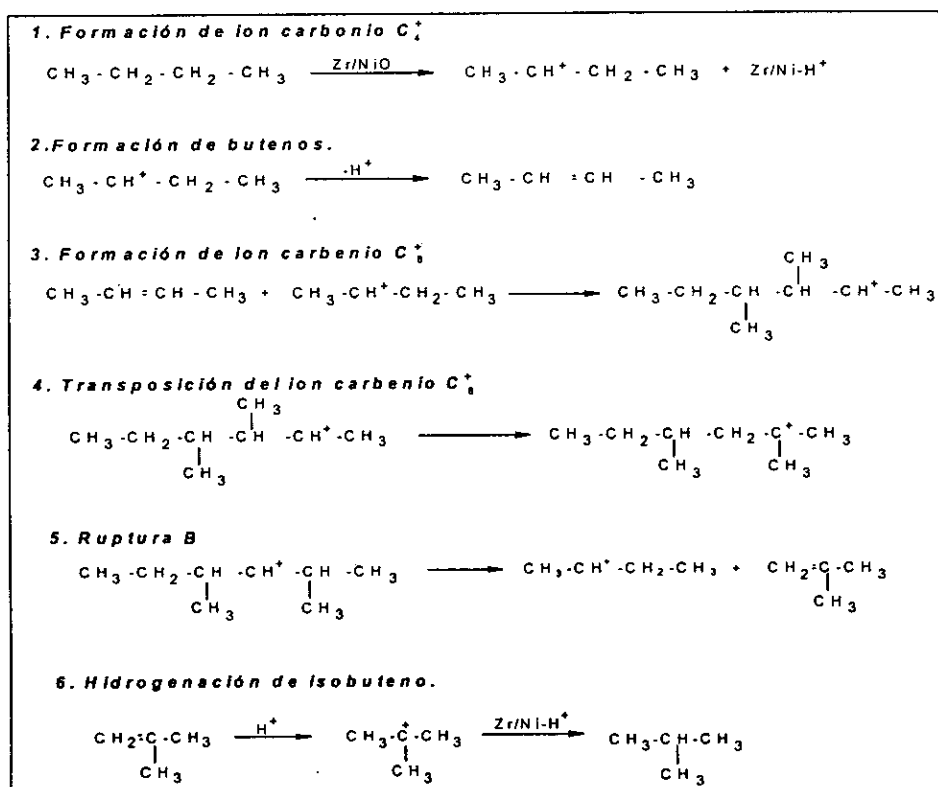
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR  
(PRESIÓN ATMOSFÉRICA)



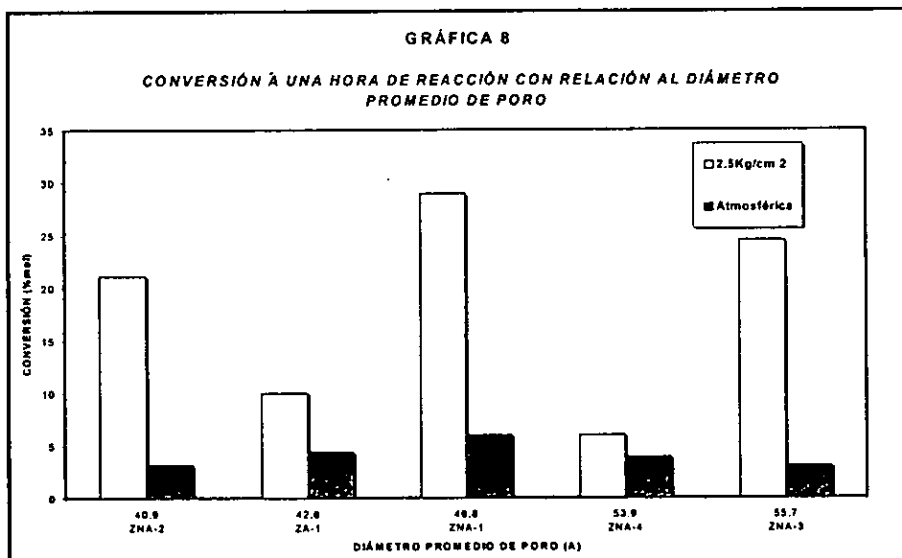
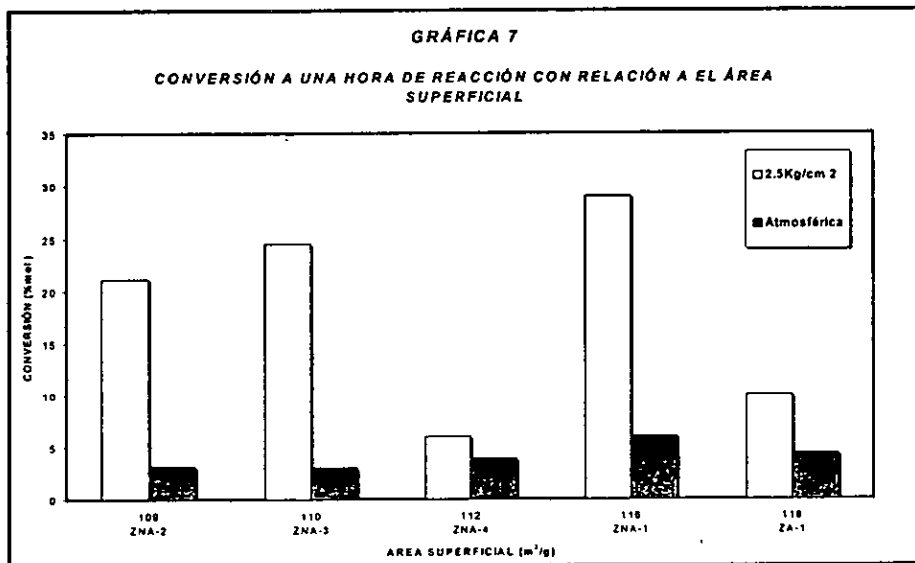
Claramente se nota en estas gráficas que ZNA-1 tiene conversiones más altas que ZA-1, además de que esta última se desactiva más rápido. Este comportamiento se atribuye al efecto promotor del Ni en la actividad y estabilidad de los materiales, de acuerdo a lo reportado por Adeeva y colaboradores [40].

Lo anterior puede deberse a que el mecanismo de reacción sea considerado por una vía bimolecular con formación de un carbocatión  $C_4^+$  que interacciona con una olefina  $C_4^{2-}$  dando un ion  $C_8^+$  el cual por transposición forma el isobutano y productos como el propano e isopentano. Tal mecanismo se muestra en la Figura 13.

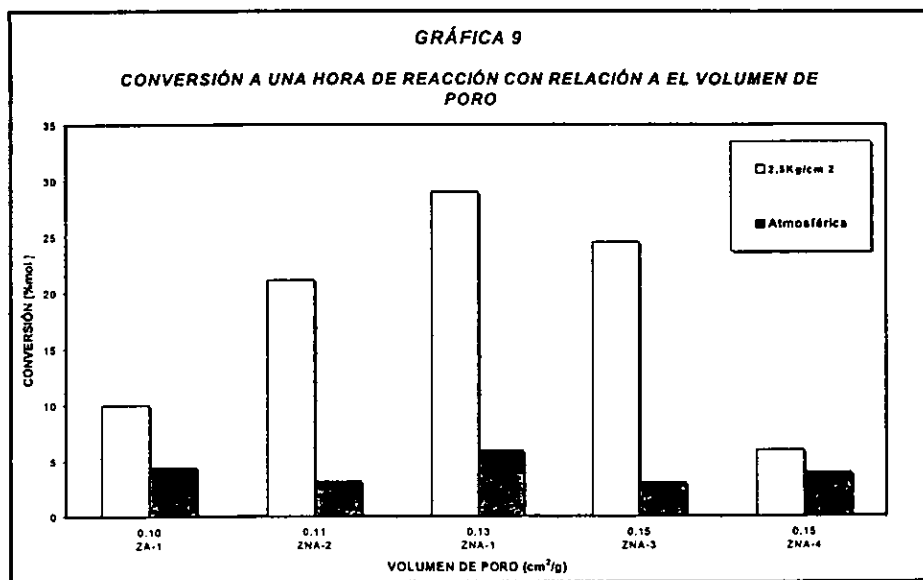
Figura 13











De acuerdo a lo observado en las gráficas se puede notar que los datos de conversión no son radicalmente influenciados por estas propiedades. Los valores para estas propiedades texturales no varían mucho de un material a otro debido a que la diferencia entre las composiciones ZNA-1 a ZNA-4 se debe básicamente al contenido de azufre.

En el caso de ZA-1, las propiedades texturales no varían mucho con respecto a los materiales que contienen níquel debido a que la cantidad de éste en ZNA-1 a ZNA-4 es pequeña y por lo tanto no se nota la diferencia con el que no lo contiene.

El material ZNA-1, cuyas propiedades texturales fueron: Área superficial 116m<sup>2</sup>/g, volumen de poro 0.13cm<sup>3</sup>/g, y diámetro de poro 46.8 Å. Tuvo los mejores resultados de conversión a una hora de reacción y 2.5 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

### 3.6 EFECTO DE LA ACIDEZ.

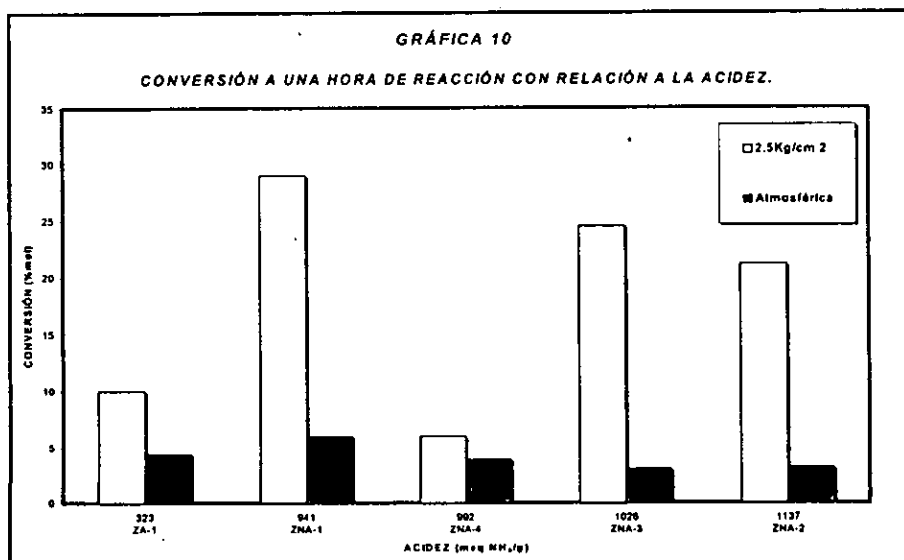
La Gráfica 10 muestra los datos de conversión después de una hora de reacción para los materiales sintetizados.

Los datos de acidez obtenidos por TPD (NH<sub>3</sub>), para las muestras sintetizadas se muestran a continuación:

TABLA 15

*Datos de acidez por Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) para los materiales preparados.*

MATERIAL	ACIDEZ meq NH <sub>3</sub> / g
ZNA-1	941
ZNA-2	1137
ZNA-3	1026
ZNA-4	992
ZA-1	323



---

El intervalo de acidez para los materiales ZNA-1 a ZNA-4 se encuentra entre 981-1137 meq de  $\text{NH}_3/\text{g}$  a diferencia de ZA-1 con un valor de 323 meq de  $\text{NH}_3/\text{g}$ , la diferencia en este último valor con relación a los anteriores se debe a que este último catalizador no contiene níquel, lo que puede verse en la tabla 11.

Como se observa el níquel tiene un efecto promotor debido a un mecanismo bimolecular además de incrementar la acidez de los catalizadores, provocando notable mejoría en los valores de conversión en la reacción estudiada.

Por otra parte, aunque en las preparaciones ZNA-1 a ZNA-4 se distinguen diferentes valores de acidez, no quiere decir que esto sea importante en los datos de conversión, ya que como se sabe, se ha indicado que los sitios ácidos no son regulares debido a que se encuentra presente acidez de Lewis y Brönsted, y no es posible detectar la distribución en la concentración de cada uno de estos en los materiales sintetizados ya que estos se encuentra asociados y por el método de TPD- $\text{NH}_3$  solamente se obtienen los valores totales de acidez.

### **3.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.**

Con el fin de determinar la relación que se establece entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos preparados a partir de  $\text{ZrO}_2\text{-NiO-SO}_4^2$ , se realizó un estudio de las fases cristalinas presentes en los materiales en estudio, en la figura 14 se muestran los difractogramas de Rayos-X para las muestras ZNA-2 y ZNA-4, después de su calcinación a  $675^\circ\text{C}$  mediante la técnica de calentamiento súbito.

El patrón de difracción de Rayos-X de la zirconia sulfatada y soportada en alúmina, muestra la fase tetragonal del óxido de zirconio completamente cristalina, asimismo se observa un porcentaje muy pequeño (aproximadamente 5%) de la fase monoclinica de este mismo óxido, la disminución de la señal de difracción

---

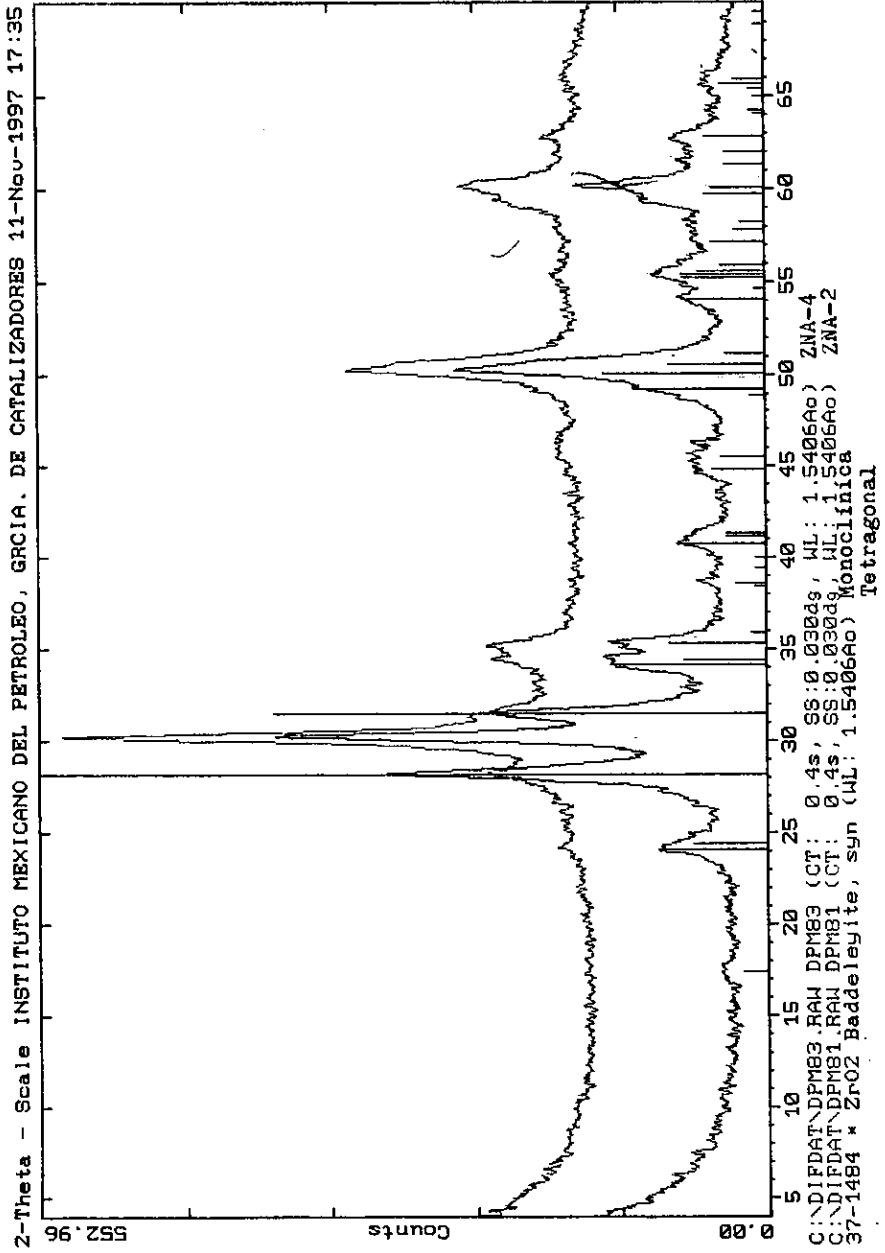
---

que aparece en el ángulo de  $2\theta = 28.2$ ; asignada a la fase monoclinica; para el material ZNA-2 (el cual tiene menos contenido de sulfato, 5.75% en peso), indica que ha medida que se incrementa el contenido de azufre, la intensidad de esta señal igualmente aumenta y de acuerdo a los datos de actividad que se obtuvieron (Gráficas 1 y 2) observamos que la actividad se ve mayormente favorecida cuando se tiene una concentración de 5.75 a 5.3% en peso de azufre que cuando el % de azufre es de 6.72% que es el caso de ZNA-4. Lo anterior corrobora lo dicho por J.M. Parera y su grupo [35,36,27] que indican que la fase tetragonal está presente en las zirconias sulfatadas catalíticamente activas. Sobre esta base se puede decir que a mayor concentración de sulfato, el catalizador adquiere una estructura menos activa.

Se sabe, además que el níquel retarda el proceso de sinterización de los cristales pequeños, el cual provoca la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica. Se ha observado que ese efecto se lleva acabo con diferentes óxidos, entre los que destacan MgO, CaO, CeO y otros, aunque normalmente se acepta que la fase tetragonal este presente en las zirconias sulfatadas con propiedades inherentes de acidez, aparentemente esta fase no juega un papel primordial en la formación de los sitios activos presentes en este tipo de materiales sino que actúa favoreciendo un mecanismo bimolecular como el que se presenta en la figura 13. Otro punto importante que se puede destacar a partir de los patrones de difracción de rayos X es que a pesar de que el óxido de níquel y la alúmina se encuentran aproximadamente en el orden de 0.8 y 20% en peso respectivamente (1.044% de Ni y 8.8% de Al aproximadamente, obtenidos por absorción atómica) no se observan sus líneas de difracción correspondientes, debido a que el NiO solamente ha sido detectado hasta una concentración de 9.0% en peso y en lo que respecta a la alúmina no se pudo detectar porque tiene patrones de difracción muy parecidos a los del  $ZrO_2$  dándole características de ser isomorfo, figura 14.

---

FIGURA 14



### 3.8 ALCANCES Y PERSPECTIVAS.

Con el presente trabajo se obtuvieron materiales capaces de isomerizar al n-butano a isobutano con valores altos de selectividad y de conversión (aproximadamente 25 a 40%), en una planta de microrreacción de flujo continuo y baja temperatura de reacción.

La actividad con los materiales desarrollados se mantuvo durante periodos prolongados a diferencia de otras composiciones que se has reportado en la literatura técnica.

Sin embargo es conveniente decir que a pesar de que los porcentajes de conversión son favorables, se sugiere continuar estos estudios con el fin de mejorar a dichos materiales, para que tengan la posibilidad de una implementación en el ámbito industrial.

La posible continuación de este trabajo tendría como objetivo estudiar la estructura de los sitios activos del óxido de zirconio, el tipo de acidez (Brønsted, Lewis o ambas) que favorece la isomerización, diferentes parámetros de reacción (incremento de presión, modificación del tiempo de contacto del n-butano con el catalizador, variación de la temperatura), generación de sitios ácidos en el óxido de zirconio utilizando compuestos diferentes al ion sulfato, por ejemplo el tungstano, la adición de diferentes promotores metálicos como el fierro, magnesio, platino o manejar otras concentraciones de níquel.

---

## 4. CONCLUSIONES.

- Todos los materiales sintetizados a partir de zirconia sulfatada, mostraron buena actividad en la reacción de isomerización de n-butano con las condiciones de reacción manejadas y especialmente con 2.5 kg/cm<sup>2</sup> de presión.
  - La presión termodinámicamente no afecta al equilibrio químico, pero si tuvo un efecto favorable en la conversión cuando se operó a 2.5 kg/cm<sup>2</sup>.
  - El material que tuvo una mejor conversión fue aquel que tiene una concentración de 5.3 % de azufre en peso y 1.035% de níquel.
  - La adición de níquel en los materiales promueve favorablemente la actividad catalítica de los materiales, obteniéndose valores de conversión y selectividad mayores al material que no lo contenía.
  - Los productos obtenidos a partir de la reacción de isomerización de n-butano están constituidos por hidrocarburos identificadas como propano, isobutano e isopentano, encontrándose una mayor selectividad hacia isobutano.
  - A manera de ejemplo, el espectro de difracción de rayos X de los materiales ZNA-2 y ZNA-4 mostró diferentes señales, correspondientes a las fases monoclinica y tetragonal. La actividad se atribuye a la presencia de ZrO<sub>2</sub> en su fase tetragonal y ésta es mayormente promovida por la concentración de sulfato cuando es de aproximadamente 5.3% en peso, para los estudios que se realizaron en este trabajo.
-

---

**REFERENCIAS**

- [1] Corma, A., Rajadell, M.I., López, J.M., Martínez, A., *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis.*, 12-16 de Septiembre, 1994, Concepción, Chile.
- [2] Ebitani, K., Junpei Tsuji., Hideshi Hattori and H.Kita., *J. of Catalysis.*, 135, 609-617 (1992).
- [3] Coelho, M.A., Resasco, D.E., Sikabwe, E.C. and White, R.L., *Catalysis Letters.*, 32, 253-262 (1995).
- [4] Fuentes, G.A., and Gates, B.C., *J. of Catalysis.*, 76, 440 (1982).
- [5] Yamaguchi, T., *Recent Progress in Solid Superacids* (1990).
- [6] Olah G.A., Surya G.K., Sommer., *J. of. Science.*, 206, 4414, 12-21, (1979).
- [7] Schmerling, L. and Vasely, J.A., *J. Org. Chem.*, 38, 312 (1973).
- [8] Ono, Y., Tanabe, T., Kitajima, N., *Chem. Letters.*, 625 (1978).
- [9] Ono, Y., Sakuma, S., Tanabe, T., Kitajima, N., *Chem. Letters*, 1061 (1978).
- [10] Ono, Y., Tanabe, T., Kitajima, N., *J. of Catalysis.*, 56, 47 (1979).
- [11] Ono, Y., Yamaguchi, K., Kitajima, N., *J. of Catalysis.*, 64, 13 (1980).
-



- 
- [12] Magnotto, V.L., Gates, B.C. and Schuit, G.C.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 342 (1976).
- [13] Magnotto, V.L. and Gates, B. C., *J. of Catalysis.*, 46, 266 (1977).
- [14] Tanabe, K., in B. L. Hapiro (Ed.), *Heterogeneous Catalysis*, Texas A. And M. Univ. Press. (1984).
- [15] Olah, G.A., Prekash, G.K.S. and Sommers, *Superacids*, Wiley New York, 1985.
- [16] Hino, M., Arata, K., *Applied Catalysis.*, 18, 101-104 (1985).
- [17] Olah, G.A., Klopman, G. and Schlisber, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3261 (1969).
- [18] Hino, M., Kobayashi, S. and Arata, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 64 (1979).
- [19] Sohn, J. R. And Kim, H.W., *J. Mol. Catalysis.*, 52, 361 (1989).
- [20] Jin, T., Yamaguchi, T. and Tanabe, K., *J. Phys. Chem.*, 90, 4794 (1986).
- [21] Yamaguchi, T., Jin, T. and Tanabe, K., *J. Phys. Chem.*, 90, 3148 (1986).
- [22] Waqif, M., Bachelier, J., Saur, O. and Lavalley, J. C., *J. Mol. Catalysis.*, 72, 127 (1992).
- [23] Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J. C. and Morrow, B. A., *Mater. Chem. Phys.* 19, 147 (1988).
-

- 
- [24] Kustov, L. M., Kazansky, V. B., Figueras, F. And Tichit, D., *J. of Catalysis.*, 150, 143 (1994).
- [25] Babou, F., Bigot, B. and Sautet, P., *J. Phys. Chem.*, 97, 11501 (1993).
- [26] Babou, F., Coudurier, G. And Vedrine J.C., *J. of Catalysis.*, 152, 341 (1995).
- [27] Parera, J.M., *Catalysis Today*, 15, 481-490 (1992).
- [28] Arata, K., *Applied Catalysis A. General*, 146, 3-32 (1996).
- [29] Morterra, C. and Marchese, L., in "*Acid-Base Catalysts*" (K. Tanabe, H. Hattori, H. Yamaguchi, and T. Tanaka, Eds.), Kodansha, Tokyo, 197 (1989).
- [30] Mukaida, K., Miyoshi, T. and Satoh, T., in "*Acid-Base Catalysts*" (K. Tanabe, H. Hattori, H. Yamaguchi, and T. Tanaka, Eds.), Kodansha, Tokyo, 363 (1989).
- [31] Yamaguchi, T., Tanabe, K. and Kung, Y.C., *Mater. Chem. Phys.*, 16, 67 (1986).
- [32] Nascimento, P., Akratopoulou, C., Oszagyan, M., Coudurier, G., Travers, C., Joly, J.F. and Vedrine, J.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (New Frontiers in Catalysis, 1185 (1993).
- [33] Morterra, C., Cerrato, G., Emanuel, C. and Bolis, V., *J. of Catalysis*, 142, 349 (1993).
- [34] Morterra, C., Cerrato, G. and Bolis, V., *Catal. Today*, 17, 505 (1993).
-

- 
- [35] Comelli, R.A., Vera, C.K. and Parera, J.M., *J. of Catalysis*, 151, 96-101 (1995).
- [36] Ward, D.A. and Edmond, I.Ko., *J. of Catalysis*, 150, 18-33 (1994).
- [37] Zi, Gao., Chen, J.M., Hua, W.M., and Tang, Y., Department of Chemistry Fudan University, Shanghai 200433, China.
- [38] Vera, C.R. and Parera, J.M., *J. of Catalysis*, 165, 254-262 (1997).
- [39] Holstein, E.J., Wei, J.T. and Hsu, C.Y., US Patent 4,956,519 (1990); Hsu, C.Y., Heimbush, C.R., Armes, C.T. and Gates, B.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1645 (1992).
- [40] Adeeva, v., Haan, J.M., Jänchen, J., Lei, G.D., Schünemann, V., Van de Ven, L.J.M., Sachtler, W.M.H. and Van Santen, R.A., *J. of Catalysis*, 151, 364 (1995).
- [41] Guisnet, M.R., *Acc. Chem. Res.* 23, 393 (1990).
- [42] Chen, F.R., Coudurier, G., Joly, J.F. and Vadrine, J.C., *J. of Catalysis*, 143, 616 (1993).
- [43] Adeeva, V., Lei, G.D. and Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal.* 118, L11 (1994).
- [44] Frischkorn, G.L., Kuchar, P.J. and Olson, R.K., *Energy Progress*, 8-3, 154-159 (1988).
-