

5
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"SINTESIS. CARACTERIZACION Y EVALUACION DE
LA ACTIVIDAD CATALITICA DE ZIRCONIAS
SULFATADAS PREPARADAS POR EL METODO
SOL - GEL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JOSE LUIS ALFARO GARCIA



MEXICO, D. F.

1998



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.

Agradecimientos y dedicatorias

- Esta tesis ha sido un gran esfuerzo que dedico a **mi familia, parientes y amigos**
- En especial se la dedico a **mi mamá**, quién me enseñó a ser fuerte, optimista y tenaz en cualquier actividad que desempeñe. Muchas gracias por todo y espero seguir por el camino del éxito que tú me enseñaste
- Estoy eternamente agradecido con **Dios**, porque siempre ha estado en los momentos más difíciles y felices de mi vida
- A mi alma mater, la **Universidad Nacional Autónoma de México** por darme la oportunidad de concluir mi carrera profesional. Esto constituye una gran satisfacción y orgullo que he llevado desde que soy universitario
- Agradezco al **Dr. Héctor Armendáriz Herrera** por su paciencia, comprensión y valiosa ayuda para la realización de la Tesis
- Agradezco al **Dr. José Manuel Domínguez** por su confianza para la realización del proyecto
- Al **Instituto Mexicano del Petróleo, profesionistas y técnicos** que hicieron posible este trabajo
- A la **Dra. Carmén Durán** por su confianza y ayuda para el desarrollo de este trabajo experimental
- Estoy muy agradecido con la profesora **Rebeca Sandoval**, quién me orientó durante toda la carrera

Jurado asignado

Presidente: Prof. Carlos Guzmán de las Casas

Vocal: Prof. Sosa Fernández Plinio Jesús

Secretario: Dr. Héctor Armendáriz Herrera

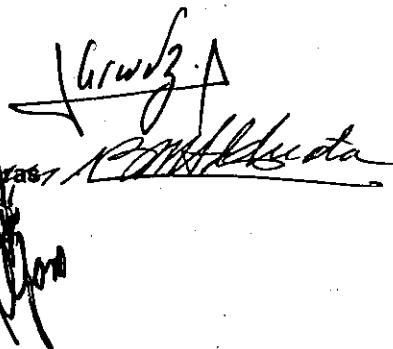
1er. Suplente: Prof. Castillo Blum Silvia Elena

2º. Suplente: Prof. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

Asesor del tema: Dr. Héctor Armendáriz Herrera

Supervisor Técnico: M. en C. Rebeca Sandoval Contreras

Sustentante: José Luis Alfaro García



Handwritten signatures of the jury members, including Carlos Guzmán de las Casas, Héctor Armendáriz Herrera, Silvia Elena Castillo Blum, Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva, Rebeca Sandoval Contreras, and José Luis Alfaro García.

- A mi sobrino **Axel Jezer Alfaro** para que continúe mejorando este gran esfuerzo y siempre luche por ser mejor cada día de su vida
- Agradézcó a la **Compañía Cervecera de Zacatecas S.A. de C.V.** (perteneciente al **Grupo Modelo S.A. de C.V.**) por darme la oportunidad de iniciar mi carrera profesional como Ingeniero Químico.

De ahora en adelante enfocaré todo mi esfuerzo para ser más profesional, entregado y honesto para el bienestar de mi familia y de la sociedad

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
---------------------------	---

CAPÍTULO I

ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

I.1 Proceso sol-gel	5
I.1.1 Hidrólisis	5
I.1.2 Condensación	6
I.2. Estructura del gel	8
I.2.1 Gelificación, añejamiento y secado	8
I.3 Óxido de zirconio	10
I.3.1 Estructura cristalina	10
I.4 Zirconia sulfatada	11
I.4.1 Estructura del sitio ácido	11
I.5 Isomerización de n-butano sobre zirconia sulfatada (ZrO_2/SO_4^{2-})	14

CAPÍTULO II

SÍNTESIS DE LAS ZIRCONIAS SULFATADAS, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE N-BUTANO

II.1 Preparación de las muestras	17
II.1.1 Protocolo general de preparación	18
II.1.2 Preparación de las zirconias sulfatadas en una sola etapa	19

II.1.3 Preparación de una zirconia sulfatada por el método tradicional de dos etapas	21
II.1.3.1 Preparación del gel de zirconio	21
II.1.3.2 Sulfatación del gel de zirconio	22
II.1.4 Tratamiento térmico	22
II.2 Caracterización de las muestras	24
II.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	24
II.2.2 Propiedades texturales de las muestras	25
II.2.3 Análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial	25
II.3 Prueba de actividad catalítica	26
II.3.1 Expresiones de cálculo	29

CAPÍTULO III

ZIRCONIAS SULFATADAS PREPARADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL EN UNA SOLA ETAPA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

III. 1 Influencia de la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$	30
III.1.1 Influencia del tratamiento térmico	31
III.1.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)	32
III.1.1.2 Análisis calorimétrico diferencial (DSC)	33
III.1.2 Difracción de rayos X	39
III.1.3 Propiedades texturales	40
III.1.4 Propiedades catalíticas	41

III.1.5 Espectroscopia infrarrojo de las vibraciones de los grupos hidróxilo	42
III.1.6 Actividad catalítica de zirconias sulfatadas (ZrO_2/SO_4^{2-}) sintetizadas con diferente relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$	45

CAPÍTULO IV

PROTOCOLO DE INCORPORACIÓN DEL H_2SO_4 DURANTE LA SÍNTESIS DE ZrO_2/SO_4^{2-} POR EL MÉTODO SOL-GEL

IV.1 Efecto del protocolo de incorporación del H_2SO_4 durante la síntesis de las zirconias sulfatadas	48
IV.1.1 Caracterización de las muestras	49
IV.1.1.1 Activación de los geles de zirconia sulfato	49
IV.1.1.2 Características texturales	52
IV.1.1.3 Termodesorción de amoníaco programada en temperatura (TPD- NH_3)	53
IV.1.1.4 Propiedades catalíticas	54

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.....

Referencias y bibliografía	58
Apéndice	61

Introducción

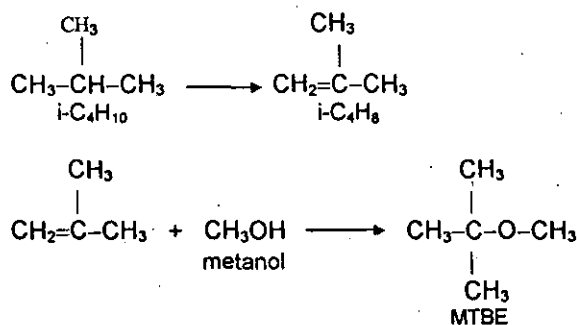
Las reacciones de isomerización de hidrocarburos ligeros (C₄-C₇) son de gran importancia en la industria de la refinación del petróleo. Como se puede apreciar en la tabla I (1), estas reacciones permiten, partiendo de hidrocarburos de bajo índice de octano (parafinas lineales), obtener compuestos de alto índice de octano (parafinas ramificadas). Por ejemplo, la isomerización del n-hexano en 2, 3 dimetil-butano permite alcanzar un índice de octano próximo al del benceno, pero sin el inconveniente de la alta toxicidad de éste último.

Hidrocarburo	Índice de octano RON ⁽¹⁾
Isobutano	100
n-butano	94
Isopentano	92.3
n-pentano	61.7
2,3 dimetil-butano	100.5
n-hexano	24.8
2,3 dimetil-pentano	91.1
n-heptano	0
Benceno	108

Tabla I. Índice de octano de los hidrocarburos puros

⁽¹⁾ RON=*research octane number*. Define las características antidetonantes de un combustible

Por otro parte, la cada vez más severa legislación sobre la protección del medio ambiente (2), está obligando a la búsqueda de compuestos que mejoren el índice de octano de los combustibles. El metil ter-butil éter (MTBE) es uno de los aditivos ampliamente utilizados para reemplazar los compuestos aromáticos (cancerígenos) de la gasolina. Este importante compuesto oxigenado es producto de la deshidrogenación del isobutano y, la posterior reacción del isobutileno con metanol (3), tal como se muestra a continuación:



Sin embargo, la producción de MTBE está limitada por una baja existencia de isobutano (i-C₄H₁₀). Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores para la producción de isobutano, a través de la isomerización de n-butano, reviste una gran importancia. Este tipo de reacciones, así como muchos otros procesos catalíticos industriales, demandan la presencia de sólidos ácidos. Estos pueden utilizarse solos o como soportes para otras fases activas (catalizadores bifuncionales):

Entre los catalizadores "superácidos" que han sido reportados (4,5), la zirconia sulfatada se destaca por catalizar las reacciones de isomerización de parafinas ligeras a bajas temperaturas.

En este trabajo se sintetizaron una serie de zirconias sulfatadas por el método sol-gel, realizando la sulfatación en el momento de la síntesis de éstas (procedimiento en una sola etapa), utilizando como precursores n-propóxido de zirconio ($Zr(OC_3H_7)_4$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se estudia, por una parte la influencia de la cantidad de disolvente utilizada durante la síntesis, manteniendo constante la relación de hidrólisis ($H_2O/Zr(OC_3H_7)_4$), y por otra parte el protocolo de incorporación del sulfato al gel de zirconia. Después del secado y calcinación, los geles zirconia-sulfato se comparan con una zirconia sulfatada preparada por el método tradicional de dos etapas: 1) Síntesis del hidróxido de zirconio y, 2) Sulfatación del hidróxido por intercambio iónico con una solución acuosa de ácido sulfúrico.

Mediante diferentes técnicas analíticas de caracterización de las muestras (difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno (método BET), análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial, espectroscopia infrarroja), se muestra que las condiciones y protocolo de preparación de las zirconias sulfatadas tienen influencia determinante sobre sus propiedades texturales, ácidas y catalíticas.

Objetivo general

Obtener un material catalítico con propiedades texturales (área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen del poro) y fisicoquímicas (estructura cristalina, y acidez), capaces de realizar la isomerización de n-butano a bajas temperaturas (100-200°C), la cual es una reacción importante en la reformulación de gasolinas

Objetivos específicos

1. Preparación de una serie de materiales superácidos del tipo zirconia sulfatada (ZrO_2/SO_4^{2-}), mediante el proceso de sol-gel
2. Caracterización de los materiales sintetizados por diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X, área superficial (método BET), etc.
3. Evaluación de las propiedades catalíticas de las zirconias sulfatadas en la reacción de isomerización de n-butano.

Capítulo I

Estudio Bibliográfico

Considerando que los materiales catalíticos, objeto del presente trabajo, fueron preparados utilizando el método denominado sol-gel, a continuación describiremos brevemente los principios de esta técnica.

I. Proceso sol-gel

De una manera muy general se puede decir que el método de preparación sol-gel consiste en la formación de un sol seguida por la obtención de un gel (6,7)

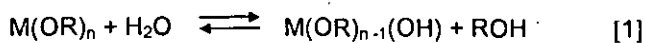
I.1 Química del proceso sol-gel

El proceso sol-gel usa precursores inorgánicos u orgánico metálicos. En disolventes acuosos u orgánicos el precursor se hidroliza y condensa para formar polímeros inorgánicos con enlaces tipo M-O-M (metal-oxígeno-metal). Los precursores orgánicos más versátiles son indudablemente los alcóxidos metálicos, de fórmula general $M(OR)_n$, los cuales son muy reactivos con agentes nucleofílicos como el agua. Normalmente, el alcóxido es disuelto en alcohol e hidrolizado por la adición de agua bajo condiciones ácidas, neutras o básicas.

El método sol-gel comprende dos etapas: La hidrólisis y la condensación.

I.1.1 Hidrólisis

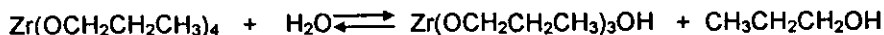
En la reacción de hidrólisis un grupo alcóxido es remplazado por un grupo hidróxilo.



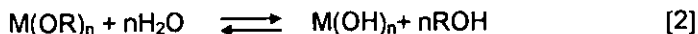
donde: R = grupo alquilo (C_xH_{2x+1})

OR = grupo alcóxido; ROH = alcohol

Hidrólisis del n-propóxido de zirconio



En función de la cantidad de agua, la hidrólisis puede desarrollarse hasta el remplazamiento de todos los grupos OR por los grupos OH:

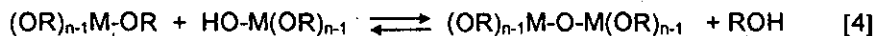


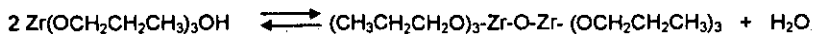
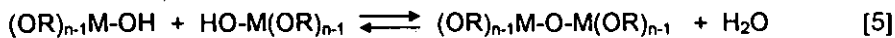
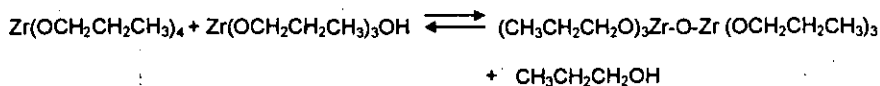
La reacción de hidrólisis también puede detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado:



I.1.2 Condensación

Las reacciones de condensación involucran a los grupos hidróxilo para producir polímeros formados de enlaces M-O-M o M-(μOH)-M (donde μOH se refiere a un hidróxilo puente) y como subproductos agua y alcohol como se muestra a continuación para la condensación del hidróxido de zirconio.

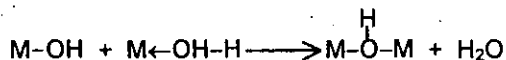
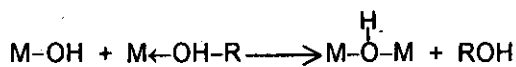




Si una molécula de alcohol es liberada, la reacción se llama alcoxolación.

Si la molécula liberada es una molécula de agua, la reacción se llama oxolación.

La reacción de olación se presenta cuando $N-z > 0$, formando un grupo hidróxilo puente entre los dos átomos metálicos.



donde: N = número de coordinación del metal

z = carga del metal

Estas reacciones (hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación) transforman al alcóxido metálico en una red polimérica de un oxihidróxido metálico.

La funcionalidad f (número de ligantes reactivos sobre la molécula del alcóxido) será un parámetro importante que determine la estructura de la red del gel. Una red tridimensional por lo regular se obtiene cuando f es mayor que 2, mientras que cadenas poliméricas lineales se espera se formen cuando f es igual o menor a 2^(6,8).

I.2 Estructura del gel

La estructura y morfología del gel obtenido depende de la contribución relativa de cada una de las reacciones mencionadas en el inciso anterior.

Por otra parte las etapas sucesivas de gelación, añejamiento y secado a las que se somete el alcogel sintetizado, también influyen sobre la microestructura del gel. A continuación se discuten brevemente estas etapas.

I.2.1 Gelificación, añejamiento y secado

La gelación ocurre cuando la solución inmediatamente pierde fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. Este proceso comprende reacciones de condensación entre las cadenas poliméricas.

El punto de gel se refiere al tiempo en el cual se forma una red polimérica que ocupa el volumen entero del sol. Las especies restantes se incorporan a dicha red, después del punto de gel. Este proceso que ocurre después del punto de gel, pero antes de secar al sol, se le conoce como *añejamiento*.

El añejamiento, tal vez, rearregla la estructura del gel húmedo para definir la microestructura del gel seco.

El añejamiento comprende tres procesos:

1. Polimerización continua (sinéresis)
2. Engrosamiento (coarsening)
3. Transformación de fase

La *polimerización continua* comprende la incorporación de monómeros, oligómeros o polímeros a la red entrecruzada del gel y reacciones de condensación continuas dentro de la red entrecruzada. Esto provoca que la red se colapse y expulse el disolvente en un proceso llamado *sinéresis*. Las reacciones de polimerización entrecruzadas fortalecen a la red del gel reduciendo el grado de encogimiento y colapso del poro durante el secado.

Engrosamiento es un proceso de disolución y reprecipitación. El resultado de este fenómeno es la reducción de la curvatura de la fase sólida, es decir, las partículas pequeñas desaparecen y los poros pequeños se llenan. Por lo tanto, este efecto reduce el área superficial e incrementa el tamaño de poro del gel una vez seco. Este fenómeno, también fortalece a la red del gel húmedo.

La *transformación de fase* comprende el rearrreglo microcristalino del gel (causada por el *engrosamiento*), y la *microsinéresis* en la cual la fase sólida se separa del líquido.

Durante el *secado*, la red del gel al inicio puede colapsarse (debido a la extracción del disolvente), continuando así mismo con las reacciones de condensación que endurecen a la red, inhibiendo su encogimiento. Por consiguiente, el líquido está en tensión y la red en compresión. La magnitud de la presión capilar experimentada por la red depende de la tensión superficial líquido-vapor en la superficie exterior del gel húmedo.

I.3. Oxido de zirconio

I.3.1 Estructura cristalina

El óxido de zirconio (ZrO_2), también llamado zirconia, presenta tres fases cristalinas referentes a la estructura de la fluorita y son las siguientes (9):

Fase o estructura	Estabilidad térmica (°C)
Monoclínica	$T < 1100$
Tetragonal	$1100 < T < 2370$
Cúbica	$T > 2370$

La fase cúbica del ZrO_2 tiene una estructura del tipo fluorita con cada átomo de zirconio rodeado por 8 átomos de oxígeno equidistantes, y cada átomo de oxígeno coordinado tetraédricamente por 4 átomos de zirconio.

La fase tetragonal tiene una estructura distorsionada de la fluorita, la cual se caracteriza por una coordinación de 8 de los átomos de zirconio y tiene 2 diferentes distancias Zr-O, cuatro enlaces Zr-O a 2.445Å y cuatro a 2.065Å.

En la fase monoclínica del ZrO_2 el átomo de zirconio tiene una coordinación de 7, y presenta también dos diferentes distancias interatómicas Zr-O.

Sin embargo, la fase tetragonal (estable por arriba de 1100°C) puede ser generada y estabilizada como una estructura metaestable a temperaturas más bajas por algunos métodos de preparación (4,10). Algunos estudios han sido realizados para explicar la estabilización de la fase tetragonal del ZrO_2 a bajas temperaturas. Garvie y col. (11) relacionaron este fenómeno debido al pequeño

tamaño de los cristales, los cuales con una gran superficie específica y una notable baja energía estabilizan esta estructura.

Davis y col. (12) demostraron que el pH de la solución, al cual el gel precursor precipita, determina la estructura del óxido de zirconio, después del tratamiento térmico entre 400 y 600°C. Ellos obtuvieron la fase tetragonal a partir de precursores preparados en soluciones con pH 3-5 o 13-14. Por otra parte, se obtuvo la fase monoclinica en soluciones del gel precursor con pH de 6.5 a 10.4.

Comelli y colaboradores (13) mediante diferentes tratamientos térmicos aplicados a las muestras, encontraron que la fase tetragonal es estable dentro del intervalo de temperatura $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$. Un aumento posterior de la temperatura de calcinación provoca la transición de la fase tetragonal a la fase monoclinica.

Por consiguiente, podemos establecer que el método de preparación, las condiciones de síntesis, así como el tratamiento térmico que se aplica a las muestras desempeña un papel importante para controlar la estructura cristalina del óxido de zirconio.

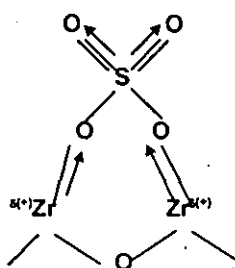
I.4 Zirconia sulfatada

I.4.1 Estructura del sitio ácido

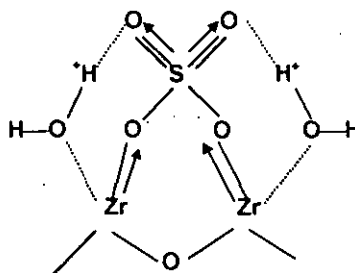
Un ácido que tiene una fuerza ácida mayor que la del ácido sulfúrico 100% puro ($H_0 \leq -12$) se le conoce como un "superácido" (11). La fuerza ácida normalmente se determina por el método de cambio de color utilizando indicadores Hammett (4,5).

Los catalizadores a base de zirconia sulfatada han mostrado un interés considerable, sobre todo para la isomerización de parafinas ligeras (C_4-C_6) a bajas temperaturas, debido a que estos han sido descritos como sólidos con propiedades "superácidas" (4). La naturaleza y estructura de los sitios ácidos presentes sobre la superficie de este tipo de materiales han sido objeto de intensos estudios, apoyándose de diversas técnicas de caracterización como la espectroscopia de infrarrojo (14,15), pero aún continúa el debate sobre como el sulfato genera superacidez (16).

Tanabe y col. (17,18) asocian la fuerza ácida de la zirconia sulfatada a el efecto de atracción de electrones provocada por los dobles enlaces S=O del grupo sulfato, incrementando la deficiencia de electrones de los átomos de zirconio vecinos, generando acidez de tipo Lewis. Estos sitios predominarían en ausencia de agua y después del tratamiento térmico a alta temperatura (Figura I.1a). La presencia de agua transformaría a estos sitios ácidos de Lewis en sitios ácidos de Brønsted (Figura I.b)



Acido de Lewis



Acido de Brønsted

Fig.I.1a Estructura deshidratada

Fig.I.1b Estructura hidratada

Estructuras del sitio ácido propuestas por Tanabe et al

Lavalley y colaboradores (18) propusieron una estructura diferente con un sólo doble enlace S=O, con el átomo de azufre atado a la superficie del óxido a través de tres enlaces S-O-Zr (Figura I.2a). Con altos contenidos de azufre, una segunda especie de sulfato se forma. Esta especie está asociada a una estructura polisulfato del tipo S_2O_7 (Fig. I.2b). Similar a Tanabe, Lavalley y colaboradores reportaron el efecto del agua sobre las especies sulfato y presentaron el espectro de infrarrojo. Ellos reportaron que las especies de sulfato hidratadas tienen una fuerte estructura iónica unida únicamente a dos átomos metálicos (Fig. I.2c).

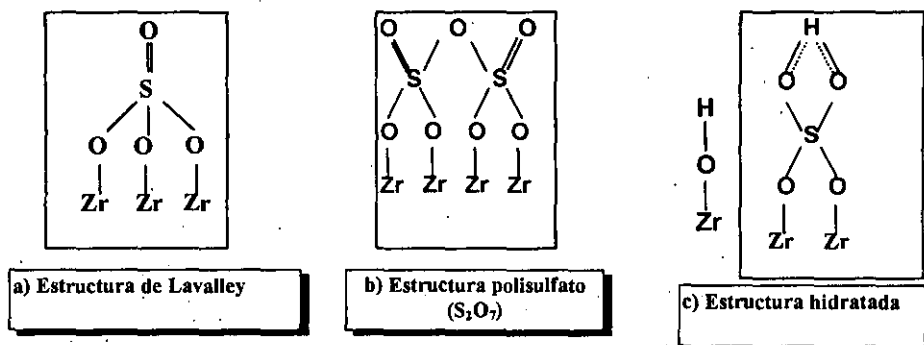
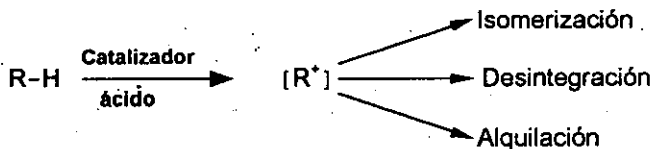


Fig.I.2 Estructura del grupo sulfato propuesta por Lavalley y col

I.5 Isomerización de n-butano sobre zirconia sulfatada ($ZrO_2-SO_4^{2-}$)

El paso fundamental en las reacciones de transformación de hidrocarburos catalizados por materiales ácidos es la formación de carbocationes intermedios (19,20).



Se ha aceptado que el carbocation trivalente (ión carbenio) es el intermediario clave para efectuar las reacciones de isomerización, desintegración y alquilación bajo condiciones ácidas. Sin embargo, la formación de estas especies reactivas a partir de hidrocarburos neutros aún está en debate.

El esquema global de las vías de reacción para la conversión de alcanos catalizados por ácidos se muestra en la figura I.3 (21). Al utilizar n-butano como reactivo bajo condiciones relativamente moderadas, sólo las vías I, III y IV podrían ser importantes. Si se aumenta la severidad de las condiciones de reacción, esto causa un incremento en la velocidad de aparición de los productos de dismutación (C_3 y C_5), y la desactivación del catalizador es más rápida. La vía II (desintegración) es prácticamente descartada para el n-butano, pues se necesitaría la formación de un carbocation primario, el cual es muy inestable.

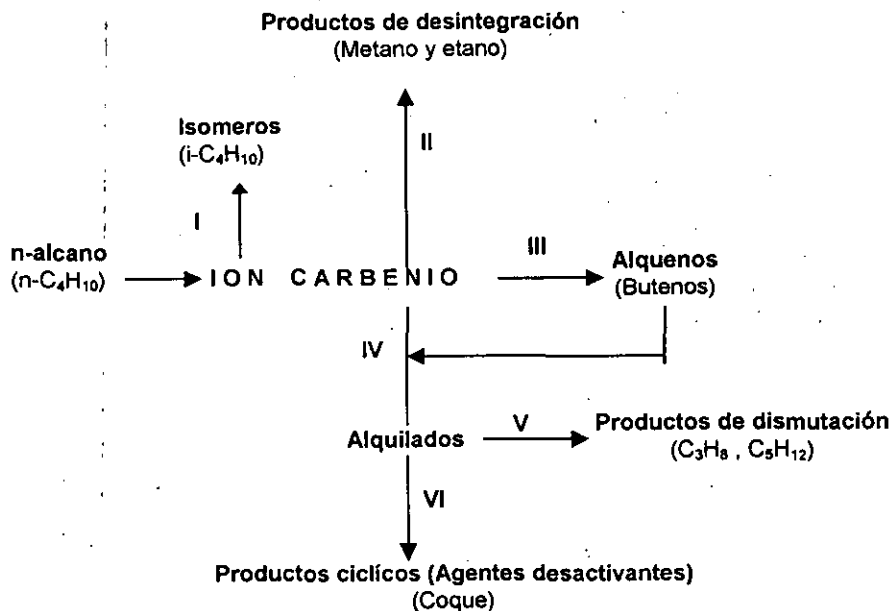


Figura I.3 Esquema simplificado de las vías de reacción para la conversión de parafinas ligeras catalizadas por ácidos.

La isomerización de n-butano es una reacción en equilibrio que puede ser catalizada por sólidos ácidos. En los procesos industriales, el cloruro de aluminio (AlCl_3) y la alumina clorada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$) son los catalizadores utilizados para llevar a cabo esta reacción. Sin embargo, la presencia de cloro hace que estos catalizadores sean altamente corrosivos, tanto para las instalaciones como para el medio ambiente. El empleo de zirconias sulfatadas capaces de efectuar esta reacción a temperatura ambiente (5), además del ahorro energético que esto representa, la mayor ventaja radica en que las bajas temperaturas favorecen

termodinamicamente a los compuestos ramificados (Tabla I.1) (20), los cuales presentan un mayor índice de octano.

El desarrollo de catalizadores sólidos "superácidos" como la zirconia sulfatada son de gran interés para efectuar esta importante reacción por las razones que se dieron anteriormente.

La isomerización de n-butano se utilizó como una reacción de ensayo para cuantificar el carácter ácido de las zirconias sulfatadas sintetizadas en el presente estudio.

Tabla I.1 Equilibrio termodinámico de la isomerización de n-butano a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	-6	38	66	93
Hidrocarburo	% mol			
Isobutano	85	75	65	57
n-butano	15	25	35	43

Capítulo II

**Síntesis de las zirconias
sulfatadas, técnicas
experimentales y reacción de
isomerización de n-butano**

II.1 Preparación de las muestras

Entre los sólidos "superácidos" que han sido reportados (4,5) la zirconia sulfatada se destaca por catalizar la reacción de isomerización de n-butano, aún a temperatura ambiente. A partir de este acontecimiento varias rutas de síntesis se han estado investigando.

La síntesis tradicional de la zirconia sulfatada fue reportada por primera vez en 1979 por Hino y Arata (5), la cual consiste de los siguientes dos pasos:

- 1) Síntesis del soporte de hidróxido de zirconio
- 2) Sulfatación del hidróxido de zirconio

En comparación con esta síntesis tradicional de dos etapas, Ward y Ko (18) sintetizaron una serie de zirconias sulfatadas por el método sol-gel efectuando la sulfatación in situ (procedimiento en una sola etapa), utilizando como precursores n-propóxido de zirconio ($Zr(OC_3H_7)_4$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Mediante este procedimiento se obtiene un alcogel de zirconia sulfatada por la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico al alcóxido metálico precursor, después se somete a un secado supercrítico para obtener al aerogel de zirconia sulfatada.

Por consiguiente, el método sol-gel parece ser muy útil para la preparación de la zirconia sulfatada ($ZrO_2-SO_4^{2-}$), el cual nos va a permitir investigar la influencia del protocolo de incorporación del H_2SO_4 al medio de reacción: Sea a través del agua de hidrólisis o bien por medio de la solución de n-propóxido de zirconio en n-propanol.

II.1.1 Protocolo general de preparación

En este trabajo experimental se utilizó n-propóxido de zirconio $Zr(OC_3H_7)_4$ (Aldrich, 70% peso en n-propanol) y H_2SO_4 (Baker, 95-97%) como fuente para la obtención de la zirconia sulfatada (ver esquema II.1).

Para cada uno de los sólidos se prepararon 15 g de muestra bajo los siguientes parámetros de síntesis:

- 1) La cantidad nominal de azufre (incorporado como H_2SO_4), se mantendrá constante e igual a 5% en peso
- 2) La cantidad de disolvente (n-propanol) será dada por la relación molar n-propanol/propóxido de zirconio

$$\frac{C_3H_7OH}{Zr(OC_3H_7)_4} = X$$

donde: X = 10, 30 y 50

- 3) El protocolo de incorporación del sulfato durante la síntesis de las muestras se realizará en una y dos etapas:

Sulfatación en una sola etapa

Procedimiento A:

El ácido sulfúrico se introduce disuelto en el agua de hidrólisis

Procedimiento B:

El ácido sulfúrico se introduce disuelto en la solución del n-propóxido de zirconio en n-propanol

Sulfatación en dos etapas

Preparación de un gel de zirconia mediante el método sol-gel y posterior sulfatación de éste por intercambio iónico con una solución acuosa de ácido sulfúrico.

4) Condiciones del sistema de reacción

Temperatura = 5°C

Agitación = constante

Las muestras preparadas serán designadas de acuerdo a la siguiente notación: ZRX(Y)-5

donde:

- X indica el procedimiento de síntesis (A, B o C)
- (Y) indica la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$
- 5 indica el % en peso de azufre inicialmente incorporado

II.1.2. Preparación de las zirconias sulfatadas en una sola etapa

En este proyecto se trabajó con n-propóxido de zirconio $Zr(OC_3H_7)_4$ y H_2SO_4 como fuente para la obtención de la zirconia sulfatada (*ver esquema II.1*)

La incorporación del ácido sulfúrico durante la síntesis (sulfatación in situ) se llevó a cabo en dos procedimientos que a continuación se detallan:

Procedimiento A (esquema II.1A)

El ácido sulfúrico se introduce disociándolo en el agua de hidrólisis (muestra ZrA(30)-5)

En un matraz de 1L inmerso en un baño de hielo, 52 mL de n-propóxido de zirconio ($Zr(OC_3H_7)_4$ 70% en peso en n-propanol marca Aldrich), se disuelven en 240 mL de n-propanol (pureza=99.5%) para tener una relación molar de n-propanol a $Zr(OC_3H_7)_4$ igual a 30. La cantidad deseada de H_2SO_4 (pureza 95-97%) se disuelve en 8.3 mL de agua desmineralizada [$H_2O/Zr(OC_3H_7)_4 = 4$]. Enseguida, la mezcla se agrega gota a gota a la solución alcohólica de n-propóxido de zirconio, manteniendo constante la agitación durante todo el procedimiento. El gel de zirconio se obtuvo alrededor de 5 minutos después de la adición del agua de hidrólisis. El gel de zirconio, así obtenido, se añeja durante 1 hora a temperatura ambiente. Después, mediante una línea de vacío (acondicionada al sistema de reacción) se elimina el exceso de disolvente del gel sintetizado. En seguida, se procede a secar el polvo obtenido a $120^\circ C$ durante 18 horas en estufa de vacío. Finalmente, la muestra se somete a un programa de calcinación para la formación del óxido de zirconio sulfatado ($ZrO_2-SO_4^{2-}$).

Procedimiento B (esquema II.1B)

El ácido sulfúrico se incorpora a través de la solución alcohólica de n-propóxido de zirconio (muestra ZrB(30)-5)

En este procedimiento el H_2SO_4 se agrega directamente a la solución de n-propóxido de zirconio en n-propanol. A continuación, efectuamos la hidrólisis agregando 8.3 mL de agua desmineralizada ($\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4=4$), bajo las mismas condiciones y protocolo de preparación descritas en el procedimiento A

II.1.3 Preparación de una zirconia sulfatada sintetizada por el método tradicional de dos etapas (muestra ZrC(30))

Después del secado y calcinación de las zirconias sulfatadas, sintetizadas en una sola etapa por los procedimientos descritos anteriormente, fueron comparadas con una zirconia preparada por el método tradicional de dos etapas, que comprende los siguientes pasos:

- 1) Síntesis del gel de zirconio
- 2) Sulfatación del gel de zirconio por intercambio iónico

II.1.3.1 Preparación del gel de zirconia

Siguiendo las mismas condiciones de preparación descritas en el inciso II.1.2 (eliminando la incorporación del H_2SO_4 en el momento de la síntesis del gel de zirconio), 54.5 mL de n-propóxido de zirconio son disueltas en n-propanol para mantener una relación molar $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 = 30$. Enseguida, 8.7 mL de agua desmineralizada ($\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 = 4$), se agregan gota a gota a la solución alcoholica de n-propóxido de zirconio para iniciar las reacciones de hidrólisis y condensación de éste y, de esta forma obtener el alcogel de zirconia. En este

procedimiento de preparación, el alcogel de zirconia se obtuvo 5 minutos después de haber agregado el H₂O de hidrólisis

II.1.3.2 Sulfatación del gel de zirconio

Después del secado del gel de zirconia a 120°C, preparado como se enunció anteriormente, la sulfatación de éste se llevó a cabo por intercambio iónico utilizando una solución acuosa de ácido sulfúrico, de acuerdo al siguiente procedimiento: El gel de zirconia se pone en contacto con una solución 1N de H₂SO₄ (15mL de solución por gramo de sólido) durante 1h a temperatura ambiente, manteniendo agitación constante durante todo el proceso.

Posteriormente, la suspensión es filtrada utilizando papel filtro Whatman No. (2). El sólido obtenido, nuevamente se pone a secar a 120°C durante 18 h en una estufa de vacío. A esta preparación se le asignó la clave ZrC(30)

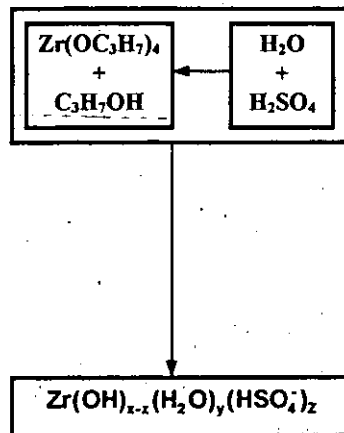
II.1.4 Tratamiento térmico

El secado y calcinación de las muestras permite eliminar los compuestos orgánicos remanentes en éstas y transformarlas en óxidos metálicos.

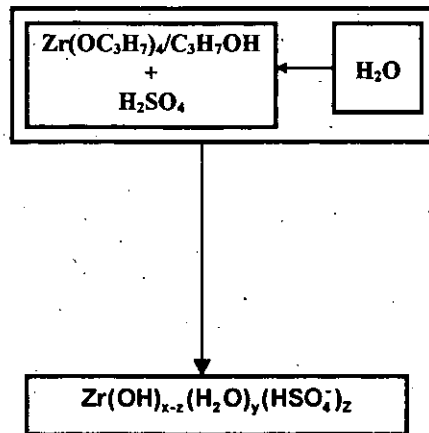
Después del secado, el polvo del oxihidróxido de zirconio sintetizado, se coloca en una navicilla de cuarzo para efectuar la calcinación de la muestra en un horno de calcinación tubular horizontal. Utilizando una corriente de aire seco (60mL/min), la muestra se somete a un programa de calentamiento de 2.5°C/min, hasta la temperatura deseada, donde se mantiene durante 4 horas.

Síntesis en una etapa

A

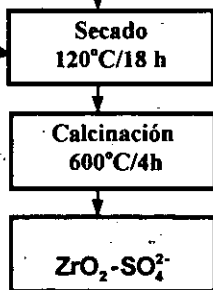
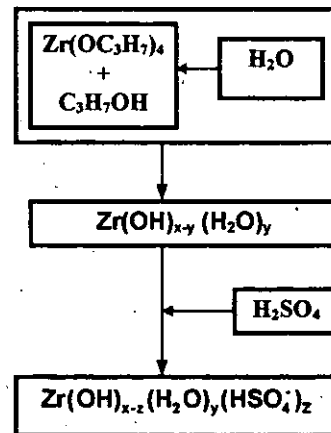


B



Síntesis en dos etapas

C



Esquema II.1 Síntesis de zirconia sulfatada por los procedimientos A, B y C

II.2. Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras se llevo a cabo mediante diferentes técnicas tales como la difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno a 77K (método BET), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimétrico diferencial (DSC). Estos análisis fueron realizados por los especialistas de la Gerencia de catalizadores del IMP.

II.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite identificar la estructura cristalina presente en las zirconias sulfatadas sintetizadas por el método sol-gel, previamente sometidas al tratamiento térmico que se enunció en el párrafo II.1.4

La fase tetragonal del óxido de zirconio con o sin sulfato se identifica por las líneas de difracción características a $2\theta = 30, 35, 50$ y 60° (ASTM No. 37-1484) y la fase monoclinica se identifica por los picos de intensidad a $2\theta = 24, 28, 31.05$ y 49.4° (ASTM No. 17-923).

Los espectros de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron utilizando un difractómetro marca Siemens. La radiación utilizada por el equipo es de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. El intervalo de difracción del espectro fue de $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$

II.2.2 Propiedades texturales de las muestras

Las propiedades texturales de las muestras se determinaron por la adsorción de nitrógeno a 77K. Esto se realizó en un equipo marca Micromeritics ASAP2405. Las muestras previamente fueron desgasificadas durante 12 h bajo vacío a 350°C. Trece puntos de isothermas de adsorción de nitrógeno se obtuvieron, donde el área superficial BET (tomada a $P/P_0 \sim 0.3$), volumen total del poro ($P/P_0 \sim 1$) y diámetro promedio del poro, fueron calculados por medio de la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (método BET).

II.2.3 Análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial

El análisis termogravimétrico (TG) se utilizó para determinar cambios de peso de las muestras al ser sometidas a un programa de calentamiento. Estos cambios, son atribuidos tanto a fenómenos físicos como químicos en función de la temperatura. Los datos obtenidos de este análisis proporcionan información referente a la estabilidad térmica, la composición y la descomposición de la muestra original. TG es una herramienta que, junto con el análisis calorimétrico diferencial (DSC) y la espectrometría de masas permiten identificar reacciones como la deshidratación, la deshidroxilación, la descomposición de las especies volátiles, etcétera (22,23). Este análisis se realizó en un equipo TGA7 de Perkin-Elmer. Aproximadamente, 16 mg de muestra fueron calentadas a razón de 10°C/min de temperatura ambiente hasta 800°C bajo una corriente de aire seco (60 mL/min).

El análisis térmico diferencial (DTA), se usa para detectar los cambios físicos y químicos, los cuales van acompañados por la ganancia (proceso endotérmico) o pérdida de calor (proceso exotérmico), que sufre el material durante el tratamiento térmico. El DTA registra las diferencias de temperatura de la muestra y un material inerte de referencia a medida que se va aumentando la temperatura. El análisis calorimétrico diferencial (DSC) cuantifica la cantidad de calor que está relacionada con estos fenómenos exotérmicos y endotérmicos.

El análisis calorimétrico diferencial (DSC) se realizó en un equipo DTA7 de Perkin-Elmer. Aproximadamente, 10 mg de muestra fueron calentados a razón de 10°C/min de temperatura ambiente hasta 1000°C bajo una corriente de aire seco (60 mL/min).

II.3 Prueba de actividad catalítica

La isomerización de n-butano se utilizó como una reacción de ensayo para cuantificar el carácter ácido de las zirconias sulfatadas sintetizadas en el presente estudio.

La reacción de isomerización de n-butano se llevó a cabo en un microrreactor de lecho fijo del tipo de flujo continuo a presión atmosférica. La microplanta donde se realizaron las pruebas de actividad catalítica se ejemplificó en la figura II.1. Antes de la prueba de actividad catalítica los sólidos (0.5 g) se pretratan a alta temperatura para eliminar posibles impurezas de la superficie de los mismos. El reactor se calentó mediante un horno eléctrico, desde temperatura ambiente hasta 500°C, a una velocidad de calentamiento de 4°C/min usando

un flujo de aire de 30 mL/min. La temperatura del reactor se mantuvo a 500°C durante una hora. Después, el reactor se enfrió hasta la temperatura de reacción (150°C). Inmediatamente, el flujo de aire se cierra y se comienza a alimentar butano puro a una razón de 1.6 mL/min, donde el espacio velocidad (WHSV) es igual 0.37 h^{-1} (g n-C₄H₁₀/g catal h).

Los productos de la reacción fueron analizados cada 20 minutos, después de 5 minutos de iniciada la reacción, con un cromatógrafo de ionización de flama marca Varian 3700 conectado en línea. Este cromatógrafo está equipado con una columna de 2 m de largo y con un diámetro interno de 1/8 " empacada con n-octano/porasil.

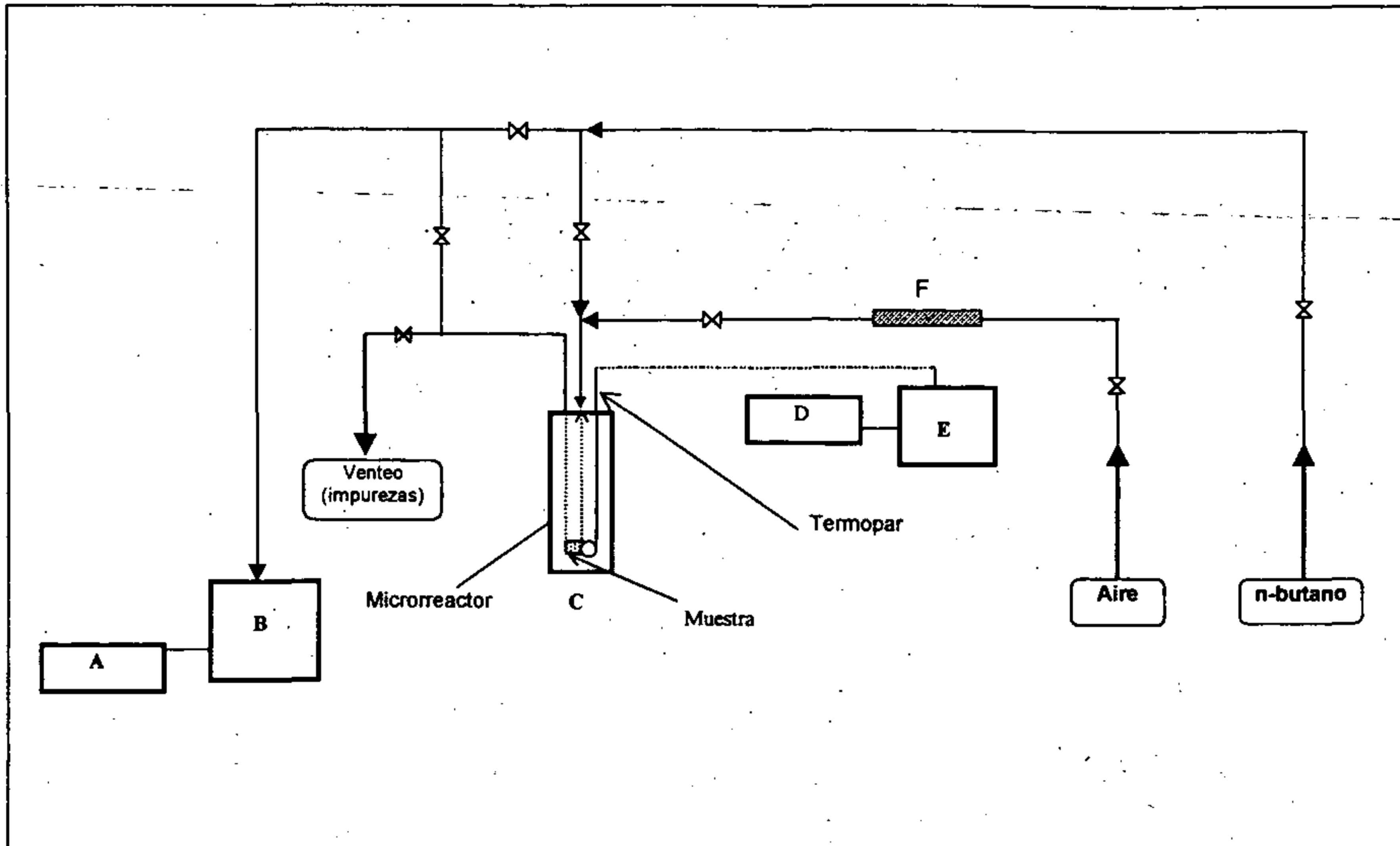


Figura II.1 Microplanta utilizada para efectuar la reacción de isomerización de n-butano catalizada por ZrO_2/SO_2
A: integrador; **B:** Cromatógrafo; **C:** horno de calcinación; **D:** Indicador de temperatura; **E:** Controlador de temperatura; **F:** Zeolita

I.3.1 Expresiones de cálculo

La conversión de n-butano se determina de acuerdo a la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{n=5} [(i/4)C_i]}{\sum_{i=1}^{n=5} [(i/4)C_i] + C_4^*} \times 100$$

C_i = Fracción molar del producto con i átomos de carbono

α = Fracción convertida (% mol)

C_4^* = Fracción mol de n-C₄H₁₀ a la salida

La selectividad S_i del producto con i átomos de carbono se calcula de acuerdo a la siguiente relación:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^{n=5} C_i}$$

Capítulo III

Zirconias sulfatadas preparadas por el método sol-gel en una sola etapa. Influencia de la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

III.1 Influencia de la concentración de n-propóxido de zirconio dada por la relación $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

En esta sección se discutirán los resultados de la zirconias sulfatadas preparadas por el método sol-gel en una sola etapa. Como se muestra en la tabla III.1 la relación $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$ fue variada entre 10 y 50. La cantidad nominal de azufre se mantuvo constante e igual a 5% en peso (15% SO_4^{2-}). Durante la síntesis de las muestras se utilizó una razón de hidrólisis ($H_2O/Zr(OC_3H_7)_4$) igual a 4. Las muestras así obtenidas fueron designadas de acuerdo a la notación descrita en el párrafo II.1.1.

Tabla III.1. Efecto de la razón molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

Muestra	Razón molar $\frac{C_3H_7OH}{Zr(OC_3H_7)_4}$
ZrB(10)-5	10
ZrB(30)-5	30
ZrB(50)-5	50

III.1.1 Influencia del tratamiento térmico

El desarrollo de un catalizador requiere del conocimiento de los fenómenos involucrados durante el tratamiento térmico de su precursor. Esto proporcionará evidencias precisas sobre la temperatura de activación y/o de reacción a la cual debe someterse la muestra.

El efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades fisicoquímicas de los alcogeles se estudió por medio de los siguientes análisis:

- a) Análisis termogravimétrico (TG) y calorimétrico diferencial (DSC)
- b) Difracción de rayos X (DRX)
- c) Adsorción de Nitrógeno (método BET)

Para la evaluación de las transformaciones de fases cristalinas; así como la posible activación del sulfato, que ocurren cuando se aumenta la temperatura de calentamiento, se utilizó el análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial. A continuación se muestran y se discuten los resultados derivados de estos análisis para las muestras ZrB(10)-5 y ZrB(50)-5.

III.1.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)

La curva de la pérdida de peso de la muestra ZrB(10)-5 al ser sometida a un programa de calentamiento en aire se muestra en la figura III.1. Debido a las limitaciones del equipo la temperatura máxima de activación fue de 950°C.

La pérdida total de peso de la muestra, hasta la temperatura indicada anteriormente, fue del 27% y se atribuye a los siguientes fenómenos:

- a) **Deshidratación de la muestra.** Esta primera pérdida de peso fue del orden del 11% y está centrada alrededor de los 96°C. De acuerdo a la literatura (18,24) esta pérdida se asocia a la desorción del agua molecular de la muestra. Todas las muestras registraron esta pérdida de peso.

- b) **Salida del disolvente.** La segunda pérdida de peso del 9% localizada a 285°C, corresponde a la expulsión del disolvente del gel de zirconia sulfatado. Esto ocurre antes de la organización de la fase amorfa para obtener la estructura cristalina del óxido de zirconio.

- c) **Expulsión del sulfato.** Esta tercera pérdida de peso del 7%, centrada en 664°C de acuerdo a la derivada de la pérdida de peso, así como a la temperatura de la misma, se atribuye a la evolución de la especie del sulfato en forma de óxidos, como se indicará más adelante. También puede involucrar a la descomposición de las especies orgánicas remanentes sobre la muestra (10).

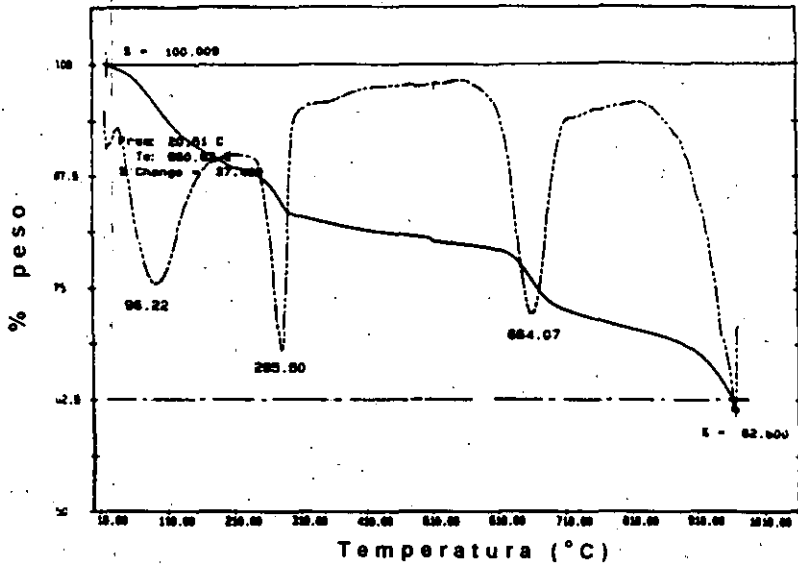


Figura III.1. Análisis termogravimétrico (TG) de la muestra ZrB(10)-5

III.1.1.2 Análisis calorimétrico diferencial (DSC)

Los cambios físicos y químicos que sufre el material durante el tratamiento térmico van acompañados por la ganancia (fenómeno endotérmico) o pérdida de calor (proceso exotérmico). Para detectar estos fenómenos el análisis calorimétrico diferencial es ampliamente utilizado.

Las curvas obtenidas de este análisis para las muestras ZrB(10)-5 y ZrB(50)-5 se muestran en la figura III.2 y III.3, respectivamente.

En primer término se aprecia un fenómeno endotérmico situado a 125°C. De acuerdo a las características del pico (ancho y posición) ha sido perfectamente analizado (10) y corresponde a la salida del agua fisisorbida en el gel y a la deshidroxilación parcial del mismo. Este fenómeno se presenta en ambas muestras.

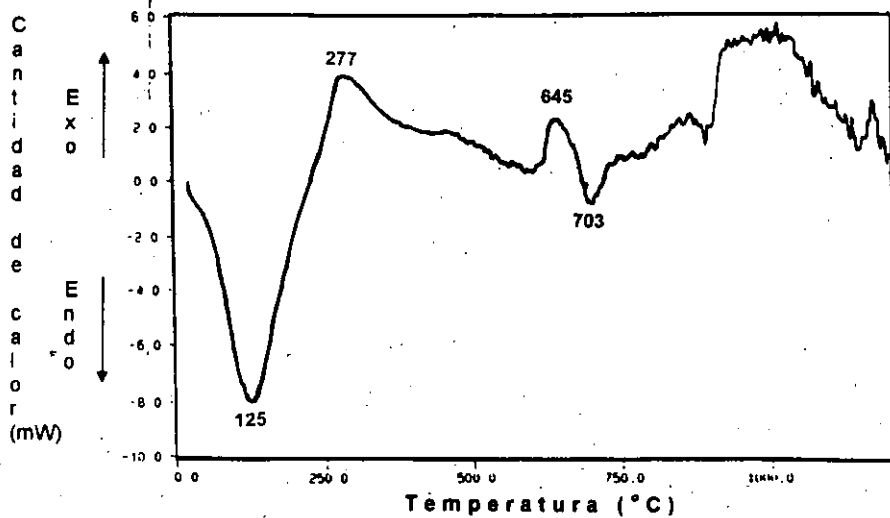


Figura III.2. Análisis calorimétrico diferencial (DSC) de la muestra ZrB(10)-5

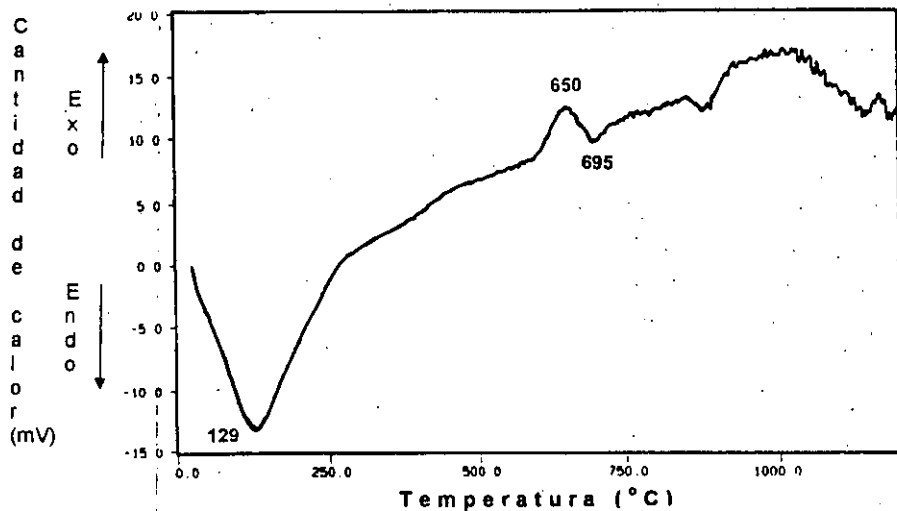
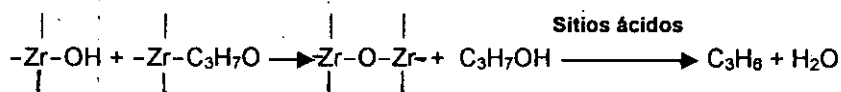


Figura III.3. Análisis calorimétrico diferencial (DSC) de la muestra ZrB(50)-5

En la muestra ZrB(10)-5 (figura III.2) se observa la presencia de un exotérmico a 277°C. Como se aprecia en la figura III.3 la muestra ZrB(50)-5 no registró este evento. Con respecto a este fenómeno Armendáriz (25), mediante el análisis por espectrometría de masas del efluente de los productos del estudio DSC, asocia la presencia propileno (C₃H₆) a un pico exotérmico a 280°C. La asociación de un pico exotérmico, a la salida de propanol por deshidratación, es explicada por Armendáriz, a que durante la expulsión del disolvente, probablemente unido a un átomo de zirconio, ocurre un rearrreglo de la estructura del gel durante el proceso de cristalización.

A continuación se esquematiza la eliminación del disolvente a través de la reacción de deshidratación de n-propanol propuesta por Armendáriz, asumiendo la existencia de sitios ácidos de Brønsted en el sólido que se activa:



Ward y Ko (10) estudiando al alcogel de zirconio puro atribuyeron un pico exotérmico similar a la combustión de los compuestos orgánicos remanentes sobre la superficie del material.

Considerando que las muestras, objeto del presente estudio, fueron preparadas por el método sol-gel similar al de Armendáriz, probablemente este pico exotérmico observado en la muestra ZrB(10)-5 este asociado a la eliminación del disolvente mediante la reacción de deshidratación del n-propanol.

Siguiendo con el análisis DSC de las muestras ZrB(10)-5 y ZrB(50)-5, en ambos sólidos se aprecia un fenómeno exotérmico situado entre 595 y 670°C, y

cuyo máximo se encuentra alrededor de los 650°C. El análisis por espectrometría de masas realizado por Armendáriz muestra que la descomposición del sulfato se desarrolla en intervalos de temperatura similares a las anteriormente descritas. Por otra parte, el estudio por difracción de rayos X de la muestra ZrB(50)-5 calcinada a diferentes temperaturas (figura III.5), muestra que ésta posee la estructura tetragonal del óxido de zirconio, prácticamente desde los 600°C. La muestra ZrB(10)-5 (únicamente calcinada a 600°C), también presenta esta fase de cristalización (figura III.4). Por consiguiente, este fenómeno exotérmico se atribuye a un reacomodo de la estructura tetragonal, que se origina por la expulsión del sulfato de la red del oxihidróxido de zirconio (25).

Srinivasan y colaboradores (24) atribuyeron la existencia de este pico exotérmico a la cristalización de la fase amorfa en la estructura tetragonal del ZrO_2 , de las muestras de zirconia preparadas por precipitación a partir del precursor de $ZrCl_4$. Este fenómeno ocurre aproximadamente a 450°C para el óxido de zirconio puro, pero se desplaza a mayor temperatura cuando se incorpora el sulfato.

En este mismo intervalo de temperatura, posiblemente se formen también pequeñas cantidades de CO_2 , debido a la combustión de los compuestos orgánicos remanentes (24,25).

La descomposición endotérmica del sulfato por lo regular ocurre inmediatamente después de la cristalización exotérmica analizada anteriormente, como lo muestran los picos endotérmicos a 703°C (figura III.2) y 695°C (figura III.3) para las muestras ZrB(10)-5 y ZrB(50)-5, respectivamente.

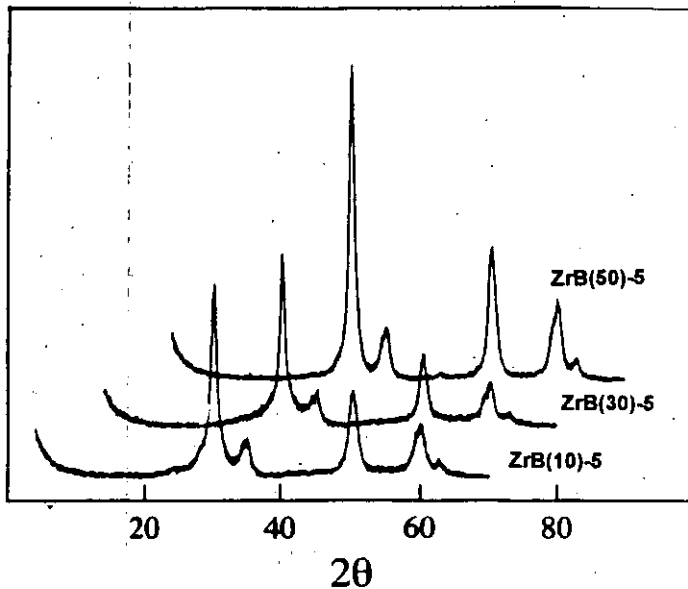


Figura III.4. Espectros de difracción de rayos X (DRX). Efecto de la relación $C_3H_7OH/Zr(OC_2H_5)_4$. Temperatura de calcinación de las muestras $600^\circ C$

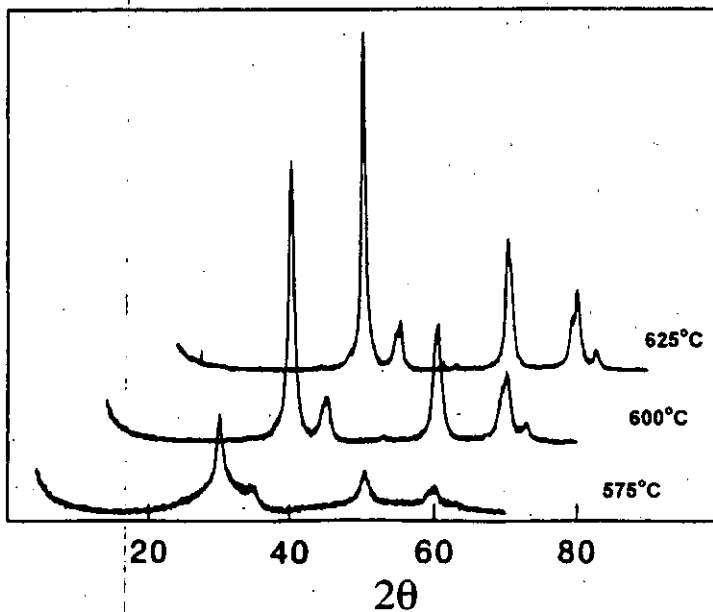


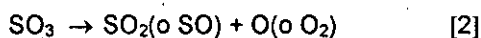
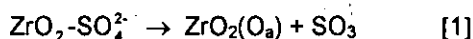
Figura III.5. Espectros de difracción de rayos X (DRX). Efecto de la temperatura de calcinación de la muestra ZrB(50)-5

De acuerdo con Srinivasan y colaboradores (24), durante el proceso endotérmico (677-729°C), el SO₂ es la especie que más evoluciona al descomponer térmicamente las muestras preparadas por precipitación del ZrCl₄.

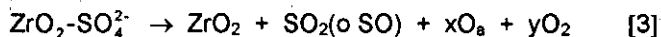
La formación de la especie SO₃, se explica, no es detectada por el espectrómetro de masas, debido a que ésta sufre una rápida descomposición produciendo SO o SO₂ y oxígeno (24).

Srinivasan y colaboradores (24) han propuesto una serie de regiones, que justifican la evolución de las especies del sulfato (SO₂, SO₃ y SO) a medida que la descomposición térmica de la muestra progresa. A continuación se muestran dichas regiones:

A baja temperatura T > 500°C



A temperaturas más altas (T >> 500°C)



Como se puede observar en la ecuación (3) la descomposición de ZrO₂- requiere la formación de un oxígeno adsorbido que para fines ilustrativos se muestra como O_a.

III.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La calcinación a 600°C fue suficiente para provocar la cristalización de la zirconia promovida con sulfato. Todas las muestras presentaron la estructura cristalina tetragonal del ZrO_2 con líneas de difracción características a $2\theta=30, 50$ y 60° (ver figura III.4).

Cabe destacar que la incorporación de la fuente del sulfato (H_2SO_4) durante la síntesis de las muestras se realizó a través de la solución de n-propóxido de zirconio en n-propanol.

El material con el mayor grado de cristalización fue la muestra ZrB(50)-5. Los sólidos ZrB(10)-5 y ZrB(30)-5 presentaron un menor grado de cristalización en comparación con ZrB(50)-5, tal como se observa en la intensidad de las líneas de difracción de la fase tetragonal, principalmente la línea ubicada a $2\theta=30^\circ$.

La diferencia en el grado de cristalización puede ser atribuida a la diferente concentración de la solución alcohólica del n-propóxido de zirconio utilizada en la síntesis de los tres sólidos.

Armendáriz y colaboradores estudiando zirconias sulfatadas, preparadas a partir del $Zr(OC_3H_7)_4$ y efectuando la sulfatación *in-situ* (procedimiento en una sola etapa), observaron que todas sus muestras cristalizan, después de calcinadas entre 600-625°C, en la fase tetragonal del ZrO_2 con pequeñas cantidades de fase monoclinica (26).

III.1.3 Propiedades texturales

En la tabla III.2 se muestran las propiedades texturales de las muestras preparadas variando la concentración de la solución de n-propóxido de zirconio en n-propanol, dada por la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$. Los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro son aquellos obtenidos después de la calcinación de las muestras a $600^\circ C$ durante 4 horas.

Tabla III.2 Efecto de la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$ sobre las propiedades texturales de las zirconias sulfatadas

Muestra	$\frac{C_3H_7OH}{Zr(OC_3H_7)_4}$	S_{BET} (m^2/g)	Vp cm^3/g	Dp Å
ZrB(10)-5	10	126	0.2293	73
ZrB(30)-5	30	81	0.1428	71
ZrB(50)-5	50	105	0.1228	47

S_{BET} = área superficial (método BET)

Vp = volumen de poro

Dp = diámetro promedio de poro

Como se puede apreciar en la tabla III.2, la muestra con la mayor área superficial, volumen del poro y mayor diámetro promedio de poro fue la muestra ZrB(10)-5, la cual se sintetizó con la mayor concentración de n-propóxido de zirconio. No obstante, la muestra sintetizada con la menor concentración de $Zr(OC_3H_7)_4$ en propanol, registró un área superficial similar a la anterior.

III.1.4 Propiedades catalíticas

Cuando se hace un análisis de la literatura respecto de las propiedades catalíticas de las zirconias sulfatadas, inmediatamente salta a la vista el estrecho intervalo de la temperatura de activación donde estos materiales son catalíticamente activos para las reacciones de isomerización. A fin de determinar las condiciones de activación de estos materiales, en un principio fue necesario determinar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad de uno de los sólidos bajo estudio antes de realizar cualquier análisis comparativo entre las diferentes muestras. Por lo tanto, la actividad catalítica de ZrB(50)-5 en la conversión de n-butano a iso-butano fue analizada en un intervalo de temperatura de calcinación de 575 a 625°C (temperaturas comprendidas en el intervalo correspondiente a el fenómeno exotérmico descrito en el párrafo III.1.1.2.

La tabla III.3 presenta los resultados de conversión y selectividad para las tres temperaturas de calcinación seleccionadas. Se puede observar que existe un máximo de actividad para la muestra calcinada a 600°C. Por abajo o por encima de esta temperatura, la actividad isomerizante disminuye drásticamente.

Tabla III.3 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica. Catalizador ZrB(50)-5

Tcalc (°C)	Conversión (% mol)	Selectividad (% mol)			
		i-butano	propano	i-pentano	n-pentano
575	16	88.02	3.10	6.84	2.04
600	47	76.52	14.93	6.38	2.17
625	7	87.43	3.03	7.42	2.12

III.1.5 Espectroscopia Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo, correspondientes a la región de vibración de los grupos hidróxilo ($3800-2500\text{cm}^{-1}$), para el catalizador ZrB(50)-5 calcinado a diferentes temperaturas se presentan en la figura III.6

El espectro de infrarrojo para la muestra ZrB(50)-5 calcinada a 600°C presenta dos diferentes grupos hidróxilo aislados caracterizados por las bandas de vibración a $3616-3630\text{cm}^{-1}$ y $3524-3545\text{cm}^{-1}$, así también presenta una banda amplia con máximo situado alrededor de 3200cm^{-1} .

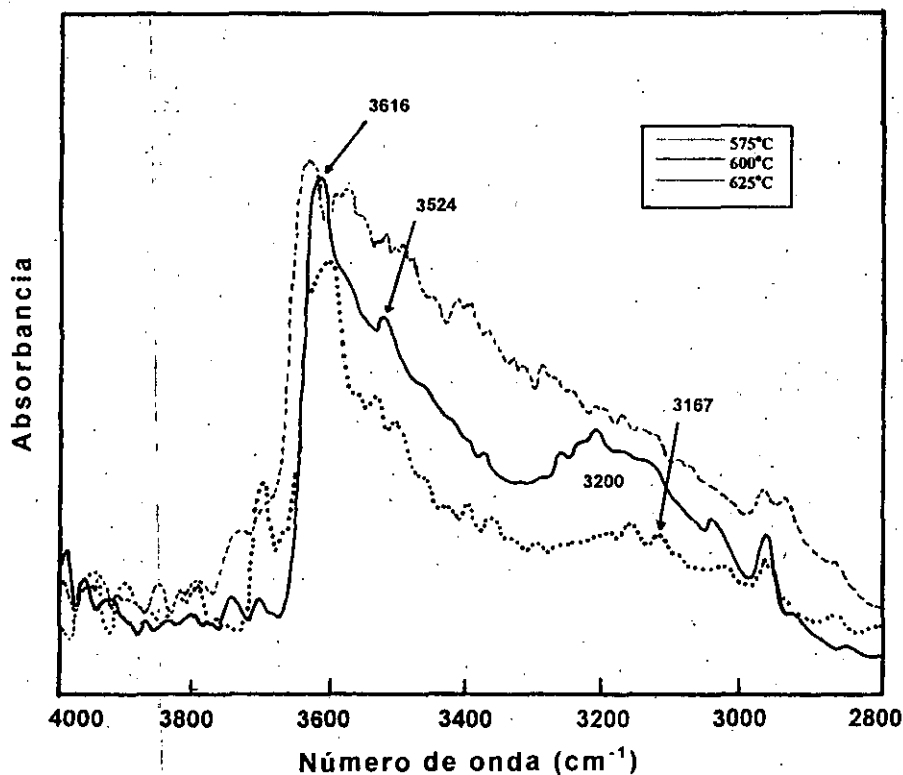


Figura III.6. Espectros de infrarrojo para la muestra ZrB(50)-5 calcinada a diferentes temperaturas

El estudio por IR de zirconias no sulfatadas, activadas a 500°C, pone en evidencia dos bandas de vibración de grupos hidróxilo a 3765–3770 y 3665–3670 cm^{-1} , atribuidas respectivamente, a los grupos OH terminales y puentes, que se muestran en el esquema III.1 (14)



Esquema III.1 Representación de los grupos hidróxilo (I) terminales y (II) puente

Por lo tanto, las bandas de vibración a 3616 y 3524 cm^{-1} de la muestra ZrB(50)-5 podrían corresponder a tales tipos de hidróxilo (citados anteriormente) y que se encuentran desplazados hacia longitudes de onda más bajas a causa de la influencia de los grupos sulfato vecinos (14,25).

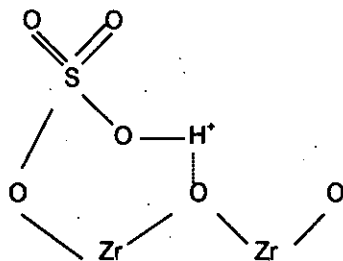
Con respecto a la banda ancha, cuyo máximo se encuentra centrado aproximadamente a 3200 cm^{-1} , Kuztov y col. (14) reportan la presencia de una banda similar (con un máximo entre 2950 y 3250 cm^{-1}) sobre zirconias sulfatadas preparadas por el método tradicional de dos etapas. Ellos atribuyeron esta banda a la existencia de un proton con una acidez fuerte. Este tipo de protones, que pertenecen al grupo sulfato, provienen del intercambio de los grupos OH terminales del gel de zirconia por los grupos HSO_4^- del ácido sulfúrico. Como se puede apreciar en la figura III.6 esta banda ancha aún no está completamente

definida en la muestra ZrB(50)-5 calcinada a 575°C y prácticamente ha desaparecido en la muestra que ha sido calcinada a 625°C.

Por lo tanto, esto nos conduce a suponer que la actividad catalítica de la zirconia sulfatada está asociada a esta banda ancha y por lo tanto corresponde a la formación de protones ácidos (acidez de Brønsted).

Armendáriz (25) ha observado esta misma banda en zirconias sulfatadas, catalíticamente activas en la hidroisomerización del n-hexano, preparadas por el método sol-gel.

Los resultados de infrarrojo de este estudio parecen, por lo tanto, estar de acuerdo con el modelo de sitio ácido propuesto por Kuztov y col. (14), en el que el grupo OH⁺ está ligado mediante un enlace covalente a un grupo sulfato, estableciendo así mismo un enlace del tipo puente de hidrógeno con un átomo de oxígeno de la red de zirconio (ver esquema III.2).



Esquema III.2 Estructura del sitio ácido propuesto por Kazansky

Por otra parte, el análisis de la estructura cristalina de la muestra ZrB(50)-5 calcinada a 575, 600 y 625°C (Figura III.5) nos muestra que para obtener una zirconia sulfatada catalíticamente activa es necesario activarla hasta obtener un

material completamente cristalino [ZrB(50)-5, calcinada a 600°C]. Sin embargo, esta condición aunque necesaria, no parece ser el factor primordial. En esta misma figura observamos que la muestra calcinada a 625°C, también con la estructura tetragonal del ZrO_2 , es menos activa que ZrB(50)-5 calcinada a 600°C. Por lo tanto, probablemente el máximo de actividad catalítica sea un compromiso entre la activación del sulfato y la descomposición de éste.

Cuando se analiza este comportamiento en función con los resultados de caracterización descritos en los párrafos anteriores, se puede establecer que existe una correlación directa entre la actividad catalítica de las zirconias sulfatadas y la presencia de la banda ancha del espectro de infrarrojo (IR) observada alrededor de 3200 cm^{-1} .

III.1.6 Actividad catalítica de zirconias sulfatadas sintetizadas con diferente relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

En la Tabla III.4 se muestran los resultados de actividad catalítica de las zirconias sulfatadas preparadas con una relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$ de 10, 30 y 50.

La actividad catalítica de estos materiales se tomó como la conversión total de n-butano, medida después de 25 minutos de iniciada la reacción de isomerización (sección II.3). Los productos detectados fueron isobutano, propano, isopentano y pentano, siendo el primero el de mayor interés para nuestros fines.

El catalizador más activo fue el preparado con la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$ de 50. Después continúa el material ZrB(10)-5 con una

conversión de 32% mol y finalmente, el ZrB(30)-5 con aproximadamente un 18% de conversión (ver tabla III.4).

Tabla III.4 Efecto de la cantidad de disolvente dada por la relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$

Catalizador	$\frac{C_3H_7OH}{Zr(OC_3H_7)_4}$	$X_{n-butano}$ (% mol)	MTB $\times 10^3$ (mol/h)	Selectividad (% mol)			
				Propano	i-butano	i-pentano	n-pentano
ZrB(10)-5	10	32.3	1	6.66	84.37	6.72	2.25
ZrB(30)-5	30	18.18	0.5	4.24	88.21	5.43	2.12
ZrB(50)-5	50	46.78	1.4	14.93	76.52	6.38	2.17

$X_{n-butano}$: conversión de n-butano medida a $t = 25$ min de reacción

$T_{reacción} = 150^\circ C$

Presión = atmosférica (0.7697 atm)

WHSV (g n-butano/h g catalizador) = $0.37 h^{-1}$

masa de $ZrO_2/SO_4^{2-} = 0.5$ g; $T_{calcificación} = 600^\circ C$

MTB = mol transformados de n-butano por hora; $m_{azufre} = 5\%$ en peso

El estudio de la estructura cristalina de los tres materiales (Figura III.4), analizado en la sección III.1.2, muestra que estos sólidos cristalizan en la fase tetragonal del ZrO_2 . No obstante, el mayor grado de cristalinidad de la muestra ZrB(50)-5 (sólido que presenta el mayor grado de conversión), la estructura cristalina no parece ser el origen de las diferencias en el comportamiento catalítico de estos tres materiales.

De la misma manera, la cantidad de sitios ácidos presentes en la superficie de las muestras (Tabla III.5), medidos por la termodesorción de amoníaco programada en temperatura (TPD- NH_3) revela que la actividad de las zirconias sulfatadas no está determinada por la acidez total de las mismas.

En la tabla III.5 podemos observar que las muestras ZrB(30)-5 y ZrB(50)-5, con el menor y mayor grado de conversión respectivamente, presentan aproximadamente el mismo número total de sitios ácidos.

Tabla III.5 Acidez total medida por termodesorción de amoníaco programada en temperatura (TPD)

Muestra	$\frac{C_3H_7OH}{Zr(OC_3H_7)_4}$	Acidez total ($\mu\text{molNH}_3/\text{g}$)
ZrB(10)-5	10	410.41
ZrB(30)-5	30	338.89
ZrB(50)-5	50	355.57

Por lo tanto, la mayor actividad catalítica que presenta la zirconia sulfatada ZrB(50)-5 muy probablemente está asociada, como fue analizado para el efecto de la temperatura de calcinación, a la naturaleza de los sitios ácidos presentes en la superficie de estos materiales.

Capítulo IV
Influencia del protocolo de
incorporación del H_2SO_4
durante la síntesis de $\text{ZrO}_2-\text{SO}_4^{2-}$
por el método sol-gel

IV.1 Influencia del protocolo de incorporación del H₂SO₄ durante la síntesis de las zirconias sulfatadas

En esta sección se estudiará la influencia del protocolo de incorporación del sulfato al gel de zirconia preparado por el método sol-gel. A fin de realizar este estudio se prepararon las muestras ZrA(30)-5 y ZrB(30)-5, obtenidas de acuerdo a los procedimientos A y B (sección II.1.1), siguiendo la ruta de síntesis en una sola etapa (sulfatación in-situ). Después del secado y calcinación, los geles de zirconia-sulfato fueron comparados con una zirconia sulfatada, denominada ZrC(30), preparada en dos etapas: 1) Síntesis del gel de zirconio por el método sol-gel y 2) Sulfatación del gel de zirconia por intercambio iónico (sulfatación ex-situ).

En la tabla IV.1 se resume el protocolo de incorporación del sulfato para cada una de las muestras. En cada una de las preparaciones se mantuvo constante la relación de hidrólisis $[H_2O/Zr(OC_3H_7)_4]=4$ y la cantidad de solvente $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4 = 30$.

Tabla IV.1 Protocolo de incorporación del sulfato durante la síntesis de las zirconias sulfatadas en una y dos etapas.

Catalizador	Azufre (% en peso)	Incorporación del H ₂ SO ₄
ZrA(30)-5	5	Preparada en 1 etapa H ₂ SO ₄ /H ₂ O
ZrB(30)-5	5	Preparada en 1 etapa H ₂ SO ₄ /Zr(OC ₃ H ₇) ₄
ZrC(30)	No determinado	Preparada en 2 etapas. *

IV.1.1 Caracterización de las muestras

IV.1.1.1 Activación de los geles zirconia-sulfato

En el estudio precedente (capítulo III) se mostró que la temperatura óptima de calcinación para el gel de zirconia-sulfato, respecto a su comportamiento catalítico, está centrada alrededor de los 600°C. Por consiguiente, después de un secado inicial a 120°C, es a esta temperatura que fueron activados los sólidos sintetizados.

El análisis de los espectros de difracción de rayos X de las muestras, después de la calcinación a 600°C (figura IV.1), revela que solamente las muestras ZrA(30)-5 y ZrB(30)-5 presentan el patrón de difracción característico de la fase tetragonal del ZrO_2 . Sin embargo, se puede apreciar que ZrB(30)-5 presenta una pequeña parte de material amorfo. En lo que concierne a la muestra ZrC(30), podemos observar que el espectro de difracción de rayos x exhibe un solo pico muy amplio, indicando la presencia de material amorfo en este sólido. Considerando que el retardo en la temperatura de cristalización del gel de zirconia está asociado a la presencia del sulfato (18,24), la detección exclusiva de fase amorfa en ZrC(30) indica que existe un mayor grado de interacción entre el sulfato y el gel de zirconia en esta muestra, que el que se establece en las muestras ZrA(30)-5 y ZrB(30)-5. Para el gel de zirconia-sulfato ZrC(30), solamente cuando la temperatura de calcinación se aumenta a 650°C se logra la cristalización de este material (Figura IV.2).

Cualquiera que sea el protocolo de incorporación del sulfato al gel de zirconia se pudo constatar que el gel siempre cristaliza en la fase tetragonal del ZrO_2 .

Para geles de zirconia puros, preparados a partir del precursor $ZrCl_4$ anhidro, Srinivasan y colaboradores (36) han mostrado que cuando la precipitación del gel es lenta, después de calcinar la muestra a $500^\circ C$, este cristaliza en la fase tetragonal y cuando la precipitación es rápida en la fase monoclinica.

Por otra parte, Parera y col., preparando también geles de zirconia a partir de $ZrCl_4$, y efectuando la sulfatación de las muestras por intercambio iónico, observó, que después de un tratamiento térmico entre 480 y $650^\circ C$, se obtiene exclusivamente la fase tetragonal.

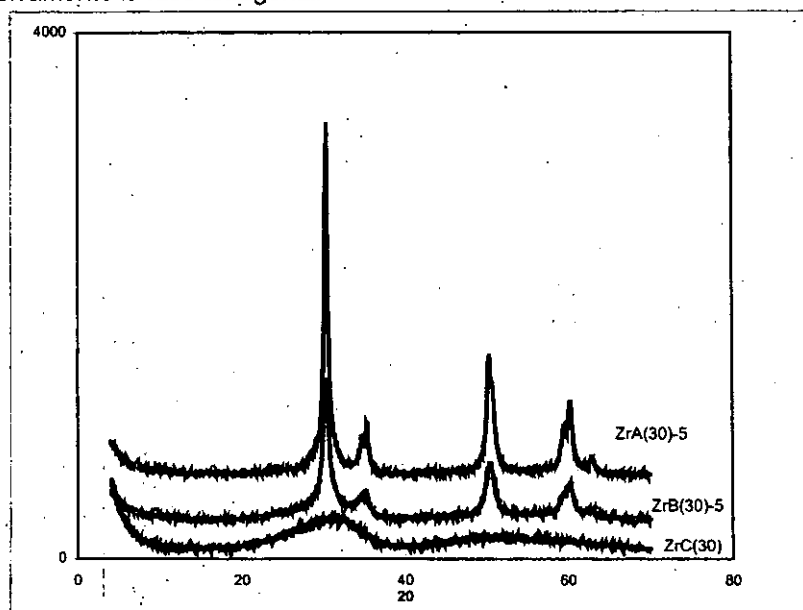


Figura IV.1. Espectros de difracción de rayos X (DRX) de las muestras calcinadas a $600^\circ C$. Incorporación del H_2SO_4 por diferentes procedimientos. ZrA(30)-5 \rightarrow (H_2SO_4/H_2O); ZrB(30)-5 \rightarrow ($H_2SO_4/Zr(OC_3H_7)_4$) y ZrC(30) \rightarrow (intercambio iónico).

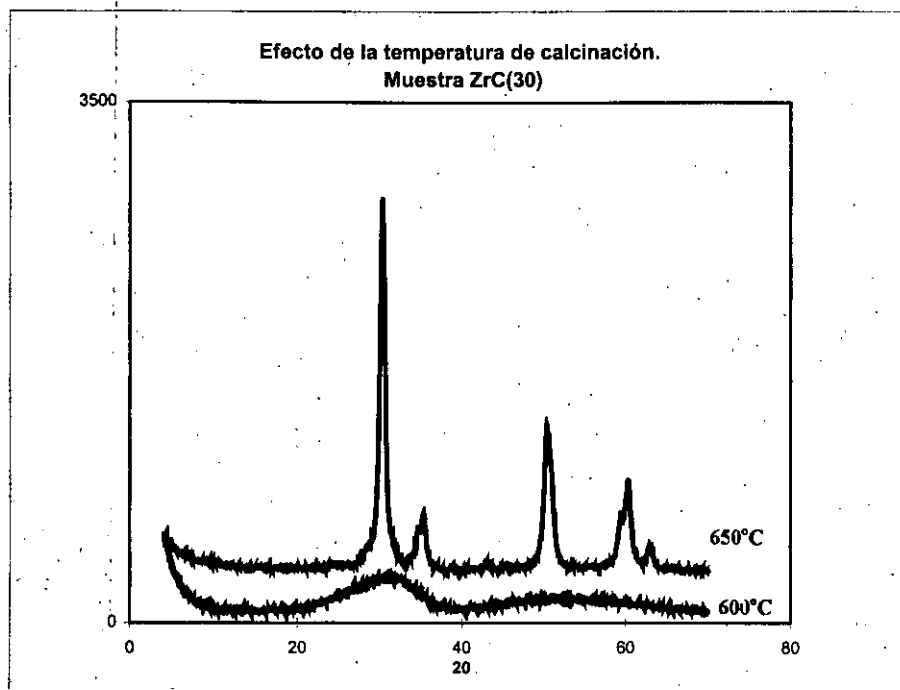


Figura IV.2. Difracción de rayos X (DRX) de la muestra ZrC(30), calcinada a 600° y 650°C

IV.1.1.2 Características texturales

En la tabla IV.2 están reagrupadas las características texturales de las muestras después de calcinadas a 600°C (muestra ZrA(30)-5 y ZrB(30)-5) y a 650°C (muestra ZrC(30))

Se puede observar en la tabla que los materiales sintetizados en una sola etapa (ZrA(30)-5 y el ZrB(30)-5) presentan el área superficial más grande, después de la calcinación a 600°C. Ward y Ko (10) reportan, para una zirconia sulfatada preparada por un método de síntesis similar al del presente trabajo, un área superficial de 130 m²/g y un volumen de poro 0.298 cm³/g. Sin embargo, el área superficial disminuye a 97 m²/g, después de la calcinación a 700°C. Respecto al diámetro promedio de poro estos investigadores encontraron una distribución centrada entre 45 y 80 Å, lo cual coincide con los resultados mostrados en esta sección.

Tabla IV.2 Características texturales de las zirconias sulfatadas preparadas en una y dos etapas. Efecto de la incorporación de la fuente de sulfato.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p Å
ZrA(30)-5	77	0.1055	55
ZrB(30)-5	81	0.1428	71
ZrC(30)	60	0.0740	37

D_p = diámetro promedio del poro

V_p = volumen del poro

S_{BET} = superficie específica medida por el método BET

La mayor área superficial mostrada por las zirconias sulfatadas preparadas por el método sol-gel en una sola etapa, pudieran estar asociadas al protocolo de preparación utilizado. Está perfectamente establecido (25) que la preparación de sólidos por el método sol-gel conduce a la obtención de materiales con una mayor área superficial. Sin embargo, debemos hacer notar que la muestra ZrC(30) fue calcinada a una temperatura mayor (650°C) que las muestras ZrA(30)-5 y ZrB(30)-5 (600°C). Esta diferencia de temperatura podría ocasionar también un mayor grado de sinterización del material. La mayor temperatura de calcinación de la zirconia ZrC(30) obedece a que a estas condiciones presenta el máximo de actividad catalítica como se verá más adelante.

La importancia de una mayor área superficial radica en el hecho de que ésta permite tener un mayor número de sitios ácidos presentes en la superficie del material, por lo tanto un mayor número de moléculas de n-butano convertidas.

IV.1.1.3 Termodesorción de amoníaco programada en temperatura (TPD-NH₃)

En la tabla IV.3 se muestran los valores de acidez total de las muestras, medida por TPD-NH₃. A partir de los valores de acidez, se puede constatar que no existe una diferencia notable entre las zirconias sulfatadas preparadas en una y dos etapas, con respecto a la acidez total determinada por la termodesorción de amoníaco.

Tabla IV.3. Valores de acidez total medida por TPD-NH₃

Muestra	Acidez total TPD-NH ₃ μmolNH ₃ /g
ZrA(30)-5	308.92
ZrB(30)-5	338.89
ZrC(30)	289.12

IV.1.1.4 Propiedades catalíticas

En la tabla IV.4 se reagrupan los resultados de actividad catalítica (conversión y selectividad), medidos a un tiempo de reacción de 25 minutos, que presentan cada una de las muestras en la reacción de isomerización de n-butano. Por otra parte, en la figura IV.3 se muestra la conversión en función del tiempo de reacción. Como se puede apreciar en la tabla IV.4, para una temperatura de calcinación de 600°C, las zirconias sulfatadas preparadas en una sola etapa presentan una mayor actividad catalítica. Es importante destacar que aún entre los materiales preparados en una sola etapa se observan diferencias notables. ZrA(30)-5, en el cual el H₂SO₄ se introdujo disuelto en el agua de hidrólisis, presenta aproximadamente el doble de actividad catalítica que ZrB(30)-5. Estas diferencias en el comportamiento catalítico, de acuerdo a los resultados de TPD-NH₃ (Tabla IV.3) y a los resultados discutidos en el capítulo III, así como a lo reportado en la literatura (25), muy probablemente están asociadas a la naturaleza y no al número de sitios ácidos presentes en la superficie de los materiales. Respecto a la zirconia

sulfatada preparada en dos etapas (ZrC(30)) se pudo constatar que cuando la temperatura de calcinación se aumentó a 650°C, se incrementa notablemente su actividad catalítica (de un 3% hasta un 19% de conversión). Este aumento de la conversión se puede explicar, por una parte por el hecho de la mayor interacción zirconia-sulfato en este material, necesita una mayor temperatura para activar los grupos sulfato; por otra parte se ha mostrado en la literatura (18,25) que para tener una zirconia catalíticamente activa es necesario que esta cristalice en la fase tetragonal del ZrO₂. Esta última se presenta, para ZrC(30), después de la calcinación a 650°C.

Tabla IV.4 Efecto del protocolo de incorporación del H₂SO₄ durante la síntesis en una y dos etapas de ZrO₂/SO₄²⁻

Catalizador	Incorporación del H ₂ SO ₄	S (% en peso)	X _{n-butano} (% mol)	Selectividad(% mol)			
				Propano	i-butano	i-pentano	n-pentano
ZrA(30)-5 (600°C)	El H ₂ SO ₄ se disocia en el H ₂ O de hidrólisis	5	34	8.17	83.32	6.46	2.05
ZrB(30)-5 (600°C)	El H ₂ SO ₄ se disocia en la sol. de Zr(OC ₃ H ₇) ₄	5	18	4.24	88.21	5.43	2.12
ZrC(30)-1 (600°C)	Intercambio iónico *	No medido	3	2.91	92.49	2.04	2.56
ZrC(30)-2 (650°C)	Intercambio iónico *	No medido	19	3.85	87.39	6.49	2.26

X_{n-butano}: conversión de n-butano medida a t = 25 min de reacción

T_{reacción} = 150°C; Presión = atmosférica (0.7697 atm)

WHSV (g n-butano/h g catalizador) = 0.37 h⁻¹

masa de ZrO₂/SO₄²⁻ = 0.5 g

Relación molar C₃H₇OH/Zr(OC₃H₇)₄ = 30

* La sulfatación se efectuó por intercambio iónico usando 15mL de solución 1N de H₂SO₄ por gramo de muestra

Respecto a la desactivación de las zirconias sulfatadas ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$) durante la reacción de isomerización de n-butano, se observó que se presenta una gran pérdida de actividad conforme transcurre el tiempo de reacción (figura IV.3). Esto se debe básicamente a la formación de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador, debido a que después de la regeneración del catalizador, en flujo de aire a 500°C , se recupera el 100% de la actividad inicial (resultados no mostrados). La formación de coke sobre los sitios activos del catalizador es altamente favorecida por la presencia de olefinas (precursores del coke) como intermediarios de reacción (30,32).

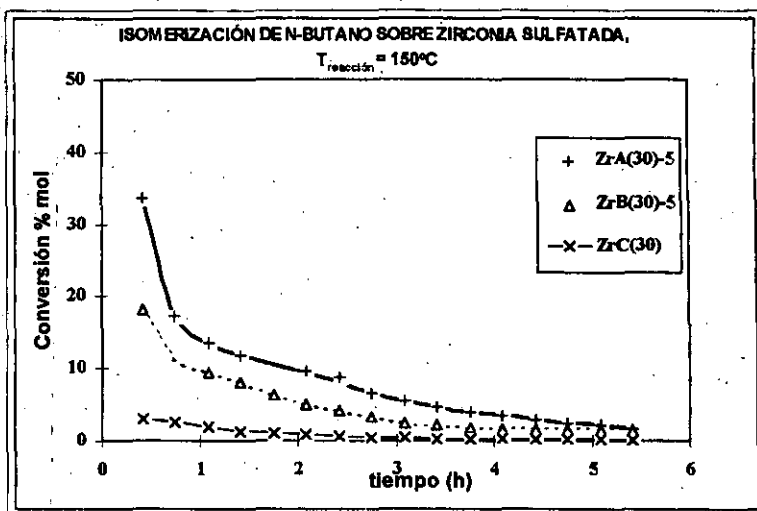


Figura IV.3. Conversión n-butano en función del tiempo. Efecto de la incorporación del H_2SO_4 . $\text{ZrA(30)-5} \rightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O})$; $\text{ZrB(30)-5} \rightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ y $\text{ZrC(30)} \rightarrow (\text{intercambio iónico})$

Capítulo V

CONCLUSIONES

V. Conclusiones

Como conclusión de este trabajo experimental se pueden establecer los siguientes puntos

1. El método de preparación denominado "sol-gel" permite estudiar y preparar zirconias sulfatadas en una sola etapa (sulfatación *in-situ*)
2. La relación molar $C_3H_7OH/Zr(OC_3H_7)_4$ es un parámetro de síntesis determinante sobre las propiedades texturales, cristalinas y catalíticas de las zirconias sulfatadas. Una razón molar de n-propanol a n-propóxido de zirconio igual a 50 permite obtener un material catalítico con una gran área superficial ($105 \text{ m}^2/\text{g}$) capaz de favorecer altas conversiones de n-butano a 150°C (47% mol)
3. Los materiales preparados en una sola etapa muestran una actividad catalítica mucho más elevada para la reacción de isomerización de n-butano que el sintetizado en dos etapas
4. La cristalización de las muestras en la fase tetragonal del ZrO_2 es necesaria para preparar un material catalíticamente activo
5. La calcinación a 600°C fue suficiente para provocar la cristalización de las muestras preparadas en una sola etapa, en la fase tetragonal. Mientras que la muestra preparada por el método tradicional necesitó de un tratamiento térmico a 650°C
6. La actividad catalítica de las zirconias sulfatadas parece estar asociada a la presencia de protones caracterizados por una banda de vibración IR ancha, centrada alrededor de 3200 cm^{-1}

Referencias

1. Belloum M., Travers Ch. et Bournonville J.P., "Isomérisation des paraffines de C4 a C7 sur catalyseurs zéolithiques", *Reveu de L'Institut Francais du Petrole*, 46 (1) (1991)
2. Yori, J.C., Damato, M.A., "Isomerization of n-butane on Pt/SO_4^{2-} and mechanical mixtures of $Pt/Al_2O_3 + SO_4^{2-}-ZrO_2$ ", *Journal of Catalysis*, 153, (1995) 218
3. Szabo, J., Duchet, J.C. "Isomerization of n-butenes into isobutene over fluorinated aluminas", *Journal of Catalysis*, 67 (1991) 79
4. Arata, K., "Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes", *Applied Catalysis A*, 146 (1996), 3
5. Hino M., Kobayashi S., and Arata K., "Reaction of Butane and Isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion", *J.Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6439
6. Brinker C.J. and Scherer G.W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990
7. Brinker, C.J., "Sol-Gel processing of controlled pore oxides", *Catalysis Today*, 14 (1992) 155
8. Livage J., Henry M. and Davis P.M. *Prog. Solid State Chemistry*, 18 (1998) 259
9. Wold A. and Dwight K., "Solid State Chemistry: Synthesis, structure and properties of selected oxides and sulfides", Chapman and Hall, New York, 1993
10. Ward, D.A., Ko, E., "Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels", *Chemistry of Materials*, 5 (1993), 956
11. Garvie R.C. *J. Phys. Chem.*, 82 (1985) 218
12. Srinivasan R., Davis B.H. *J. Mater. Res.* 3(4) (1988) 787
13. Parera, J.M., Comelli, R.A., "Crystalline structure of ZrO_2 and the influence of sulfate addition", *Latin American Applied Research*, 24 (4) (1994), 227
14. Kustov L.M., Kazansky V.B., "Investigation of the acidic properties of ZrO_2 modified by SO_4^{2-} anions", *Journal of Catalysis*, 150 (1994) 143

15. Armendariz H., Figueras F., "Hydrogen exchange between sulfated zirconias and per deuterobenzene as characterization of the surface acidity", Journal of Catalysis, 171 (1997) 85
16. Nascimento P., Akrapoulou C., Elsevier Science Publisher B.V. (1993) 1185. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, (1992)
17. Yamaguchi T, Jin T. and Tanabe K., J.Phys. Chem, 90 (1986) 3148
18. Ward, D.A., Ko, E., "One step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids", Journal of Catalysis 150 (1994) 18
19. Allenger V. M., Prasad S. and Pandey, "Superacids-Catalysts and catalytic Reaction", Science and Technology. October (1991) 364
20. Olah, G.A., Sommer, J. and Prakash, G.K. "Superacids", Edit.: Wiley-Interscience (1985)
21. Yori J.C., Luy J.C. and Parera J.M., "n-butane isomerization on solid superacids", Catalysis Today, 5 (1989) 493
22. Sibilia, J.P. A guide to materials characterization and chemical analysis, VCH Publishers, New York, 1988
23. Earnest, Charles M. Compositional Analysis by thermogravimetry, Edit.: ASTM Philadelphia, 1988
24. Srinivasan, R., Keogh, R.A., Milburn, D.R., "Sulfated zirconia catalysts: characterization by TGA/DTA/Mass spectrometry", Journal of catalysis 153 (1995) 123
25. Armendáriz, H. H., Doctorat Thesis, Université de Montpellier II 1997
26. Tichit D., Coq B., Armendariz H. and Figueras F., "One step sol-gel synthesis of sulfated -zirconia catalysts" Catalysis Letter 38 (1996) 109
27. Adeeva, V., Lei, G.D., Sachtler, W., "Isomerization of ¹³C labeled butane over Fe, Mn promoted sulfated ZrO₂ catalyst", Applied Catalysis A, 118 (1994), L11.
28. Zarkais A.S., Hsu C.Y. and Gates B.C. "Butane disproportionation catalyzed by sulfated zirconia promoted with iron and manganese", Catalysis Letter 37 (1996) 1

29. Liu H., Adeeva V., Lei G.D., Sachtler W.M., "Butane isomerization over platinum promoted sulfated zirconia catalysts", Journal of catalysis 100 (1995) 35
30. Tábora J.E. and Davis R.J. "The role of transition metal promoters on sulfated zirconia catalysts for low-temperature butane isomerization", Journal of Catalysis, 162, (1996) 125
31. Tábora J.E. and Davis R.J. "On the superacidity of sulfated zirconia catalysts for low-temperature isomerization of butane", J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 12240
32. Yori J.C. and Parera J.M., "n-butane isomerization on metal-promoted sulfated zirconia", Applied Catalysis A 147 (1996) 145
33. Yori J.C. and Parera J.M., "Isomerization of n-butane over Ni/SO₄²⁻-ZrO₂", Applied Catalysis A 129 (1995) 83
34. Fuentes, G.A., Gates, B.C., "Paraffin disproportionation catalyzed by aluminum chloride/sulfonic acid resin", Journal of Catalysis 76 (1982) 440
35. Garin, F., Andriamasinoro, D., Sommer, J., "Conversion of butane over the solid superacid ZrO₂/SO₄²⁻ in the presence of H₂", Journal of Catalysis 131 (1991) 199
36. Srinivasan R., Taulbee D. and Davis B.H. "The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia", Catalysis Letter 9 (1991) 1
37. Babou F., Coudurier G. and Vedrine J., "Acidic properties of sulfated zirconia: An infrared spectroscopic study", Journal of Catalysis 152 (1995) 341
38. Adeeva V., Sachtler, W.M., "Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts", Journal of Catalysis 151 (1995) 364

Apéndice

RON: Número de octano de la investigación (*research octane number*). Define las características antidetonantes de un combustible en base a una escala cuyos extremos son el isooctano (2,2,4-trimetilpentano) y el n-heptano

BET: Método desarrollado por Brunauer, Hemmet y Teller para isotermas de adsorción

MTBE: Aditivo que se adiciona a las gasolinas para aumentar su octanaje y cuyas siglas significan Metil *t*-butil éter

DSC: Análisis calorimétrico diferencial (*Differential scanning calorimetry*)

TG: Análisis termicogravimétrico (*Termogravimetric analysis*)

DRX: Difracción de rayos X

DTA: Análisis termicogravimétrico (*Differential thermal analysis*)

WHSV: Espacio velocidad en peso y por hora (*weight hourly space velocity*)

IMP: Instituto Mexicano del Petróleo

IR: Espectroscopia de infrarrojo (*infrared spectroscopy*)

Dp: Diámetro promedio de poro

Vp: Volumen de poro

S_{BET}: Superficie específica medida por el método BET

TPD-NH₃: Termodesorción de amoniaco programada en temperatura

X_{n-butano}: grado de conversión de butano