

10561  
5  
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

“DESARROLLO DE MATERIALES DE  $Zr-Ni-SO_4$  Y  
SU CARACTERIZACIÓN  
PARA LA ISOMERIZACIÓN DE *N*-BUTANO”

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS  
(FISICOQUIMICA)

Presenta el:

Q. I. RAÚL ROSAS SALAS

México 1999.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

274792



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



# FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**Coordinación General de Estudios de Posgrado  
FES - Cuautitlán  
Presente .**

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "DESARROLLO DE MATERIALES DE Zr-Ni-SO4= Y SU CARACTERIZACION PARA LA ISOMERIZACION DE N-BUTANO".

que presenta el (la) alumno (a) RAUL ROSAS SALAS

con Núm. de cuenta 9681306-3 N° Exp. 5961094

para obtener el grado de MAESTRIA EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

\_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 19 \_\_\_\_\_

### NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: DRA. OLIVIA GARCIA MELLADO

VOCAL: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

SECRETARIO DR. JUAN MANUEL ACEVES HERNANDEZ

1er. SUPL. M.C. RENE MIRANDA RUVALCABA

2do. SUPL. M.C. MIGUEL PEREZ LUNA

A mis padres:

*Arturo Rosas Leal  
Matilde Salas Jiménez*

y mis hermanos:

*Mario  
Diego  
Gisela  
Silviano  
Candelaria  
Fernando*

“Por todo su apoyo, cariño  
y paciencia”

A las familias:

Rosas Rodríguez y  
Muñoz Rosas

Quiero agradecer muy especialmente al M. En C. Miguel Pérez Luna, por haberme brindado su dirección, asesoría y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme apoyado con una beca durante los estudios de maestría.

Así mismo al INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, por haberme otorgado junto con una beca, las facilidades de tiempo, infraestructura y recursos del proyecto **FIES 96-31-III "Desarrollo de materiales mesoporosos para la refinación y el medio ambiente"**, para realizar el trabajo aquí expuesto.

Agradezco también a:

Dr. J. Manuel Domínguez E.

Dr. Alberto Rojas H.

Dr. Héctor Armendáriz H.

M. C. René Miranda R.

Quienes me estimularon y apoyaron constantemente.

A los integrantes del jurado

Presidente:

Vocal:

Secretario:

1er. Suplente:

2º. Suplente:

Dra. Olivia García Mellado

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Dr. J. Manuel Aceves Hernández

M. C. René Miranda Ruvalcaba

M. C. Miguel Pérez Luna

Por las observaciones realizadas en la inspección de éste trabajo de tesis.

A mis compañeros en el laboratorio 211 del área de Nuevos Materiales del IMP, muy especialmente a **Adriana Rodríguez Hernández, Marcela Mena García y Odette M. Hernández C.**, quienes han compartido conmigo muchas alegrías y sinsabores por esta maravillosa ciencia que es la **Química**.

INDICE	pág
GLOSARIO	i
ABSTRACT	ii
RESUMEN	iii
INTRODUCCIÓN	1
<b>1.- CATÁLISIS</b>	<b>4</b>
1.1.- Principios de catálisis.	5
1.2.- Diseño de catalizadores.	9
<b>2.- ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LINEALES</b>	<b>11</b>
<b>3.- SUPERÁCIDOS</b>	<b>14</b>
3.1.-Tipos de superácidos.	16
<b>4.- MATERIALES SUPERÁCIDOS CONSTITUIDOS POR ZIRCONIA SULFATADA</b>	<b>18</b>
4.1.- Preparación de la zirconia sulfatada	18
4.2.- Sitios activos.	20
4.3.- Naturaleza de los sitios ácidos.	24
4.4.- Estructura cristalina de la zirconia.	26
4.5.- Efecto promotor del níquel.	28
<b>5.- MECANISMOS DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS CON SUPERACIDOS</b>	<b>30</b>

<b>6.- TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	33
6.1.- Determinación del contenido de azufre	33
6.2.- Métodos para la determinación de la acidez en catalizadores sólidos	34
6.2.1.- Termodesorción programada de amoníaco	35
6.2.2.- Método de Hammett	36
6.2.3.- Determinación de la naturaleza de los sitios ácidos	38
6.3.- Difracción de rayos X	39
6.4.- Método de isotermas de BET (Brunauer, Emmett, Teller).	41
6.5.- Espectroscopia de absorción atómica	45
6.6.- Espectroscopia de emisión de plasma.	46
6.7.- Análisis Térmicos	48
6.7.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)	48
6.7.2.- Análisis térmico diferencial (ATD)	49
6.7.3.- Microscopia electrónica de transmisión	50
<b>7.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	51
<b>8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	56
8.1.- Efecto del ion sulfato	58
8.2.- Efecto del promotor NiO	67
8.3.- Efecto de la adición de alúmina a los catalizadores de $ZrO_2-SO_4^{2-}-NiO$	75
8.4.- Efecto de la temperatura	88
8.5.- Efecto de la adición de platino	90
8.6.- Efecto de la adición de hidrógeno	96
<b>CONCLUSIONES</b>	100
<b>REFERENCIAS</b>	101

GLOSARIO.

MTBE	metil tert butil éter
ETBE	etil tert butil éter
TAME	tert amil éter
DIPE	di isopropil éter
BET	Brunauer Enmett y Teller
ATD	análisis térmico diferencial
ATG	análisis térmico gravimétrico
TPD	termodesorción programada
DRX	difracción de rayos X
TDRX	termodifracción de rayos X
TEM	microscopía electrónica de transmisión
FCC	fluid cracking catalytic
Zr	ZrO <sub>2</sub>
ZrS	ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
ZrSN	ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -NiO
ZrSNA	ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrSNAP	ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PtO <sub>2</sub>



## ABSTRACT.

The catalytic conversion of *n*-butane to isobutane by sulfated zirconia was performed using NiO as a promoter. Also, a support of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was studied using various concentrations i.e. between 17.5 and 60 % wt. The increase of stability by means of the incorporation of using PtO<sub>2</sub> was also studied.

The introduction of hydrogen in the reaction zone provoked that the activity decrease, because in this case the reaction is not carried out on the superacid centers. The reaction mechanism is bimolecular type and the formation of olefins was detected at the initial step.

The characterization data consisted in the determination of textural properties, crystalline structure and the acidity of the solid acids.

The catalytic activity of ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-NiO catalyst at 100 °C, showed a maximum of 43 % mol. Of conversion. For the isomerization reaction of *n*-butane the use of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at concentrations of 17.5% to 30%, was positive. The platinum oxide effect showed that the deactivation mechanism proceeds by coke formation over the active sites.

## RESUMEN.

En el presente trabajo se presenta un estudio de la actividad de catalizadores superácidos (zirconia sulfatada) en la reacción de isomerización de *n*-butano analizando el efecto del promotor NiO y el comportamiento de la actividad catalítica cuando se adicionan diferentes concentraciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usada como soporte. Se muestra además, que la adición de pequeñas cantidades de platino, incrementa el tiempo de vida de los catalizadores.

La disminución de la actividad catalítica cuando la reacción es llevada a cabo en presencia de hidrógeno, sugiere un mecanismo de reacción bimolecular, el cual se inicia con la formación de una olefina.

Los datos de caracterización de las propiedades texturales de los catalizadores (superficie específica, diámetro promedio de poro y volumen de poro) fueron obtenidos mediante el método de isotermas de BET. Las fases cristalinas, fueron determinadas por difracción de rayos X. La acidez total, se determinó por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) y la naturaleza de los sitios ácidos fue medida por el método de espectroscopia de absorción en el infrarrojo con piridina.

Las pruebas de actividad catalítica, se realizaron a temperaturas de 100 °C y 65 °C a presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> en una planta de microrreacción.

## INTRODUCCIÓN:

A principios de este siglo, los hidrocarburos saturados tuvieron poca importancia en la industria química, siendo utilizados principalmente como parafinas sólidas, y aceites ligeros que servían de combustible (sustituto del aceite de ballena) en lámparas de iluminación y calentamiento.

Fue debido al incremento en la demanda de gasolinas posterior a la primera guerra mundial, que se inició el estudio de las reacciones de isomerización de las fracciones del petróleo.

Como consecuencia de la rápida expansión comercial originada a raíz de la segunda guerra mundial, se incrementó la necesidad de obtener compuestos químicos más abundantes y más baratos, obteniendo como resultado un desarrollo en la industria basada en el petróleo, la cual es utilizada como fuente principal de materias primas para la industria química.

En la actualidad, los altos niveles de monóxido de carbono (CO) generado por la combustión incompleta en los vehículos automotores, provocan una acumulación de este gas en la atmósfera de las grandes ciudades, planteando la necesidad de reformular las gasolinas para obtener combustibles libres de plomo y con baja proporción de aromáticos. El desarrollo de estos productos reformulados conduce a estudiar las propiedades de los componentes más ligeros, que se obtienen en el fraccionamiento del crudo (proceso FCC).

Los hidrocarburos saturados de  $C_4$  a  $C_8$  tienen punto bajo de ebullición y son los principales componentes de las gasolinas; Sin embargo, las fracciones obtenidas directamente del proceso FCC, contienen en mayor proporción hidrocarburos de cadena lineal, los cuales tienen un bajo número de octano que los hace poco deseables como combustibles.

La reformulación de gasolinas presenta la necesidad de incrementar el número de octano, lo que se logra aumentando la proporción de parafinas altamente ramificadas, así como con la adición de aditivos oxigenados tales como MTBE, TAME, ETBE, y DIPE, materiales que son preparados mediante la reacción entre parafinas ramificadas con alcoholes ligeros. Las parafinas ramificadas son obtenidas mediante procesos de isomerización de corrientes parafínicas provenientes del proceso FCC.

Los alcanos ramificados tienen un número de octano mayor que los correspondientes hidrocarburos lineales, por lo que la reacción de isomerización es de gran importancia económica. Existe un especial interés en la isomerización de *n*-butano a isobutano, porque este hidrocarburo reacciona en condiciones ácidas con olefinas, para dar hidrocarburos (que se encuentren dentro del intervalo de las gasolinas) altamente ramificados, los cuales tienen un alto número de octano. El isobutano es además, precursor de algunos aditivos oxigenados (MTBE, ETBE), necesarios para incrementar el número de octano en los combustibles libres de plomo.

Los hidrocarburos saturados o parafinas tienen muy poca reactividad por lo que es necesario realizar diversas reacciones, tales como: isomerización, fraccionamiento o alquilación para transformar estas parafinas a componentes que puedan tener uso en los combustibles y otras aplicaciones.

La reacción de isomerización en las parafinas, es promovida por un agente ácido y alta temperatura; sin embargo, la reacción puede ser llevada a cabo más fácilmente, cuando se utiliza un catalizador con un carácter ácido mayor. La isomerización de parafinas está termodinámicamente favorecida a baja temperatura<sup>(1)</sup>, por lo que es deseable la utilización de catalizadores con una acidez elevada (superácidos), con el objeto de llevar a cabo la reacción en condiciones menos severas.

Desde 1960, se desarrollaron superácidos que promueven la reacción de isomerización a temperatura baja; sin embargo, hasta hace 2 décadas, los sistemas que tenían la acidez necesaria para promover la reacción se encontraban en estado líquido y presentan las siguientes desventajas al ser aplicados a procesos industriales.

- \* Uso de gran cantidad de catalizador.
- \* Corrosión de reactores.
- \* Dificultad para recuperar el catalizador.
- \* Impacto ambiental negativo.

Todos estos inconvenientes, condujeron a desarrollar materiales sólidos que contengan sitios ácidos promotores para la reacción de isomerización. Obteniendo actualmente algunos catalizadores activos en esta reacción. Los sistemas actualmente utilizados, presentan la desventaja de utilizar cloro como promotor de la función ácida, lo cual ocasiona variaciones en la producción de ramificados de alto octano, corrosión de las instalaciones y problemas de manejo.

En la última década se desarrollaron nuevos materiales que promueven isomerización sin presentar las desventajas que se observan en los que se usan en la actualidad. Estos materiales, (óxidos metálicos) poseen un grupo sulfato o sulfonio en su superficie y es el promotor para generar los sitios ácidos ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^-$ , y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^-$ ).

En el presente trabajo se presenta el estudio de una serie de materiales con base en  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^-$  los cuales son utilizados como catalizadores para isomerizar al *n*-butano. Estos materiales, son caracterizados en sus propiedades físicoquímicas mediante diversos métodos, como son: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción en el infrarrojo (IR), método de isothermas de Brunauer, Emmett y Teller (BET), termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), etc. Para ver la posibilidad de utilizar óxidos metálicos de este tipo en procesos industriales.

## 1.-CATÁLISIS

En el estudio de una reacción química es importante considerar si ésta es posible, cuál es su conversión al equilibrio y la rapidez con que se realiza.

Por otro lado, la termodinámica del sistema determina el máximo rendimiento de productos bajo condiciones específicas.

A principios de este siglo, cuando se realizaron importantes descubrimientos en Física y Química, se observó que algunas reacciones químicas eran afectadas por trazas de sustancias que no se consumían en la reacción.

Se observó que trazas de ácidos conducían a la hidrólisis del almidón y bajas concentraciones de iones metálicos afectaban la descomposición de peróxido de hidrógeno. Algunos de estos efectos, fueron mostrados por metales nobles como paladio y platino, los cuales recientemente están disponibles como catalizadores. Michael Faraday demostró que el platino esponja era capaz de realizar la oxidación del vapor de metanol.

Posteriormente, J. W. Döbereiner descubrió que el hidrógeno se oxidaba en presencia de platino. Mediante la mezcla de platino esponja con arcilla, él anticipó los métodos para soportar los metales activos, lo cual tuvo aplicación práctica casi un siglo después.

Se puede decir que: "El poder catalítico de las sustancias y la descomposición por medio de este poder, justo como cuando usamos la palabra análisis denota la separación de las partes componentes del cuerpo por medio de fuerzas químicas ordinarias. El poder catalítico actualmente significa que las sustancias por su sola presencia y no por su afinidad son capaces de despertar preferencias que a esa temperatura están dormidas."

## 1.1.-Principios de Catálisis

El estudio termodinámico de una reacción química no solo suministra información sobre la viabilidad de la misma, también aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. En la investigación de un proceso químico, es importante determinar el calor de reacción, el mayor rendimiento obtenido bajo condiciones específicas (la conversión de equilibrio) y la rapidez a la cual se alcanza el equilibrio.

De la termodinámica, se sabe que en las reacciones donde la constante de equilibrio es pequeña, el proceso puede no llevarse a cabo y en los procesos donde ésta constante es grande, es posible obtener un alto rendimiento, aunque en muchos sistemas el equilibrio se alcanza muy lentamente.

Es bien sabido que, en todos los procesos industriales, los factores económicos requieren tanto de rendimientos como de velocidades favorables; por lo que es posible aumentar la rapidez del proceso en reacciones permitidas termodinámicamente y dirigir la selectividad hacia un producto particular mediante el uso de un catalizador adecuado.

“Catalizador es una sustancia que altera la rapidez de una reacción química, pero sin llegar a formar parte de los productos.”

La presencia de un agente de este tipo en un sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles; además, es necesario señalar que este material se limita solo a modificar la rapidez de la reacción.

“Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles ( $\Delta G > 0$ )”.

El valor de la constante de equilibrio en la reacción no se modifica, ya que un aumento de la constante de velocidad en una dirección ( $k_1$ ), es acompañado por un aumento similar en

la constante del sistema inverso ( $k_2$ ). Esta restricción es aplicable solo a transformaciones químicas simples en las que no existen intermediarios termodinámicamente inestables

Un principio fundamental en termodinámica nos indica que las funciones de estado (energía libre de Gibbs, entalpía, entropía...), dependen solo del estado inicial y final del sistema, y no de la trayectoria del proceso. Siendo contrario a lo que sucede en la cinética química, porque los parámetros cinéticos (constante de velocidad, energía de activación y orden de reacción) dependen del mecanismo de la reacción, y son alterados con la presencia de un agente externo.

Para el estudio teórico de la cinética en los procesos donde participa un material catalítico, es necesario tomar como base la teoría del estado de transición en la que se observa que la presencia de alguna sustancia externa disminuye la energía de activación, lo anterior significa que la reacción catalizada procede por un mecanismo energéticamente más favorable.

Los conceptos mencionados son aplicables a todos los sistemas catalíticos y tienen validez universal siempre que el proceso ocurra. Sin embargo, es posible dividir los sistemas catalíticos en dos grandes categorías como son:

Catálisis homogénea.

Catálisis heterogénea

**Catálisis homogénea:** En un proceso de este tipo, el material que altera la reacción se encuentra en la misma fase que los reactivos, por lo regular la rapidez del proceso es elevada. En este tipo de sistemas es relativamente fácil realizar un estudio sobre el mecanismo de reacción

**Catálisis heterogénea:** Se presenta cuando existe un límite de separación de fases entre el catalizador y los reactivos, la reacción se lleva a cabo en interfase, haciendo que los mecanismos de reacción no puedan determinarse con facilidad.



Hay también un grupo de sustancias muy importantes (las enzimas), las cuales no se pueden acomodar dentro de esta clasificación.

Las enzimas: no son catalizadores homogéneos ni heterogéneos. Son moléculas orgánicas complejas y grandes (generalmente proteínas), las cuales forman un coloide liofilico (este no es un sistema homogéneo ni heterogéneo). Por lo que debemos considerar que la catálisis enzimática es un proceso muy diferente.

El catalizador puede estar constituido únicamente por una fase (casos muy raros), pero usualmente consisten de dos o más componentes que desempeñan una de las funciones siguientes: fase activa, promotor o soporte.

El término *fase activa* se asigna a la sustancia responsable para la actividad catalítica, siendo la única función que desempeña y además, puede ser el único componente del material (catalizador másico).

El término *promotor* se aplica a componentes que por sí solos no son activos catalíticamente, pero que adicionados a la fase activa, hacen que ésta se aproveche en su máxima capacidad. El modo de acción no es siempre claramente entendido; sin embargo, se ha encontrado que pueden realizar tres tipos de funciones<sup>(2,3)</sup> clasificándolos como:

*Promotores texturales:* Estos inhiben el crecimiento de pequeñas partículas de catalizador durante la reacción.

*Promotores electrónicos o estructurales:* Puede disolverse en la fase activa y alterar su carácter electrónico.

*Promotores resistentes a los venenos:* Protegen a los sitios activos de envenenamiento que puede ser ocasionado por impurezas las cuales se encuentran en los reactivos, o son generadas por reacciones paralelas.

Un catalizador que contiene promotores (uno a más), está constituido regularmente por un porcentaje igual o mayor a 75% de fase activa.

El *soporte* es el vehículo por el cual los promotores y el material principal pueden estar presentes. Este realiza varias funciones, entre las cuales está maximizar el área superficial suministrando una gran superficie sobre la que puede ser esparcida y uniendo la fase activa con los promotores puede ser depositada en partículas granulares convenientes para usar en reactores de lecho fijo. El soporte por lo regular será catalíticamente inactivo, pero una vez que forma parte del catalizador, puede participar en pasos importantes en la reacción total.

En la catálisis heterogénea, el efecto catalítico tiene lugar en la superficie del sólido, 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.
- 3 - Adsorción de reactantes sobre la superficie.
- 4 - Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie.
- 5 - Desorción de los productos.
- 6 - Difusión de los productos a través de los poros.
- 7 - Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la superficie del fluido.

Se considera que las siete etapas propuestas se producen en serie, de forma que cualquiera de ellas puede controlar la velocidad del proceso. De forma que, "cuando se alcanza el estado estacionario, la rapidez de la etapa más lenta será la que determine la velocidad del sistema."

## 1.2.-Diseño de Catalizadores Sólidos.

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

**Actividad:** Se define como la cantidad de reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador.

**Grado de Conversión:** El grado de conversión ( $X_A$ ) está definido mediante la relación entre el número de moles alimentadas y el número de moles transformadas, es decir, para un cierto número de moles 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 del producto obtenido ( $N_x$ ) entre el número de moles del reactivo limitante 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 refiere a uno de sus productos, se calcula mediante la relación del número de moles del producto x obtenidas ( $N_x$ ) entre el número de moles de producto alimentadas. Entonces, el rendimiento del producto x con relación al producto A ( $R_{x/A}$ ) se calcula como sigue:

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

**Propiedades Químicas:** Un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen constantes con el tiempo. La estabilidad 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 fuertemente sobre el material y en forma preferencial, impidiendo así que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos.

**Propiedades Físicas:** Los materiales 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. Deben presentar además 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 se denomina desactivación y cuando 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 es parcialmente reversible. En algunos de ellos se puede conseguir la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador mediante tratamientos de regeneración o reactivación.

## 2.-ISOMERIZACIÓN

En la reacción de isomerización de hidrocarburos, no interviene algún reactivo externo, tampoco implica ninguna disminución (desintegración o desalquilación), o aumento (alquilación o polimerización) del número de átomos de carbono en la molécula.

Este tipo de reacciones, implica la ruptura y formación del enlace carbono-carbono, encontrando valores en la energía del enlace C-C que varían de 59 a 63 Kcal/mol; siendo éste más débil, pero menos reactivo que el enlace C-H.

La regla de Walsh predice variaciones pequeñas pero significativas con el carácter del orbital híbrido del enlace. Al aumentar el carácter *p* del enlace C-H siguiendo el orden  $\text{CH}_4 > \text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ , el carácter *s* del enlace C-C debe ir en aumento al igual que su energía.

En la cadena de una *n*-parafina, los enlaces  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  deben ser un poco más débiles que los enlaces internos  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ .

La protección eficaz de un átomo tetraédrico de C tipo  $\text{sp}^3$ , por acción de sus sustituyentes explica por qué numerosas reacciones se inician con la ruptura del enlace C-H, haciendo que el carbono trisustituido (ya sea neutro o cargado) quede accesible a las moléculas de reactivo o a los centros activos del catalizador.

Los mecanismos que se proponen en la isomerización de parafinas<sup>(4)</sup>, involucran la ruptura heteropolar de enlaces C-C ó C-H (figura 1).

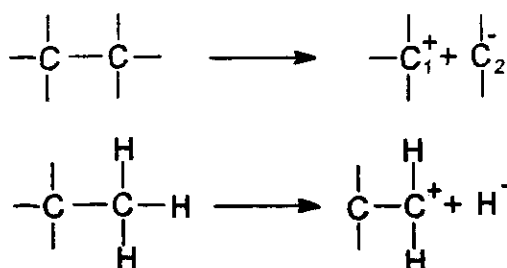


Figura 1: ruptura heteropolar de enlace C-C.

La energía involucrada, puede ser calculada partiendo de las energías de ionización (EI) y de las afinidades electrónicas (AE) de radicales alquilo.

$$E' = E + EI + AE.$$

La EI disminuye en función de la cantidad de sustituyentes en  $C_1$ , y AE aumenta con el número de átomos de hidrógeno en  $C_2$ . Por lo tanto; la situación más favorable será un  $C_1$  cuaternario y un  $C_2$  primario (figura 2).

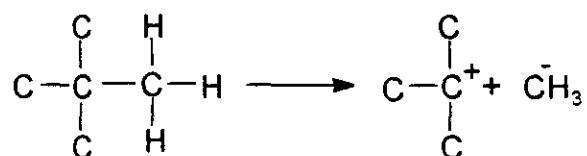


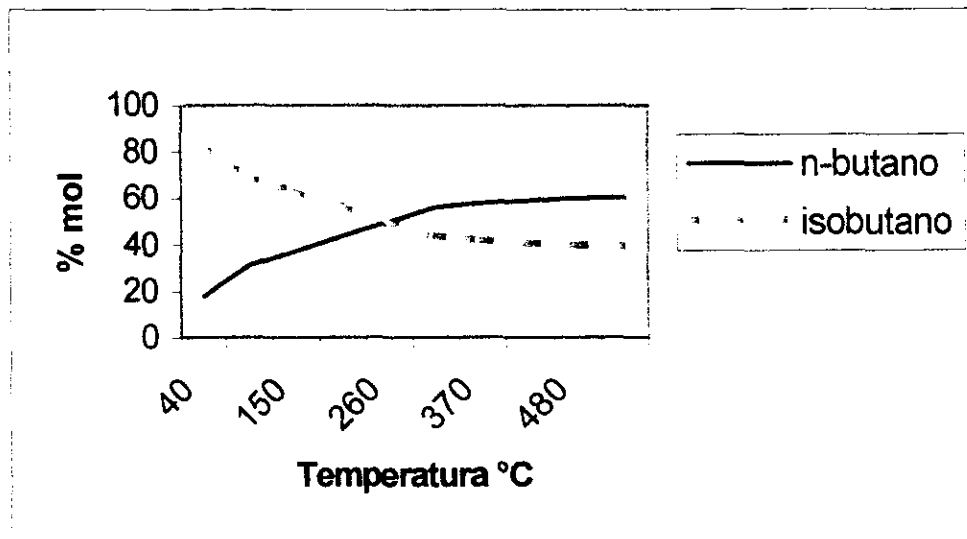
Figura 2: Proceso favorecido por la estabilidad de los iones.

Si las variaciones de E pueden omitirse, debe hacer notar que cuanto mayor sea la disimetría del enlace C-C y cuanto mayor sea la diferencia de la electronegatividad de los dos átomos de carbono, será mayor la tendencia a la heterólisis, en donde la carga positiva se ubica en el átomo de carbono más sustituido (con la formación de ion carbenio). Esto coincide con la ruptura heterolítica C-O, C-X y otros enlaces fuertemente polarizados justificando también la regla de Markovnikoff y el orden de estabilidad de los iones carbenio.

Otro proceso importante para la formación de carbocationes, es la adición de un protón a un enlace doble.

Los enlaces múltiples C-C tienen energías superiores relacionadas directamente con el orden de enlace 1 para C-C, 2 para C=C y 3 para C≡C. A pesar de sus energías superiores, los enlaces múltiples son muy reactivos por interacciones estéricas y electrónicas.

Debido a la importancia en la isomerización de parafinas ligeras, se han empleado diversos tipos de sistemas catalíticos con el fin de obtener conversiones más altas. Sin embargo, la cantidad máxima de isobutano que puede ser obtenida a una temperatura determinada está limitada por el equilibrio termodinámico, que afecta los mecanismos de reacción involucrados en el proceso.



Gráfica 1: Equilibrio termodinámico de *n*-butano e isobutano.

En la gráfica 1 se muestra la composición al equilibrio de parafinas C<sub>4</sub> (*n*-butano, isobutano) en función de la temperatura<sup>(1)</sup>, en la cual es posible observar que la cantidad de producto ramificado (isobutano) se favorece a temperatura baja.

### 3.-SUPERÁCIDOS

Hasta hace poco tiempo, los químicos generalmente consideraban los ácidos minerales, tales como el ácido sulfúrico, nítrico, perclórico y fluorhídrico como los sistemas ácidos más fuertes obtenibles.

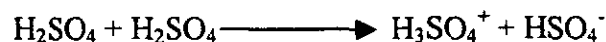
En la actualidad este punto de vista ha cambiado, ya que ha sido posible obtener sustancias con una acidez extremadamente más fuerte.

En 1927 Hull y Conant<sup>(5)</sup>, observaron que algunas bases débiles, por ejemplo compuestos con grupos carbonilo (aldehidos o cetonas) eran capaces de formar sales con ácido perclórico en disolventes no acuosos. Debido a esta capacidad del ácido perclórico para protonar bases débiles en sistemas no acuosos ellos llamaron a este sistema un “superácido”.

En 1968 Gillespie y colaboradores<sup>(6,7)</sup> (quienes fueron pioneros trabajando en los aspectos inorgánicos de los sistemas ácidos) establecieron que:

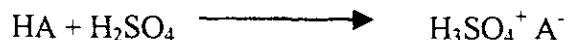
“ Todos los ácidos próticos más fuertes que el 100% de ácido sulfúrico deben ser clasificados como un superácido “

El 100% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sufre la siguiente autoprotólisis:



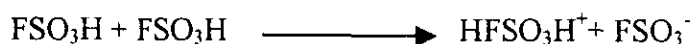


Cuando un ácido HA se adiciona al sistema, el equilibrio se desplaza a la derecha,

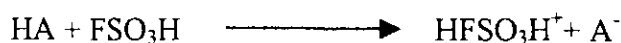


y el medio resultante actúa como un ácido más fuerte que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mismo.

Una autoprotólisis de otro ácido,  $\text{FSO}_3\text{H}$ , procede mediante la siguiente ecuación



Y el desplazamiento del equilibrio que sería realizado por la adición de HA como en el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Por lo tanto el  $\text{FSO}_3\text{H}$  es un ácido muy fuerte (y base muy débil) que para desplazar el equilibrio a la derecha, es necesario un sistema más fuerte que se comporte como ácido en un sistema de  $\text{FSO}_3\text{H}$ . Un ácido tipo HA como el HF y el  $\text{FSA}_2\text{O}_6\text{H}$ , no se comportan como un ácido en disolución de  $\text{FSO}_3\text{H}$ .

Debido a esta característica de no disociar ácidos de tipo HA, el ácido perclórico, el ácido fluorosulfónico y el ácido trifluorometansulfónico son considerados como superácidos.

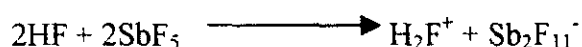
Buscando sustancias capaces de mostrar un comportamiento ácido en una base muy débil como el  $\text{FSO}_3\text{H}$ , es necesario dirigirse hacia los ácidos de Lewis.

### 3.1.- Tipos de Superácidos

En muchos sistemas, se logra incrementar la fuerza ácida de un ácido de Lewis, adicionando alguna fuente de protones, tales como H<sub>2</sub>O y HCl. Así, los sistemas H<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en su forma solvatada tienen valores estimados de acidez de Hammett (H<sub>0</sub>) de -15 a -16, siendo ácidos más fuertes que los ácidos minerales usuales.

Dos sistemas superácidos que son usados muy frecuentemente son FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub> (ácido mágico) y HF-SbF<sub>5</sub> (ácido fluoroantimónico). La acidez del HF anhidro y del HSO<sub>3</sub>F se incrementan drásticamente con la adición de ácidos de Lewis, tales como SbF<sub>5</sub>, los cuales forman fluoroaniones complejos grandes que facilitan la dispersión de la carga negativa<sup>(8)</sup>.

De acuerdo a datos conductimétricos, la posible reacción puede ser descrita como se presenta en las ecuaciones siguientes:



La función ácida del HSO<sub>3</sub>F se incrementa de -15.6 a -21.0 adicionando 25% mol de SbF<sub>5</sub> pudiendo llegar cerca de -25 para el ácido mágico. Adicionando 4% mol de SbF<sub>5</sub> al HF se obtiene un valor de -21.0, siendo más fuerte que el ácido fluorosulfúrico en la misma concentración; teniendo una acidez difícil de estimar para el sistema HF-SbF<sub>5</sub> pero se puede esperar un valor<sup>(9)</sup> de H<sub>0</sub> ~ -28.

La importante aplicación química de los superácidos líquidos conduce al desarrollo de ácidos en fase sólida.

Óxidos metálicos, tales como sílice y alúmina, o mezcla sílice-alúmina son los sistemas sólidos que fueron ampliamente usados como catalizadores ácidos. Sin embargo; el estudio de las reacciones de Friedel-Crafts en las que grupos donadores de electrones pueden coordinarse fácilmente a catalizadores ácidos como  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$  ha llevado al desarrollo de algunos sistemas sólidos con una acidez más elevada.

Extendiendo el concepto de superacidez a los ácidos de Lewis<sup>(10)</sup>, se sugiere que:

“ Los sistemas con una acidez mayor que el cloruro de aluminio anhidro (el ácido más comúnmente usado en las reacciones de Friedel-Crafts) será clasificado como un superácido”.

Inicialmente, los superácidos de Lewis estaban constituidos por halogenuros de metales con alta valencia, tales como pentafluoruros de antimonio, arsénico, tántalo, niobio y bismuto.

En las últimas décadas, se han desarrollado varios tipos de sólidos superácidos y principalmente se han orientado a la obtención de catalizadores.

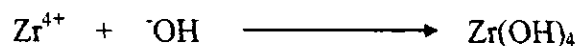
#### 4.- MATERIALES SUPERÁCIDOS CONSTITUIDOS POR ZIRCONIA SULFATADA

El uso potencial de la zirconia sulfatada ( $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ) como catalizador en la reacción de isomerización, de hidrocarburos ligeros (*n*-butano, *n*-pentano, *n*-hexano) a temperaturas bajas fue sugerido por Holm y Bayley<sup>(11)</sup>, quienes informaron sobre las propiedades catalíticas de la zirconia en 1962. Posteriormente Hino y colaboradores<sup>(12)</sup> indicaron que este material, presentaba características de “superácido”.

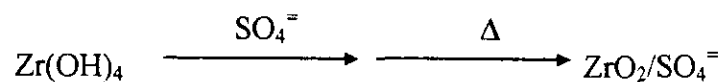
A raíz de estos estudios, se ha desarrollado un gran número de investigaciones orientadas a elucidar la estructura de los sitios ácidos (origen de las propiedades “superácidas”), así como al entendimiento de las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de este tipo de materiales. Estos estudios se obtienen sometiendo a los materiales a diferentes procesos de preparación.

##### 4.1.-Preparación de la Zirconia Sulfatada.

La primera etapa en la obtención de la zirconia sulfatada, es la obtención de hidróxido de zirconio, que se puede realizar a partir de un alcóxido de zirconio (método sol-gel) ó a partir de una sal de zirconio (precipitación).



Una vez que se obtiene el  $Zr(OH)_4$ , se realiza la sulfatación por el método de mojado incipiente, el cual consiste en mezclar el  $Zr(OH)_4$  obtenido con una disolución que contenga la cantidad de iones  $SO_4^{=}$  requeridos. El producto obtenido se seca para posteriormente someterlo a una calcinación.



Es importante mencionar, que a pesar de la aparente simplicidad en la preparación de este tipo de materiales, existe un gran número de variantes en el procedimiento de preparación que afecta la naturaleza, fuerza y distribución de los sitios ácidos, como son:

- Procedimiento de obtención del hidróxido de zirconio.
- Temperatura y procedimiento de secado.
- Cantidad de iones sulfato incorporados.
- Temperatura de activación.
- Procedimiento de evaluación en la actividad catalítica.

#### 4.2.- Sitios Activos.

Los estudios espectroscópicos de IR y de fotoelectrón de Rayos X, realizados por Tanabe y colaboradores<sup>(13)</sup>, sugieren una estructura similar a un quelato inorgánico bidentado (figura 3), en donde la salida de agua transforma la estructura haciéndola similar a un sulfato orgánico, con un carácter fuertemente covalente en el doble enlace S=O.

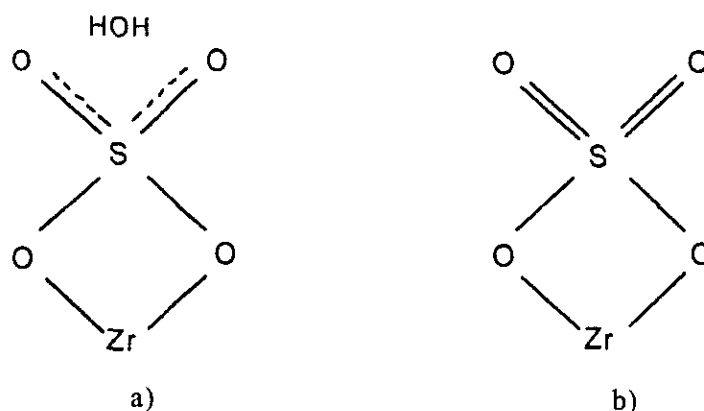


Figura 3: Estructuras propuestas por Tanabe: a) hidratada y b) deshidratada

La acción ácida del  $ZrO_2$  sulfatado explicada por Tanabe, se atribuye al efecto atractor que ejercen los electrones de la doble ligadura entre azufre y oxígeno (S=O) sobre los átomos vecinos, debido a este efecto, se incrementa la deficiencia electrónica en el zirconio unido al ion sulfato, lo que genera una fuerte acidez de Lewis sobre el átomo metálico.

Por otra parte, Lavalley y colaboradores<sup>(14,15)</sup> realizaron también estudios por espectroscopia de absorción en el infrarrojo, a partir de lo cual proponen que la doble ligadura está anclada en la superficie del óxido a través de 3 uniones S-O-Zr (figura 4a). Sin embargo, este modelo estaría en contradicción con el estado de oxidación del azufre (+6).

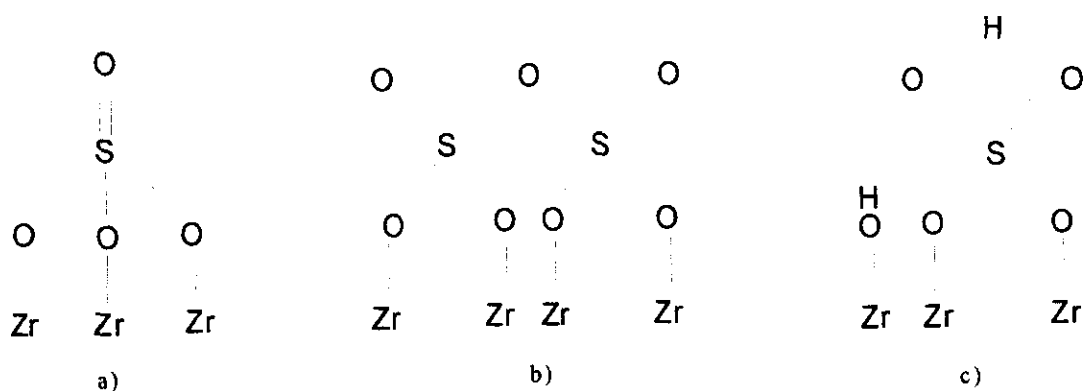


Figura 4: Estructuras propuestas por Lavalley: a) El azufre se encuentra en estado de oxidación (+5), b) El azufre se encuentra como polisulfato y c) especie hidratada.

Cuando se tiene un alto contenido de sulfato, se obtiene una especie considerada como un polisulfato del tipo  $S_2O_7$  (figura 4b). Al igual que Tanabe<sup>(13)</sup>, estos autores reportan el efecto del agua sobre la zirconia, indicando que las especies sulfatadas hidratadas tienen una estructura iónica unida a dos centros metálicos (figura 4c). Las conclusiones de Monterra y colaboradores<sup>(16)</sup> están de acuerdo con las estructuras propuestas por Lavalley<sup>(14)</sup>.

Kustov y colaboradores<sup>(17)</sup> consideran el intercambio de grupos  $OH^-$  presentes en el hidróxido de zirconio por aniones  $HSO_4^-$ . La estructura propuesta por este grupo de investigación, tienen un carácter covalente coordinado en el enlace hidrógeno oxígeno en la superficie de la zirconia (figura 5). Debido a este efecto, los sitios ácidos tanto de Brönsted-Löwry como de Lewis se encuentran muy próximos. Adeeva y colaboradores<sup>(18)</sup>, proponen un modelo similar al de Kustov.

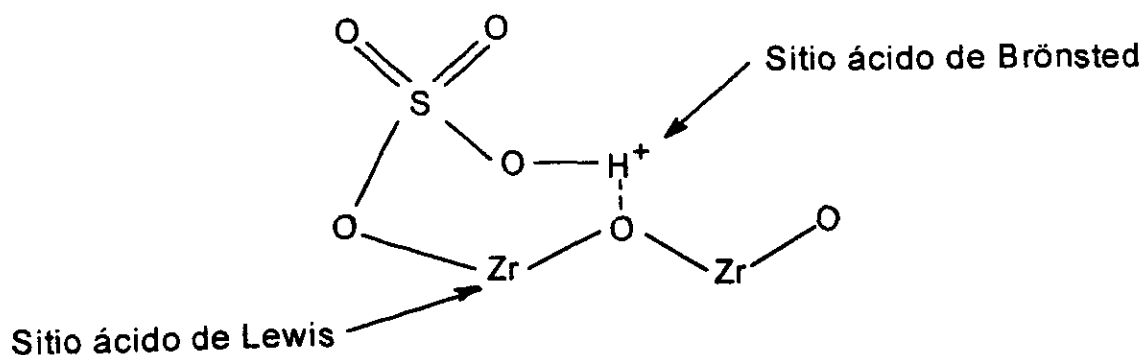


Figura 5: Se muestra la proximidad de los sitios ácidos de naturaleza diferente

Otro punto de vista, es el de Enfin, Babou y colaboradores<sup>(19,20)</sup>, quienes consideran los sitios ácidos de la zirconia sulfatada como una molécula de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soportada sobre la superficie del óxido de zirconio, la cual puede ser reversiblemente hidratada (figura 6).

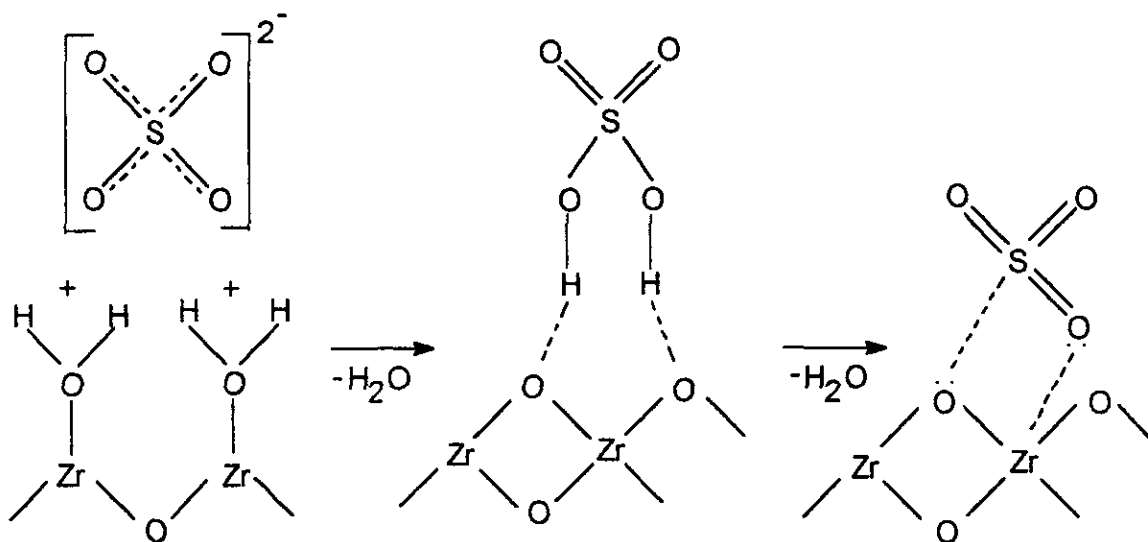


Figura 6: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soportado en la superficie del óxido metálico y puede ser fácilmente deshidratado

En condiciones de deshidratación elevada, se obtiene una especie SO<sub>3</sub> adsorbida, con una fuerte acidez de Lewis. Para un estado de hidratación intermedio, la presencia de especies H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> promueve una fuerza ácida protónica. Este efecto reversible del agua es particularmente importante para las aplicaciones catalíticas porque modifica la naturaleza de la acidez.

La generación de sitios ácidos de Lewis se explica por el efecto inductivo del doble enlace S=O al igual que propone Tanabe; sin embargo, la etapa de enfriamiento después de la calcinación para materiales de este tipo, puede hacer que se vuelva a hidratar produciendo grupos OH que actúan como sitios ácidos de Bronsted-Löwry<sup>(21)</sup>.



Más recientemente, se han propuesto otras estructuras. Bensitel y otros<sup>(22)</sup> utilizando espectrofotometría de absorción en el infrarrojo y un método de microbalanza al vacío proponiendo la estructura observada en la figura 7.

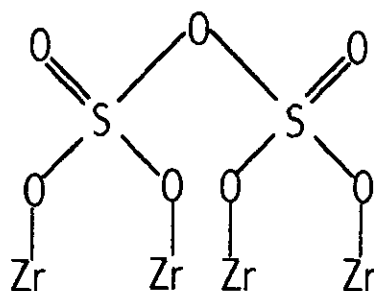


Figura 7: Estructura de polisulfato propuesta por Bensitel

Vedrine y colaboradores<sup>(20)</sup> mediante IR y con la ayuda de cálculos teóricos usando un método Ab-Initio; sugieren que el ácido sulfúrico se inserta en la superficie de la zirconia, lo que lo hace sensible al agua de una manera reversible (figura 8).

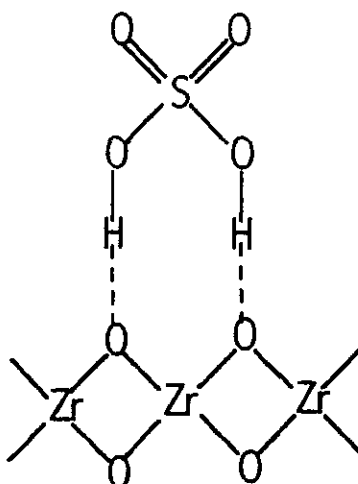


Figura 8: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soportado en el óxido metálico propuesta por Vedrine

### 4.3.- Naturaleza de los Sitios Ácidos.

Los sistemas ácidos en fase sólida con acidez mayor que  $H_0 = -12$  (la cual corresponde a  $AlCl_3$  anhidro) son conocidos como superácidos.

En la década de los 80's se estudió la síntesis de óxidos metálicos sulfonados<sup>(23)</sup> encontrando valores de  $H_0 \leq -16.04$ , clasificándolos por ello como "superácidos".

Estos materiales presentan actividad catalítica en la reacción de isomerización de *n*-butano, al igual que sucede con otro tipo de superácidos; sin embargo, para entender los mecanismos mediante los cuales la reacción se realiza, es importante conocer la naturaleza de los sitios (acidez de Brønsted-Löwry o acidez de Lewis), para lo cual se han realizado diversos estudios.

Los espectros de absorción de radiación infrarroja de piridina adsorbida sobre  $ZrO_2/SO_4^-$  muestran la rápida conversión de las especies con acidez protónica en sitios de Lewis por pérdida de moléculas de agua.

Los experimentos de adsorción-desorción de agua en  $ZrO_2/SO_4^-$ , realizados bajo condiciones de reacción, por Kazushi Arata indican que la reacción de isomerización de *n*-butano, es catalizada por sitios ácidos de Brønsted-Löwry<sup>(24)</sup>, conclusión que también fue obtenida por Ward y Ko<sup>(25)</sup>.

A su vez, Knozinger junto con otros investigadores<sup>(26)</sup>, mediante estudios realizados por RMN  $^1H$  y espectroscopia Raman, observaron un gran desplazamiento químico en RMN  $^1H$  lo cual sugiere la presencia de superacidez protónica en  $ZrO_2/SO_4^-$ .

Por otro lado, los estudios de RMN de los sitios ácidos en  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  realizados por Clearfield<sup>(27)</sup> en la que se usó  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  mostraron que el material posee fuerte acidez asignada los protones siendo un resultado de la interacción entre grupos bisulfato y sitios ácidos de Lewis adyacentes.

El grupo de Morterra<sup>(28,29)</sup> considera que en muestras deshidratadas solo es posible encontrar acidez de Lewis, ellos estudiaron también la influencia de la concentración del ion sulfato encontrando que a un grado de cobertura bajo (menor que 2 átomos de azufre por  $\text{nm}^2$ ) correspondiente a la mitad de la monocapa de  $\text{SO}_4^{2-}$  la acidez es de tipo Brønsted-Löwry, y que a concentración mayor aparece acidez tipo Lewis. Estos investigadores argumentan que su trabajo fue realizado en condiciones en donde únicamente puede estar presente este tipo de acidez, por lo que sugieren que la actividad catalítica es debida a la presencia de este tipo de centros ácidos.

Por su parte Nascimento y colaboradores<sup>(30)</sup>, al igual que Komarov<sup>(31)</sup> encontraron que actividad catalítica corresponde tanto a la presencia de grupos ácidos de Brønsted-Löwry como de Lewis con una relación (obtenida de la intensidad en las bandas IR) cercana a 1.

Las diferentes opiniones a cerca de la naturaleza de los centros activos nos indican que hasta hoy no se conoce a fondo la naturaleza exacta, tampoco el origen de las propiedades superácidas de la zirconia, ni el mecanismo seguido en las reacciones de isomerización de *n*-butano.

#### 4.4.-Estructuras Cristalinas de la Zirconia.

El óxido de zirconio, se presenta en tres diferentes estructuras cristalinas:

Monoclínica. Estable a temperaturas menores a 1100 °C.

Tetragonal. Estable entre 1100 y 1900 °C y

Cúbica. Estable a temperaturas mayores a 1900 °C.

Las formas tetraédrica y cúbica pueden ser generadas y mantenidas como estructuras metaestables a temperaturas mucho más bajas<sup>(32)</sup> como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Fases cristalinas del óxido de zirconio obtenidas a diferentes temperaturas con muestras provenientes de diferentes precursores

	MUESTRAS					
Tc (K)	I	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -I	II	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -II	X	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> -X
633	A	A	A	A	A	A
663	T	A	M	A	M, T	A
753	T	A <sub>m</sub> , T	M <sub>m</sub> , T	A <sub>m</sub> , T	M, T	A <sub>m</sub> , T
793	T	A <sub>m</sub> , T	M <sub>m</sub> , T	A <sub>m</sub> , T	M, T	A <sub>m</sub> , T
813	T	T	M <sub>m</sub> , T	T	M, T	T
833	T	T	M <sub>m</sub> , T	T	M, T	T
893	T <sub>m</sub> , M	T	M <sub>m</sub> , T	T	M <sub>m</sub> , T	T
933	M <sub>m</sub> , T	T	M <sub>m</sub> , T	T	M <sub>m</sub> , T	T
1123	M <sub>m</sub> , T	T <sub>m</sub> , M	M <sub>m</sub> , T	T <sub>m</sub> , M	M <sub>m</sub> , T	T <sub>m</sub> , M

Nota: I.- material precursor ZrCl<sub>4</sub> en medio acuoso. II.- ZrCl<sub>4</sub> en medio acuoalcohólico. X.- Material precursor ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O en medio acuoso. A.- amorfo, M.- monoclínico, T.- Tetragonal; <sub>m</sub> fase en mayor proporción.

Norman, Gouldic y Moles<sup>(33)</sup> indican que si se considera que el ion sulfato se encuentra como un quelato bidentado, pueden ocurrir dos efectos, primero: se aumenta la estabilidad térmica del sulfato sobre los puentes hidroxilo; y segundo ocurre un aumento en la separación Zr-Zr<sup>(34)</sup> (desde el intervalo 3.3-3.7 Å° para los grupos hidroxilo hasta el intervalo 3.5-4.3 Å° para los puentes sulfato).

Estos factores reducen la tendencia a formar el núcleo de óxido, proponiendo que la razón fundamental para la estabilización del área superficial es el crecimiento limitado del “cristalito” lo que conduce a la estabilización de la fase tetragonal de la zirconia. El proceso difusional es impedido debido a la rigidez que tiene la estructura por el sulfato puenteado.

La secuencia de cristalización antes mencionada, está muy influenciada por las impurezas remanentes, generadas por los diferentes precursores, encontrando que se pueden tener diferentes especies a las mismas temperaturas, cuando se parte de un precursor diferente.

Cuando se adiciona iones sulfato a la zirconia el proceso de cristalización es alterado como se muestra a continuación:

AMORFA → TETRAGONAL → MONOCLÍNICA → CÚBICA

La estructura tetragonal (estable a temperatura superior de 1100 °C), puede ser generada y estabilizada a temperatura más baja, cuando se usan algunos aditivos, tales como el ión sulfato, lo cual genera un aumento en la superficie específica

De acuerdo a esto Garvie y colaboradores<sup>(35)</sup>, proponen que los iones sulfato provocan una disminución en el tamaño del cristal obteniendo de esta manera una estructura tetragonal misma que presenta menor tensión que la monoclinica. El aumento de la temperatura elimina iones sulfato, aumenta el tamaño del “cristalito” originando la formación de la fase monoclinica y retardando las temperaturas de cristalización y de sinterización.

La temperatura de sinterización y cristalización depende además de la naturaleza del precursor, del método de preparación y de la fuente de iones sulfato.

#### 4.5.- Efecto Promotor del Níquel.

La zirconia catalíticamente activa ha sido motivo de las investigaciones realizadas por diversos grupos de investigación.

J.M. Parera<sup>(21)</sup> 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<sup>(36)</sup> obtuvieron también  $ZrO_2-SO_4^-$  calcinado a 650 °C, mismo que resultó altamente selectivo a 20 °C. J.C. Yori y colaboradores<sup>(37,38)</sup> proponen que la temperatura de calcinación óptima para obtener un material activo es de 620 °C, sus catalizadores mostraron un máximo de actividad en una reacción llevada a cabo a 300 °C. Estas fueron las mismas condiciones (temperaturas de calcinación y de reacción) que las encontradas por Parera. Mukaida *et. al.*<sup>(35)</sup>, consideran que los sitios más activos son producidos a altas temperaturas, en las que se obtienen la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis.

Hsu<sup>(40)</sup> fue el primero en observar que la actividad de  $ZrO_2-SO_4^-$  se incrementaba por la adición de metales de transición como hierro, manganeso y níquel. Postularon también que este mejoramiento era debido a la generación de sitios con mayor fuerza ácida que los encontrados en el plano de la zirconia sulfatada.

Por el contrario Adeeva y colaboradores<sup>(41)</sup>, proponen que la presencia de metales de transición, incrementa la producción de alquenos los cuales pueden participar en la reacción. Estos autores han presentado argumentos convincentes a favor de un mecanismo propuesto previamente por Guisnet<sup>(42)</sup>.

Dicho mecanismo involucra la formación de un intermediario  $C_8$  obtenido por oligomerización de  $C_4$ . El intermediario  $C_8$  sufre una serie de transposiciones y finalmente un rompimiento que produce una molécula de isobutano. Adeeva y colaboradores<sup>(18)</sup> concluyen que un mecanismo semejante puede ser aplicado a la zirconia sulfatada promovida por óxidos de los metales de transición.

La actividad de deshidrogenación que normalmente presentan algunos de los metales de transición puede ser la responsable del incremento de actividad en la isomerización.

En su patente, Hsu y colaboradores<sup>(40)</sup> indican que no solo el hierro, manganeso y níquel son efectivos para la promoción del  $ZrO_2-SO_4$ . M.A. Coelho y colaboradores<sup>(43)</sup>. Estos investigadores reportan la isomerización de *n*-butano con zirconia sulfatada promovida por varios metales de transición. Sus resultados soportan la idea de un mecanismo bifuncional el cual no está relacionado con la modificación de la acidez de este material; más bien el metal de transición puede atraer a las olefinas provocando una alta concentración de estas cerca de los sitios ácidos logrando un incremento en la rapidez de oligomerización. Ellos encontraron el promotor que dio los mejores resultados fue el níquel.

## 5.-MECANISMOS DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS CON SUPERÁCIDOS

Los mecanismos por los que la reacción de isomerización se puede llevar a cabo son de gran interés para el diseño de los catalizadores. La naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos así como el tipo de materiales que contienen, ha llevado a proponer varios mecanismos por medio de los cuales se puede llevar a cabo la reacción.

Los catalizadores superácidos que poseen acidez de Brønsted-Löwry, son capaces de protonar bases muy débiles (alcanos). Una característica de la protonación en un medio superácido<sup>(44)</sup>, es que esta tiene lugar en el enlace C-H o C-C para obtener un ión carbonio (figura 9) formando un enlace “Agóstico” el cual se caracteriza por unir a tres centros con dos electrones.

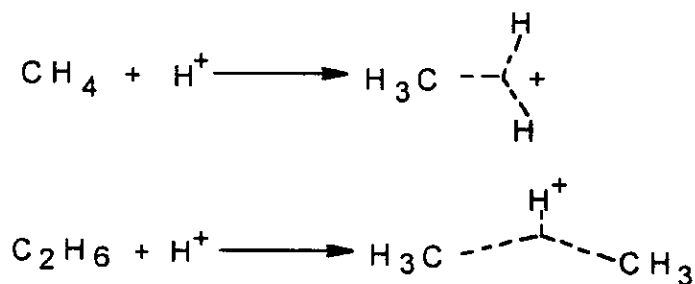


Figura 9: Protonación del enlace C-C y C-H de las parafinas

En el caso del *n*-butano, la protonación puede llevarse a cabo como se muestra en la figura 10.

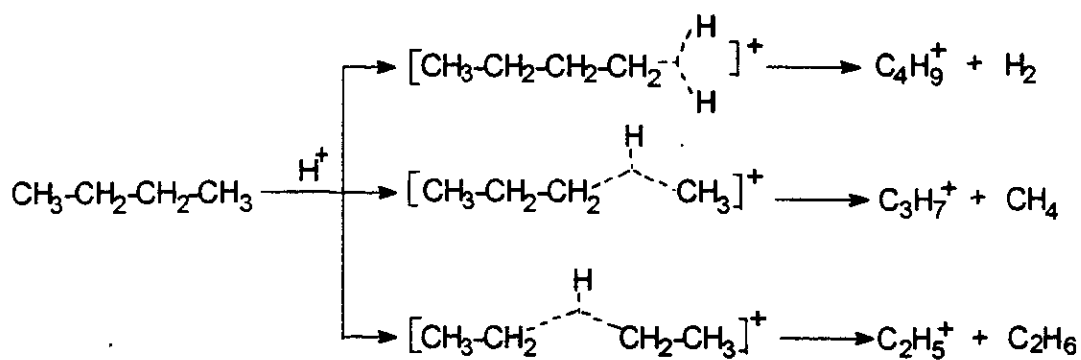


Figura 10: Protonación del *n*-butano mediante sitios ácidos de Brønsted-Löwry



El ión carbenio obtenido de la liberación de hidrógeno en la reacción uno sufre una transposición para dar origen al isobutano. Mediante este mecanismo es posible explicar la obtención de hidrógeno molecular, así como diversos productos de fraccionamiento (metano, etano y propano).

Otro mecanismo de reacción, que explica la transposición del grupo alquilo, después de haberse formado el carbocatión, puede realizarse a través de la formación de un ión ciclopropilo<sup>(45)</sup>.

La extracción de un hidruro por un ácido de Brønsted-Löwry nos conduce a la formación de hidrógeno molecular más un ión carbenio que puede dar la formación de ciclo, el cual al momento de abrirse da origen al catión isobutilo que posteriormente forma el isobutano (figura 11).

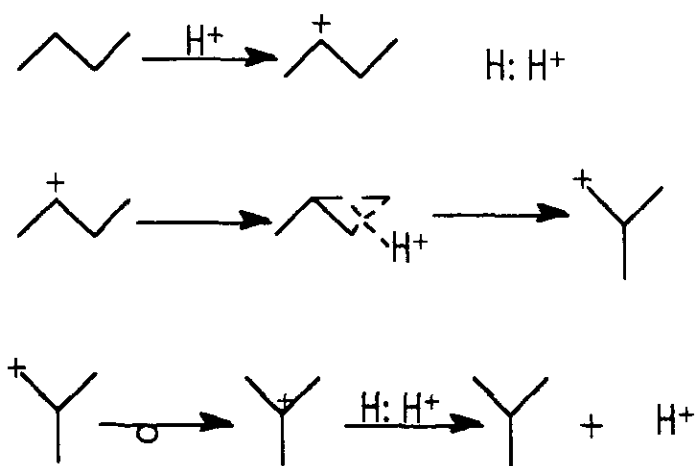


Figura 11: Mecanismo basado en la formación del ion ciclopropilo

Este mecanismo es poco favorable por la formación de un ión carbenio primario en el momento de la apertura del ciclo; sin embargo, la alta acidez de los catalizadores realiza la reacción con una rapidez importante.

La extracción de un hidruro por un sitio ácido (principalmente de Lewis), inicia la reacción, conduciendo directamente a la formación de un ión carbenio<sup>(46)</sup>, el cual mediante una serie de transposiciones da origen a la formación del isobutano C<sub>4</sub>, como podemos observar la figura 12

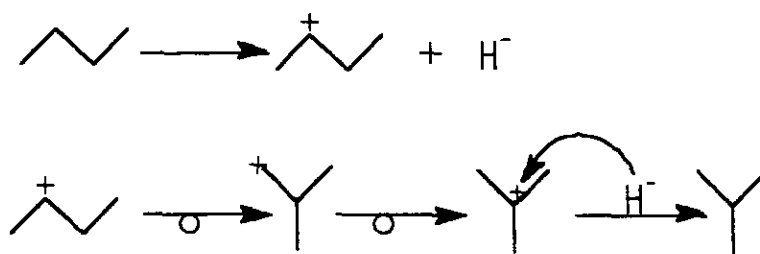


Figura 12: mecanismo que puede realizarse mediante acidez de tipo Lewis

## 6.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN CATALIZADORES SÓLIDOS

Para poder realizar una descripción de los fenómenos que ocurren en la superficie de los catalizadores, se requiere del conocimiento de sus propiedades tanto físicas como químicas.

Para conocer las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, es necesario hacer uso de diversas técnicas de caracterización, por ejemplo:

Determinación del contenido de azufre

Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).

IR- piridina.

Método de Hammett

Difracción de Rayos X.

Análisis térmicos.

Método de isotermas de BET.

Absorción atómica.

Emisión de plasma.

Microscopía electrónica de transmisión.

A continuación se hace una descripción de la importancia de la técnica de caracterización, así como de la información que se puede obtener de ellas.

### 6.2 Determinación del Contenido de Azufre (Método de Oxido-Reducción)

Este método se ha especificado para la determinación de azufre en una variedad de materiales orgánicos e inorgánicos y consiste en calcinar la muestra que se analizará a temperatura de 1350°C con atmósfera de oxígeno puro. Estas condiciones (temperatura y flujo) son las adecuadas para realizar la combustión en la muestra.

Todos los componentes que están contenidos en este sistema, presentan un proceso de oxido-reducción, generando la formación de SO<sub>2</sub> a partir de los iones sulfato presentes. El dióxido de azufre en forma de gas se libera por el constante flujo de oxígeno, que tiene la finalidad de acelerar la combustión de materiales con bajo potencial de oxidación.

### **6.1.-Métodos para la Determinación de la Acidez en Catalizadores Sólidos.**

El concepto de superficie ácida fue introducido originalmente con el objeto de justificar la presencia de algunas sustancias formadas en reacciones químicas catalíticas, no como una consecuencia de suposición a cerca de la naturaleza de los sitios de superficie activa de los catalizadores sólidos. La formación de tales sustancias en algunas reacciones; por ejemplo, fraccionamiento, isomerización o polimerización, pueden ser mejor explicadas admitiendo la formación de intermediarios de reacción que tengan la estructura de un ion carbenio, el cual puede ser formado por la interacción entre la sustancia de reacción (un hidrocarburo) y un centro ácido.

Una explicación completa de la superficie de las propiedades ácidas de un sólido debe involucrar la determinación de la fuerza ácida de los sitios, su densidad (número de centros ácidos por unidad de área del sólido), y su naturaleza (tipo Brønsted-Löwry o Lewis).

Aunque la fuerza ácida y la densidad de los centros regularmente esta relacionada una con otra, no es fácil de hacer una descripción total ya que la distribución de las especies ácidas es generalmente heterogénea. Además en muchos de los métodos experimentales no es posible distinguir entre los sitios ácidos de Brønsted-Löwry o de Lewis, así que solo dan una medida de la acidez de total de la muestra.

### 6.1.1-Termodesorción Programada de Amoniacó (TPD- NH<sub>3</sub>).

La técnica fue desarrollada por Amenomiya, Cvitanovic y Chenier<sup>(47)</sup>, trabajando con alúmina en 1963. Este método comprende la medición de amoniacó desorbido en función de la elevación de la temperatura a una velocidad de calentamiento programada linealmente y ha sido ampliamente utilizado para medir la acidez de un soporte o catalizador, el cual, por su naturaleza (color) no se pueda analizar mediante el método de acidez de Hammett.

Mediante esta técnica, la determinación de la acidez se lleva a cabo en tres etapas:

#### I.- *Pretratamiento de la muestra.*

Esta tiene por objeto eliminar la humedad y otras impurezas que se encuentren presentes. La temperatura de la muestra es incrementada hasta 500 °C haciendo vacío y manteniéndola esta temperatura durante 6 horas.

Mediante este pretratamiento, la superficie es preparada para la adsorción de amoniacó.

#### II.- *Adsorción de amoniacó.*

Se ajusta la temperatura a 200 °C. y se somete a “pulsos de NH<sub>3</sub>” con flujo de helio de 2 Litros/Hora, La diferencia entre la cantidad inyectada y la cantidad adsorbida, nos permite calcular la acidez total, expresándola como miliequivalentes de amoniacó adsorbidos por gramo de catalizador (meq NH<sub>3</sub>/g cat).

#### III.- *Termodesorción programada.*

La desorción con temperatura programada permite eliminar el amoniacó (anteriormente adsorbido) adsorbido en la superficie de la muestra obteniendo así un termograma que nos indique la distribución de la fuerza ácida. Se realiza sometiendo la muestra a una velocidad constante de calentamiento iniciando a 120 °C hasta 600 °C con flujo de helio de 2L/H.

### 6.1.2.- Método de los Indicadores Coloreados (Método de Hammett).

De acuerdo a Walling<sup>(48)</sup>, la fuerza ácida de un sólido puede ser definida como su capacidad de convertir una base neutra adsorbida en su superficie, en el correspondiente ácido conjugado. Si la reacción toma lugar mediante la transferencia de un protón de la superficie sólida (acidez de Brønsted-Löwry) hacia un par de electrones de la molécula adsorbida o de los electrones de la molécula adsorbida a la superficie del sólido (acidez de Lewis), la fuerza ácida puede ser explicada por medio de la función **Hammett**  $H_o$ , la cual se describe<sup>(49)</sup> mediante las ecuaciones 1 y 2.

$$H_o = pK_a + \log \left( \frac{[B]}{[BH^+]} \right) \quad (1)$$

o

$$H_o = pK_a + \log \left( \frac{[B]}{[AB]} \right) \quad (2)$$

Donde  $K_a$  es la constante de equilibrio de la disociación del ácido y B,  $BH^+$ , y AB son las concentraciones de la base neutra, su ácido conjugado y la adición de producto formado durante la adsorción de la base en el centro ácido de Lewis, respectivamente.

Una aplicación inmediata del análisis de Walling, originalmente adoptado por, Weil-Malherbet, Walling y Weiss<sup>(50)</sup>, Ikebe y colaboradores<sup>(51)</sup>, entre otros investigadores, es la observación de indicadores capaces de adsorberse en la superficie del sólido. Si el indicador adsorbido, asume el color de su forma ácida, el valor de  $H_o$  (acidez de Hammett) de la superficie es menor o igual al  $pH_a$  del indicador. A menor valor de  $H_o$  (y menor valor de  $pK_a$ ), mayor es la fuerza ácida del sólido. Al respecto, en la tabla 2 se da una relación de los indicadores comúnmente utilizados para la determinación de la fuerza ácida de los catalizadores.

TABLA 2: pKa de algunos indicadores usados para la determinación de la fuerza ácida

Ho	REACTIVO
2.8	4-Aminoazobenceno
1.5	4-Difenilamina
1.1	4-Nitroanilina
-0.2	2-Nitroanilina
-0.9	4-Cloro-2-Nitroanilina
-2.4	4-Nitrodifenilamina
-3.2	2,4-Dicloro-6-Nitroanilina
-3.3	4-Nitrobenceno
-4.3	2,6- Dinitro-4-metilanilina
-4.4	2,4- Dinitroanilina
-4.7	<i>N,N</i> ,-Dimetil-2,4,6-trinitroanilina
-5.6	Benzalacetofenona
-5.9	2- Benzoilnaftaleno
-6.2	4- Benzoilbifenil
-6.6	2- Bromo-4,6- Dinitroanilina
-8.1	Antraquinona
-9.3	2,4,6-Trinitroanilina
-11.35	4-Nitrotolueno
-12.7°	4-Nitroclorobenceno
-13.75	2,4-Dinitrotolueno
-14.52	2,4-Dinitrofluorobenceno

**Técnica:** para determinar la fuerza ácida del material con este tipo de indicadores, una pequeña cantidad de sólido predeshidratado, se cubre con un disolvente anhidro. Después se adiciona un indicador, el cual se adsorbe en la superficie sólida y cuando la fuerza de los sitios ácidos es mayor o igual al pKa del indicador, la superficie del catalizador adquiere el color de la forma ácida del indicador. Como sólo los centros cuya fuerza ácida sea mayor o igual al pKa del indicador son titulados, es posible detectar aquellos que tengan diferentes fuerzas ácidas mediante el empleo de varios indicadores con diferentes pKa.

### 6.1.3.-Determinación de la Naturaleza de Sitios Ácidos Brönsted-Löwry o Lewis.

La determinación cualitativa y cuantitativa de centros ácidos, así como la naturaleza individual de los mismos (Brönsted-Löwry o Lewis) puede realizarse mediante el estudio de los espectros de infrarrojo de las moléculas (bases) de  $\text{NH}_3$  y piridina adsorbidas en la superficie catalítica; este método fue ideado originalmente por Mapes y Eischens<sup>(52,53)</sup> quienes estudiaron la adsorción de amoníaco sobre sílica-alúmina. E. P. Parry<sup>(54)</sup> obtuvo espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en sólidos ácidos, mediante los cuales pudo diferenciar los sitios tanto de Brönsted-Löwry como de Lewis, además de obtener información considerable acerca de la acidez de varios sólidos, mediante el estudio de los cambios en las vibraciones del anillo de piridina bandas entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , determinando que es posible usar las señales en  $1540\text{ cm}^{-1}$  junto con otra cercana a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y la una intensa en  $1485\text{ cm}^{-1}$ , para indicar la acidez protónica, mientras que las bandas en la región de  $1440\text{ cm}^{-1}$  a  $1465\text{ cm}^{-1}$  indican acidez aprotónica con una orientación de la fuerza ácida que se deduce de la frecuencia de la señal. Las asignaciones de las absorciones que aparecen en tales espectros se presentan en la tabla 3.

TABLA 3<sup>(55)</sup>: Bandas de infrarrojo de piridina en sólidos ácidos en la región de  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

Piridina enlazada al hidrógeno	Piridina coordinada	Ion piridonio
1440-1447 (mf)	1447-1460 (mf)	
1485-1490 (d)	1488-1503 (f)	1485-1500 (mf)
		1540 (f)
1580-1600 (f)	1580 (v)	
	1600-1633 (f)	1620 (f)
		1640 (f)

mf: muy fuerte; f: fuerte; d: débil; v: variable.



## 6.2.-Difracción de Rayos-X.

La difracción de rayos-X (método analítico que se basa en la difracción de la radiación) es una de las técnicas más importantes en la caracterización de los catalizadores. Mediante este método de identificación, obtenemos información a cerca del arreglo o disposición de los átomos, la cual es importante en el análisis del comportamiento que presenta un material sólido y en la determinación de la microestructura (cristalinidad, composición de las fases cristalinas, tamaño del cristalito, etc.).

Este método de identificación, tiene la limitante de que el material a analizar debe poseer un arreglo periódico de los átomos en tres dimensiones (estructura cristalina), en donde los planos formados por este arreglo producen máximos de difracción bien definidos.

Para la identificación de una fase cristalina, es importante la determinación del parámetro de red del material, lo cual es posible realizar mediante la interacción entre la radiación X y los planos formados por los átomos en un cristal. La difracción de rayos-X, puede utilizarse también para identificar materiales desconocidos o para determinar la orientación de un cristal.

El método de polvos, ideado en 1916 por P. Debye y P. Scherer, es de gran utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento con diversos reactivos.

La técnica de Debye-Scherer sirve para determinar las distancias interplanares. Los rayos X con una longitud de onda conocida, inciden sobre una muestra (en forma de polvo). El haz es difractado a un ángulo específico con relación al haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg (ecuación 1):

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta.$$

*Ecuación 1*

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda conocida,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar. Si se fija la longitud de onda, los átomos en un plano en particular ocasionan que los rayos X se difracten en un ángulo específico. El haz de rayos X difractado es interceptado en un detector que rodea la muestra. Sólo los conos de difracción que provienen de los planos cuyas distancias interplanares satisfacen la ley de Bragg interceptan la película. Analizando las señales en el detector se calcula el ángulo  $2\theta$  y se puede determinar la distancia interplanar.

El estudio de las propiedades catalíticas de algunos sólidos, requiere de la aplicación de técnicas de difracción de rayos X a temperatura elevada (termodifracción), es decir, el estudio de las modificaciones estructurales de un sólido en función de la temperatura y de la atmósfera.

Mediante esta técnica, ideada por Guinier y Lenné, es posible observar las transiciones de fases y las reacciones en estado sólido producidas por un tratamiento térmico en diferentes atmósferas. Esta técnica (TDRX) consiste en registrar los patrones de difracción de la muestra durante un calentamiento a temperaturas que varían entre 25 °C y 1200 °C.

Debido a que el diagrama de difracción de rayos-X (DRX y TDRX) depende de la forma, tamaño, tipo de red, posición de los átomos y naturaleza de los mismos, es evidente que cada especie cristalina presentará un diagrama de polvos característico de ella constituyendo un patrón de identidad de la sustancia en análisis. De esta manera se deduce que si dos muestras presentan idéntico patrón de difracción se tratará en realidad de la misma sustancia, teniendo así la posibilidad de utilizar este método como un procedimiento seguro de identificación de sustancias sólidas, sin más limitación que la de poseer una estructura cristalina.

### 6.3.- Método de Isotermas de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Dentro de las características de mayor importancia en los catalizadores se encuentran las texturales (término utilizado comúnmente en la industria, que involucran las propiedades fisicoquímicas de superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro y distribución de poro).

El método de isotermas de BET<sup>(56)</sup> involucra la medición de la adsorción y es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma, 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 las moléculas del gas en la cercanía de los sólidos sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interface entre el gas y el sólido. Este fenómeno ha recibido el nombre de adsorción. La variada intensidad con la que se adhieren las moléculas permite la separación de la adsorción en física y química.

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

$$PV_a = N_aRT$$

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 isotermas BET se supone que hay una adsorción 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 (ecuación 2)

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

*Ecuación 2.*

Donde:

V<sub>a</sub> = Volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión P.

V<sub>m</sub> = Volumen de gas que se necesita para cubrir la superficie (adsorbente) con una monocapa completa.

C = Constante que depende de la temperatura.

P<sub>s</sub> = Presión de saturación del adsorbato.

C y V<sub>m</sub> se calculan a través de los datos experimentales de V<sub>a</sub> y P, y graficando (P/P<sub>s</sub>)/V<sub>a</sub>(1-P/P<sub>s</sub>) contra (P/P<sub>s</sub>). De la recta resultante se calcula la pendiente (C-1/V<sub>m</sub>C) y la ordenada al origen (1/V<sub>m</sub>C). De estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes C y V<sub>m</sub>, en particular el volumen de una monocapa completa está dada por la ecuación 3.

$$V_m = \frac{1}{\text{Ordenada al origen} + \text{Pendiente}}$$

*Ecuación 3.*

El valor de V<sub>m</sub> así obtenido se usa para determinar el *área específica*, que es una característica textural muy importante en el diseño de un sólido catalítico y representa a la superficie de adsorbato susceptible de ser ocupado por el adsorbente. Cuando ésta se expresa entre la masa del catalizador, se le denomina “superficie específica”.

Para calcular esta propiedad utilizando como adsorbato al nitrógeno y mediante la técnica de isotermas 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 como el área transversal de la molécula de nitrógeno es conocida, es posible calcular el área ocupada por el adsorbente. El valor comunmente aceptado del área transversal de la molécula de nitrógeno es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ . Sin embargo cuando se sospecha que la muestra tiene área específica pequeña. ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), es conveniente usar como adsorbato al gas kriptón en lugar de nitrógeno; el área transversal para el kriptón es igual a  $21.0 \text{ \AA}^2$ . El área específica de la muestra se calcula, utilizando nitrógeno, a partir de la ecuación 3.

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

*Ecuación 3.*

que al sustituir el valor de  $\sigma$  (área transversal de la molécula de gas adsorbido) para nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado con la ecuación 2, la ecuación anterior se reduce a:

$$A(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{4.35}{\text{Int.} + \text{Pend.}}$$

*Ecuación 4.*

Con la ecuación 4, se determina la superficie específica de un sólido catalítico usando como adsorbato al nitrógeno.

*El volumen total de poro* representa el espacio vacío producido por los poros dentro de cada partícula. Es el espacio máximo que existe entre los intersticios de las partículas, el cual puede ser llenado por un líquido que penetra dentro del sólido mediante la aplicación de presión.

En el caso de un polvo, ésta definición incluye el volumen interfacial de las partículas que lo constituyen. Las unidades de esta característica textural son  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

La superficie total de un adsorbente está formada por las regiones planas que presenta el sólido catalítico y por el área transversal de las paredes de los poros. Es importante cuantificar el área específica de los poros de un adsorbente debido a que es ahí 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.

La clasificación y nomenclatura de los tamaños de poro aceptada se encuentra descrita en la tabla 4.

TABLA 4. Clasificación de los tamaños de poro.

DIAMETRO	NOMENCLATURA
Menor de 4 nm	Microporoso
Entre 4 y 50 nm	Mesoporoso
Mayor a 50 nm	Macroporoso

El porcentaje de volumen ocupado por medio de poros que tienen diámetros similares con respecto al volumen total representa la *distribución del diámetro de poros*. Ésta distribución se obtiene de la curva de volumen de adsorbente contenido en los poros del sólido, contra la presión necesaria para realizar la desorción.

#### 6.4.-Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica, consiste en la medición de la energía absorbida de un elemento en su forma atómica. Es especialmente útil en la determinación de elementos metálicos, semimetálicos y algunos no metálicos (P, As, Se).

En la modalidad de flama de aire/acetileno, es posible detectar y cuantificar satisfactoriamente los diferentes metales en estudio sin una interferencia significativa del medio en el que se encuentran las muestras. Así mismo, el volumen de muestra necesario no excede los 2 mL por elemento.

En esta técnica, la muestra se introduce a una cámara, por medio de un nebulizador magnético de flujo cruzado. Al ser absorbida la muestra es dispersada y convertida en pequeñas gotas, de las cuales aproximadamente el 5 % llegan al quemador, donde el analito es liberado del disolvente, vaporizado, atomizado y excitado. Lo anterior ocurre a una temperatura aproximada de 2200 °C.

El fenómeno de absorción, consiste en la interacción de radiación electromagnética ( $200 \text{ nm} \geq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ ) con los átomos, de esta manera, uno de los electrones de la capa de valencia de este pasa a un nivel energético mayor (“estado excitado”).

Debido a que en el proceso de absorción, se encuentra involucrado el “salto” de un electrón de valencia a un nivel energético superior, la cantidad de energía absorbida debe ser cuantizada.

Considerando la cuantización energética de los números cuánticos, es indudable que para cada elemento, la transición del estado base al estado excitado, involucra diferentes valores de energía, por lo que la absorción para dos elementos distintos se llevará a cabo a diferentes longitudes de onda. De acuerdo con la relación:  $E=(hc)/\lambda$ .

Esta técnica, (así como todas las técnicas absorptivas) están regidas por la ley de Lambert-Beer, la cual establece que: “ para radiación monocromática proveniente de una onda plana, con potencia inicial  $P_0$  y que pasa a través de un medio capaz de absorber radiación, la potencia radiante disminuye logaritmicamente a medida que la longitud del paso óptico aumenta aritméticamente” y se expresa en la ecuación siguiente:

$$A = \log (P_0/P) = \epsilon l C$$

Donde  $P_0$  es la potencia con que incide la radiación en la muestra.

$P$  es la potencia con que incide la radiación al detector ( $P_0 \geq P$ ),

$\epsilon$  = coeficiente de absorptividad molar (característico para cada elemento).

$l$  = longitud del paso óptico.

$C$  = concentración de la especie o elemento absorbente.

$A$  = absorbancia.

De acuerdo con la ecuación de Lambert y Beer, una gráfica de concentración del elemento absorbente vs absorbancia debe ser una línea recta que pase por el origen, cuya pendiente es  $\epsilon l$ . Esta recta tiene la valiosa función de establecer una relación concentración / absorbancia, por lo que al introducir una muestra de concentración desconocida, es posible determinar ésta interpolando el valor de absorbancia con los datos obtenidos previamente para una serie de disoluciones de concentración conocida.

### **6.5.- Espectroscopia de Emisión de Plasma**

El fenómeno de emisión es el inverso al de absorción. Un átomo en estado basal y que ha sido excitado en alguna forma, cuando el átomo regresa al estado basal, emite la energía absorbida. La medición de la cantidad de energía emitida permitirá la cuantificación de dicho elemento.



Se entiende por plasma a un gas ionizado, capaz de conducir la corriente eléctrica. En esta técnica se forma el plasma al formar una corriente de argón a través de una corriente generadora de radiofrecuencia (33 Mhz), a la cual se le hace pasar una corriente alterna. Cuando la corriente de argón se “rocía” con electrones, estos interaccionan con el campo magnético y son acelerados, de forma que adquieren la energía suficiente para ionizar el argón mediante la reacción siguiente:



Los cationes y electrones son acelerados en un campo magnético en un flujo circular perpendicular al campo. Al invertirse el sentido de la corriente en la bobina, el campo magnético también cambia de dirección, logrando que se forme una corriente que choca con más átomos de argón:



Produciendo una ionización mayor. Lo anterior origina la formación de un plasma, donde se alcanzan temperaturas entre 7000 y 1000 K.

Debido a que los espectros obtenidos mediante esta técnica, no solo presentaran líneas correspondientes a la excitación del átomo, sino también las debidas a los diferentes iones, la variedad de longitudes de onda, en las cuales puede emitir radiación un átomo es muy grande. Se han identificado cerca de 60,000 líneas de emisión entre 200-600 nm. para todos los elementos de la tabla periódica; por lo que, las sobreposiciones espectrales se convierten en una de las interferencias más importantes asociadas a esta técnica.

La ventaja de la espectrometría de emisión de plasma sobre la absorción atómica, es que con la óptica adecuada (en especial rejillas de difracción de alta resolución), es posible realizar determinaciones multielementales de forma simultanea. Las altas temperaturas alcanzadas dentro del plasma (>7000 K) liberan a la técnica de la mayoría de las interferencias que se observan en absorción atómica (especialmente la formación de materiales refractarios), sin embargo, en el caso de los elementos que no son fáciles de excitar, los efectos de matriz llegan a ser importantes. La precisión de esta técnica, es de hasta seis ordenes de magnitud (ppb % en peso).

## 6.6.-Análisis Térmicos

Los análisis térmicos, nos dan información referente a los cambios (pérdidas de peso o transiciones) que ocurren en muestra en función de la temperatura. Los datos que se obtienen de la aplicación de esta técnica, pueden dar a conocer la estabilidad térmica, y la temperatura de descomposición de la muestra. Puede además ser una técnica útil para investigar reacciones tales como deshidratación y polimerización.

### 6.6.1.-Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación del peso de una sustancia sólida en función de la temperatura aplicada. Hay tres tipos de análisis termogravimétricos:

*I - Termogravimetría isotérmica o estática.* Técnica mediante la cual, se mide el cambio de peso manteniendo la temperatura constante.

*II - Termogravimetría dinámica.* En esta técnica, se mide el cambio de peso con la variación de la temperatura en forma continua y linealmente programada. Este tipo de análisis es el comúnmente conocido como análisis termogravimétrico

*III - Termogravimetría cuasiestática.* En este análisis, la muestra se calienta hasta llegar a una masa constante. Esto se realiza para una serie de temperaturas crecientes.

El análisis termogravimétrico tiene varias aplicaciones:

- \* Descomposición térmica de productos inorgánicos, orgánicos y polímeros.
- \* Determinación de la composición de mezclas.
- \* Estabilidad y descomposición en presencia de varias atmósferas.

Por lo que es necesario conocer con anterioridad.

- Presiones de vapor.
- Calores de sublimación.

- Cinética de las reacciones.
- Estudios adsorptivos.

Este método es cuantitativo por naturaleza, ya que los cambios de masa se pueden determinar con precisión. Sin embargo, los cambios de temperatura donde ocurren los cambios de masa dependen del aparato y de las condiciones de operación. Los aparatos para la ATG consisten esencialmente de una microbalanza sensible con un sistema electrónico de detección y un horno conectado a un programador de temperatura.

#### **6.6.2.-Análisis Térmico Diferencial (ATD).**

En este análisis, se mide la diferencia de temperaturas entre la muestra y un material de referencia, al ser calentadas progresivamente. Tanto la muestra como la referencia, se calientan dentro de un horno común con una velocidad de calentamiento constante. La sustancia empleada como referencia no debe sufrir ningún cambio físico o químico dentro del intervalo de temperaturas empleado.

Dado que el material de referencia es estable y no provoca variaciones térmicas, los cambios energéticos que resulten, serán atribuidos a efectos entálpicos (endotérmicos o exotérmicos) que ocurren durante las transformaciones físicas y químicas de la muestra en estudio como son: cambios de fase, descomposición, fusión, etc.

El análisis térmico diferencial, se realiza con dos termopares que están conectados en oposición. Uno de ellos se coloca en la muestra que se desea analizar y el otro en un material inerte que se ha escogido como referencia, generalmente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ya que no sufre cambio alguno dentro del intervalo de 20 °C a 1600 °C.

Cuando la temperatura de la muestra y la referencia son iguales, el voltaje de salida entre los dos termopares es cero; cuando es diferente, el voltaje neto entre los termopares es proporcional a la diferencia de temperaturas.

## 5.7 - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica, al igual que en un campo óptico. El contraste es debido a la adsorción diferencial de fotones o partículas (amplitud de contraste) o al fenómeno de difracción (contraste de fase). Este método provee identificación de fases e información estructural de los cristales, imágenes directas de superficie, composición elemental y distribución.

Existen varias técnicas, las cuales se seleccionan de acuerdo a la información que se requiere.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) tiene la ventaja de poder realizar una amplitud de contraste (imagen de campo claro) por medio de la cual es posible realizar un estudio de catalizadores soportados con un diámetro de partícula entre 2 y 3 nm. Dando información de la localización de la partícula en el soporte. En algunos casos es posible obtener la distribución del tamaño de partícula, la morfología, naturaleza y distribución de depósitos, que tengan un espesor de 2-3 nm. Mediante el uso de varias técnicas, es posible examinar la topografía de la superficie.

Para partículas más pequeñas de 2 nm. no es posible realizar el análisis de las micrografías, por lo que la información que se puede obtener es aproximada.

En la difracción de área seleccionada (comúnmente llamada microdifracción), los patrones de difracción pueden ser obtenidos de pequeñas áreas de la muestra, dirigiendo el haz en un punto escogido de la imagen y pasando a modo de difracción. Debido a que la TEM usa un haz no convergente, la región mínima la región mínima de muestra que será analizada es de aproximadamente 500 nm. Y los patrones de difracción obtenidos del área seleccionada son del tipo de difracción electrónica usual dando distancias y ángulos interplanares.

## 7.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

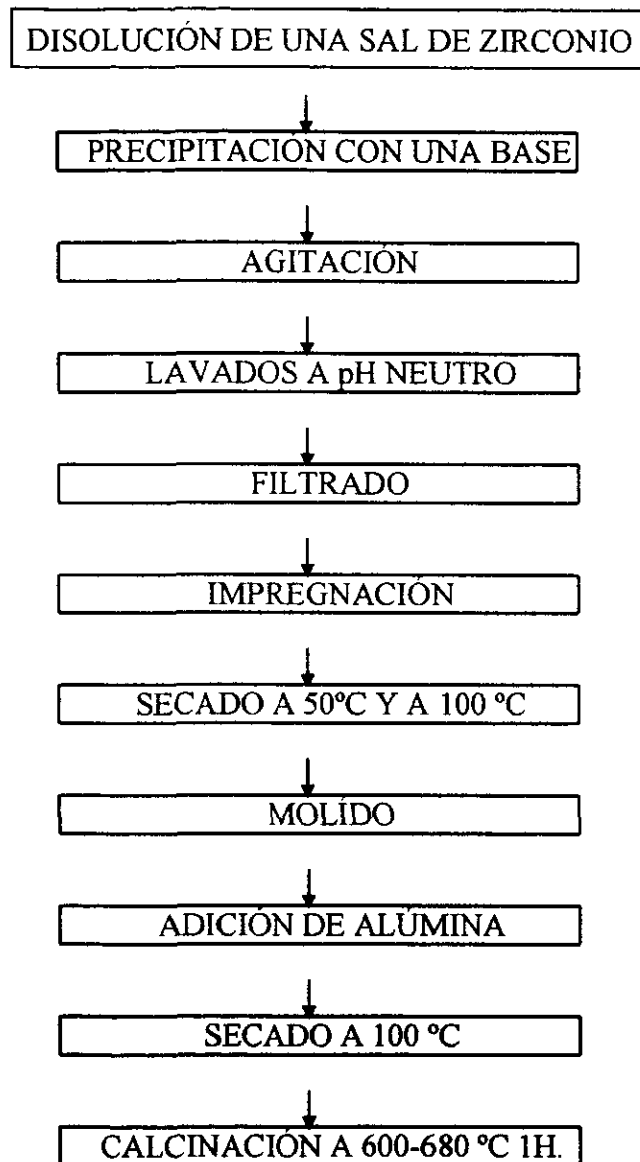
Los catalizadores  $ZrO_2 - SO_4^{=}$  -  $Al_2O_3$ , promovidos con NiO, fueron preparados utilizando un procedimiento de dos pasos.

1 - OBTENCIÓN DE HIDROXIDO DE CIRCONIO. El hidróxido de circonio se obtuvo por la precipitación de una disolución de oxinitrato de circonio ( $ZrO(NO_3)_2$ ) con exceso de una solución de  $NH_4OH$  al 28%; el precipitado obtenido fue lavado con agua desmineralizada hasta obtener un pH neutro y después filtrado sobre papel hasta obtener una pasta.

2 - IMPREGNACIÓN DEL ION SULFATO.- La pasta fue mezclada con una solución de  $H_2SO_4$  2N conteniendo la cantidad de Níquel requerida, la mezcla se secó a  $50^\circ C$  con vacío durante 18 h. Y posteriormente a  $100^\circ C$  durante 18 h.

El producto obtenido fue molido con mortero hasta obtener un polvo el cual fue mezclado con boehmita catapal (alúmina hidratada) utilizando una solución de ácido nítrico 1:32, la mezcla se extrudó y se secó a temperatura ambiente durante una noche y posteriormente a  $100^\circ C$  durante 18 h. Al producto obtenido se le adicionó  $PtCl_4$  disuelto en HCl. La mezcla se extrudó y seco a  $100^\circ C$  durante 18 h. Finalmente se realizó una calcinación a  $675^\circ C$  súbitamente durante una hora.

La secuencia utilizada para la preparación de los materiales se muestra en el diagrama siguiente:



La caracterización de los materiales sintetizados, se realizó mediante las técnicas siguientes

#### *Propiedades Texturales.*

La determinación de las propiedades texturales; área específica, volumen de poro, diámetro promedio de poro fueron obtenidas de las isothermas de nitrógeno determinadas a temperatura del nitrógeno líquido, en un equipo DIGISORB modelo 2600.

#### *Fases Cristalinas Presentes.*

Los patrones de difracción de rayos X fueron determinados en un difractómetro marca SIEMENS D-500, utilizando radiación de Cu, y eliminando la contribución de  $\text{CuK}\alpha 1$  para obtener un  $\text{CuK}\alpha 1$  monocromático.

#### *Análisis Térmicos.*

Los análisis térmicos (gravimétrico y diferencial), fueron obtenidos de las muestras secas con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por minuto en un flujo ( $40\text{ mL/ min}$ ) de aire seco en un aparato PERKIN ELMER 1700.

#### *Acidez*

La acidez total de los catalizadores, fue medida por termodesorción programada de amoníaco. La muestra se deshidrata a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para después bajar la temperatura a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y a a esta temperatura se adicionan pulsos de amoníaco. Después la temperatura se baja a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y posteriormente la temperatura se incrementa a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Esta técnica la establece Altamira Instruments Inc.

#### *Naturaleza de los Sitios Ácidos.*

La determinación de la naturaleza de los sitios ácidos, se realizó utilizando espectrofotometría de absorción en el infrarrojo con piridina, en un espectrofotómetro NICOLET 170-SX.

### *Contenido de Azufre*

La evaluación del contenido de azufre se realizó en un equipo marca LECO modelo SC-444 acoplado a un microprocesador, el cual proporciona datos en % de azufre.

### *Composición Química*

En la evaluación de los materiales por medio de esta técnica se empleó un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo S-2380 equipado con varios tubos fotomultiplicadores que funcionan como detectores, utilizando como gas de combustión mezcla de aire acetileno

### *Pruebas de actividad catalítica.*

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en una planta de microrreacción en régimen integral a presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> y temperaturas de 100 °C y 65 °C. Para dichas pruebas se utilizaron 3.3 g. de catalizador.

La planta de reacción implementada consta de tres partes esenciales:

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

*El sistema de alimentación de reactivos* está formado por tanques de alimentación tanto de aire, como de *n*-butano e hidrógeno, además de válvulas de control de flujo.

*El sistema de reacción química* se encuentra formado por un reactor de acero inoxidable de 24 cm de largo y un centímetro de diámetro interno, horno de calentamiento y controladores de temperatura.

*El sistema de análisis y procesamiento de datos* se encuentra constituido por un cromatógrafo de gases (GC) HP-5890 con detector de ionización de flama y una columna tipo PONA de 6 m de longitud.



Con el objeto de observar el efecto térmico con *n*-butano, se efectuaron pruebas de reacción sin catalizador, se encontró que no existe conversión en un intervalo de temperaturas de 50 a 300°C.

Después de experimentar bajo diferentes condiciones de operación, se establecieron parámetros para realizar las pruebas de actividad de los materiales obtenidos, encontrando que las mejores condiciones son las siguientes:

Temperatura de reacción.	65 y 100°C
Temperatura de pretratamiento	500°C
Presión del reactor	2.5 Kg/cm <sup>2</sup> .
Flujo de aire en el pretratamiento	30 mL/min.
Masa del catalizador	3.3 g.
Velocidad espacial (WHSV)	0.5 h <sup>-1</sup>
Relación molar H <sub>2</sub> /HC	0.0 y 0.05.

WHSV es la velocidad espacial y es la relación de flujo volumen de reactivo, sobre el peso del catalizador.

La identificación de los productos fue realizada mediante los tiempo de retención que muestra cada uno de ellos en un análisis por cromatografía de gases.

## 8 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la reacción de isomerización de *n*-butano con catalizadores de zirconia sulfatada, se realizó observando el efecto que tiene la adición de materiales en las preparaciones (promotor NiO, soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estabilizante PtO<sub>2</sub>), sobre la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de la reacción, así como diversos parámetros (presión, temperatura, etc.).

La composición de los materiales en estudio, se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Composición teórica de los materiales en estudio

Material	Composición % en peso				
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtO <sub>2</sub>
Zr	100	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrS	88	0.0	12	0.0	0.0
ZrSN	87	1.0	12	0.0	0.0
ZrSNA(1)	71.78	0.82	9.90	17.49	0.0
ZrSNA(2)	61.00	0.70	8.40	29.82	0.0
ZrSNA(3)	47.02	0.054	6.48	45.94	0.0
ZrSNA(4)	38.24	0.44	5.27	56.03	0.0
ZrSNAP(1)	71.54	0.82	9.90	17.50	0.20
ZrSNAP(2)	71.44	0.82	9.90	17.50	0.31
ZrSNAP(3)	71.30	0.82	9.90	17.50	0.41

La composición de los materiales preparados (cantidad de metales presente) se determinó mediante espectroscopía de emisión de plasma. La cantidad de azufre fue evaluada por un método de óxido-reducción en un equipo LECO; obteniendo los datos de la tabla 6

Tabla 6. Composición de los materiales en estudio determinada por emisión de plasma.

Material	Composición % en peso				
	Zr	Ni	Al	Pt	* S
Zr	72.83	-	-	-	-
ZrS	64.279	-	-	-	4.312
ZrSN	64.410	0.882	-	-	3.974
ZrSNA(1)	52.238	0.723	10.366	-	2.904
ZrSNA(2)	43.158	0.616	17.674	-	2.430
ZrSNA(3)	38,818	0.476	26.227	-	2.204
ZrSNA(4)	26.320	0.442	31.214	-	1.773
ZrSNAP(1)	51.412	0.718	10.483	0.234	2.904
ZrSNAP(2)	51.337	0.724	10.572	0.319	3.164
ZrSNAP(3)	52.246	0.741	10.114	0.394	3.024

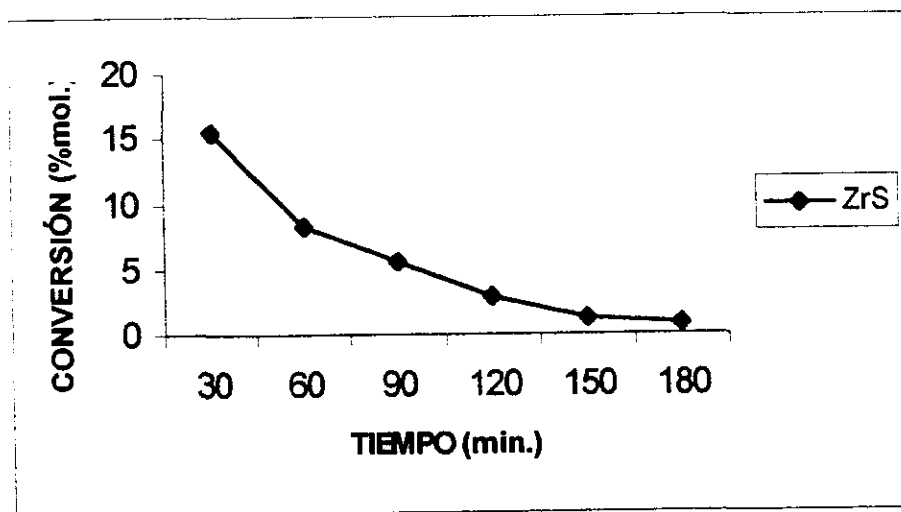
\* El contenido de azufre fue determinado mediante una técnica de óxido-reducción en un equipo LECO.

Para conocer el efecto que presenta la adición de diversos componentes en este tipo de materiales, se preparó  $ZrO_2$  puro, el cual fue probado en la reacción de isomerización de *n*-butano, obteniendo cero por ciento de conversión (en las condiciones en que fue probado). Esta observación indica que el  $ZrO_2$  tiene sitios con poca fuerza ácida, los cuales no promueven la reacción de isomerización en *n*-butano.

### 8.1.- Efecto del Ion Sulfato

La preparación de materiales de zirconia sulfatada con diferente concentración de iones sulfato (de 4 a 15% en peso) se realizó usando  $H_2SO_4$  como fuente de azufre. Estos materiales resultaron activos en la reacción de *n*-butano, encontrando que el material que mostró mejores resultados contiene 88% de  $ZrO_2$  y 12 % de iones  $SO_4^{=}$ .

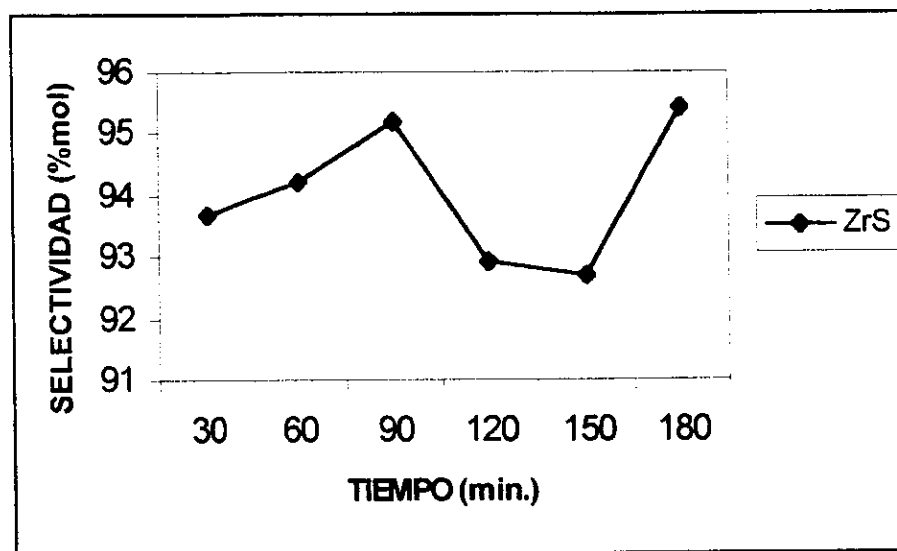
Este material presentó conversión inicial de 16% mol de *n*-butano a una temperatura de  $100^\circ C$  y presión de  $2.5 \text{ Kg/cm}^2$  como se puede observar en la gráfica II; encontrando desactivación alta, ya que después de 3 horas de operación continua, la conversión disminuye a 1% mol aproximadamente.



Gráfica II. Conversión de *n*-butano a  $100^\circ C$  y presión de  $2.5 \text{ Kg/cm}^2$ .

La rápida desactivación del catalizador, indica un envenenamiento, que puede ser debido a la formación de carbono sobre los sitios activos o a la inestabilidad de los grupos sulfato.

Los datos de selectividad hacia isobutano (92 y 96 %mol) que presentó este material, se muestran en la gráfica III e indican que para estos materiales, las reacciones paralelas (generalmente de desintegración) son ocasionadas por la fuerza de los sitios ácidos, ya que a temperatura de 100°C los efectos térmicos no son significativos para que ocurra rompimiento de los enlaces C-C o C-H en la molécula de *n*-butano.



Gráfica III: selectividad hacia isobutano a temperatura de 100°C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Los datos de caracterización (propiedades texturales, acidez y naturaleza de sitios ácidos) para las muestras ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: datos texturales y de acidez de las muestras Zr y ZrS

CATALIZADOR	PROPIEDADES TEXTURALES			ACIDEZ Milieq. NH <sub>3</sub> /g	SITIOS ACIDOS	
	Área m <sup>2</sup> /g	Vol. Poro cm <sup>3</sup>	Diam. Poro A°		BRÖNSTED LÖWRY	LEWIS
Zr	38.85	0.042	43.53	134.8	0	184
ZrS	91.82	0.1156	50.37	314.82	51	164

La tabla 7 muestra que la adición del ion sulfato provoca un aumento en la acidez total del material. La presencia de estos iones genera sitios ácidos de tipo Brønsted-Löwry, adicionales a los de tipo Lewis como se puede ver en el espectro de IR con piridina (figura 13a), en donde las bandas  $1545\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones del ion piridonio (sitios ácidos de Brønsted-Löwry), y las bandas centradas en  $1610$  y  $1455\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de la piridina coordinada (sitios ácidos de Lewis), además la banda en  $1495\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la mezcla de acidez, tanto de Brønsted-Löwry como de Lewis. La cantidad de sitios de cada tipo son cuantificados, como se observa en la figura 13b).

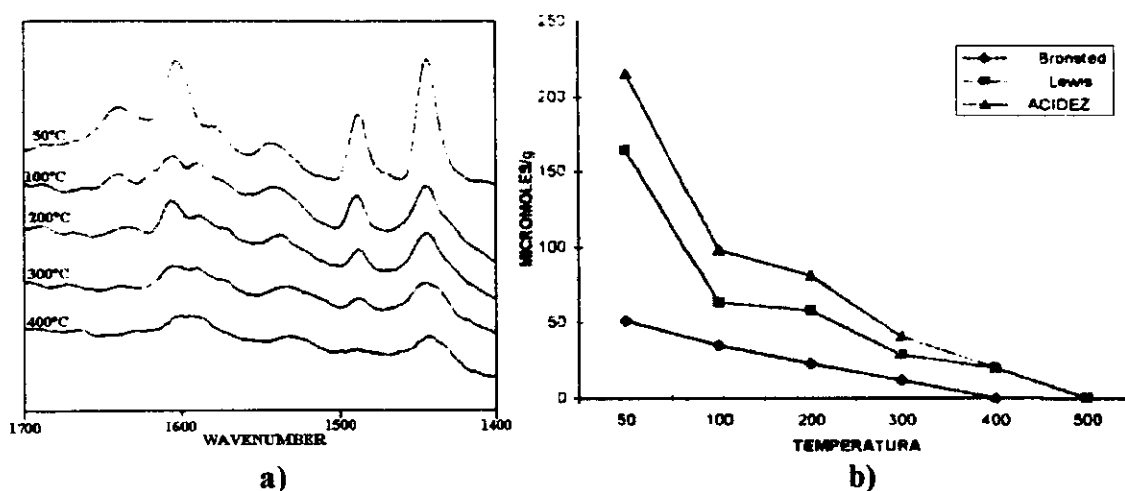
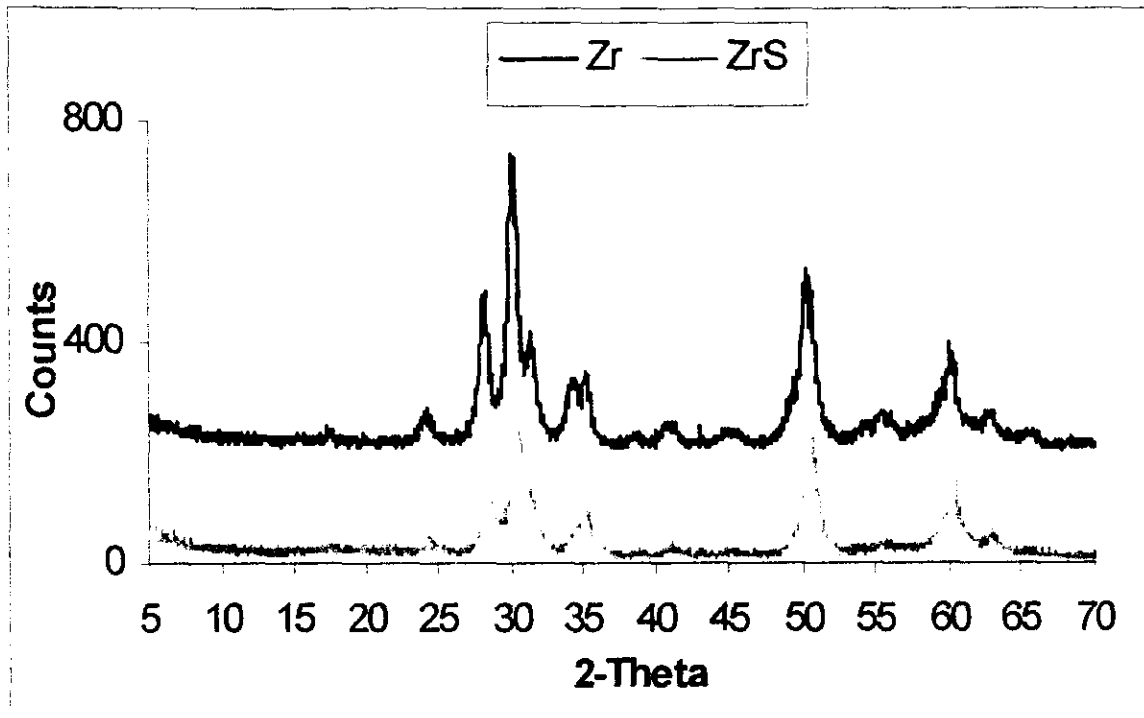


Figura 13a): espectros de IR con piridina obtenidos a diferentes temperaturas, para la muestra ZrS y 13b) gráfica que muestra la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos para la misma muestra.

Las propiedades texturales se ven afectadas observándose un incremento considerable en el área superficial (de  $38.85 \text{ m}^2$  a  $91.82 \text{ m}^2$ ). Estos resultados indican que el tamaño de partícula es más pequeño, por lo que se retarda la cristalización y se estabiliza la fase tetragonal. Estos resultados se corroboran por el patrón de difracción de rayos x (difractograma 1).

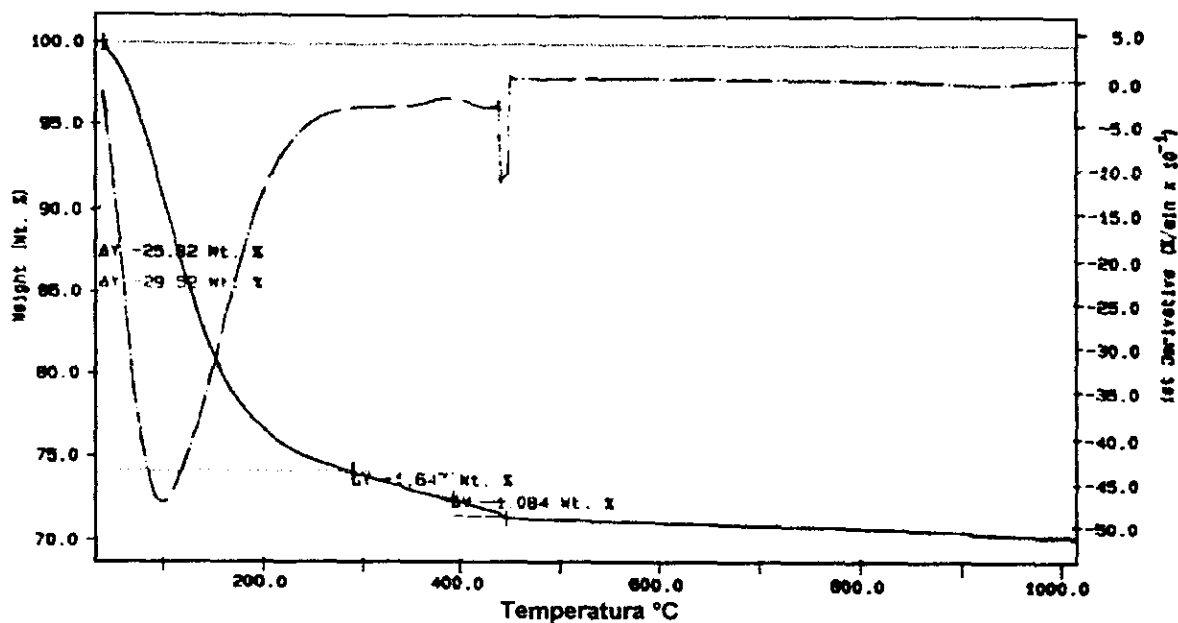


*Difractograma 1:* Patrones de difracción de las muestras Zr y ZrS

En el patrón de difracción de la muestra Zr, los picos característicos de la fase monoclinica (localizados en ángulos  $2\theta$  de 28.3 y 31.5) presentan mayor intensidad que las mismas señales en el difractograma de la muestra ZrS, indicando que para la muestra sin sulfatar (Zr) la fase dominante a temperatura de  $675^\circ\text{C}$  y menores es la monoclinica, la que mediante el proceso de sinterización se genera la fase tetragonal.

Para el patrón de difracción del material ZrS los picos localizados en ángulos  $2\theta$  de 30.2 y 50.5 (característicos de la fase tetragonal) se incrementan, debido a que ésta cristaliza primero en su fase tetragonal, y a temperaturas mayores se realiza la sinterización para pasar a la fase monoclinica.

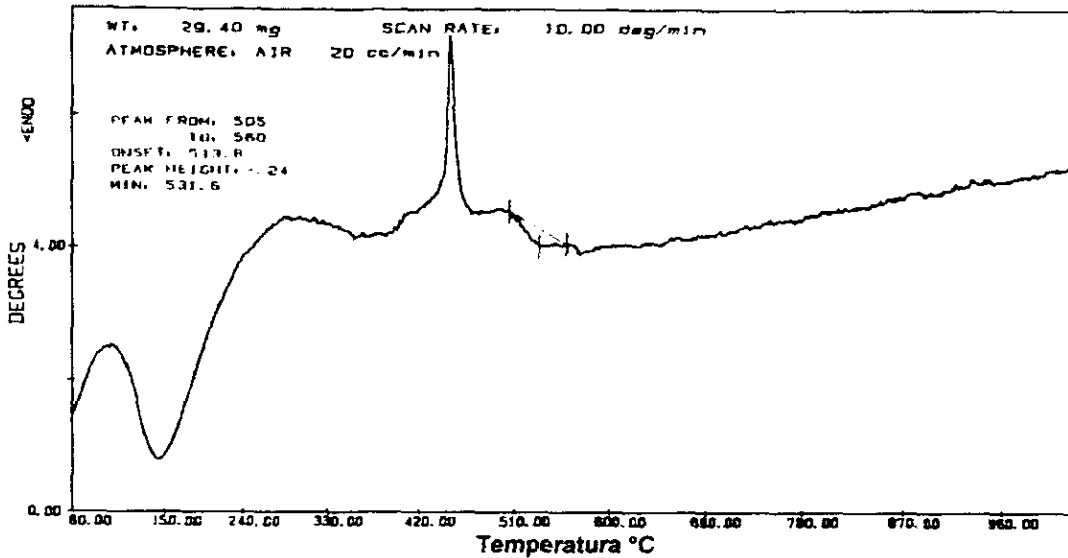
Los análisis térmicos muestran para el material Zr (termograma 1) una pérdida aproximada del 26.5% en peso en el intervalo de temperaturas de 30-300°C, lo que corresponde a la eliminación de agua.



Termograma 1: ATG de la muestra Zr. que induce eliminación de agua de hidratación.

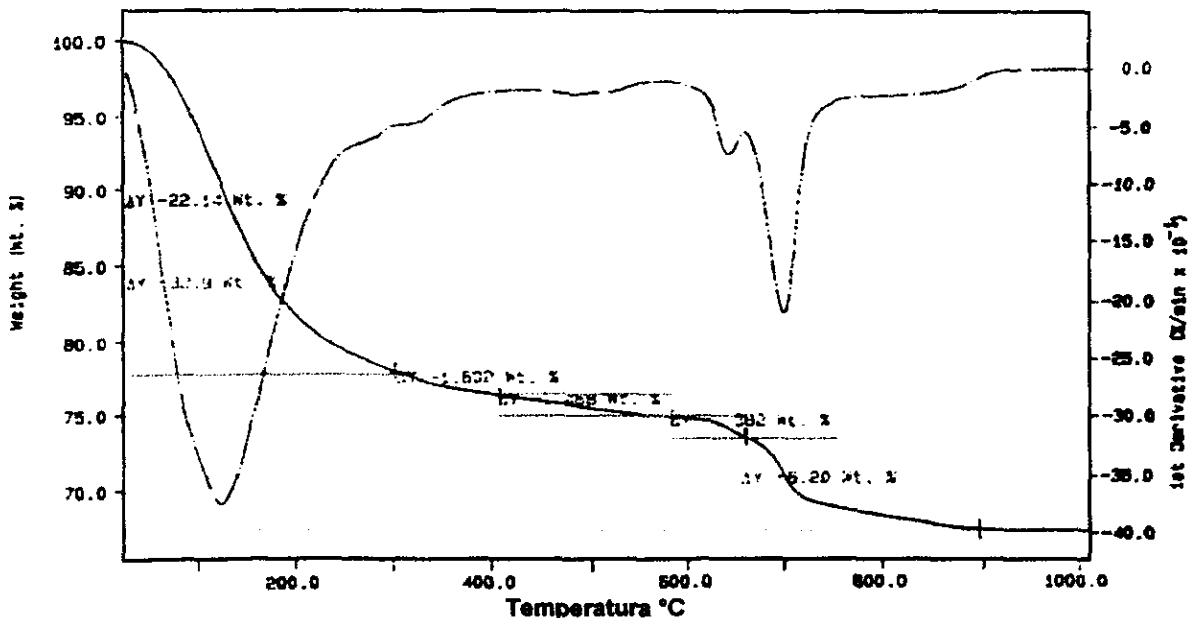
Dentro de las señales que presenta el análisis de ATD para el material Zr (termograma 2), se encuentra una señal endotérmica de 90 a 260°C que se asigna a la eliminación de agua de hidratación y que está en concordancia con la pérdida de aproximadamente 26.5 % en peso observado en el termograma 1. Se aprecia también una señal exotérmica de 415 a 470°C que corresponde a la cristalización de la zirconia en su fase monoclinica. La señal endotérmica que aparece entre 500 y 560 °C, se debe a la eliminación de agua estructural contenida en la molécula.





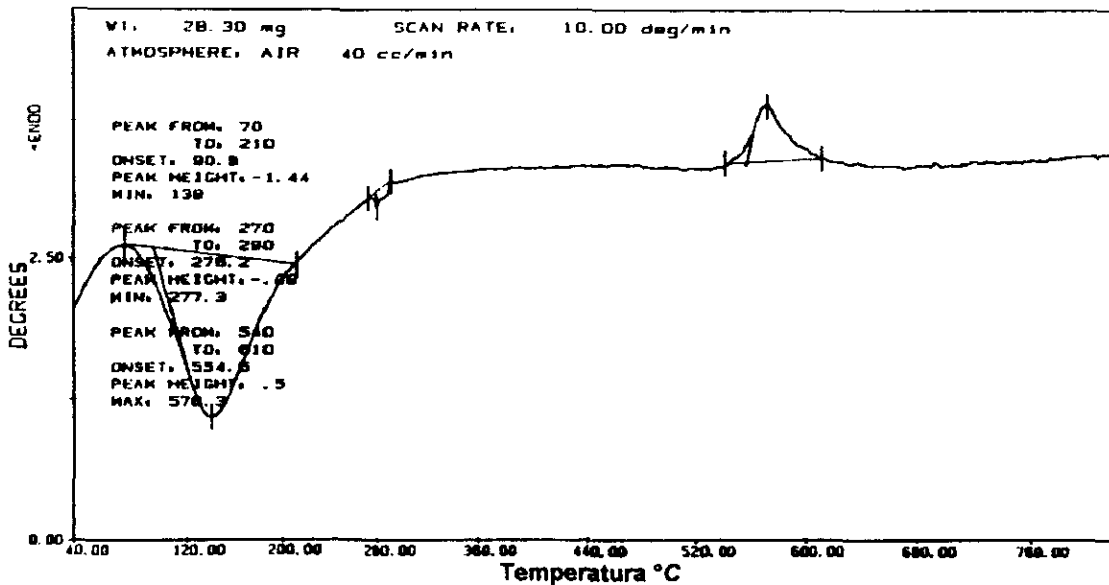
Termograma 2: ATD para la muestra Zr en donde se observa la cristalización del  $ZrO_2$  a temperaturas de 415 a 470°C.

Para el material ZrS (termograma 3) se observa una pérdida de aproximadamente 21.5% en peso en el intervalo de temperaturas de 30-300°C, correspondiente a la eliminación de agua, y una pérdida entre 680-750°C de aproximadamente 9% en peso la cual es asignada a la eliminación de iones sulfato.



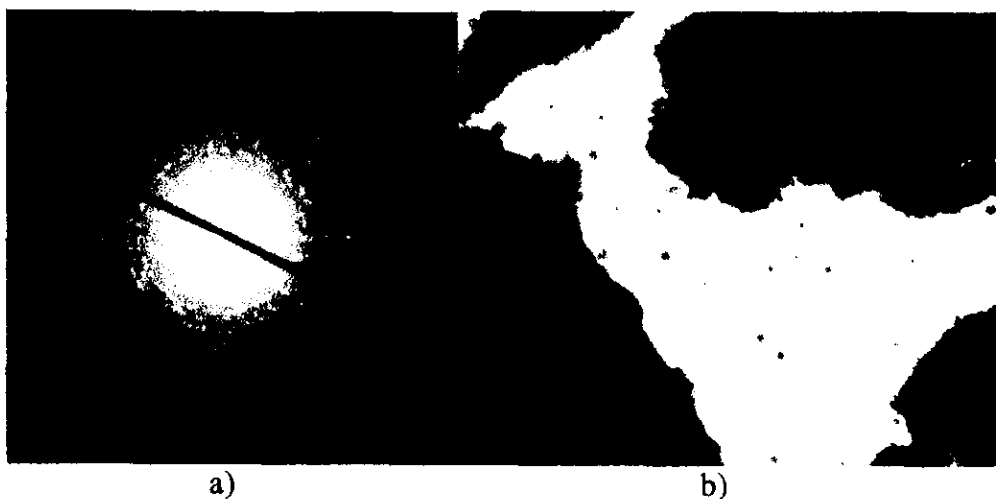
Termograma 3: ATG de ZrS que señala deshidratación, pérdida de de iones sulfato y agua estructural

En el análisis de ATD para el material ZrS (termograma 4) se aprecia una señal endotérmica de 70 a 210°C asignada a la deshidratación del material, una señal endotérmica poco apreciable entre 270 y 290°C que puede deberse a la pérdida de gases como óxidos de nitrógeno y un pico exotérmico de 540 a 610°C correspondiente a la cristalización de la zirconia en su fase tetragonal. La señal exotérmica (de cristalización), de la muestra sin sulfatar, se encuentra a temperaturas más bajas (entre 415 y 470 °C), lo que indica que la adición de iones sulfato retarda la cristalización.



Termograma 4: ATD para la muestra ZrS, que señala la cristalización de la zirconia.

Dentro de las propiedades texturales del material que contiene sulfato pueden ser apreciadas en las micrografías obtenidas por la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM).



Micrografías de la muestra ZrS 1a) patrón de difracción de área seleccionada y 1b) imagen de campo claro asociada al patrón de difracción

En la imagen de campo claro (micrografía 1a) se observa la porosidad en una zona típica de la zirconia sulfatada con pequeñas partículas caracterizadas como cristales de  $ZrO_2$  una cantidad de estos cristales, se encuentra en su fase monoclinica como lo muestran las distancias interplanares de la tabla 8 los cuales las cuales se obtuvieron del patrón de difracción de área seleccionada y fueron comparadas con los patrones obtenidos por DRX.

Tabla 8: distancias interplanares de la muestra ZrS y su caracterización como fase monoclinica.

Dato experimental	Fase monoclinica Tarjeta 13-307	Planos difractantes	% de error
d = 3.6920	3.69	(011)	0.0500
d = 3.1561	3.157	(100)	0.0285
d = 2.8155	2.834	(111)	0.6527
d = 2.5747	2.598	(020)	0.8968
d = 2.2110	2.213	(211)	0.0903
d = 2.0173	2.015	(112)	0.1140
d = 1.81185	1.818	(220)	0.3382

En otra zona de la misma muestra, se puede observar la porosidad del material (micrografía 2a), pero el análisis de microdifracción, (de la zona porosa) presenta un patrón (micrografía 2b) que se caracteriza como  $ZrO_2$  en su fase tetragonal.



Micrografía para el material ZrS: 2a) patrón de difracción de área seleccionada característico de  $ZrO_2$  en su fase tetragonal y 2b) imagen de campo claro asociada.

Las distancias interplanares obtenidas de este patrón de difracción, se muestran en la tabla 9, en la cual se hace la comparación con la el patrón 14-534 obtenido por rayos X, la cual corresponde a la fase tetragonal del  $ZrO_2$ .

Tabla 9: distancias interplanares obtenidas por un patrón de difracción de la muestra ZrS

Dato experimental	Fase tetragonal Tarjeta 14-534	Planos difractantes	% de error
$d = 2.8989$	2.949	111	1.6
$d = 2.4927$	2.542	200	1.93
$d = 1.7870$	1.804	202	0.94
$d = 1.5168$	1.535	311	1.18
$d = 1.1443$	1.147	-	0.2

## 8.2 - Efecto del Promotor NiO

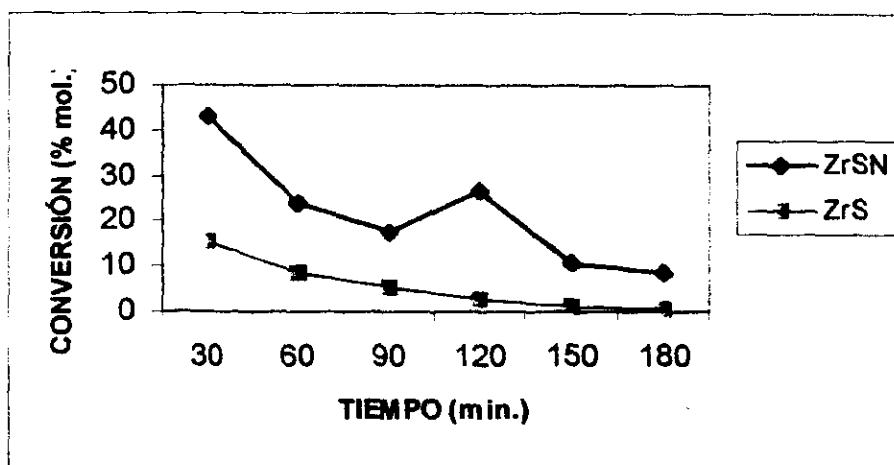
La moderada actividad presentada por los materiales que contienen sulfato de este tipo de catalizadores, sugiere realizar un estudio para incrementar las conversiones de *n*-butano. Esto puede ser posible, mediante la adición de agentes que promuevan la reacción de isomerización. Se ha observado<sup>(40,41)</sup> que óxidos de metales de transición (Ni, Fe, Mn, etc.) tienen un efecto positivo en la actividad catalítica de este tipo de catalizadores.

Con el propósito de incrementar la actividad catalítica de los materiales, se realizaron preparaciones conteniendo diferentes promotores NiO, FeO, y MnO<sub>2</sub> encontrando que el promotor que presentó mejores resultados fue el NiO cuando se adiciona en 1% en peso aproximadamente. La composición del material que contiene éste promotor se muestra en la tabla 10 y se compara con el material sulfatado, conservando la cantidad de iones sulfato (12% en peso).

Tabla 10: composición de los materiales ZrS y ZrSN

CATALIZADOR	Composición % en peso		
	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	NiO
ZrS	88	12	0
ZrSN	87	12	1

El efecto del promotor NiO en la zirconia sulfatada, cuando la reacción se lleva a cabo a 100 °C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> se observa en la gráfica IV.

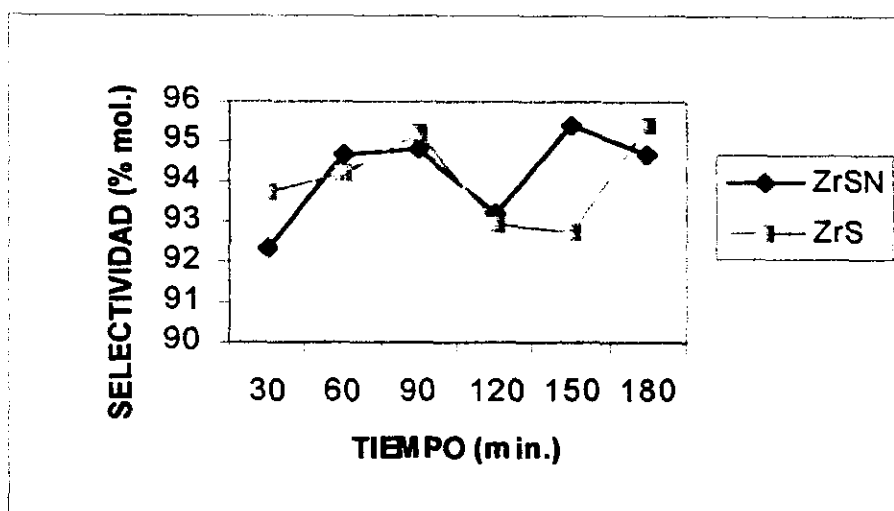


Gráfica IV. Conversión de *n*-butano a 100°C y Presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

En la gráfica IV, se observa que el NiO, tiene un efecto positivo en la actividad catalítica, aumentando la conversión inicial en la isomerización de *n*-butano de 16% mol observada para ZrS a 43 % mol mostrada por el material que contiene este promotor. Este catalizador, presenta además una mayor estabilidad, obteniendo que a 3 horas de reacción, la conversión llegó a 9% mol. En cambio en la muestra ZrS se obtuvo 1% mol de conversión en el mismo tiempo.

El comportamiento observado en la gráfica IV, puede deberse a que el promotor induce un cambio en el mecanismo de la reacción.

Los datos de selectividad hacia isobutano se encuentran en el intervalo de 92 a 96 % mol como lo muestra la gráfica V.



Gráfica V. Selectividad hacia isobutano a 100°C y Presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Los datos de la gráfica V nos indican que el NiO no altera la fuerza de los sitios ácidos por lo que se obtiene un porcentaje similar (4-8% mol) de reacciones de desproporción.

El material ZrSN fue caracterizado en sus propiedades texturales y de acidez, obteniéndose los resultados que de la tabla 10, donde se compara con el material ZrS.

Tabla 10: datos de caracterización para ZrS y ZrSN en donde se muestra el efecto del NiO

CATALIZADOR	PROPIEDADES TEXTURALES			ACIDEZ	SITIOS ACIDOS	
	Área m <sup>2</sup> /g	Vol. Poro cm <sup>3</sup>	Diam. Poro A°	TPD NH <sub>3</sub>	BRONSTED	LEWIS
ZrS	91.82	0.1156	50.37	314.82	51	164
ZrSN	98.98	0.1159	46.85	293.13	61	195

De acuerdo a los datos de acidez total (TPD NH<sub>3</sub>) y a los espectros de IR de piridina, podemos observar que la adición del NiO no genera sitios con mayor fuerza ácida, lo que es contrario a lo que sugiere Hsu et al.<sup>(40)</sup>

A la temperatura de 400°C, el catalizador ZrS conserva mayor cantidad de sitios ácidos de tipo Lewis que el catalizador ZrSN, como lo indica la figura 14b en donde se grafica la cantidad de sitios ácidos obtenidos por el espectro de absorción en el infrarrojo del material ZrSN con piridina (figura 14a), por lo que se puede decir que la reacción de isomerización está en dirigida por la relación de sitios ácidos tanto de Brönsted-Löwry como Lewis, la fuerza de los mismos y no por la cantidad de éstos.

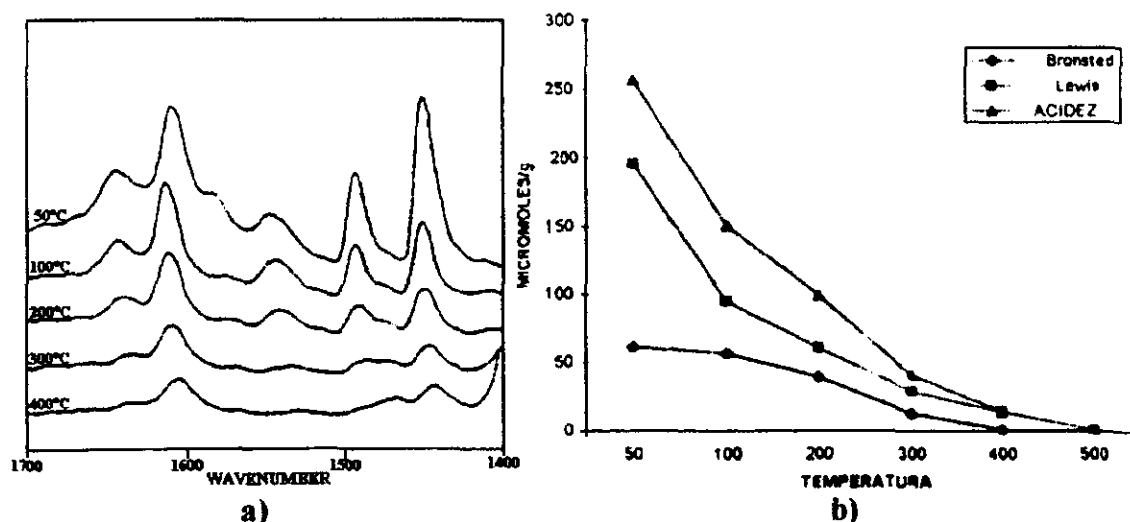
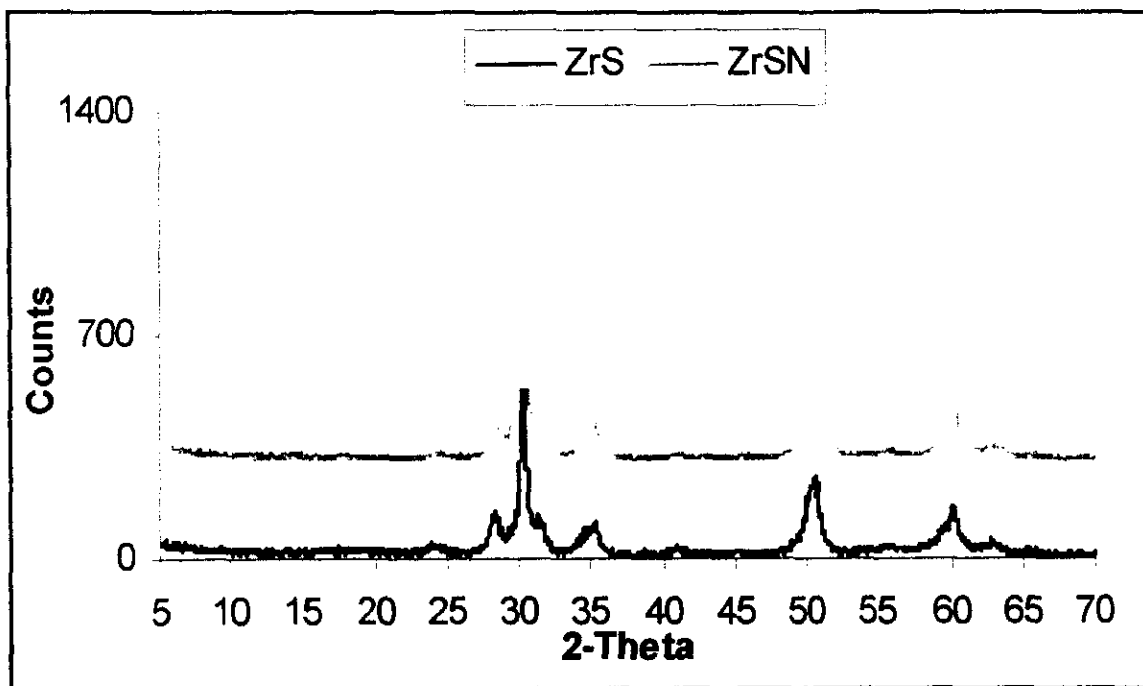


Figura 14a) Espectros de IR con piridina del material ZrSN; 14b) cantidad y naturaleza de los sitios ácidos presentes en la misma muestra

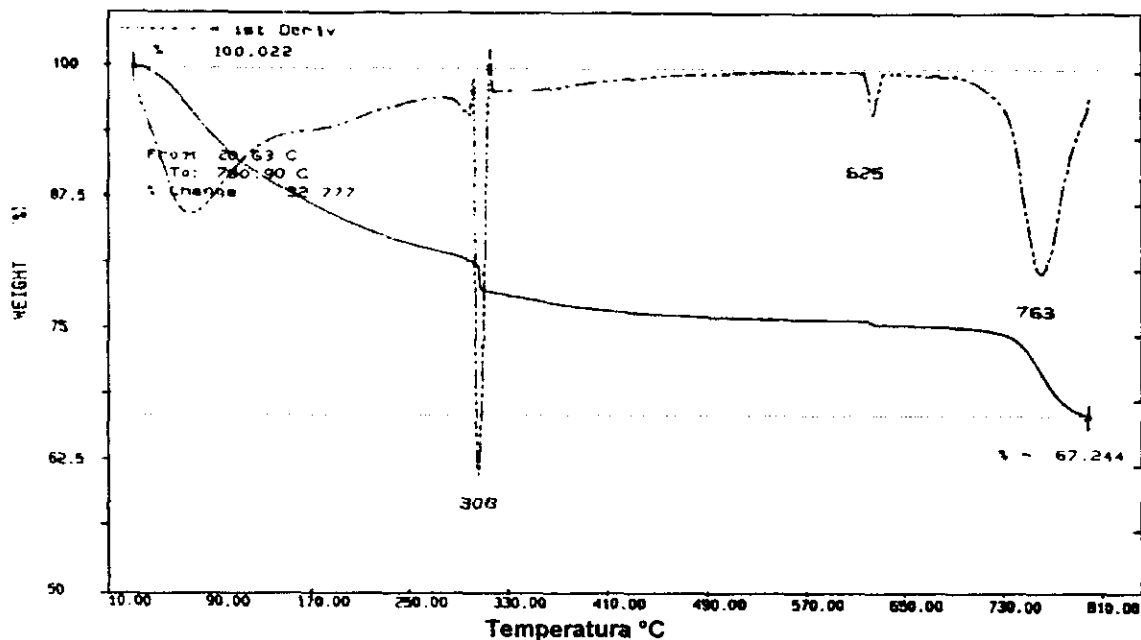
La tabla 10 muestra que la adición del promotor NiO, promueve un aumento en el área superficial de este tipo de materiales, lo que indica que también el óxido de níquel retarda el proceso de sinterización de los cristales pequeños por lo que estabiliza la fase tetragonal. Lo anterior se confirma por DRX (difractograma 2) en donde se muestran los patrones de Difracción de las muestras ZrS y ZrSN, y se observa que la intensidad de los picos con un ángulo de difracción  $2\theta = 28.2$  y  $31.5$  asignados a la fase monoclinica es menor en el patrón de difracción correspondiente al material ZrSN y la intensidad de las señales con ángulo de difracción  $2\theta = 30.2$  y  $50.5$  asignadas a la fase tetragonal se incrementa.



*Diffractograma 2:* Patrones de difracción para las muestras ZrS y ZrSN observando que el material que contiene NiO estabiliza la fase tetragonal.

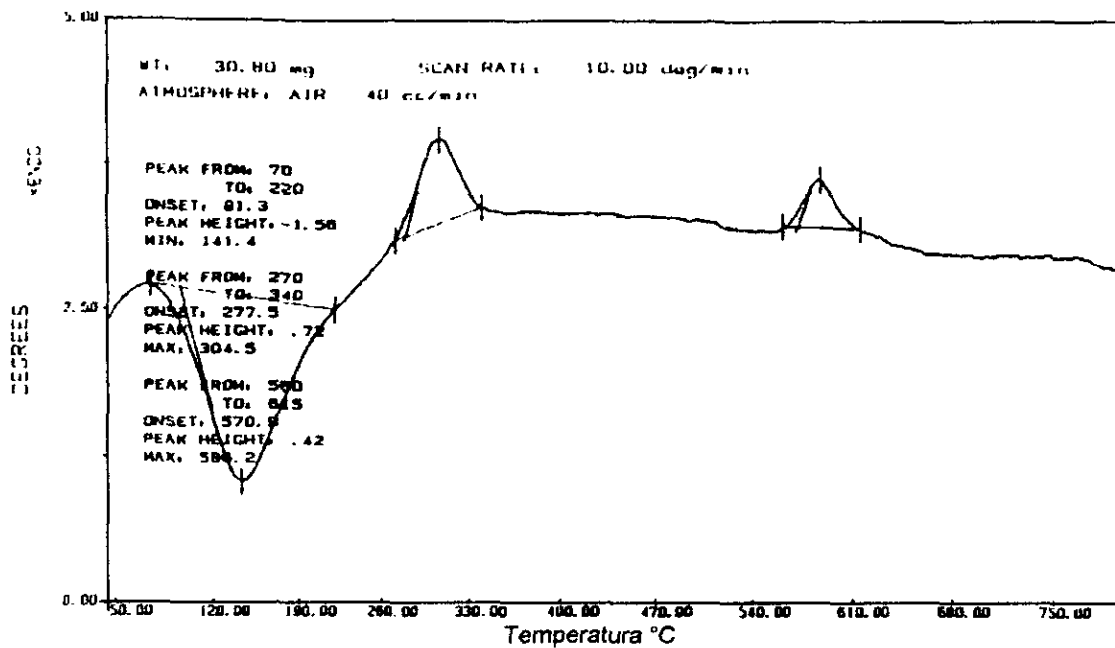


En los resultados del análisis térmico gravimétrico (ATG) para el material ZrSN (termograma 5) se encuentra una pérdida de 23% en peso entre 70 y 220°C, que es característica de la eliminación de agua de hidratación y una pérdida de peso de aproximadamente 8% en el intervalo de temperaturas de 680 a 780 °C que corresponde a la eliminación de iones sulfato.



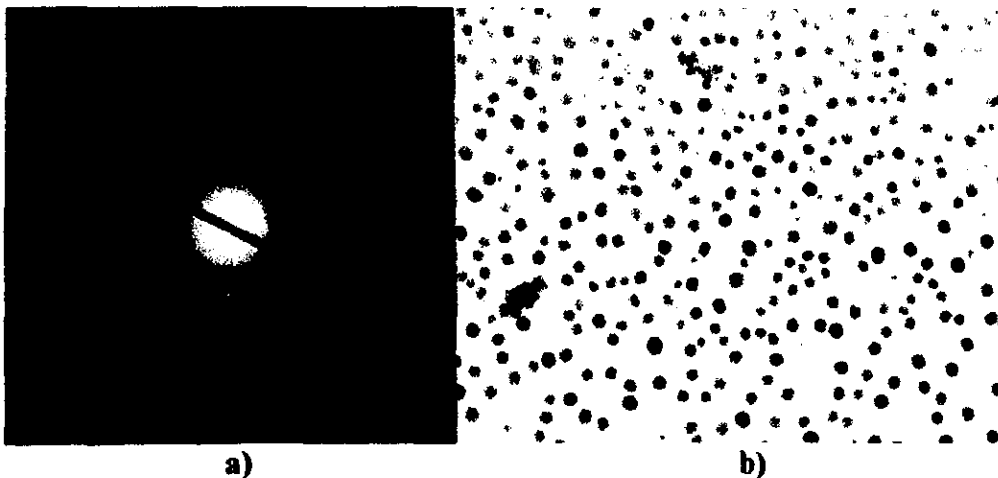
Termograma 5: ATG que indica la pérdida de iones sulfato y agua de hidratación para el material ZrSN

La pérdida de agua de hidratación entre 270 y 340°C y de iones sulfato de 680 a 780 °C observadas en el termograma 5, se corroboran por la presencia de señales endotérmicas en el mismo intervalo de temperaturas del análisis ATD (termograma 6). La presencia de dos señales exotérmicas una en el intervalo de temperaturas de 270 a 340 °C y la otra entre 560 y 615 °C indican la cristalización del óxido de níquel y óxido de zirconio respectivamente. Se puede observar que la señal exotérmica correspondiente a la cristalización de la zirconia, se encuentra desplazada aproximadamente 20°C en comparación al termograma de la muestra ZrS. Esto confirma que el NiO estabiliza la fase tetragonal y retarda el proceso de sinterización.



Termograma 6: ATD para el material ZrSN, el cual muestra la señales de cristalización para el NiO y ZrO<sub>2</sub>

Mediante el análisis realizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se obtuvieron imágenes de campo claro (micrografía 3a) y patrones de difracción de área seleccionada (micrografía 3b) para la muestra ZrSN



Micrografía para ZrSN; 3a) patrón de difracción correspondiente al Ni<sup>o</sup> y 3b) imagen de campo claro asociada

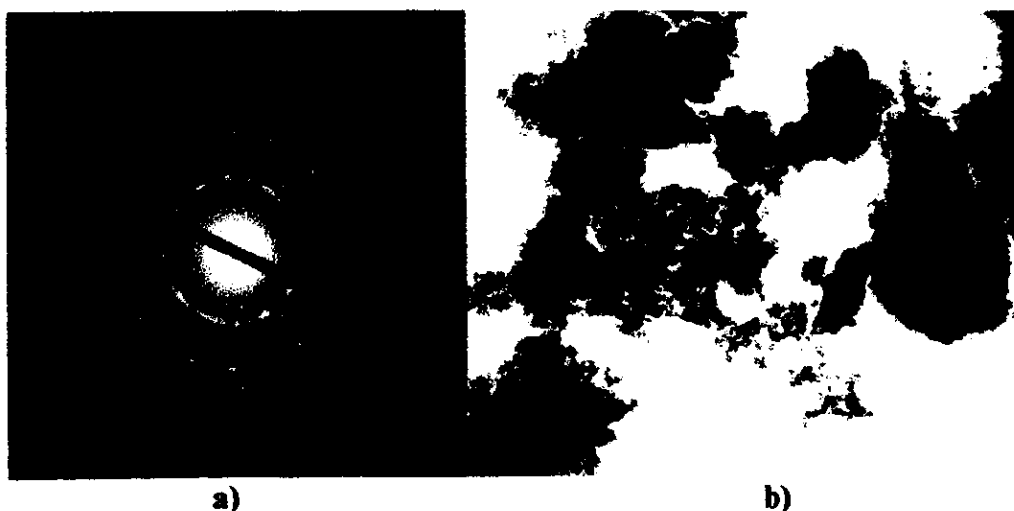
La imagen de campo claro (micrografía 3b), nos muestra una serie de partícula, mismas que son generadas cuando se hace incidir el haz de electrones. Estas partículas se caracterizaron

como níquel metálico en su fase cúbica como lo indican sus distancias interplanares (tabla 11) obtenidas por el patrón de difracción de área seleccionada. Es importante mencionar que el catalizador ZrSN contiene NiO el cual se reduce (a Ni<sup>0</sup>) al hacer incidir el haz de electrones

Tabla 11: distancias interplanares de las partículas generadas por la incidencia de electrones a la muestra ZrSN

Dato experimental	Fase cúbica Tarjeta 4-0850	Planos difractantes	% de error
2.0799	2.034	(111)	2.25
1.7648	1.762	(200)	0.158
1.2532	1.246	(220)	0.577
1.0777	1.0624	(311)	1.44

En otra zona de la muestra ZrSN, se observó la porosidad de la misma, (micrografía 4b) y se obtuvo el patrón de difracción de área seleccionada (micrografía 4a) que corresponde a mezcla de cristales de óxido de zirconio, algunos de los cuales se encuentran en su fase monoclinica y otros en fase tetragonal, como lo indica la tabla 12.



Micrografía 4a) patrón de difracción de la muestra ZrSN y su 4b) imagen de la zona asociada.

Tabla 12: distancias interplanares de la muestra ZrSN.

Dato experimental	Fase monoclinica Tarjeta 13-307	Planos difractantes	% de error
3.5957	3.630	(110)	0.94
3.1027	3.157	(111)	1.75
2.7879	2.834	(111)	1.65
2.5146	2.538	(200)	0.92
2.1736	2.182	(102)	0.38
1.9730	1.989	(102)	0.80
1.7729	1.780	(221)	0.39

De los resultados anteriores, se obtiene que la adición del promotor NiO estabiliza la fase activa (fase tetragonal) de este material en reacciones de isomerización, por lo que se obtiene un aumento en la conversión de isomerización de *n*-butano y una mejor estabilidad

### 8.3.-Efecto de la Adición de Alúmina a los Materiales de $ZrO_2-NiO-SO_4^-$ .

La necesidad de desarrollar materiales que puedan ser aplicados a procesos industriales requiere que los catalizadores terminados sean viables de ser utilizados, debido a esto, se optó por realizar estudios con soportes para que los materiales sean más económicos.

Con el fin de obtener un material que tuviese menor contenido de zirconio, la muestra ZrSN fue soportada en Boehmita, que es una alúmina hidratada.

La preparación de los materiales soportados, se realizó utilizando el material ZrSN y adicionando diferentes cantidades de Boehmita, las cantidades se presentan en la tabla 13.

Tabla 13: adición de diferentes cantidades de boehmita a 10 g. del material ZrSN

CATALIZADOR	Composición (% en peso)			Boehmita g.
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
ZrSN	87	1	12	0
ZrSNA(1)	87	1	12	2.5
ZrSNA(2)	87	1	12	5
ZrSNA(3)	87	1	12	10
ZrSNA(4)	87	1	12	15

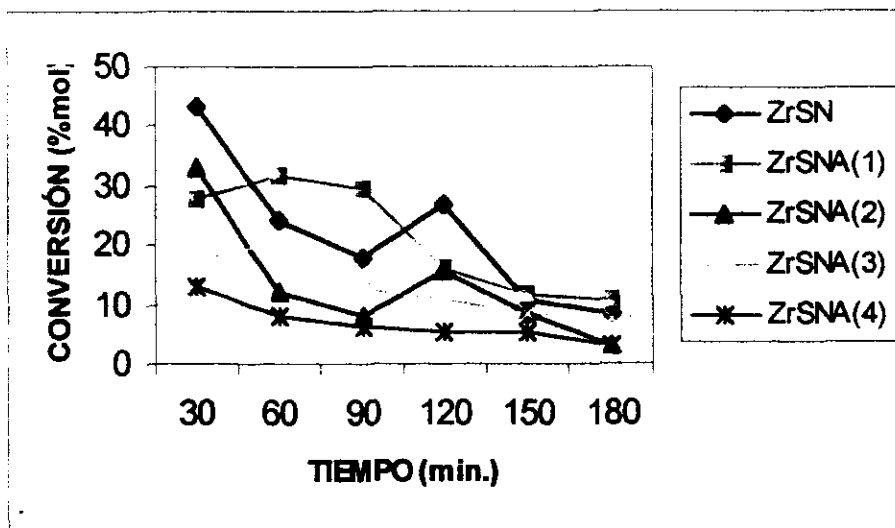
La adición de diferentes cantidades de boehmita se realizó tomando como base la composición del material ZrSN, el cual presentó los mejores datos de conversión.

La composición teórica de estos materiales después de la calcinación y considerando que a 675 °C, la Boehmita se transforma a  $\gamma$ -alúmina, se describe en la tabla 14.

Tabla 14: Modificación de las composiciones, considerando  $\gamma$ -alúmina

CATALIZADOR	Composición (% en peso)			
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrSN	87	1	12	0
ZrSNA(1)	71.78	0.82	9.9	17.49
ZrSNA(2)	38.24	0.439	5.27	29.82
ZrSNA(3)	47.02	0.54	6.48	45.94
ZrSNA(4)	61.0	0.7	8.4	56.04

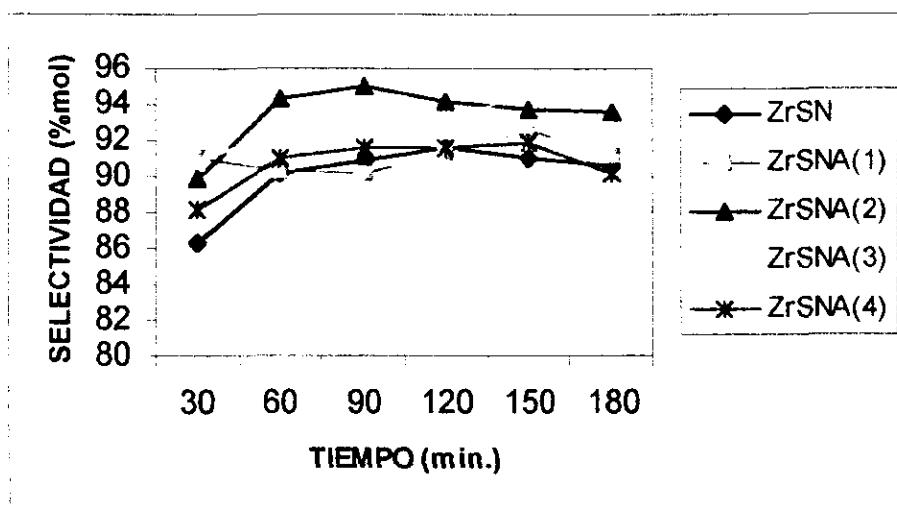
Estos catalizadores fueron evaluados catalíticamente en la reacción de isomerización de *n*-butano a temperatura de 100°C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> obteniendo los datos que se presentan en la gráfica VI.



Gráfica VI. Conversión de *n*-butano a 100°C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

En la gráfica VI, se observa que la actividad catalítica de estos materiales, disminuye con el aumento en la cantidad de alúmina, determinando que el material que contiene 17.5 % en peso de  $\gamma$ -alúmina presenta mayor estabilidad y mejores datos de conversión.

Los datos de la gráfica VII se encuentra en el orden de 90-96% mol indicando que la adición de alúmina al material ZrSN no tiene un efecto significativo en la selectividad hacia isobutano.



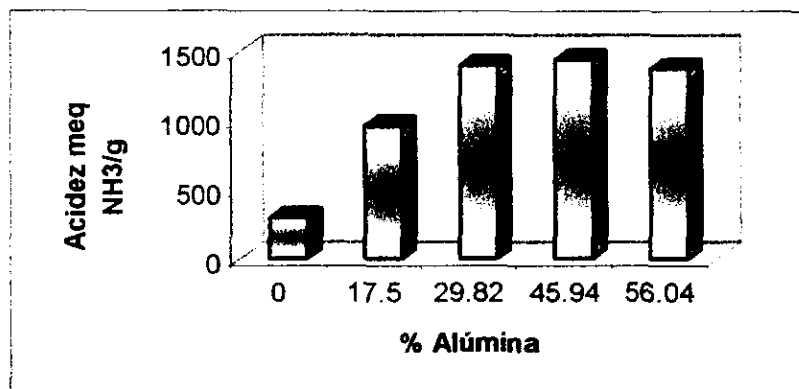
Gráfica VII. Selectividad hacia isobutano a 100°C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>

Los datos de las propiedades texturales y de acidez que se obtuvieron para los materiales que contienen alúmina se muestran en la tabla 14 y son comparados con los obtenidos para el material no soportado.

Tabla 14: datos de caracterización de los materiales que contienen  $\gamma$ -alúmina

CATALIZADOR	PROPIEDADES TEXTURALES			ACIDEZ TPD NH <sub>3</sub>	SITIOS ACIDOS	
	Área m <sub>2</sub> /g	Vol. Poro cm <sup>3</sup>	Diam. Poro A°		BRONSTED	LEWIS
ZrSN	98.98	0.1159	46.85	293.13	61	195
ZrSNA(1)	116	.133	46.8	941	32	144
ZrSNA(2)	132	.184	55.9	1397	69	234
ZrSNA(3)	177	.115	52.3	1440	75	424
ZrSNA(4)	199	.116	51.2	1378	150	511

La acidez de los materiales con diferentes concentraciones de alúmina fue determinada por TPD-NH<sub>3</sub> y los resultados indican que la presencia de ésta promueve un incremento en la acidez total del catalizador. Éste comportamiento se observa en la gráfica VIII.



Gráfica VIII. Acidez total meq NH<sub>3</sub>/g VS % de Alúmina.

La naturaleza de los sitios ácidos (Brönsted-Löwry y Lewis) presentes en las muestras ZrSNA(1), ZrSNA(2), ZrSNA(3) y ZrSNA(4) se determinó por espectrofotometría de absorción en el IR con piridina, obteniendo un comportamiento similar al observado en la acidez total.



A efecto de comparación, se presentan los resultados de las muestras ZrSNA(1) y ZrSNA(4) las cuales contienen 17.5 y 56.03 % en peso de alúmina respectivamente.

La figura 15b) muestra la naturaleza y cantidad de los sitios ácidos presentes en el material que contiene 17.5 % en peso de alúmina. Éstos datos se obtuvieron a partir de los espectros de IR con piridina, en donde se obtuvo la cuantificación (figura 15b) a partir de la intensidad en las bandas en  $1545\text{ cm}^{-1}$  (acidez de Brönsted-Löwry) y  $1610$  y  $1455\text{ cm}^{-1}$  (acidez Lewis) mostradas.

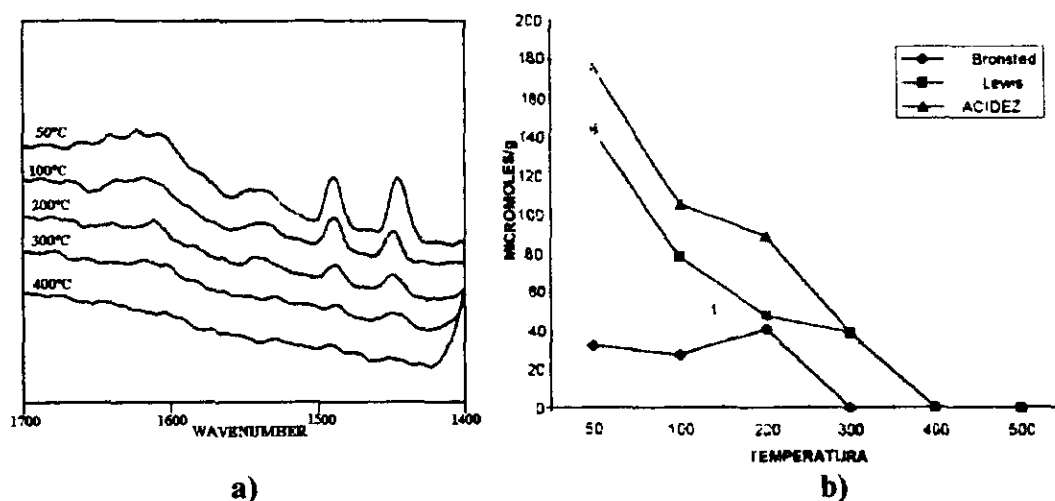


Figura 15 a) Espectros de IR con piridina para el material ZrSNA(1) y 15 b) gráfica que muestra la cantidad de sitios ácidos y la naturaleza de los mismos.

En los espectros de IR con piridina para el material ZrSNA(4) (figura 16a), se muestra que las bandas de absorción en  $1455$ ,  $1495$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  son más intensas por lo que se puede decir que la  $\gamma$ -alúmina tiene mayor cantidad de sitios ácidos. Lo anterior se comprueba mediante la figura 16b), donde la cantidad total de sitios ácidos (693) se incrementa con relación a la que presentó el material que contiene 17.5 % de  $\gamma$ -alúmina (144).

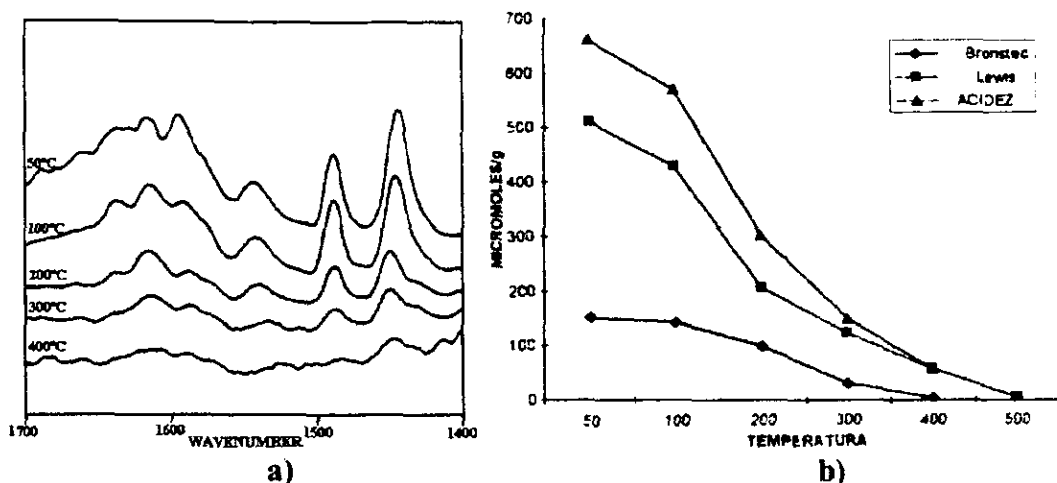
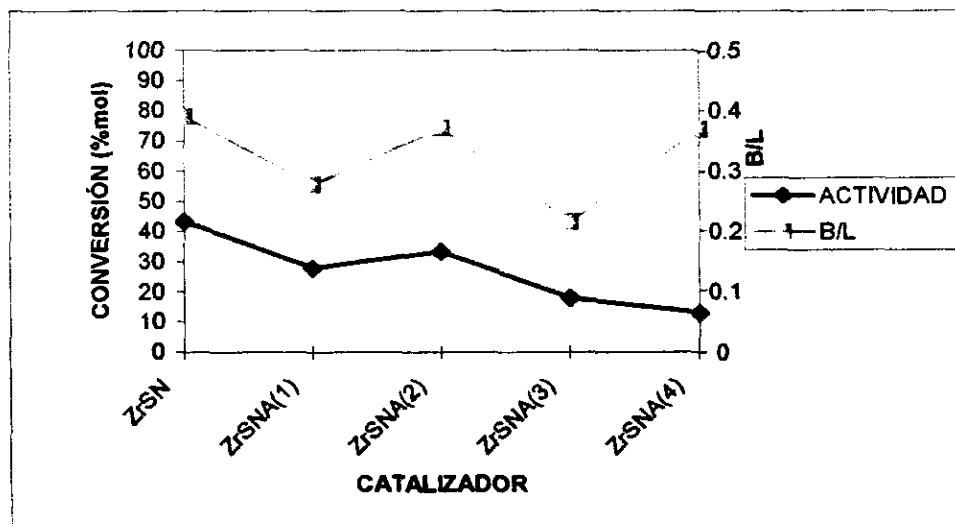


Figura 16a) espectros de IR con piridina de la muestra ZrSNA(4) y 16b), muestra la cantidad y naturaleza de los sitios ácidos.

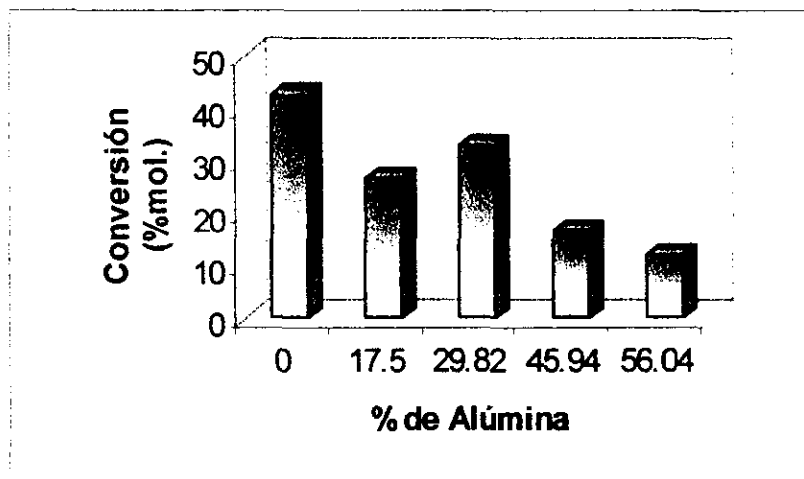
El efecto de la naturaleza de los sitios ácidos (Brönsted-Löwry o Lewis) está relacionado con el cociente Bronsted-Löwry/Lewis, como se muestra en la gráfica IX, en donde se compara la conversión total del catalizador con la relación de sitios B/L que contiene.



Gráfica IX. Comparación de la actividad catalítica con la relación de sitios ácidos B/L presentes en los materiales con diferente contenido de alúmina

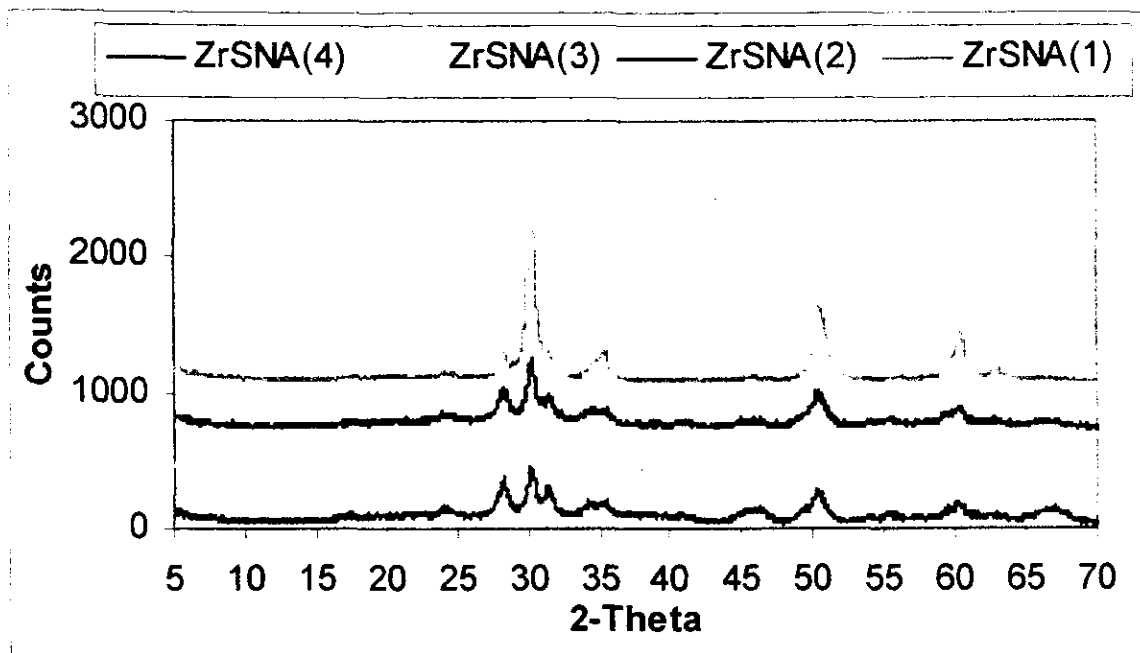
La gráfica IX nos indica que la actividad catalítica de los materiales está directamente relacionada con la relación B/L, observando que cuando ésta se aproxima a 0.5, los datos de conversión son mayores, lo que está de acuerdo con lo encontrado en la literatura<sup>(57)</sup>.

El efecto que tiene sobre la acidez la presencia de alúmina en este tipo de materiales, es diferente al efecto en la actividad catalítica ya que con la adición del soporte (boehmita) a este tipo de catalizadores, se obtiene disminución en la actividad catalítica, como lo presentan los datos de la gráfica X.



Gráfica X. Conversión de *n*-butano para los materiales ZrSNA(1), ZrSNA(2), ZrSNA(3) y ZrSNA(4) vs. % de alúmina a 100 °C y 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> de presión.

Los patrones de DRX de las muestras ZrSNA(1), ZrSNA(2), ZrSNA(3), ZrSNA(4), se muestran en el difractograma 3 y se observa que a medida que el contenido de alúmina en las muestras es mayor, la intensidad de los picos ( $2\theta = 30.2$  y  $50.5$ ) característicos de la fase tetragonal de la zirconia disminuye y las señales que se asignan a la fase monoclinica ( $2\theta = 28.2$  y  $31.5$ ) se incrementan.

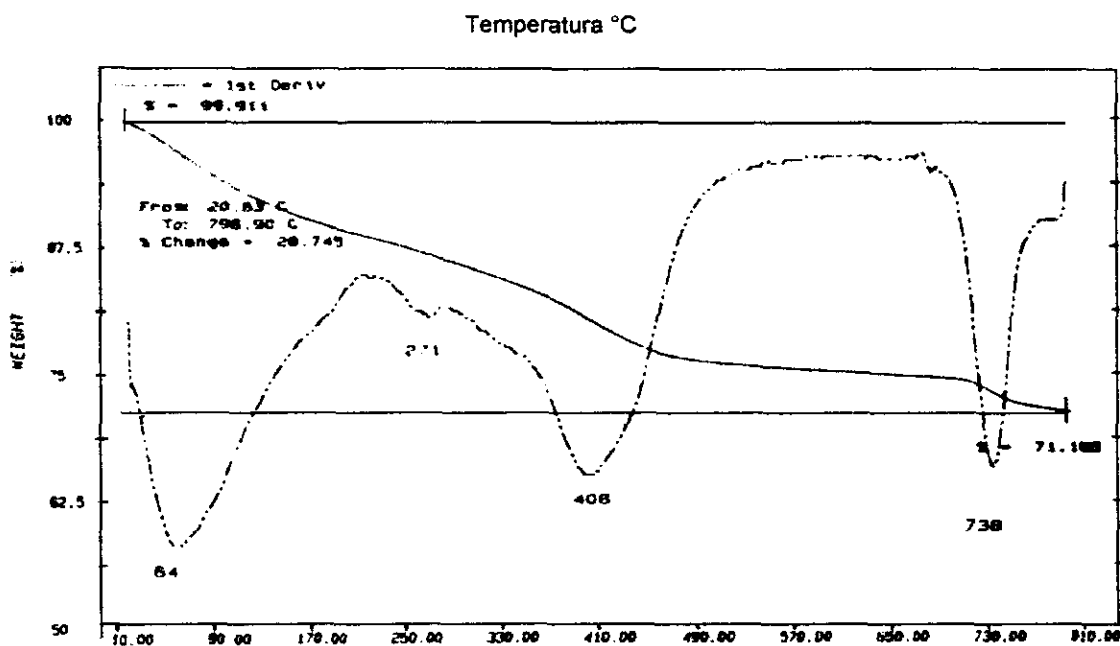


Difractograma 3: patrones de difracción para las muestras ZrSNA(1), ZrSNA(2), ZrSNA(3) y ZrSNA(4)

El análisis de las señales del difractograma 3, indican que un contenido de 17.5% de alúmina estabiliza la fase tetragonal de la zirconia, pero a medida que el contenido de alúmina aumenta, se encuentra mayor cantidad de fase monoclinica. Éste comportamiento puede deberse a que una parte de los iones sulfato migran de la superficie del  $ZrO_2$  hacia la  $Al_2O_3$ .

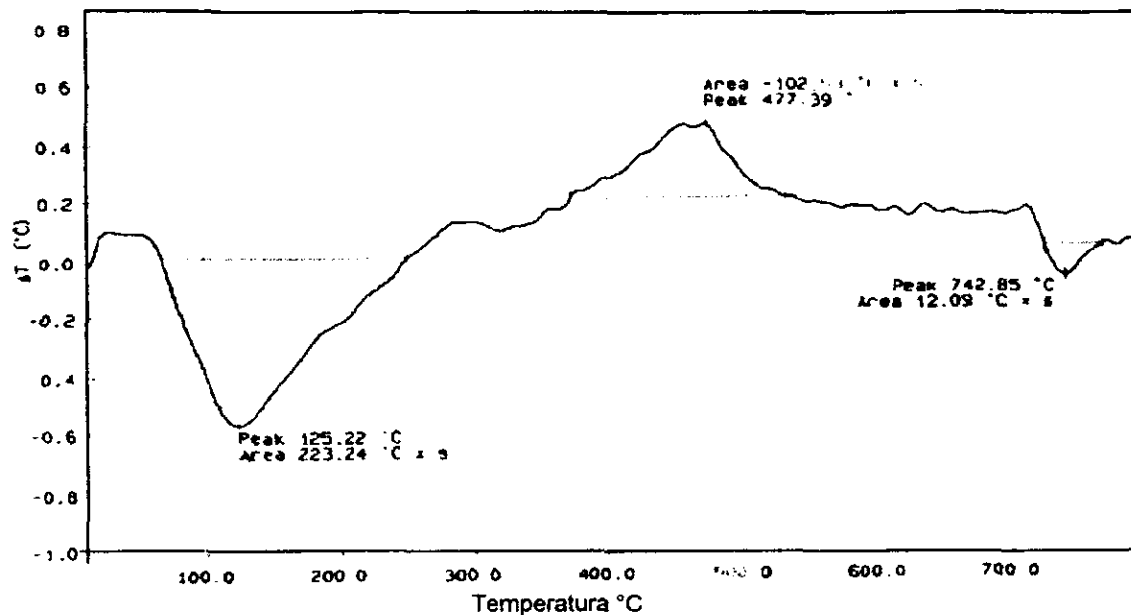
La disminución en la actividad catalítica en estos catalizadores puede deberse al decremento de los sitios ácidos de la zirconia (sitios activos), ya que la acidez generada por la alúmina no promueve la reacción de isomerización de *n*-butano y el incremento en la concentración de este soporte, favorece también mayor proporción de fase monoclinica.

En los estudios de análisis térmico gravimétrico ATG (termograma 8) de los materiales que contienen alúmina muestran pérdidas de aproximadamente de 13% entre 20 y 200 °C, 12% entre 300-450 °C y 3 % en peso de 680 a 730 °C los cuales son asignados a la eliminación de moléculas de agua de hidratación, eliminación de grupos hidroxilo contenidos en la boehmita y desprendimiento de iones sulfato respectivamente.



Termograma 7: ATG de la muestra ZrSNA(2), y es característico de las muestras con alúmina.

El termograma 8 (ATD) confirma las señales presentes en el ATG (termograma 7), el cual muestra dos señales endotérmicas, una en el intervalo de temperatura de 125 a 230°C y otra entre 650 y 680 °C. La presencia de señales exotérmicas entre 300 y 320°C, 350 y 550 °C y otra poco apreciable entre 650 y 680°C puede indicar la cristalización del NiO, el reacomodamiento de la boehmita para dar  $\gamma$ -alúmina y la cristalización del  $ZrO_2$  respectivamente.



Termograma 8: ATD de la muestra ZrSN(2) característico de las muestras que contienen alúmina

En la micrografía 5b obtenida por TEM para las muestras con alúmina, en ellas se puede observar la imagen de campo claro de una zona altamente porosa, misma que fue identificada como  $\gamma$ -alúmina mediante las distancias (tabla 15) obtenidas a partir del patrón de difracción de la micrografía 5a)



Micrografía de la muestra ZrSNA(1). 5a) patrón de difracción correspondiente a la alúmina y 5b) su imagen de campo claro asociada

*Tabla 15:* Distancias interplanares de las muestras con alúmina correspondientes a la  $\gamma$ -alúmina

Dato experimental	Fase: $\gamma$ -alúmina Tarjeta 21-1307	Planos difractantes	% de error
d = 1.9978	1.9800	(131)	0.890
d = 1.4157	1.4120	(180)	0.260
d = 1,1610	1.1609	(271)	0.008
d = 0.815	0.8102	(309)	0.588

Otras zonas de la misma muestra, mostraron imágenes con menor porosidad micrografía 5b) y 6b), y sus distancias interplanares que se muestran en las tablas 16 y 17 obtenidas de los patrones de difracción de las micrografías 5a) y 6a) correspondieron a la mezcla de  $\gamma$ -alúmina y zirconia (en su fase monoclinica). Estos resultados nos indican que los cristales de  $ZrO_2$  se encuentran dispersos en la superficie de la boehmita, la cual sirve como soporte y no altera la estructura cristalina de la zirconia. Se sugiere también que el aumento en la fase monoclinica (cuando se usa mayor contenido de  $\gamma$ -alúmina) se debe a que los iones sulfato migran hacia la superficie de la alúmina provocando el crecimiento y la sinterización de los cristales de zirconia.



Micrografía de la muestra ZrSNA(1) 6a) patrón de difracción de zona poco porosa y 6b) imagen de campo claro asociada.

Tabla 16: distancias interplanares del amterial ZrSNA(11) obtenidas del patrón de difracción de la micrografia 5a)

Dato experimental	Fase monoclinica Tarjeta 14-0307	Planos difractantes	% de error
d = 3.2200	3.157	(111)	1.95
d = 2.6590	2.617	(002)	1.57
d = 2.4445	2.488	(102)	1.77
d = 2.2610	2.252	(112)	0.39
d = 1.8137	1.804*	(202)	0.53
d = 1.1926	1.190		0.55

\* Difracción correspondiente ZrO<sub>2</sub> en su fase tetragonal identificada con la tarjeta 14-534



Micrografia de ZrSNA(1). 7a) patrón de anillos característico de muestras con alúmina y 7b) su imagen de campo claro asociada

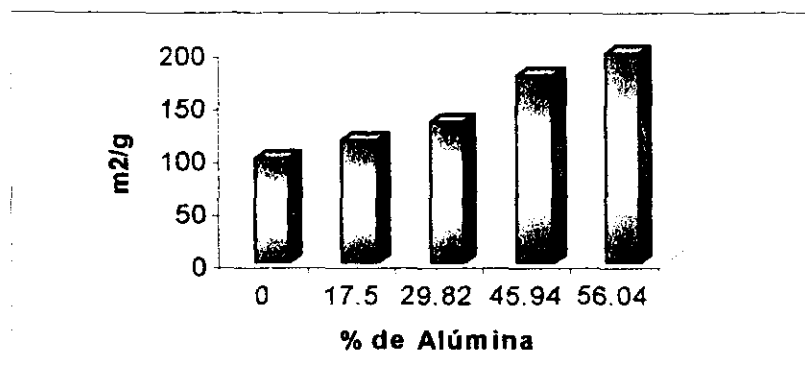
Tabla 17: Distancias interplanares del material ZrSNA(1) correspondientes a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> en su fase monoclinica

Dato experimental	Fase Tarjeta	Planos difractantes	% de error
d = 3.1998	3.157	(11-1)	1.3
d = 2.8520	2.834	(111)	0.6
d = 2.6779	2.617	(002)	2.2
d = 1.8221	1.818	(220)	0.2
d = 1.4157	1.412*	(321), (320)	0.2

\* Difracción correspondiente a los planos de la  $\gamma$ -alúmina identificada con la tarjeta 12-1307

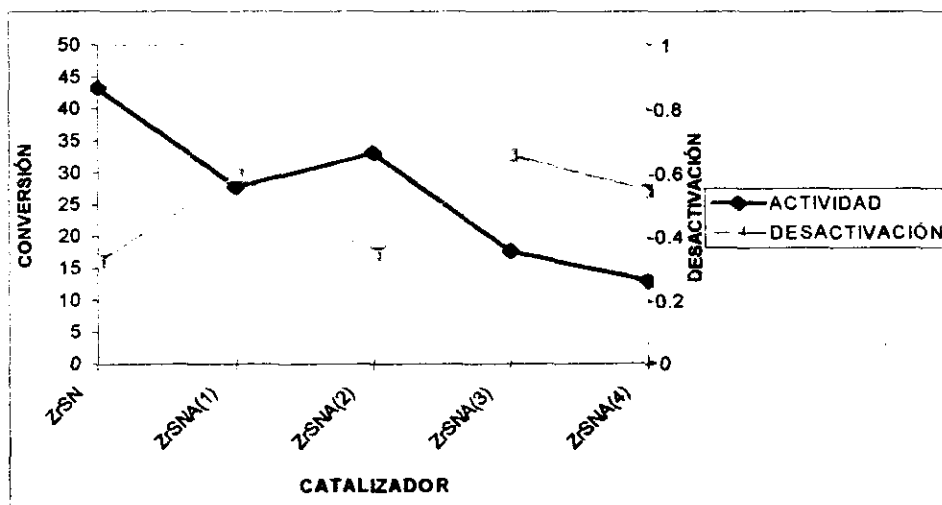


El incremento de área superficial con el mayor contenido de alúmina, se debe a que esta posee área superficial alta. Estos resultados, se muestran en la gráfica XI.



Gráfica XI. Área superficial de las muestras ZrSNA(1), ZrSNA(2), ZrSNA(3) y ZrSNA(4) VS % de Alúmina.

Los datos de actividad y desactivación mostrados en la gráfica XII nos indican que el material ZrSNA(1) tiene menor grado de desactivación y conversión de 28% mol.

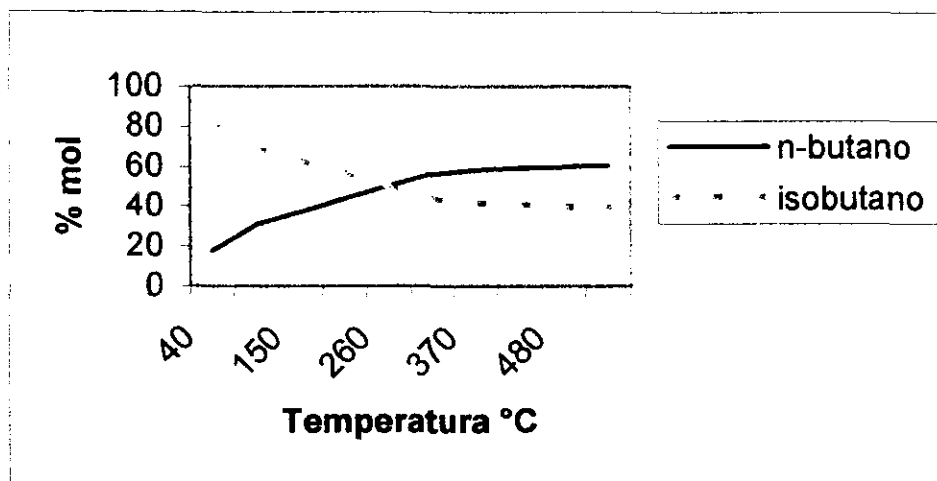


Gráfica XII. Comparación de la actividad catalítica con el grado de desactivación

De acuerdo con estos resultados, el catalizador ZrSNA(1) que contiene menor cantidad de alúmina (17.5%), presenta los mejores datos de conversión y mayor estabilidad a temperatura de 100 °C, por lo que se seleccionó como prototipo para realizar más estudios de estabilidad.

#### 8.4 - Efecto de la Temperatura

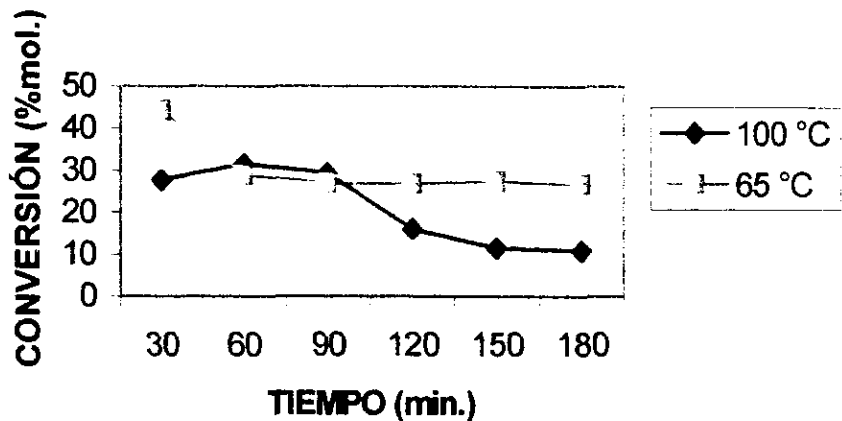
La potencial aplicación de estos catalizadores a procesos industriales, requiere de ahorrar en el gasto de energía disminuyendo la temperatura de reacción. En este tipo de procesos, esto puede ser posible debido a que el equilibrio termodinámico (gráfica XIII), muestra que a temperatura baja, la composición de productos de reacción se encuentra enriquecida con compuestos ramificados (isobutano).



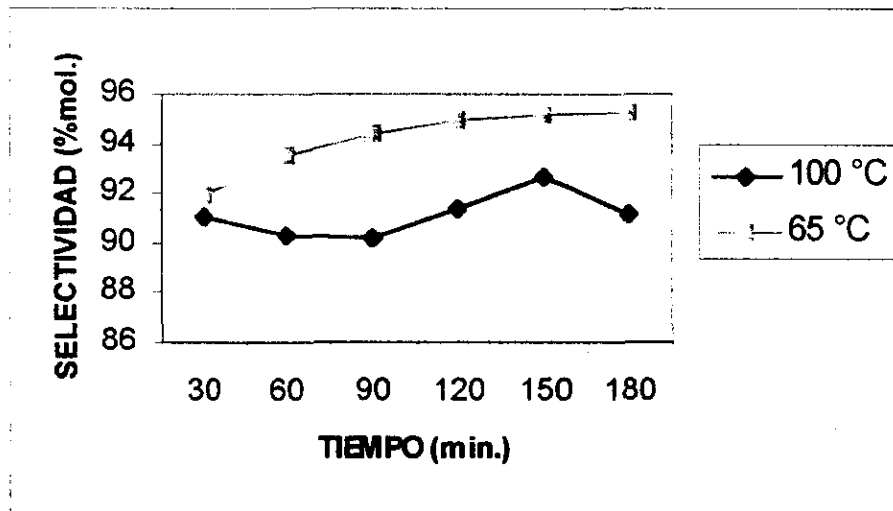
Gráfica XIII. Equilibrio termodinámico de *n*-butano e isobutano por efecto de la temperatura.

De acuerdo con los datos de la gráfica XIII, se optó por realizar pruebas de actividad catalítica con el material ZrSNA(1) a 65°C, ya que como se indicó anteriormente, este catalizador mostró los mejores resultados de este estudio.

Los datos de conversión y selectividad obtenidos con el catalizador ZrSNA(1) a 65 °C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>, se muestran en las gráficas XIV y XV.



Gráfica XIV. Conversión de *n*-butano a temperaturas de 100 °C y 65 °C, presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> para el material ZrSNA(1).



Gráfica XV. Comparación de la Selectividad a temperaturas de 100 °C y 65 °C, presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Los datos de las gráficas XIV y XV, muestran que cuando se trabaja a menor temperatura, existe un efecto positivo en la conversión y en la selectividad, favoreciendo la reacción de isomerización y disminuyendo las reacciones laterales (rompimiento de enlaces C-C), que dan productos ligeros y conducen a la formación de carbón sobre los sitios activos envenenando al catalizador.

## 8.5 - Efecto de la Adición de Platino

La desactivación que presentan los catalizadores, puede deberse a la pérdida de azufre, a la reducción en el estado de oxidación del mismo o por la formación de carbón sobre los sitios activos del material.

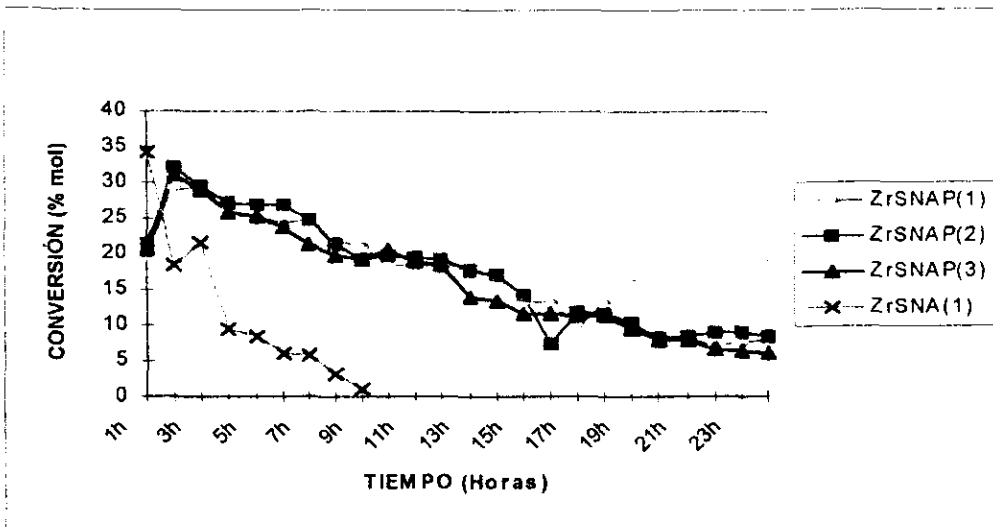
Los datos la actividad catalítica y de selectividad para la reacción de isomerización de *n*-butano mostrados con anterioridad indican que la desactivación de los catalizadores que tienen como base a la zirconia sulfatada se realiza por el envenenamiento de los sitios activos mediante la formación de carbono. Estos datos concuerdan con las conclusiones obtenidas por Yori y Parera<sup>(58-59)</sup>.

Con el fin de incrementar el tiempo de vida activa de los catalizadores disminuyendo su envenenamiento, se realizó un estudio bibliográfico y se optó por preparar el material ZrSNA(1) adicionándole diferentes concentraciones platino, el cual tiene afinidad por el hidrógeno por lo que reacciona con los productos de desproporción y evita la formación de carbón. Los materiales que se sintetizaron presentan las composiciones que se muestran en la tabla 18 y se comparan con el catalizador ZrSNA(1).

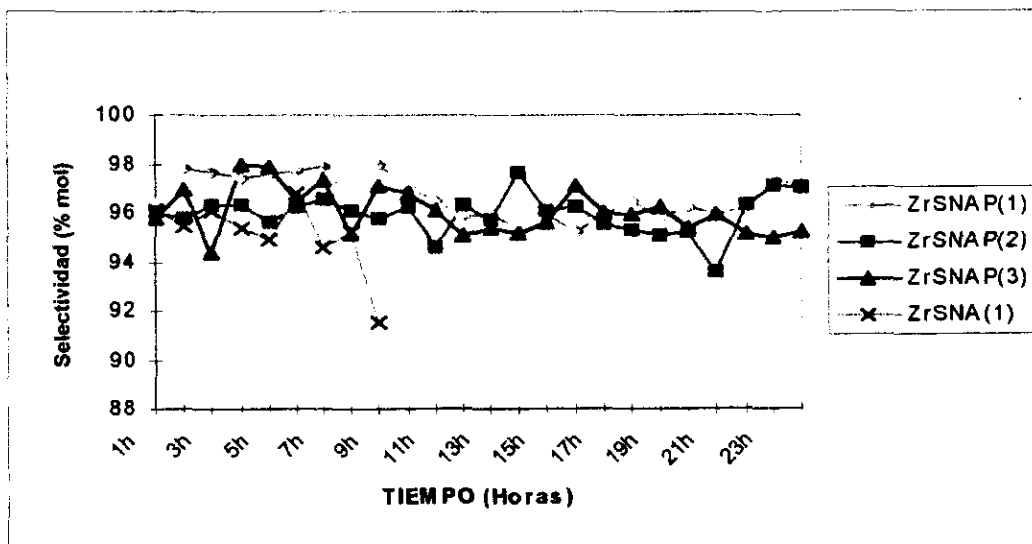
Tabla 18: composición de los materiales con platino

Material	Composición % en peso				
	ZrO <sub>2</sub>	NiO	SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtO <sub>2</sub>
ZrSNA(1)	71.70	0.82	9.9	17.5	0.0
ZrSNAP(1)	71.54	0.82	9.9	17.5	0.20
ZrSNAP(2)	71.44	0.82	9.9	17.5	0.31
ZrSNAP(3)	71.30	0.82	9.9	17.5	0.41

La actividad catalítica de estos catalizadores, fue evaluada a temperatura de 65°C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> durante 24 horas de operación continua y se compara con los datos de conversión de *n*-butano y selectividad a isobutano que presentó el catalizador ZrSNA(1), a las mismas condiciones; los datos son presentados en las gráficas XVI y XVII.



Gráfica XVI. Conversión de *n*-butano a 65 °C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> durante 24 horas de operación continua con los materiales que contienen platino.



Gráfica XVII. Selectividad a isobutano a 65 °C y presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> durante 24 horas de operación continua con los materiales que contienen platino.

Los resultados de la gráfica XVII muestra que la adición de platino, hace que la reacción de isomerización sea más selectiva hacia isobutano, además de incrementar el tiempo de vida activa de los catalizadores (gráfica XVI). Estos resultados, indican que el platino promueve la reacción de los intermediarios (carbocationes) con átomos de hidrógeno, confirmando que el principal mecanismo de desactivación puede ser debido a la formación de carbón sobre los sitios activos del catalizador.

Las propiedades texturales, y de acidez de los materiales que contienen platino, se muestran en la tabla 19.

Tabla 19: datos de caracterización de los materiales que contienen platino

CATALIZADOR	PROPIEDADES TEXTURALES			ACIDEZ TPD NH <sub>3</sub>	SITIOS ACIDOS	
	Área m <sub>2</sub> /g	Vol. Poro cm <sup>3</sup>	Diam. Poro A°		BRONSTED	LEWIS
ZrSNA(1)	116	0.133	46.8	941	32	144
ZrSNAP(1)	132	0.148	51.27	879	46	186
ZrSNAP(2)	132.6	0.159	52.27	905	85	215
ZrSNAP(3)	137.28	0.164	48.13	887	47	159

La adición de platino, afecta las propiedades texturales, aumentando el área superficial, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, la acidez total (TPD-NH<sub>3</sub> a 200 °C) disminuye. Sin embargo, aumenta la cantidad de sitios ácidos de tipo Bronsted y Lewis como puede observarse en el espectro de IR para las muestras ZrSNAP(1) y ZrSNAP(2) con piridina ( figuras 17a y 8a).

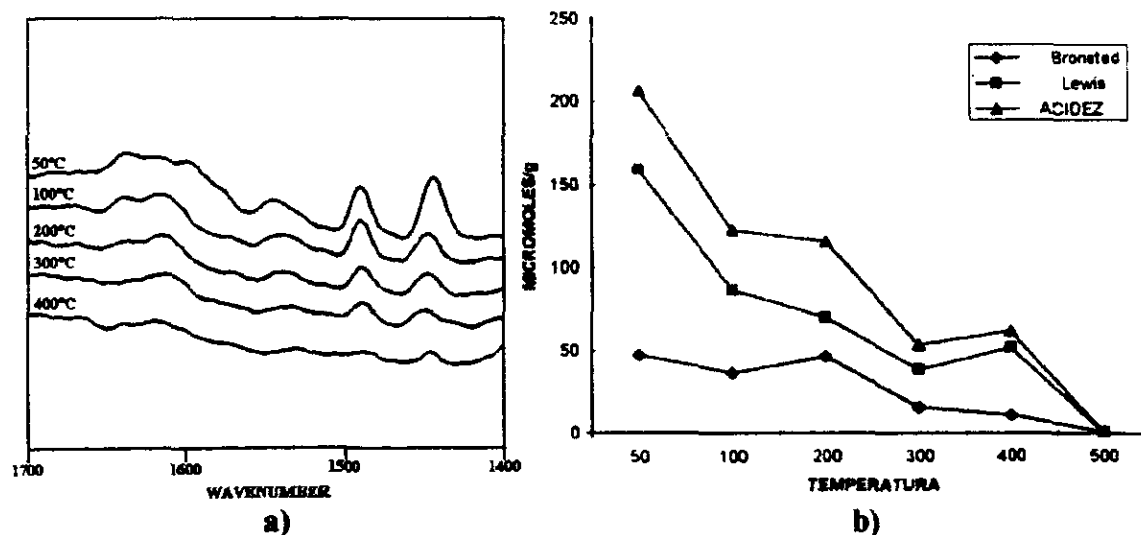


Figura 17a) espectro de IR con piridina de la muestra ZrSNAP(1) y su 17b) cuantificación de sitios ácidos

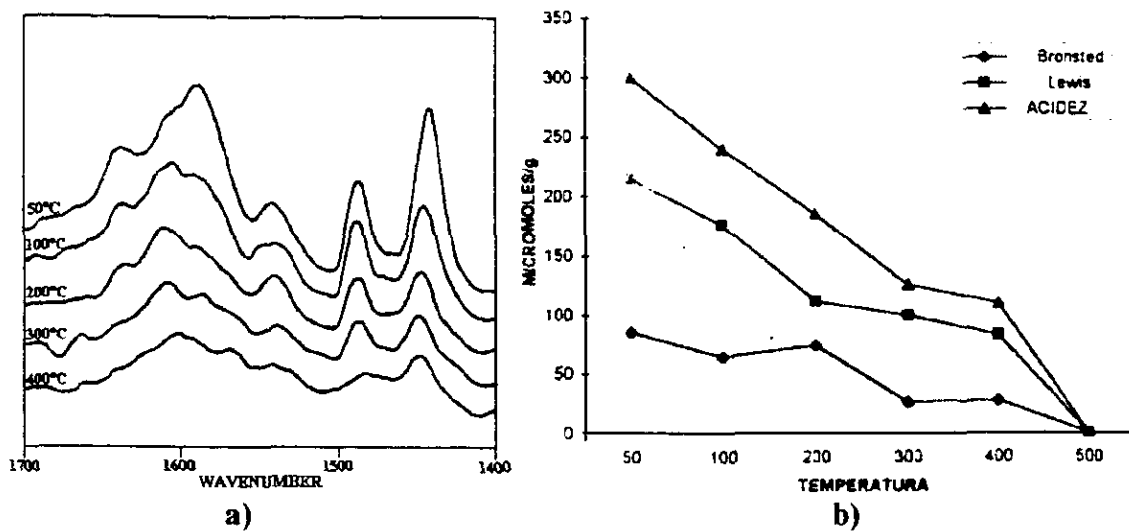
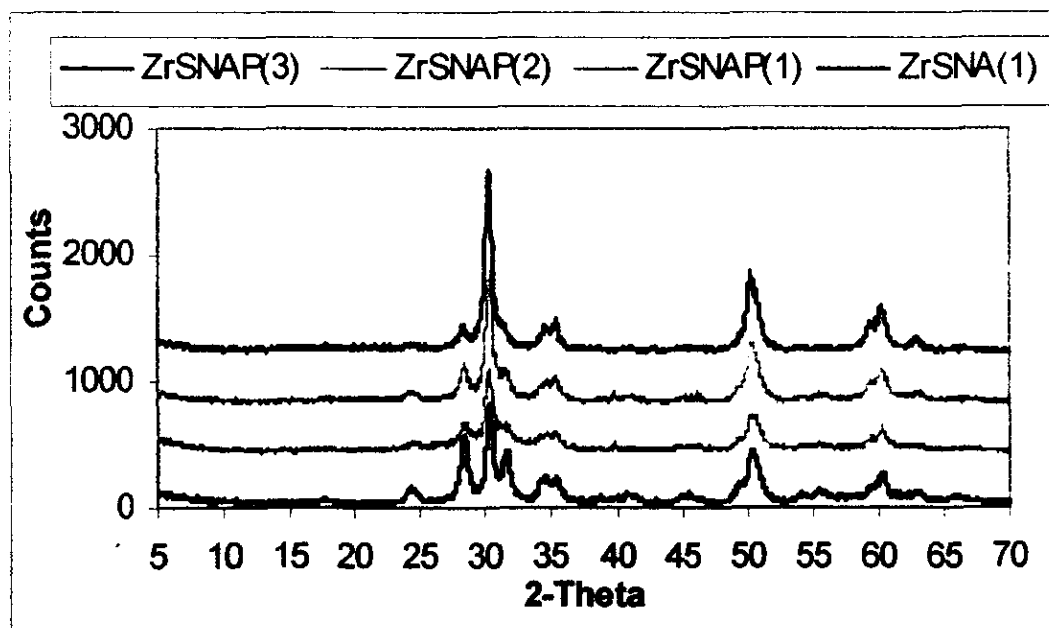


Figura 18 a) Espectro de IR para la muestra ZrSNAP(2) 18b) mayor cantidad de sitios ácidos que la muestra ZrSNAP(1).

La intensidad en las bandas de los espectros de IR en las figuras 17a) y 18a) muestran que el cambio en la cantidad de platino se refleja en variación de la cantidad de sitios ácidos.

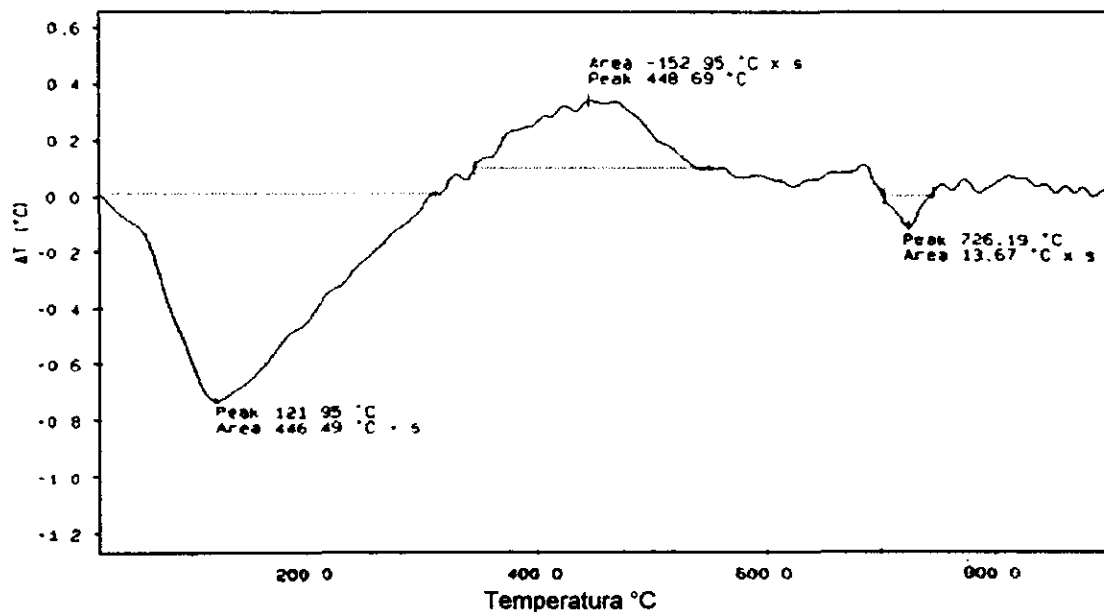
Los patrones de difracción de las muestras con platino (difractograma 4) muestran que a medida que se incrementa la cantidad de platino en el material, la fase monoclinica aumenta, sin embargo, la actividad de estos materiales se conserva.



Diffractograma 4: patrones de difracción para los materiales que contienen platino

Éstos resultados nos indican que la reacción de isomerización se realiza mediante la presencia de los metales níquel y platino; los cuales, de acuerdo con la literatura, favorecen un mecanismo bimolecular el cual procede mediante la formación inicial de una olefina.

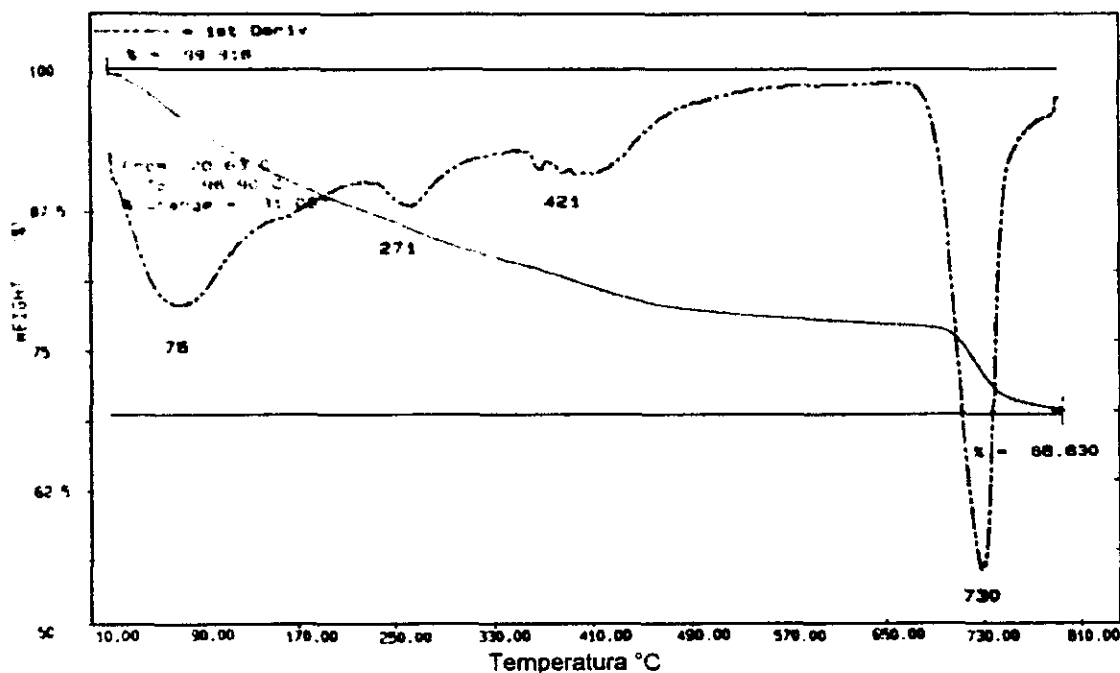
Los resultados de DTA (termograma 9) para los materiales que contienen platino, muestra señales endotérmicas en 120-250 °C y 700-725°C correspondientes a la eliminación de agua, y sulfato respectivamente, un pico exotérmico entre 350 y 400°C asignado al reacomodamiento de la alúmina y picos exotérmicos poco apreciables en 290-310°C y 657-680°C asignados a la cristalización de NiO y ZrO<sub>2</sub>, respectivamente.



Termograma 9 ATD para el material ZrSNAP(2)



Los datos anteriores se corroboran con el ATG de la misma muestra (termograma 10), en el que se puede apreciar la pérdida de agua de hidratación, en el intervalo de temperatura de (120-250 °C), la eliminación de grupos hidroxilo contenidos en la alúmina de 350-400 °C y la salida de iones sulfato entre 700 y 750 °C.



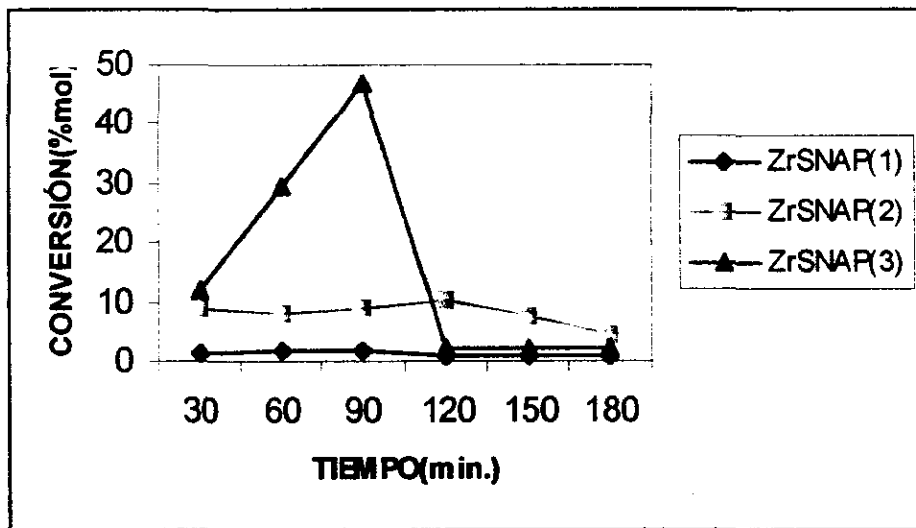
Termograma 10: ATG del material ZrSNAP(2)

## 8.6 - Efecto de la Adición de Hidrógeno

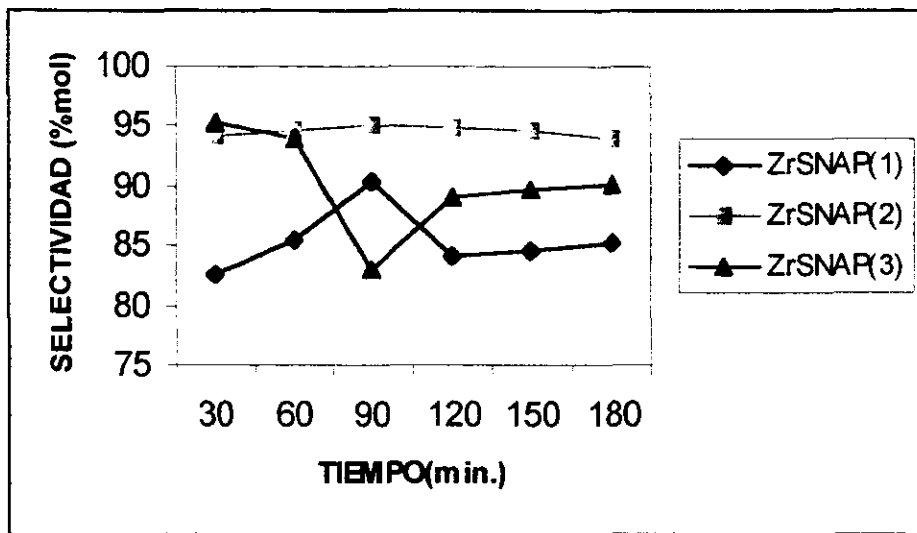
Otra forma de incrementar el tiempo de vida de los catalizadores, encontrada en la literatura<sup>(60,61)</sup> para reacciones de isomerización con materiales de alúmina clorada, es llevar a cabo la reacción en atmósfera de hidrógeno, el cual reacciona rápidamente con los productos de desproporción obtenidos en el fraccionamiento de *n*-butano.

De acuerdo con lo anterior, se optó por estudiar el efecto del hidrógeno con los catalizadores que contienen platino y fueron probados igualmente a temperatura de 65°C, presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> con una relación H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub> de 0.05.

Los datos de actividad y selectividad, se muestran en las gráficas (XVIII y XIX).



Gráfica XVIII. Conversión de *n*-butano a 65 °C, Presión de 2.5 Kg/cm<sub>2</sub> y flujo de hidrógeno.



Gráfica XIX. Selectividad a 65°C, presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> y flujo de hidrógeno.

La presencia de hidrógeno en la reacción de isomerización de *n*-butano con catalizadores de zirconia sulfatada, disminuye la selectividad hacia isobutano (82-93% mol), como se observa en los datos de la gráfica XIX, indicando que el hidrógeno tiene un efecto negativo.

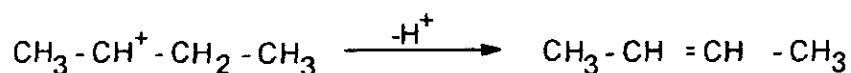
La gráfica XVIII, muestra que para este tipo de catalizadores, la adición de hidrógeno en la reacción, disminuye su actividad catalítica. Este comportamiento puede confirmar que la reacción no se realiza mediante un mecanismo unimolecular. El mecanismo que se sugiere, es un mecanismo inicialmente propuesto por Guisnet<sup>(42)</sup> con la formación de un ion carbenio intermediario C<sub>8</sub>, ya que la olefina inicial propuesta para reacciones que se desarrollen mediante este mecanismo, se reduce por la presencia de hidrógeno y evita la continuación del proceso.

**Mecanismo Propuesto Para la Isomerización de n-Butano con Materiales de  $ZrO_2$ - $SO_4^{2-}$ -NiO-PtO**

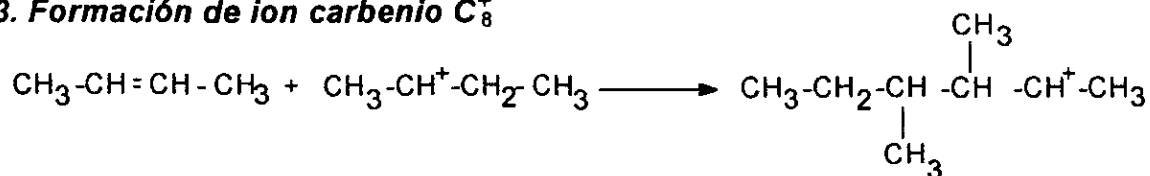
**1. Formación de ion carbenio  $C_4^+$**



**2. Formación de butenos**



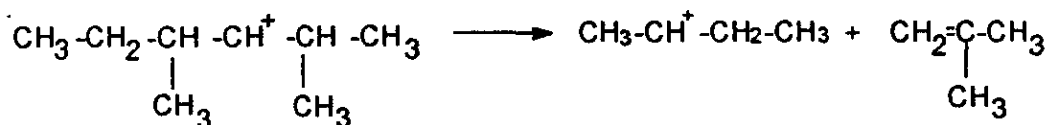
**3. Formación de ion carbenio  $C_8^+$**



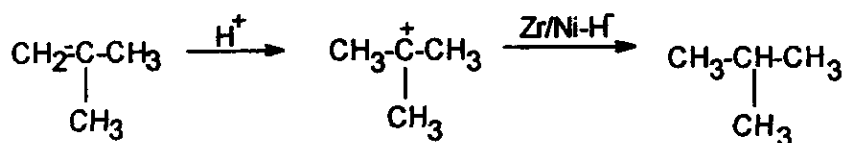
**4. Transposición del ion carbenio  $C_8^+$**



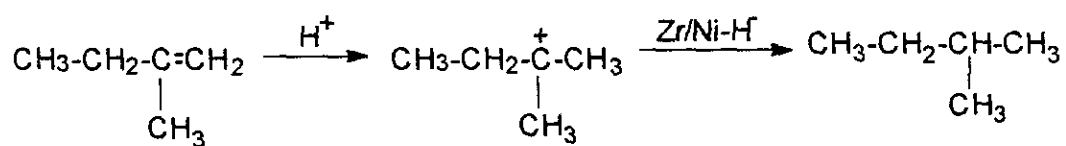
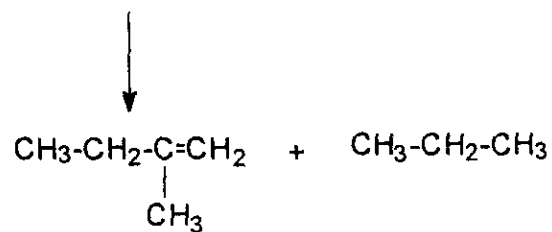
**5. Ruptura B**



**6. Hidrogenación de isobuteno**



### 7. Formación de subproductos de C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>



## CONCLUSIONES

- Todos los materiales preparados mostraron actividad en la reacción de isomerización de n-butano a temperatura baja (65°C), con valores de conversión de n-butano del orden de 16 a 43% mol y selectividad alta (93-97%mol), observando que a temperatura mayor se ve favorecida la reacción de desproporción.
- Es posible el uso de alúmina como soporte en concentración de 17.5 a 30% en peso.
- La adición de platino aumenta el tiempo de vida del catalizador, ya que por su naturaleza de ser afín al hidrógeno, disminuye la formación de carbono sobre los sitios activos del catalizador.
- Los resultados observados como: el aumento en la actividad del catalizador con la adición de NiO; la presencia de tiempo de inducción en las pruebas catalíticas y la disminución de la actividad cuando se usó hidrógeno en la reacción, sugieren que la isomerización se lleva a cabo mediante un mecanismo bimolecular.
- Aún cuando se sugiere que la reacción de isomerización, se realiza por un mecanismo bimolecular, los catalizadores tienen una acidez suficientemente alta para promover el rompimiento de enlaces C-C.

## REFERENCIAS

- 1.- P. J. Kucher, J. C. Bricker, M. E. Reno, and R. S. Haizmann, *Fuel Processing Technology*, **35**, 183-200 (1995)
- 2.- Mittash and Frankenburguer., *Z. Elektrochem.*, **35**, 920 (1929)
- 3.- Rideal and Taylor, *Catalysis in theory and practice*, chap. V (1926)
- 4.- J. E. German., *Conversión catalítica de hidrocarburos*, Trillas (1980)
- 5.- N. F. Hull., and J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927)
- 6.- R.J. Gillespie and E. Robinson in *Non Aqueous Solvent System*. T. C. Waddington, Ed. (*Academic Press, New York*, 1965)p 117, R.J. Gillespie and T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **9**, 1 (1972)
- 7.- R.J. Gillespie and K.C. Malhotra, *J. Chem. Soc.*, p,1995 (1967)
- 8.- A. Commeyras and G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2929 (1968)
- 9.- Brouwer and J. A. Van Doorn. *Reel. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **97**, 894 (1973)
- 10.- G. A. Olah, G.K. Surya. Prakash, Jean Somer. *Science.*, **206**, 4414 p,13 (1979).
- 11.- Holm V. C. F., and Bailey G. C. *US Patent* 3, 032,599 (1962)
- 12.- Hino M., Arata K., *Applied Catal.*, **18**, 101-104.(1985)
- 13.- Tanabe K., in B.L. Happiro (Ed.), *Heterogeneous Catalysis*, Texas A., and M. Univ. Press. (1984)
- 14.- Waqif M., Bachelier J., Saur O., and Lavalley J.C., *J. Mol. Catalysis.*, **72**, 127 (1992)
- 15.- Bensitel M., Saur O., Lavalley J. C., and Morrow B. A., *Mater Chem. Phys.*, **19**, 147 (1988)
- 16.- Morterra C., Cerrato G., Emanuel C. And Bolis V., *J. of Catalysis.*, **142**, 349 (1993)
- 17.- Kustov L. M., Kazonsky V. B., Figueras , F. and Tichit D., *J. of Catalysis*, **150**, 143 (1994)
- 18.- Adeeva V., Haan J. M., Janchen J., Lei, G. D. Schunemann V., Vand de Ven, L., J. M.: Sachtler, W. M. H. and Van santen R. A., *J of Catalysis.*, **151**, 364 (1995)
- 19.- Babou F., Bigot B. and Sautet P., *J. Phys Chem.*, **97**, 11501 (1993)
- 20.- Babou F., Caudrier, G. And Vedrine J. C., *J of Catalysis*, **152**, 341 (1995)
- 21.- Parera J. M., *Catalysis Today*, **15**, 481-490 (1992)
- 22.- .M. Bensitel, M. Waquif, O. Saur and J. C. Lavalley. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11501 (1988)

- 23.- Arata K., *Applied Catalysis A: General*, **146**, 3-32 (1996)
- 24.- Arata K., *Adv. Catal.*, **37**, 141 (1990)
- 25.- Ward D. A., and Edmond I. Ko., *J. of Catalysis*, **150**, 18-33 (1994)
- 26.- T. Riemer, D. Spielbauer, M.Hunger, G. A. H. Mekhemer and H. Knozinger, *J. Chem. Soc. Chemm. Commun.* 1181 (1994)
- 27.- A. Clearfield, G. P. D. Serrette and A. H. Khazi-Syed, *Catal. Today.*, **20**, 295 (1994)
- 28.- Morterra C. And marchense L., in "Acid-Base Catalysts"
- 29.- Morterra C., Cerrato G., and Bolis V., *Catal Today*, **17**, 505 (1993)
- 30.- Nascimento P., Akrato Poulon C., Oszagyan M., Coudrier G., Travers C., Joly J. F., and Vedrine, J. C.; in "Proceedings 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Budapest, 1992" (L. Guzzi F. Solimosi and P, Tétényi, Eds), P, 1185. Akadémiai, Kiadó, Budapest, 1993
- 31.- V. Komarov and M. Sinilo, *Kinet. Catal.*, **29**, 701 (1998)
- 32.- Veiga Blanco, M. L., Vallet. Regi, M., Hata Anjona A., and Gutierrez Rios E., *An. Quimica*, **76**, 218 (1980)
- 33.- C. J. Norman, P. A. Goulding, P. J. Moles. Mel Chemicals, P. O. Box Swinton, Manchester, M 278Ls, UK. Alcan Chemicals Limited, Chalfont park Gerrard Cross, Bucks, SL90QB, U.K.
- 34.- J. Livage K. Doi C. Mazieres *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 349 (1968)
- 35.- Garvie, R. C., *J. Phys. Chem.* **69**, (4), 1238 (1965)
- 36.- Zi. Gao., Chen, J. M., Hua W. M., and Tang, Y., Departament of Chemistry fundan University, Shangai 200433, China.
- 37.- J. C. Yori, J. C. Luy, J. M. Parera, *Catal. Today.*, **5**, 493 (1989)
- 38.- J. C. Yori, J. C. Luy, J. M. Parera, *Appl. Catal.*, **46**, 103 (1989)
- 39.- Mukaida, K., Miyosh, T., and Satch, T., in "Acid-Base Catalysis" (K. Tanabe *et. al.*, Eds.), p. 363, Kodasha, Tokyo, 1989
- 40.- Holstein E. J., Wei J.T., and Hsu C. Y., U.S. Patent 4, 956, 519 (1998); Hsu C.Y., Heimbusch C.R., Armes C.T., and Gates B.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1645 (1992)
- 41.- Adeeva V., Lei, G. D. And Sachtlae W. M. H. *Appl. Catal.*, **118**, L11 (1994)
- 42.- Guisnet M. R., *Acc. Chem. Res.* **23**, 393 (1990)



- 43.- Cohelo, M. A., Resasco, D. E., Sikabwe, E. C., and White R. L., *Catalysis Letters.*, **32**, 253-262 (1995)
- 44.- G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960 (1973)
- 45.- Magnota, V. L. Gates, B. C. *J. Catal.*, **46**, 266 (1977)
- 46.- O. Takahashi and H. Hattori, *J. Catal.*, **68**, 144 (1981)
- 47.- Y. Amenomiya, J. H. A. Chenier, and R. Cuetanovic. *J. Phys. Chem.*, **68**, 52 (1964)
- 48.- C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1164 (1950)
- 49.- L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, **16**, 67 (1935)
- 50.- H. Weil-Malherbe and J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 2164 (1948),
- 51.- K. Ikebe, N. Hara, and K. Mita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **56**, 722 (1953)
- 52.- J. E. Mapes and R. R. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **58**, 809 (1954)
- 53.- W.A. Pliskinand R. R. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1156 (1955)
- 54.- E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963)
- 55.- L. Forni, *Catalysis Reviews*, **8**(1), 65-115 (1973)
- 56.- Reporting physisorption data for gas/solid sistem, *Pure and appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
- 57.- L. Tanabe and T. Yamaguchi, in I. Invi (Ed.), *Studies in surface Science and Catalysis Vol. 44, Studies in Succesful Design of Catalysis. Future Requirements and Development Elsevier, Amsterdam, 1989, p.99*
- 58.- Binghui Li, Richard D. Gonzalez., *Applied Catalysis A:General.*, **174**, 109-119 (1998)
- 59.- J.C. Yori, J. M. Parera., *Applied Catalysis A:General.*, **129**, L151-L156 (1995)
- 60.- F. Garin. D. Andriamasinoro., A. Abdulsamad., and J. Sommer, *Journal of Catalysis* **131**, 199-203 (1991)
- 61.-Kohiki Ebitani, Junpei Tsuji, Hideshi Hattori and Hideaki Kita, *Journal of Catalysis* **135**, 609-617 (1992)