

**INSTITUTO MEXICANO DEL  
PETRÓLEO**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
METROPOLITANA**

**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN, Y  
APLICACIÓN DE CATALIZADORES EN  
BASE A ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO  
INCORPORADO EN  $ZrO_2$  PARA  
REACCIONES CATALIZADAS POR  
ÁCIDOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Q. JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTÉZ**

**ASESORES: Dra. TESSY LÓPEZ GOERNE (UAM-I)**

**Dr. ESTEBAN LOPEZ SALINAS (IMP)**

**3 DE SEPTIEMBRE DE 1998, MÉXICO, D.F.**

---

**INDICE****1. INTRODUCCIÓN.**

- 1.1 Justificación y objetivo. 1
- 1.2 Bibliografía. 4

**2. ANTECEDENTES.**

- 2.1 Generalidades del  $ZrO_2$ . 5
- 2.2 Heteropoliácidos tipo Keggin. 10
- 2.3 Preparación y propiedades de los heteropoliácidos. 12
- 2.4 Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos. 13
- 2.5 Heteropoliácidos soportados. 14
- 2.6 Bibliografía. 16

**3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

- 3.1 Preparación de catalizadores. 19
- 3.2 Obtención del hidróxido de zirconio,  $Zr(OH)_4$ . 21
- 3.3 Impregnación del  $Zr(OH)_4$  con  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ . 22
- 3.4 Preparación de  $xATP/ZrO_2$  por el método sol-gel. 22
- 3.5 Bibliografía. 27

**4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

- 4.1 Análisis Térmico. 28
- 4.1.1 Análisis Termogravimétrico (ATG). 28
- 4.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD). 29
- 4.2 Difracción de rayos-X (DRX). 30
-

---

4.3	Determinación de propiedades texturales.	31
4.4	Espectroscopía Infrarroja (FTIR).	32
4.5	Termodesorción Programada de NH <sub>3</sub> (TDP-NH <sub>3</sub> ).	34
4.6	Espectroscopía Raman.	35
4.7	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P ( <sup>31</sup> P MAS-RMN).	37
4.8	Evaluación de la actividad catalítica.	38
4.8.1	Descomposición de 2-propanol.	39
4.8.2	Isomerización estructural de 1-buteno.	41
4.9	Bibliografía.	44

## **5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.**

5.1	Análisis Térmico (ATG y ATD).	46
5.2	Evolución de la estructura de los catalizadores ATP/ZrO <sub>2</sub> durante el tratamiento térmico (DRX).	50
5.3	Determinación de propiedades texturales.	52
5.4	Espectroscopía Infrarroja (FTIR).	56
5.5	Termodesorción programada de NH <sub>3</sub> (TDP-NH <sub>3</sub> ).	62
5.6	Espectroscopía Raman.	65
5.7	Resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup> P ( <sup>31</sup> P MAS-RMN).	67
5.8	Evaluación de la actividad catalítica.	70
5.8.1	Descomposición de 2-propanol.	70
5.8.2	Isomerización estructural de 1-buteno.	75
5.9	Bibliografía.	79

## **6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL.**

6.1	Análisis Térmico (ATG y ATD).	81
6.2	Determinación de propiedades texturales.	83

---

6.3	Espectroscopia Infrarroja (FTIR).	86
6.4	Termodesorción programada de NH <sub>3</sub> (TDP-NH <sub>3</sub> ).	89
6.5	Espectroscopia Raman.	91
6.6	Evaluación de la actividad catalítica.	93
6.6.1	Descomposición de 2-propanol.	93
6.6.2	Isomerización estructural de 1-buteno.	96
6.7	Bibliografía.	99
7.	<b>CONCLUSIONES GENERALES.</b>	100

**Dedicatoria.**

**Agradecimientos.**

---

## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Justificación y objetivo.

Los materiales líquidos fuertemente ácidos (denominados superácidos) [1] poseen algunas desventajas para su utilización como catalizadores. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) ha sido clasificado en los E. U. como un material de alto riesgo para el medio ambiente, y su utilización como catalizador de procesos de alquilación esta siendo desincorporada. Por otro lado, los sólidos superácidos pueden ser muy útiles en los procesos industriales en sustitución a los ácidos líquidos [2,3]. De hecho, muchos procesos industriales pueden ser ambientalmente más benignos mediante el uso de sólidos superácidos. Ejemplos de estos procesos son: la obtención de gasolina alquilada a partir de isobutano y olefinas C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, los aromáticos alquilados a partir de compuestos aromáticos y olefinas, y una gran variedad de procesos de acilación. Los procesos industriales actuales están basados en el uso de HF, AlCl<sub>3</sub>, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aunque en algunos casos los catalizadores sólidos son utilizados en las reacciones en fase vapor.

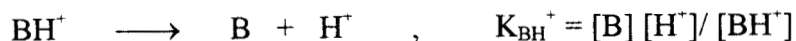
Recientemente, los heteropoliácidos han atraído la atención de diferentes grupos de investigación, ya que estos sólidos fuertemente ácidos están formados por óxidos metálicos aglomerados y funcionan eficientemente catalizando reacciones tanto en fase homogénea como heterogénea [4 - 7].

Un superácido es un ácido que posee fuerza ácida mayor que la correspondiente al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100% [8]. La fuerza ácida puede ser medida utilizando indicadores básicos y puede ser expresada cuantitativamente mediante la función de acidez de Hammett, H<sub>0</sub>:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log ([BH^+]/[B]),$$

donde [B] es la concentración del indicador B, [BH<sup>+</sup>] es la concentración del ácido conjugado BH<sup>+</sup>, y pK<sub>BH<sup>+</sup></sub> representa -log(K<sub>BH<sup>+</sup></sub>). K<sub>BH<sup>+</sup></sub> es la constante de equilibrio para esta reacción:

---



La relación de  $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$  para un ácido puede ser determinada por espectroscopia en la región de UV y visible, o podemos estimarla mediante la observación visual del punto de la titulación en el cual ocurre un cambio de coloración. La función de acidez de Hammett se aplica tanto a ácidos líquidos como a sólidos. Entre menor valor tenga  $H_0$ , mayor será la fuerza ácida. El valor  $H_0$  del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100% es de -11.94, de tal manera que los superácidos tienen funciones de acidez  $< -11.94$ .

Los cinco tipos de sólidos superácidos son [9]:

- Líquidos superácidos soportados sobre óxidos,
- Combinación de sales inorgánicas (tales como  $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$ ),
- Óxidos metálicos sulfatados ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ),
- Polímeros de intercambio iónico perfluorados, y
- Heteropoliácidos.

Por otro lado, en el campo de la catálisis, el óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) tiene múltiples aplicaciones debido a que posee en su superficie cuatro propiedades químicas muy importantes: ácida, básica, oxidante y reductora [10]. La actividad y selectividad de los catalizadores de zirconia se ven influenciados significativamente por los métodos de preparación y los tratamientos de activación. Recientemente, se sabe que el óxido de zirconio impregnado con un modificador de acidez superficial tal como el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) da origen a un sólido con propiedades superácidas capaz de isomerizar al n-butano a temperatura ambiente [11], lo cual no puede llevarse a cabo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En lugar del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ , otros oxoaniones como el tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) y molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) impregnados en la zirconia hidratada produce sólidos superácidos  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , ( $H_0 \leq -14.52$ ) y  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  ( $H_0 = -12.7$ ) [2]. Debido a que estos oxoaniones generan una mayor acidez en el  $\text{ZrO}_2$ , se consideró como tema de estudio la incorporación del heteropoliácido ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) sobre el  $\text{ZrO}_2$ , ya que se ha reportado que al depositar

ciertos heteropoliácidos sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y carbón activado [12-14], se aumentan sus propiedades físicas y químicas superficiales.

Los objetivos de este trabajo son:

- Estudio de las propiedades ácidas causadas por la incorporación del ácido tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) sobre el óxido de zirconio.
- Caracterización de las propiedades físicas y químicas de los sólidos derivados.
- Comparación entre el método de impregnación y el de sol-gel.
- Estudio de la actividad catalítica en las reacciones de descomposición de 2-propanol y de isomerización estructural de 1-buteno.

---

## 1.2 Bibliografía.

1. G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer, in *Superacids*; Wiley, New York, 1985.
2. K. Arata, **Adv. Catal.**, 37 (1990) 165.
3. T. Yamaguchi, **Appl. Catal.**, 61 (1990) 1.
4. M. Misono, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 29 (1987) 269; 30 (1988) 339.
5. Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka, in *Zeolite, Clay and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodansha. Tokyo-VCH: Weinheim, 1992.
6. Y. Izumi, K. Matsuo and K. Urabe, **J. Mol. Catal.**, 18 (1983) 299.
7. I. V. Kozhevnikov, **Russ. Chem. Rev.**, (1987) 811.
8. R. J. Gillespie, **Acc. Chem. Res.**, 1 (1968) 202.
9. M. Misono and T. Okuhara, **Chemtech.**, ( November 1993) 23.
10. Y. Toshiharu, S. Tohry, F. Naoko, N. Masayuki and M. Takao, **Appl. Catal. A:General**, 88 (1992) 149.
11. P. Nascimento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Goudurier, C. Travers, J. F. Joly and J. C. Vedrine, *Proceedings of the 10 th Inter. Congress on Catalysis*, Budapest, Hungary (1993) 1185.
12. Y. Izumi, R. Hasebe and K. Urabe, **J. Catal.**, 84 (1983) 402.
13. S. Damyanova and J. L. G. Fierro, **Appl. Catal. A:General**, 144 (1996) 59.
14. W. Chu, X. Yang, X. Ye and Y. Wu, **Appl. Catal. A:General**, 145 (1996) 125.



## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1 Generalidades del $ZrO_2$ .

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potencialmente útiles en una formulación catalítica, se basa en estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos entre los que se incluyen  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ , y  $ZrO_2$ . Este último especialmente, ha mostrado un uso potencial en diferentes reacciones, bien sea como parte activa, como promotor o como soporte.

El óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. Su mineral más importante es el silicato ( $ZrSiO_4$ ), que se conoció ya desde los tiempos más antiguos con el nombre de Jacinto y más tarde con el de Jargón; el nombre más reciente es el de zircón, cuyo origen probablemente árabe pueda derivarse de Zerk (cuyo significado es piedra preciosa o gema), o de zargun, que significa color de oro.

El óxido de zirconio exhibe tres tipos de estructuras cristalinas: (1) estructura monoclinica en su forma estable a temperaturas menores de  $1100^\circ C$ , (2) estructura tetragonal obtenida a  $1200^\circ C$ , y (3) estructura cúbica a  $2300^\circ C$  [1], siendo esta última capaz de transformarse en simetría ortorrómbica, (figura 1).

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente si ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable entre los  $450-500^\circ C$ . Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de zirconio [2,3]. La transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y, al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se

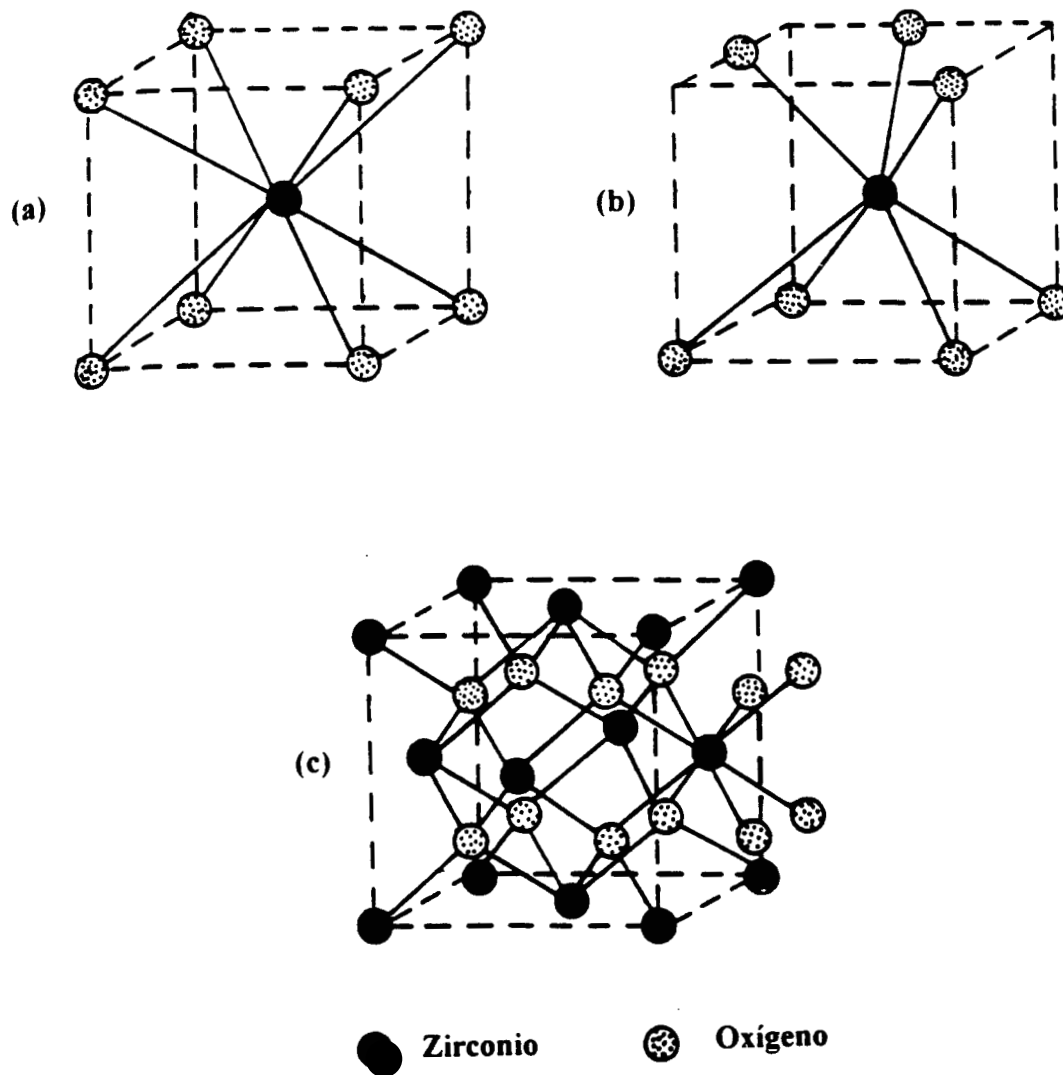


Figura 1. Coordinación del ion  $Zr^{4+}$  en las diferentes estructuras cristalográficas: (a) Tetragonal. (b) Monoclínica. (c) Cúbica.

incrementa la temperatura de calcinación [4,5]. La forma tetragonal metaestable es una estructura de tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de zirconio está rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro elongado [6]. En la estructura monoclinica el zirconio se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran tetraédricamente coordinados por un catión  $\text{Zr}^{4+}$ , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos, y cada  $\text{Zr}^{4+}$  se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes. Esta fase se obtiene desde los 2300°C hasta los 2700°C, temperatura a la cual se funde.

Entre los óxidos utilizados recientemente como soportes en catálisis heterogénea, está el  $\text{ZrO}_2$ , que presenta propiedades extraordinarias. Este óxido es insoluble en condiciones altamente ácidas o muy básicas. Es también anfotérico y además presenta propiedades oxidantes y reductivas. La cristalización y la sinterización de los cristales en la calcinación son determinantes para su uso como soportes de catalizadores.

El óxido de zirconio y compuestos que contienen zirconio están siendo altamente reconocidos como materiales catalíticos útiles. En particular, el óxido de zirconio es un soporte muy importante para la catálisis, ya que posee propiedades ácidas y básicas débiles, las cuales algunas veces muestran intrínsecamente catálisis bifuncional ácido-base. Debido a estas propiedades, se emplea como catalizador ambiental, en reacciones químicas, de polimerización y petroquímicas y de refinación.

El  $\text{ZrO}_2$  es activo en procesos químicos tales como síntesis de metanol [7], deshidratación de alcoholes [8], hidrogenación de CO [9,10], de olefinas [11] y de dienos [12]. Sin embargo, la acidez del  $\text{ZrO}_2$  puro es muy débil para catalizar reacciones químicas más demandantes en donde los ácidos fuertes son necesarios. En la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos pesados a partir de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), la adición de  $\text{ZrO}_2$  sobre catalizadores que contienen cobalto y sílice produce una excelente

---

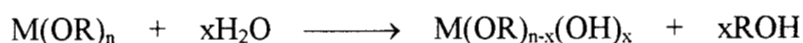
actividad y selectividad para la obtención de hidrocarburos de cadena larga, los cuales pueden después ser hidrotratados para dar combustibles sintéticos [13]. La incorporación del  $ZrO_2$  dentro del catalizador trimodal automotriz, aumenta la estabilidad térmica y reduce la migración del rodio dentro de la matriz de la alúmina.

Se ha demostrado que mediante la incorporación de grupos sulfato en la superficie del  $ZrO_2$  se incrementa la acidez. Este  $ZrO_2$  sulfatado actúa como un catalizador activo en reacciones de alquilación, acilación e isomerización esqueletal de parafinas [14-19], lo cual es un proceso que exige la existencia de centros ácidos fuertes. La adición del sulfato al  $ZrO_2$  mejora su estabilidad térmica. Sin embargo, muchos resultados de la literatura sugieren que el funcionamiento de este catalizador ácido de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  está relacionado con las características del soporte. Por ejemplo, altas áreas superficiales específicas de geles precipitados microcristalinos ocasionan una mejoría en la actividad catalítica. En vez de sulfato, otros oxoaniones como el tungstato y el molibdato depositados sobre  $ZrO_2$  hidratada produce sólidos con centros ácidos más fuertes [20]. Por otro lado el estado de hidratación del  $ZrO_2$  determina la cantidad relativa de los sitios ácidos de tipo Lewis o Brönsted del catalizador. Algunas transiciones cristalográficas son observadas durante la calcinación del  $ZrO_2$ , principalmente las fases tetragonal metaestable y monoclinica.

Por otro lado, la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales dependen en gran medida tanto del método como de los parámetros de preparación [21]. La preparación del hidróxido de zirconio usualmente se realiza por la precipitación de una solución de sal de zirconio mediante la adición de una base [22].

Una alternativa interesante que podría emplearse en la obtención de diversos tipos de  $ZrO_2$  la constituye el método conocido como sol-gel. Este método puede ofrecer ventajas en cuanto al control y la homogeneidad de las propiedades texturales del material obtenido, según se ha podido demostrar a

través de la experiencia con otros óxidos. La ruta sol-gel es un método de síntesis [23] que consiste en un procedimiento químico de obtención de hidróxidos a partir de alcóxidos mediante reacciones de hidrólisis y de condensación. Esta técnica ha ganado gran aceptación en los últimos años, debido a que se obtienen materiales cerámicos homogéneos de alta pureza química con altos valores de área superficial y a que se requieren temperaturas de síntesis relativamente bajas. El método sol-gel consiste principalmente en dos pasos: la hidrólisis y la condensación. Utilizando como precursor un alcóxido metálico ( $M(OR)_n$ ), el paso de hidrólisis puede ser escrito como:



Esta reacción se lleva a cabo en un solvente no acuoso y es catalizada tanto por un ácido como por una base. El intermediario parcialmente hidrolizado sufre una reacción de condensación:



formando así un enlace M-O-M y como subproductos agua ( $X = H$ ) y un alcohol ( $X = R$ ). El producto de la reacción sol-gel, consiste de una red de enlaces M-O-M, los cuales dependen de las condiciones elegidas denominados los parámetros sol-gel. Dos de los importantes parámetros sol-gel son la velocidad de hidrólisis, definida como el número de moles de agua por mol de precursor, y la cantidad y tipo de catalizador de hidrólisis utilizado [23]. Otros parámetros incluyen la selección del precursor y del solvente, la concentración del precursor, y la temperatura de reacción.

En el método sol-gel, el tamaño del cristal es determinado no solamente por el catalizador de hidrólisis usado en la síntesis, sino también por la temperatura a la cual es tratada la mezcla. El catalizador de hidrólisis también influye en el grado de hidroxilación de la muestra.

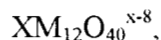
Cuando la muestra es tratada térmicamente, se deshidroxila ocasionando el crecimiento de los cristales. Para una temperatura dada, el tamaño del cristal dependerá del grado de hidroxilación de la

muestra. Por ejemplo, cuando se usa  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizador de hidrólisis, las muestras frescas son amorfas y muy poco hidroxiladas [24,25].

Cuando la muestra fresca se calcina a  $400^\circ\text{C}$  en aire, la fase cristalina principal es el  $\text{ZrO}_2$  tetragonal metaestable junto con badeleyita, la cual tiene una estructura cristalina monoclinica como una fase minoritaria. Cuando se tratan las muestras a mayores temperaturas, la fase tetragonal es transformada en badeleyita [25].

## 2.2 Heteropoliácidos tipo Keggin.

Los heteropoliácidos (HPAs) son polioxometalatos que incorporan diversos oxoaniones dentro de su estructura teniendo octaedros metal-oxígeno como la unidad base estructural [26,27]. Dentro de una amplia variedad de HPAs los denominados tipo Keggin son los más importantes para la catálisis, incluyéndose los heteropolianiones, cuya fórmula general es:



donde X es el átomo central ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , etc.), x es el estado de oxidación, y M es el ion metálico ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , etc.). Estos heteropolianiones tienen la estructura Keggin, compuesta de un tetraedro central  $\text{XO}_4$  (figura 2) [28]. Los heteropoliácidos tipo Keggin son térmicamente más estables y se sintetizan muy fácilmente, además de tener propiedades de gran valor para la catálisis [29,30], tales como: (1) acidez Brønsted fuerte, (2) habilidad para catalizar reacciones redox, (3) alta solubilidad en agua y solventes orgánicos oxigenados y (4) alta termoestabilidad en el estado sólido. Estas propiedades ocasionan que los HPAs tengan una aplicación potencial como catalizadores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

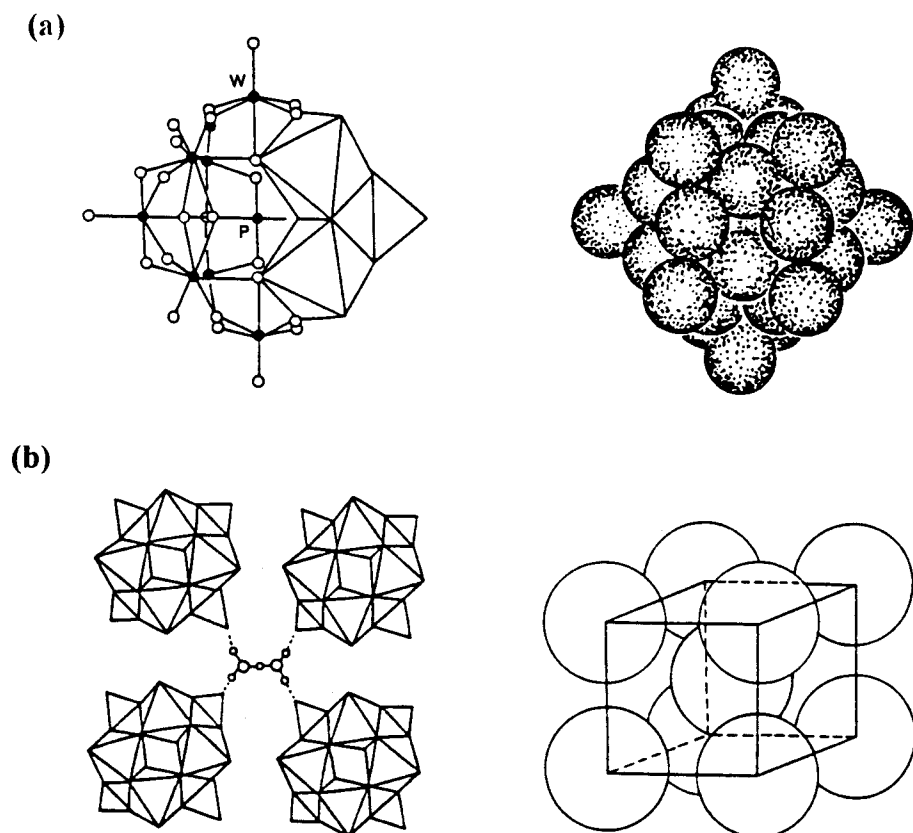


Figura 2. Heteropolianión con estructura Keggin. (a) Estructura primaria  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ . (b) Estructura secundaria  $(\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}_5\text{O}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ; cada  $[\text{H}_5\text{O}_2]^-$  está enlazado con cuatro polianiones (izq. de (b))

Debido a la naturaleza variable y altamente polar de los heteropoliácidos, algunas moléculas polares como agua, alcoholes, amoníaco, y piridina son fácilmente absorbidas en el interior de su estructura, mientras que las moléculas no polares, como los hidrocarburos, son adsorbidas solamente en su superficie. La adsorbibilidad de las moléculas polares depende de la basicidad y del tamaño de cada molécula. Este proceso de absorción-desorción es acompañado por cambios en las distancias entre los polianiones; en los cuales las moléculas son absorbidas. La rápida difusión de moléculas polares, el fácil rearrreglo de la estructura, y la facultad de que ciertas reacciones procedan en el interior de la estructura de los heteropoli compuestos, han sido asociadas a la "fase pseudo-líquida [31,32].

### 2.3 Preparación y propiedades de los heteropoliácidos.

Los HPAs se forman por la condensación de más de dos diferente oxoaniones, siendo éstos preparados usualmente mediante la acidificación de una solución acuosa que contienen la sal del heteroelemento y el molibdato o tungstato de metal alcalino, seguido de la extracción del HPA con éter o mediante intercambio iónico [26,27], por ejemplo:



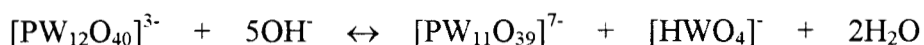
La electrodiálisis es un nuevo método para la síntesis de HPAs. Este método eficiente consiste en una electromembrana que se ha desarrollado para la preparación del ácido tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , ATP), ya que éste es el ácido más importante en la familia de los HPAs [33].

Sus propiedades texturales, estabilidad térmica y el contenido de agua de cristalización dependerá de los elementos que los constituyen y de su estructura. El ácido tungstofosfórico es térmicamente más estable dentro de la familia de los heteropoliácidos, al menos entre 450-470°C [34], la descomposición ocasiona la pérdida de actividad. Estos compuestos generalmente contienen un gran



número de moléculas de H<sub>2</sub>O. Esta es removida entre los 100 y los 250°C y sus áreas superficiales son muy bajas, ya que llegan a ser de 1-10 m<sup>2</sup>/g [35].

La estabilidad de los heteropolianiones tipo Keggin, en solución acuosa, ha sido estudiada extensamente por algunos autores [27,36], y se encuentra directamente relacionada al pH. Pope [27] reportó que en solución acuosa, el intervalo de estabilidad de [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> es limitado. A pH 8 - 7.5, esta especie se transforma rápidamente y reversiblemente en la fase lacunar [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>, por la reacción:



Para la descomposición de [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> en [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> y [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, Kyle [36] mostró evidencias de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> o [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> como especies intermediarias en soluciones débilmente alcalinas (pH 7-9), en estas condiciones, la transformación de [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> en [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> es instantánea, mientras que la degradación a [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> toma algunos segundos y el periodo para la descomposición total varía de minutos a horas, dependiendo de la temperatura y del pH [37].

## 2.4 Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos.

La fuerte acidez que poseen los HPAs tipo Keggin hace posible su aplicación en algunas reacciones, tanto en fase líquida como en fase gas a temperaturas moderadas. En la tabla 1 se muestran algunas reacciones típicas catalizadas por los principales heteropoliácidos. En soluciones orgánicas, estos compuestos son mucho más activos que los ácidos minerales en algunos tipos de reacciones tales como la descomposición de éteres, en la isomerización y descomposición de ésteres [38]. Existen reacciones que ya han sido comercializadas como la hidratación de propeno, n-buteno e isobuteno, debido a que estos heteropoliácidos trabajan muy bien en presencia del agua [38,39].

**Tabla 1. Comparación de la actividad catalítica de los heteropoliácidos con SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Reacción	Catalizador*	Temp. (°C)	Relac. <sup>a</sup>	Ref.
2-propanol → propeno + H <sub>2</sub> O	PW <sub>12</sub>	150	100	40
Isobuteno + CH <sub>3</sub> OH → MTBE	PW <sub>12</sub> /SiO <sub>2</sub>	90	300	41
Acido isobutírico → propeno + CO + H <sub>2</sub> O	PW <sub>12</sub> , SiW <sub>12</sub>	240	4	42
Benceno + CH <sub>3</sub> OH → tolueno	PW <sub>12</sub>	250	∞ <sup>b</sup>	43
Tolueno → benceno + xileno	PW <sub>12</sub>	250	∞ <sup>b</sup>	43

\* PW<sub>12</sub> - H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, SiW<sub>12</sub> - H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

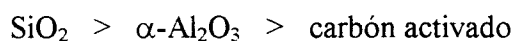
<sup>a</sup> Relación entre las actividades catalíticas de los heteropoliácidos y la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra una gran actividad arriba de 400°C.

## 2.5 Heteropoliácidos soportados.

Los catalizadores de HPAs soportados presentan una mayor actividad catalítica que los sólidos ácidos ordinarios como las zeolitas y la sílice-alúmina [35]. Esta actividad catalítica de los HPAs soportados depende del tipo de soporte y de las condiciones del pretratamiento. Debido a que las áreas superficiales de los HPAs son relativamente pequeñas (1-10 m<sup>2</sup>/g) [38,39] cuando se emplean como catalizadores en fase sólido-gas generalmente se depositan sobre sólidos ácidos o neutros tales como SiO<sub>2</sub> [44], carbón activado [45,46], resinas ácidas de intercambio iónico [47], SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> [48,49]. Los HPAs soportados han sido utilizados en reacciones de fase gas-sólido [50], tales como: (1) hidratación de olefinas [51], (2) deshidratación de alcoholes [52,53], (3) descomposición de ácidos carboxílicos [54], (4) isomerización estructural de butenos [55], y (5) conversión de metanol a gasolinas [56]. Soportes tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO que muestran basicidad superficial causan la descomposición de los heteropolianiones [38,57].

Aunque el  $\text{SiO}_2$  es un soporte inerte, se ha reportado que a ciertos contenidos de HPA, existe una interacción química entre el HPA y el  $\text{SiO}_2$  [38,58]. Datos obtenidos mediante termodesorción programada de amoníaco [59] indican que la fuerza ácida del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  depositado en diferentes soportes disminuye conforme a la serie siguiente:



A bajos contenidos de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , y  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , se forman especies finamente dispersas sobre la superficie del  $\text{SiO}_2$ ; ya que no se detectan mediante difracción de rayos-X aún con contenidos de 20% en peso [44].

---

## 2.6 Bibliografía.

1. *Structural Inorganic Chemistry*, A. F. Wells, Oxford; University Press; (1975).
2. Tichit D., El Alami D. and Figueras F., **Appl. Catalysis A:General**, 145 (1996) 195
3. Burton H. Davis, **Commun. Am. Cer. Soc.**, (1984) C-168.
4. Mercera P. D. L., Van Ommen J. G., Doesburg E. B. M., Burggraaf A. J. and Ross J. R. M., **Appl. Catalysis.**, 57 (1990) 127
5. Ward, D. A. and Ko E. I., **Chem. Mater.**, 5 (1993) 956
6. G. Teufer, **Acta Cryst.**, 15 (1962) 1187
7. N. B. Jackson and J. G. Ekerdt, **J. Catal.**, 101 (1986) 90.
8. K. Maruya, T. Maehashi, T. Haraoka, S. Narui, K. Domen and T. Onishi, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, (1985) 1494.
9. M. Ye and J. G. Eckerdt, **J. Catal.**, 87 (1984) 381
10. W. B. Johnson and J. G. Eckerdt, **J. Catal.**, 126 (1990) 146
11. K. Domen, J. Kondo, K. Maruya and T. Onishi, **Catal. Lett.**, 12 (1992) 127
12. Y. Nakano, T. Yamaguchi and K. Tanabe, **J. Catal.**, 80 (1983) 307
13. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong and K. S. Chan, **Appl. Catal. A:General.**, 145 (1996) 267.
14. F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly and J. C. Vedrine, **J. Catal.**, 143 (1993) 616
15. T. Yamaguchi, **Appl. Catal. A**, 61 (1990) 1
16. K. Arata, **Adv. Catal.**, 37 (1990) 165.
17. J. M. Parera, **Catal. Today**, 15 (1992) 481.
18. F. R. Chen, G. Coudurire, J. F. Joly and J. C. Vedrine, **J. Catal.**, 143 (1993) 616.
19. E. Iglesia, S. L. Soled, and G. M. Kramer, **J. Catal.**, 144 (1993) 238.
20. K. Arata., **Adv. Catal.**, 37 (1990) 165
21. C. Morterra, G. Cerrato and V. Bolis, **Catal. Today**, 17 (1993) 505.
22. Patent wo87/07885 Houchin, M. R., U.S.A.
23. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic: Boston, 1990.
24. G. T. Mamott, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones and C.J. Norman, **J. Mat. Sci.**, 26 (1991) 4054.

- 
25. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi and R. Gomez, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 457, Nanophase and Nanocomposite Materials II.*, 1997, p. 51.
  26. G. A. Tsigdinos, in *Topics Current Chemistry*, Springer, Berlin, 1978, 76, 1.
  27. M. T. Pope, in *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983.
  28. J. F. Keggin, **Proc. Roy. Soc. London**, A144 (1934) 75.
  29. M. Misono, N. Mizuno, Y. Konishi, K. Katamura, A. Kasai, K. Sakata, T. Okuhara and Y. Yoneda, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 55 (1982) 400.
  30. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, **Chem. Lett.**, (1979) 31.
  31. M. Misono, **Materials Chem. Phys.**, 17 (1987) 103.
  32. M. Misono, **Catal. Rev.**, 29 (1987) 269.
  33. O. M. Kuikova, R. I. Maksimovskaya, S. M. Kulikov, and I. V. Kozhevnikov, **Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.**, 1992, 494.
  34. I. V. Kozhevnikov, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 37(2) (1995) 311.
  35. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori in *New Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties*, Tokyo and Academic Press, New York London, 1989.
  36. J. H. Kyle., **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1983) 2609.
  37. L. R. Pizzio, C. V. Cáceres and M. N. Blanco, **J. Coll. and Interf. Sci.**, 190 (1997) 318.
  38. M. Misono, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 29 (1987) 269; 30 (1988) 339.
  39. Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka, in *Zeolite, Clay and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodansha/VCH, Tokyo, 1992, p. 99.
  40. T. Okuhara, T. Hashimoto, M. Misono, Y. Yoneda, H. Niiyama, Y. Saito and E. Echigoya, **Chem. Lett.**, (1983) 573.
  41. A. Igarashi, **J. Japan Petrol. Inst.**, 22 (1979) 331.
  42. M. Otake and T. Onoda, **J. Catal.**, 38 (1975) 494.
  43. T. Okuhara, N. Mizuno, K. Y. Lee and M. Misono, in *Acid-Base Catalysis*, Kodansha-VCH, 1989, p. 421.
  44. Y. Izumi, R. Hasebe, and K. Urabe., **J. Catal.**, 84 (1983) 402.
  45. Y. Izumi and K. Urabe., **Chem. Lett.**, (1981) 663.
  46. M. A. Schwegler, H. van Bekkum, and N. A. de Munck, **Appl. Catal.**, 74 (1991) 191.
  47. T. Baba and Y. Ono, **Appl. Catal.**, 22 (1986) 321.
-

- 
48. S. Damyanova, and J. L. G. Fierro., **Appl. Catal. A:General**, 144 (1996) 59.
  49. W. Chu, X. Yang, X. Ye, and Y. Wu., **Appl. Catal. A:General**, 145 (1996) 125.
  50. Y. Izumi, K. Matsuo and K. Urabe, **J. Mol. Catal.**, 18 (1983) 299.
  51. J. Muller, and H. Y. Waterman., **Brennst. Chem.**, 38 (1957) 357.
  52. T. Okuhara, T. Hashimoto, T. Hibi, and M. Misono., **J. Catal.**, 93 (1985) 224.
  53. Y. Saito, P. Nam Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya., **J. Catal.**, 95 (1985) 49.
  54. M. Otake, and T. Onada., **J. Catal.**, 38 (1975) 494.
  55. T. P. John, and S. P. Thomas., **Oil & Gas J.** mayo 24 (1993) 54.
  56. A. Kasai, T. Okumura, M. Misono, and Y. Yoneda., **Chem. Lett.**, 663 (1981).
  57. S. Igarashi, T. Matsuda, Y. Ogino, **J. Jpn. Petrol. Inst.**, 22 (1979) 331, 23 (1980) 30.
  58. C. Rocchiccioli- Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che and J. M. Tatibouet, **J. Catal.**, 126 (1990) 591.
  59. G. Y. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, M. N. Timofeeva, S. M. Kulikov and I. V. Kozhevnikov, **Kinet. Katal.**, 31 (1990) 1017.

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

#### **3.1 Preparación de catalizadores.**

Los métodos de preparación de los catalizadores son muy importantes, debido a que la composición química de la superficie no es suficiente para determinar la actividad, y ésta se ve influida por propiedades físicas tales como área de superficie, tamaño de poros, tamaño de partícula y su estructura misma [1]. Existen diversos métodos de preparación de los catalizadores; los procesos de elaboración escogidos representan un balance entre los costos de preparación y las propiedades físicas y químicas que pueden alcanzarse [2].

Los métodos más usuales de preparación de catalizadores sólidos son: Precipitación o coprecipitación, Impregnación, Intercambio iónico y Sol-gel.

Precipitación y/o coprecipitación. En este método, una o más sales solubles que contienen el metal de interés son neutralizadas mediante la adición de una base (principalmente amoníaco) para formar un precipitado o coprecipitado del correspondiente hidróxido u óxido metálico [3]. Los pasos subsiguientes a la precipitación son el lavado, el secado, y en algunos casos la calcinación y la activación [1]. Los precursores son generalmente escogidos por su disponibilidad y alta solubilidad en agua. La mayoría de los datos reportados de la cinética de la precipitación indican que el proceso es muy lento para controlar la velocidad de difusión, y la cinética interfacial representa un papel determinante. Los factores que afectan la precipitación son el pH, la concentración de la solución, la temperatura, el orden de mezclado, la velocidad de agitación y las impurezas de los iones [4]. La morfología de los precipitados es influenciada por un número de factores; el más importante es la velocidad de formación de núcleos y crecimiento. Estos dependen del grado de saturación del sistema. El tamaño final de la partícula depende del número de nucleaciones y la velocidad a la cual el material precipita. A bajos

grados de saturación, los cristales precipitados son bien formados, dependiendo de la estructura cristalina final y de otros procesos interfaciales que prevalecen durante el crecimiento. La morfología del precipitado está profundamente afectada por la velocidad de crecimiento del cristal [4].

Impregnación. En este método el soporte ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.) se pone en contacto con una solución que contiene al agente activo que será depositado sobre el soporte. Inicialmente se forma una suspensión para después calentarla bajo un mezclado continuo con el fin de evaporar el solvente y dispersar el agente activo sobre el soporte [5,6].

Intercambio iónico. Este procedimiento consiste en intercambiar grupos hidroxilos o protones del soporte con especies catiónicas o aniónicas en solución. En este método es importante el ajuste del pH para maximizar las interacciones electrónicas entre el soporte y el agente activo [7,8].

Sol-gel. En este método los precursores metal-orgánicos (alcóxidos, principalmente) son mezclados con el agente activo para formar una solución homogénea. El precursor metal-orgánico es hidrolizado mediante la adición de agua mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Debido a que ocurren tanto la reacción de hidrólisis como la de condensación, se forman partículas coloidales o micelas con un diámetro promedio de 10 nm. Estas partículas continúan aumentando de tamaño hasta que se forma el gel del hidróxido u óxido metálico deseado [9-14]. El solvente puede ser eliminado por tratamiento térmico en aire obteniéndose un xerogel o en una autoclave bajo condiciones supercríticas que forman un aerogel. Este es el único método en el cual el precursor del agente activo es adicionado desde el inicio de la reacción. Un mayor grado de control sobre la preparación del catalizador puede llevarse a cabo en comparación con los métodos tradicionales de preparación [15]. La preparación de óxidos metálicos por el método sol-gel, básicamente sucede mediante tres etapas [16]:

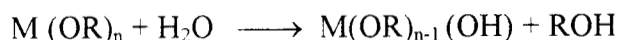
- 1.- Hidrólisis parcial de los alcóxidos metálicos para formar monómeros reactivos.



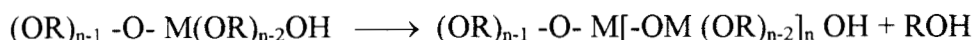
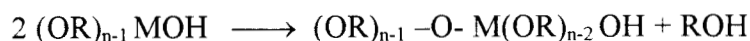
- 2.- Policondesación de estos monómeros para formar oligómeros (formación del sol).
- 3.- Hidrólisis para obtener la polimerización y entrelazar los enlaces dejando una matriz reticulada (formación del gel).

Estas reacciones ocurren simultáneamente después de la primera etapa del proceso.

Formación del monómero (hidrólisis) [17]:



Formación del sol [17]:



El proceso sol-gel, como lo explica Mackenzie [18], parte de una mezcla de líquidos o soluciones; como esta mezcla es de baja viscosidad a un nivel molecular se asume que la homogeneización se completa en poco tiempo. Después de la mezcla, la condensación o polimerización ocurre, y la viscosidad de la solución aumenta mientras se forma el gel.

### 3.2 Obtención del hidróxido de zirconio, $Zr(OH)_4$ .

Los sólidos obtenidos de la precipitación de las sales de zirconio son complejos con fórmula general  $(ZrO_x(OH)_{4-2x} \cdot yH_2O)_m$ , en donde la cantidad relativa de oxígeno, hidróxido y agua dependen principalmente de la velocidad de precipitación y del tipo de sal de zirconio utilizado. A lo largo de este estudio, este tipo de sólidos serán referidos simplemente como hidróxido de zirconio  $Zr(OH)_4$  o como

ZrO<sub>2</sub> hidratado.

La preparación de Zr(OH)<sub>4</sub> se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante la precipitación lenta de una solución acuosa de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O con NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O, manteniendo un pH entre 9 y 10 con agitación constante. El gel blanco obtenido se lavó varias veces con agua desionizada. Después, la pasta blanca obtenida se secó a 100°C durante 12 horas (ver figura 1).

### 3.3 Impregnación del Zr(OH)<sub>4</sub> con H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].

La impregnación con el heteropoliácido se llevó a cabo de la siguiente manera: Primero se preparó una solución 2.5 x 10<sup>-3</sup> M de ácido tungstofosfórico (H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]•6H<sub>2</sub>O) en etanol (referido posteriormente como: ATP). A continuación, se agregaron las cantidades necesarias de esta solución sobre Zr(OH)<sub>4</sub> seco, para obtener el 5, 10, 15, 20 y 25% en peso de ATP en Zr(OH)<sub>4</sub>, eliminando el etanol en un rotavapor a 70°C. Las muestras se calcinaron a 400°C en atmósfera estática de aire durante 4 horas

### 3.4 Preparación de xATP/ZrO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

15ATP/ZrO<sub>2</sub> pH-3. Agitando continuamente a 70°C, se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución a 3 con HCl, y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 1.22 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 15% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de H<sub>2</sub>O y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a 100°C durante 24 hr y se calcina a 400°C durante 4 hr con flujo de aire (ver figura 2).

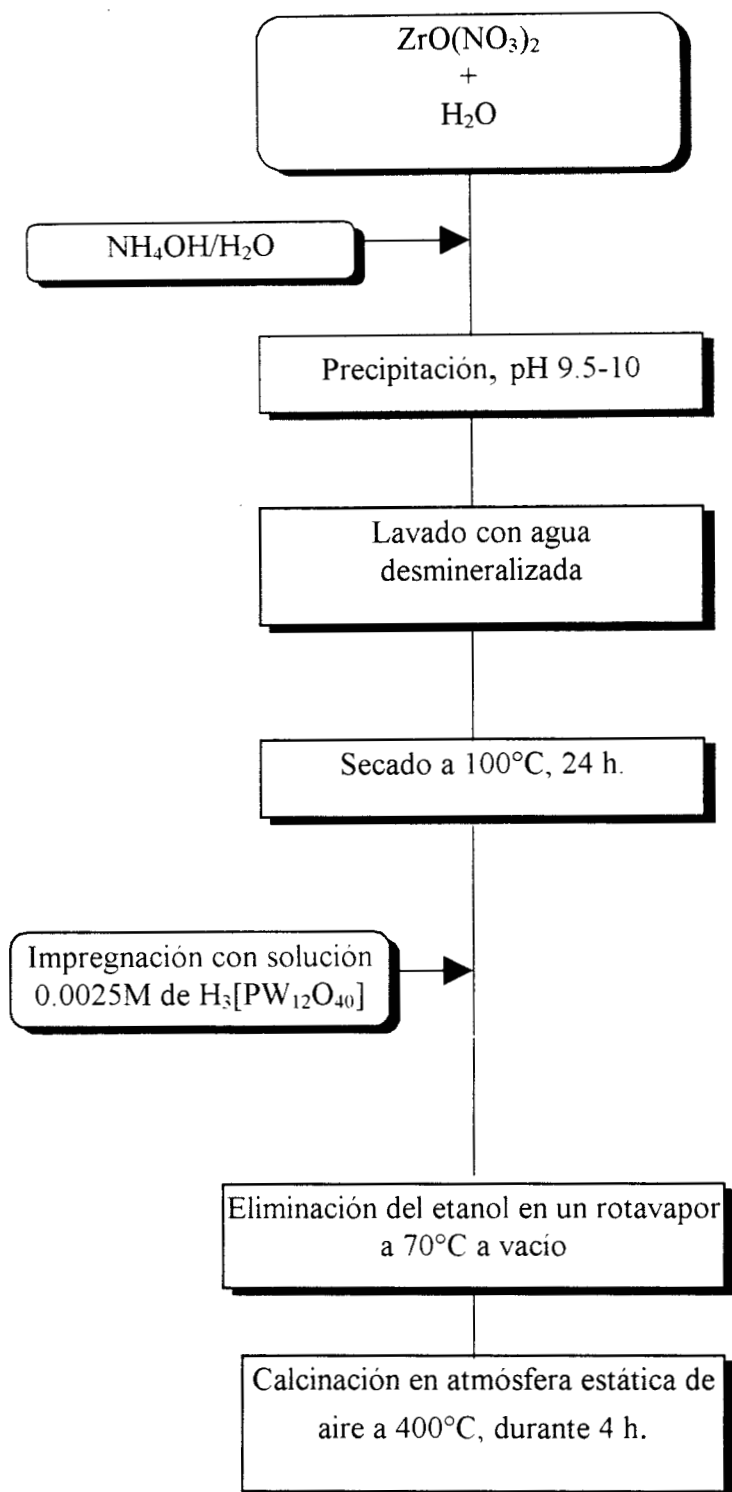


Figura 1. Diagrama de flujo de la preparación de los catalizadores xATP/ZrO<sub>2</sub> por el método de impregnación.

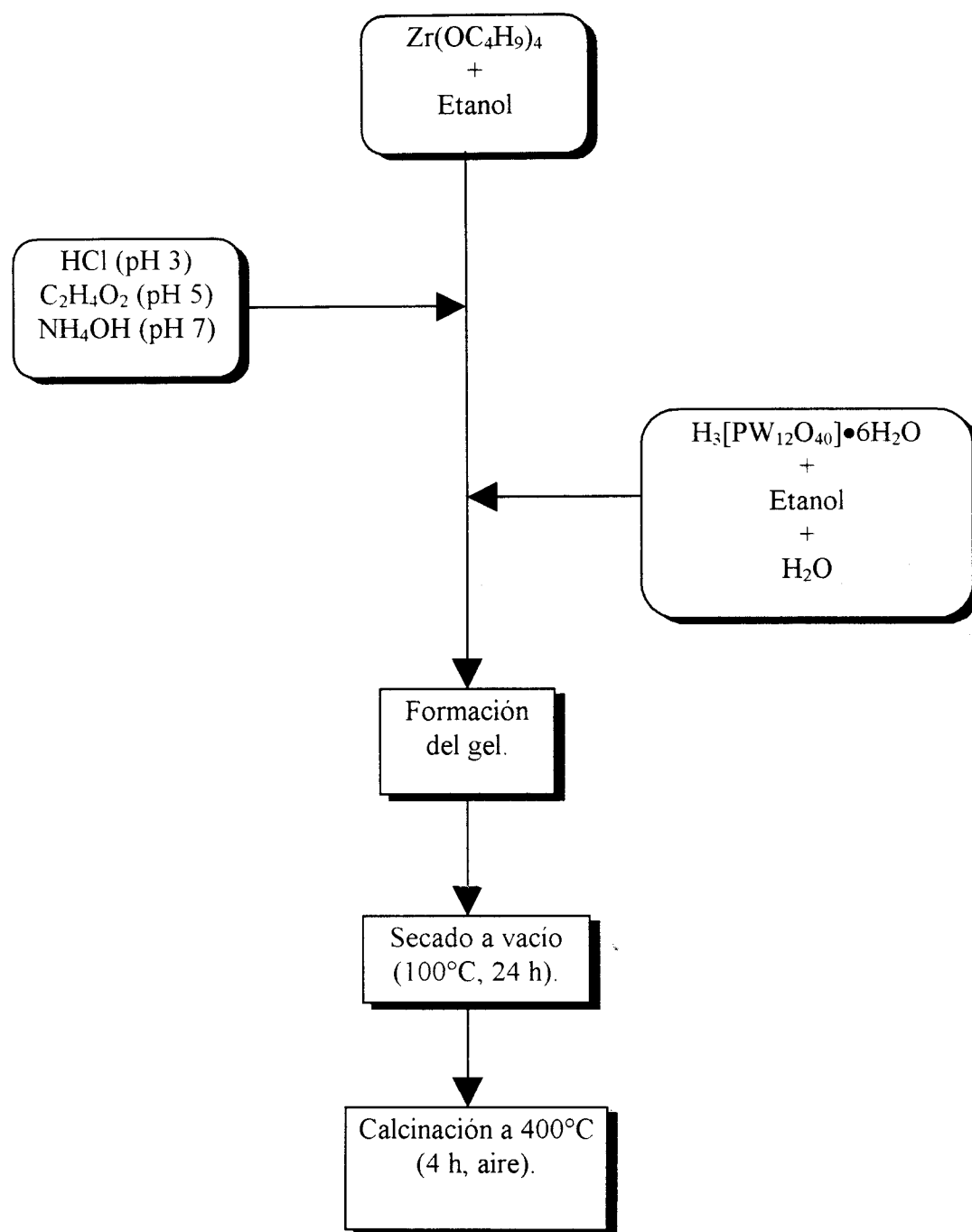


Figura 2. Diagrama de flujo de la preparación de los catalizadores  $x\text{ATP}/\text{ZrO}_2$  por el método sol-gel.

25ATP/ZrO<sub>2</sub> pH-3. Agitando continuamente a 70°C, se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución a 3 con HCl, y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 2.31 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 25% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de H<sub>2</sub>O y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a 100°C durante 24 hr y se calcina a 400°C durante 4 hr con flujo de aire.

15ATP/ZrO<sub>2</sub> pH-5. Agitando continuamente a 70°C, se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución a 5 con ácido acético, y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 1.22 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 15% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de H<sub>2</sub>O y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a 100°C durante 24 hr y se calcina a 400°C durante 4 hr con flujo de aire.

25ATP/ZrO<sub>2</sub> pH-5. Agitando continuamente a 70°C, se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución a 5 con ácido acético, y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 2.31 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 25% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de H<sub>2</sub>O y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a 100°C durante 24 hr y se calcina a 400°C durante 4 hr con flujo de aire.

15ATP/ZrO<sub>2</sub> pH-7. Agitando continuamente a 70°C, se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se

ajusta el pH de la solución a 7 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 1.22 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 15% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 hr y se calcina a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 hr con flujo de aire.

25ATP/ $\text{ZrO}_2$  pH-7. Agitando continuamente a  $70^\circ\text{C}$ , se ponen en reflujo 162.3 mmol de n-Butóxido de zirconio disueltos en 50 ml de etanol durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución a 7 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y a esta temperatura se adiciona mediante goteo lento 2.31 mmol de ATP disueltos en 50 ml de etanol para obtener el 25% en peso de ATP. A continuación se agregan 11.78 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y se deja en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Posteriormente se seca en vacío a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 hr y se calcina a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 hr con flujo de aire.

### 3.5 Bibliografía.

1. J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, Editorial CECSA, segunda edición, cap. 8, 364-367, (1980).
2. N. C. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Editorial McGraw-Hill Book Company, capítulo 4, (1980).
3. O.V. Krylob, *Catalysis by Nonmetals*, Academic Press, New York, 1970.
4. B. L. Leach, *Applied Industrial Catalysis*, Academic Press, Volumen II, (1983).
5. W. Zou and R. D. González, **Catal. Lett.**, 12 (1992) 73.
6. A. L. Bonivardi and M. A. Baltanas, **J. Catal.**, 125 (1990) 243.
7. B. Samanos, P. Boutry and R. C. R. Montarnal, **Acad. Sci. Ser. C.**, 274 (1972) 575.
8. W. Zou and R. D. González, **J. Catal.**, 152 (1995) 291.
9. L. C. Klein, **Ann. Rev. Mar. Sci.**, 15 (1985) 227.
10. B. E. Yoldas, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 1 (1993) 65.
11. L. K. Campbell, B. K. Na and E. I. Ko, **Chem. Mater.**, 4 (1992) 1329.
12. S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini and G. E. E. Gardes, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 5 (1976) 245.
13. K. Balakrishnan and R. D. González, **J. Catal.**, 144 (1993) 395.
14. T. Lopez, L. Herrera, J. Méndez, P. Bosch, R. Gómez and R. D. González, **J. Non-Cryst. Solids.**, 147 (1992) 753.
15. C. Sánchez and J. Livage, **New J. Chem.**, 14 (1990) 513.
16. C. Sánchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, **J. Non-Cryst. Solids.**, 100, (1988) 65.
17. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, Academic Press, (1978).
18. J. D. Mackenzie, **J. Non-Cryst. Solids.**, 73 (1985) 631.

## **4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **4.1 Análisis Térmico.**

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en los cambios que suceden en ciertos intervalos de temperatura tales como transformaciones de fase cristalinas o intercambios de materia y/o energía con el medio circundante, que generalmente pueden ser detectados mediante estas técnicas [1,2].

#### **4.1.1 Análisis Termogravimétrico (ATG).**

El análisis termogravimétrico (ATG) se basa en medir la variación del peso de la muestra sólida conforme se incrementa la temperatura en forma lineal, desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200°C o más. Una curva de masa contra temperatura permite conocer la estabilidad térmica, las velocidades de reacción, los procesos de reacción y descomposición de la muestra [3]; permitiendo esto determinar cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por:

(1) La cantidad de moléculas de agua localizadas en la superficie, determinándose el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles presentes.

(2) La pérdida de moléculas de agua de cristalización o de alguna otra sustancia, que causa una descomposición de la muestra.

(3) La descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una pirólisis provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.

Es posible observar un aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por una oxidación en un rango de temperatura generalmente alto.



#### **4.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD).**

Las diferencias de temperatura entre la muestra a analizar y un material inerte de referencia pueden ser observadas cuando ocurren cambios que involucran los calores de reacción, cambios de fase o cambios estructurales [4,5]. Tanto la muestra como la referencia se calientan linealmente por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de la referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente.

Si el  $\Delta H$  es positivo (reacción endotérmica), la temperatura de la muestra disminuye en comparación con la temperatura de la muestra de referencia. Si el  $\Delta H$  es negativo (reacción exotérmica), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia. Una reacción con  $\Delta H = 0$  no puede ser observada [4,5].

Los análisis de ATG y ATD de los sólidos se realizaron de la siguiente manera: todas las muestras fueron saturadas con vapor de agua a temperatura ambiente durante 24 h en un recipiente cerrado herméticamente antes del análisis térmico. La pérdida de peso y los patrones térmicos de los sólidos fueron registrados simultáneamente en un aparato Netzch STA-409EP mediante una tasa de calentamiento lineal ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) en atmósfera de aire estático. El material de referencia utilizado fue  $\text{ZrO}_2$  activado a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

## 4.2 Difracción de rayos-X (DRX).

El proceso de difracción puede visualizarse como una refracción de los rayos-X provocada por los planos cristalográficos (hkl) los cuales están separados una distancia  $d_{hkl}$ . Con el fin de poder calcular el ángulo formado entre los haces difractados y el plano cristalográfico o conocer la distancia interplanar, Bragg W. L. propuso la siguiente relación:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $n$  el orden del haz difractado,  $\theta$  el ángulo de difracción y  $d_{hkl}$  la distancia interplanar.

El diagrama de difracción de rayos-X de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo de su arreglo atómico. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se comparan con las tarjetas clasificadas del "Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS)" el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

Todos los difractogramas de rayos-X se registraron con un aparato Siemens D 500 adaptado con monocromador de haz secundario para radiación  $K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$  ( $K_{\alpha 2}$  se elimina por medio del "software" diffrac3.0).

### **4.3 Determinación de propiedades texturales.**

Es característico de los catalizadores presentar una estructura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener, en algunos casos, una superficie interna superior a los  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Cuanto más pequeña es una partícula, más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido. En los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, el área externa es despreciable con relación al área interna de contacto. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y, por lo tanto, se verán en principio favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica y la del producto hacia el exterior.

Lo primero se logra haciendo accesibles los centros activos del catalizador, es decir, ubicándolos en la superficie del material catalítico. La eficiencia del proceso catalítico aumentará al incrementarse el número de centros activos por gramo de catalizador y por lo tanto, resultará mayor el área expuesta por gramo de sólido catalítico. La obtención de velocidades de transformación catalítica, útiles desde un punto de vista industrial, requiere de la existencia de interfaces gas-catalizador o líquido-catalizador muy extensas dentro de los reactores.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas está basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller [6,7], conocido como

método BET. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido; dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio del área específica es que se genere una adsorción física, ya que la interacción débil entre el sólido y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Mediante las isothermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

Las áreas superficiales específicas y el diámetro promedio de poro de los sólidos examinados en este estudio fueron obtenidos en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2000 por medio de la adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

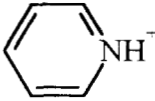
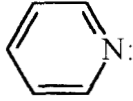
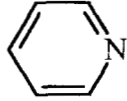
#### **4.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).**

De acuerdo con la definición de acidez, cuando la conversión involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, la acidez es del tipo Brönsted, mientras que si la especie adsorbida comparte su par electrónico con la superficie del sólido, la acidez es de tipo Lewis. Como los métodos para determinar la cantidad de sitios ácidos y la fuerza ácida (TDP de  $\text{NH}_3$ ) no distinguen entre el tipo de estos sitios ácidos, para deducir la acción catalítica de un sólido ácido es necesario distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis.

Aplicando la espectroscopía infrarroja es posible distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis, si a la superficie de un sólido se le adsorbe una molécula básica como la piridina. Esta base se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos Brönsted y Lewis y pueden ser identificadas y cuantificadas mediante espectroscopía infrarroja [8].

En la tabla 1 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

**Tabla 1. Asignación de bandas para la piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.**

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ion piridinio (Brønsted)		3260, 3114, 1638, 1620, 1545 y 1490
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)		3147, 3114, 1620, 1577, 1490 y 1450
Piridina fisisorbida		pico muy ancho cercano a 3000

De estas reacciones es posible obtener información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en la región espectral de 1700 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

De este modo la técnica de espectroscopía infrarroja con piridina es ventajosa, debido a que las posiciones de las bandas de adsorción esperadas en infrarrojo se presentan en la región de 1545  $\text{cm}^{-1}$  para sitios Bronsted y en 1445  $\text{cm}^{-1}$  para sitios Lewis en el espectro característico de los materiales. La cuantificación experimental de la acidez requiere de un sistema especial o celda que permita tener un vacío confiable y un control adecuado de la temperatura.

Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en la superficie de los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", así como la adsorción y termodesorción de la piridina. Las muestras se comprimen en pastillas delgadas ("autosoportadas"), que se introducen dentro de la celda y se desgasifican a 400°C durante 30 min. Después, se enfrían a temperatura ambiente y se

realiza la adsorción de piridina hasta la saturación, el exceso de piridina se elimina mediante el sistema de vacío. Los espectros de infrarrojo se registraron desde temperatura ambiente hasta 400°C, a intervalos de 100°C.

#### **4.5 Termodesorción Programada de NH<sub>3</sub> (TDP-NH<sub>3</sub>).**

Cuando una base gaseosa es adsorbida sobre un sitio fuertemente ácido es más estable que una base adsorbida sobre un sitio ácido débil, lo que ocasiona que sea más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida en los sitios ácidos; aquellos sitios débiles donde se lleva a cabo la fisisorción son evacuados preferentemente. Las mediciones cuantitativas de la cantidad de base desorbida en función de las temperaturas de desorción nos proporcionan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas de las superficies de los sólidos [9].

Un registro de la concentración del material desorbido, es una función del tiempo en el curso de la desorción térmica, el cual puede ser presentado como un perfil de desorción o también como un termograma de desorción. El espectro generalmente consiste en uno o más picos. La posición del pico máximo (T max.) da información concerniente a la fuerza de los sitios ácidos (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva esta relacionada con el número de sitios ácidos (acidez extrínseca).

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en cantidad equimolar, para formar interacciones sobre la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido en particular. Así, después de saturar la superficie de un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco se desorberán cuando se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles las soltaran a bajas temperaturas ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), los de fuerza media a temperatura media ( $200 \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$ ) y los fuertes a altas temperaturas ( $T > 400^{\circ}\text{C}$ ). Las

moléculas de amoníaco desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica.

El análisis por TDP-NH<sub>3</sub> en este estudio se llevó a cabo para todas las muestras como se describe a continuación. Primeramente se pretrató 100 mg de muestra durante 1h a la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y con flujo de helio. Después de esto, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Una vez purgada la muestra, se satura con amoníaco mediante un flujo de 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de 20% de NH<sub>3</sub> en He durante 30 min. A continuación, una corriente de He fluye a través de la muestra para eliminar el exceso de amoníaco gaseoso y débilmente adsorbido a 25°C durante 30 min. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoníaco de la muestra mediante el incremento lineal de la temperatura (10°C min<sup>-1</sup>), lo cual constituye en sí el análisis de TDP. Este análisis de TDP-NH<sub>3</sub> se llevó a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado.

#### **4.6 Espectroscopía Raman.**

Cuando un fotón colisiona con una molécula pueden ocurrir varias cosas. Si la frecuencia del fotón corresponde a una diferencia entre niveles de energía del sistema, el fotón puede ser absorbido. Existe también la posibilidad de que se produzca emisión estimulada. Si la frecuencia del fotón no corresponde a la citada diferencia de energía, se puede dispersar, es decir, puede experimentar un cambio de dirección en el movimiento. La mayoría de los fotones dispersados no habrán experimentado cambio de frecuencia (dispersión Rayleigh). Sin embargo, durante el tiempo en el que el fotón está siendo dispersado, interactúa con la molécula, y parte de la energía del fotón se puede transferir a la

molécula o viceversa, se produce entonces un cambio en la frecuencia del fotón dispersado, que se conoce como efecto Raman, en honor al físico indio que lo observó en 1928 [10].

Hay que distinguir el efecto Raman del fenómeno de absorción de luz. En éste se absorbe un fotón cuya frecuencia corresponde a una diferencia de energía de la molécula, elevándola a un estado excitado. Cuando ha transcurrido cierto tiempo, la molécula excitada puede volver a irradiar el fotón, o perder de otras maneras su energía de excitación. En el efecto Raman, la frecuencia del fotón incidente no tiene ninguna relación con las diferencias de energía de la molécula; el fotón no es absorbido, sino dispersado, de modo que su frecuencia cambia en el proceso.

La espectroscopía Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poliatómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopía Raman tiene que dar un cambio de polarizabilidad molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias [11]. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada ( $\nu_1$ ), una vibración doblemente degenerada ( $\nu_2$ ) y dos vibraciones triplemente degeneradas ( $\nu_3$  y  $\nu_4$ ), de ellas, sólo  $\nu_3$  y  $\nu_4$  son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman.

Los espectros Raman de los sólidos ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinados a temperaturas indicadas se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Labram micro-Raman ISA. La línea de excitación fue de 632.8 nm de un láser de He-Ne. El poder del láser sobre las muestras se mantuvo bajo (aprox. 1mW) para evitar efectos térmicos.



#### **4.7 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ ( $^{31}\text{P}$ MAS-RMN).**

En 1946 dos físicos, Purcell, de la Universidad de Harvard, y Bloch, de la Universidad de Stanford, comunicaron, independientemente, el trascendental descubrimiento del funcionamiento de los núcleos atómicos. La mayoría de los núcleos (incluyendo el protón) y el electrón tienen campos magnéticos propios, pero los efectos de los campos nucleares son demasiado pequeños para poder observarse dentro del campo magnético de la Tierra. Sin embargo, en un campo magnético intenso los núcleos pueden adquirir una orientación específica con los correspondientes niveles de energía potencial. Bloch y Purcell idearon algunas técnicas para poder detectar las pequeñísimas cantidades de energía absorbida o emitida cuando el núcleo pasa de un nivel energético a otro. Así nació la resonancia magnética nuclear, una nueva herramienta en espectroscopía [12]. Existen muy pocos métodos que, como éste, se hayan desarrollado tan rápidamente, pasando de un estudio netamente teórico a aplicaciones prácticas tan variadas que van desde la determinación de la estructura detallada de compuestos bioquímicos complejos hasta la exploración de minerales.

La interacción de los espines nucleares con un campo magnético externo produce un desdoblamiento de los correspondientes niveles de energía. Para núcleos que tienen un momento magnético, las transiciones entre estos niveles ocurren cuando este desdoblamiento corresponde a la energía de la onda incidente (típicamente una frecuencia de 100 MHz). Este fenómeno permite el estudio del ambiente químico de estos núcleos y de sus movimientos dentro del sólido [11].

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  (Magic Angle Spinning: MAS) se realizaron en un espectrómetro Bruker ASX-300 de 300 MHz. Pulsos a 4.5- $\mu\text{s}$  ( $90^\circ$ ) se usaron con una repetición de 5 seg. entre cada pulso para evitar efectos de saturación. Los sólidos se colocaron en rotores cilíndricos de circonia con un diámetro interno de 5 mm y una frecuencia de giro de 5 KHz. El

número de adquisición de datos fue de 500. Todos los espectros se tomaron a temperatura ambiente usando como referencia estándar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para obtener los desplazamiento químicos ( $\delta$ ) de los materiales sólidos.

#### 4.8 Evaluación de la actividad catalítica.

La evaluación catalítica permite verificar la capacidad de los catalizadores antes de ser usados en plantas industriales. Una comparación de las características principales de los catalizadores, actividad, selectividad y estabilidad, es el poder evaluarlos en condiciones operacionales similares a las de los procesos industriales, esto consecuentemente, favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para reproducir aproximadamente las posibles transformaciones (primarias o secundarias) que suceden en los procesos industriales. Por ejemplo, se puede obtener mucha información concerniente a la desintegración catalítica desde la transformación de alcanos, en donde la actividad del catalizador no sólo produce desintegración catalítica, sino que también puede activar reacciones secundarias tales como transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. A este tipo de reacciones se les conoce como **reacciones modelo**.

El uso de reacciones modelo permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por qué un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios -naturaleza, disposición espacial y fuerza- deben ser conocidas.

Las reacciones modelo que se emplearon en este trabajo para el estudio de la actividad catalítica de los diferentes sólidos obtenidos son: (a) la reacción de descomposición de 2-propanol y (b) la de



óxidos metálicos y resinas de intercambio catiónico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos tales como  $\text{ThO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  se obtienen productos de eliminación Hoffmann [14]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

Los heteropoliácidos son altamente activos en las reacciones de deshidratación de alcoholes. La actividad catalítica del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  es más alta que la de la zeolita tipo Y [15]. La deshidratación con heteropoliácidos es única, debido a que la reacción no sólo ocurre sobre la superficie del sólido, sino también dentro de la estructura del sólido [16-18]. La descomposición de 2-propanol ha sido utilizada por diversos autores [19,20] para determinar la acidez de distintos catalizadores. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por Pizzio y col. [21] en la descomposición de 2-propanol catalizada por ATP ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) soportado sobre carbón,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Spheralite y Akzo), en donde se ve claramente la función que pueden tener los soportes sobre la actividad del ATP.

**Tabla 2. Descomposición de 2-propanol con diferentes catalizadores ATP soportados.**

Catalizador	Conversión de 2-propanol	Conversión específica
Temp. reac. 180°C	(% mol)	(1/mg ATP)
ATP-puro	40.0	0.113
ATP- $\text{SiO}_2$	49.6	0.376
ATP- $\text{TiO}_2$	30.4	0.377
ATP-Carbón	25.3	0.186
ATP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Akzo)	14.2	0.112
ATP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Spheralite)	4.3	0.038

Estos resultados muestran que, excepto cuando el ATP se soporta sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Spheralite y Akzo), los valores de conversión específica son mayores a los del ATP puro. Debido a la propiedad

pseudo-líquida de los heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes, todos los protones en el  $H_3PW_{12}O_{40}$  participan en la reacción, lo que explica la alta actividad que presenta.

En este trabajo la evaluación de los sólidos se realizó en un sistema de microreacción, utilizando un microreactor tubular de flujo continuo operado a presión atmosférica. Los productos obtenidos se analizaron cada 15 min. en un cromatógrafo de gases Varian 3700 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de Megaboro GSQ. Algunas condiciones de operación en la reacción de descomposición de 2-propanol se enlistan a continuación:

Temperatura de reacción (°C)	100-175
Flujo de Helio (ml/min.)	60
Temp. saturación del 2-propanol (°C)	40
Presión de saturación del 2-propanol (mmHg)	100
WHSV (hr <sup>-1</sup> )	18.14

#### 4.8.2 Isomerización estructural de 1-buteno.

La isomerización es una reacción que consiste en transformar una molécula en otra que tenga la misma fórmula molecular pero una estructura diferente. Reacciones de isomerización industrialmente importantes son los rearrreglos esqueléticos de los hidrocarburos  $C_4-C_8$ , e isomerización de algunos isómeros de alquil benceno tales como xilenos y etilbencenos [22].

En el caso de sólidos ácidos las reacciones proceden vía carbocationes y la estabilidad de los intermediarios de la reacción determinan la velocidad y la selectividad de la misma.

Debido a que es muy sencilla, la isomerización de n-buteno es una de las reacciones modelo más usadas. Esta reacción puede ocurrir sobre metales y bases, así como también sobre ácidos, mostrando

una gran variedad de mecanismos y tres tipos de reacciones [23,24]:

(1) corrimiento del doble enlace e isomerización cis-trans, la cual ocurre por el intercambio de hidrógeno entre la olefina y los sitios puramente ácidos del catalizador (Lewis + Brönsted).

(2) isomerización cis-trans sin intercambio independiente del corrimiento del doble enlace, catalizada por sitios ácido-base Lewis débiles.

(3) corrimiento del doble enlace e isomerización cis-trans sin intercambio, catalizada por sitios ácido-base Lewis fuertes.

Contraria a la isomerización del corrimiento del doble enlace, la isomerización esqueletal no ocurre ni con metales ni con bases. Esta reacción se lleva a cabo sobre sitios ácidos fuertes Brönsted o Lewis vía intermediario ion carbenio [25,26], mediante un mecanismo de tres pasos: (1) protonación del reactante, (2) rearreglo del ion carbenio formado y (3) desorción del producto, siendo el paso 2 la etapa limitante de la reacción. Si estos pasos no implican un cambio en el grado de ramificación, el rearreglo del ion carbenio ocurre mediante la transferencia del grupo alquil [27].

El corrimiento del doble enlace y la isomerización cis-trans generalmente son mucho más rápidas que la isomerización esqueletal [28]. La reacción de isomerización de n-butenos hacia isobutenos no es utilizada tan frecuentemente, ya que es muy lenta y esta acompañada por la formación de productos secundarios [29]. Esta velocidad tan lenta es debida a la formación de intermediarios iones carbenio primarios [30].

Adicionalmente, los butenos pueden sufrir varias reacciones secundarias como desintegración, oligomerización, polimerización, ciclización, transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. Esto último puede desactivar rápidamente al catalizador.

La evaluación de la actividad catalítica en la reacción de isomerización estructural de 1-buteno de las muestras preparadas se realizó en un microreactor tubular de flujo continuo operando a presión

atmosférica. Los productos obtenidos se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Varian 3700 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de fase KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 60 m de largo por 0.32 mm de diámetro. Las condiciones de operación se enlistan a continuación:

Temperatura de reacción (°C)	300-400
Flujo de 1-buteno (ml/min)	10
Flujo de hidrógeno (ml/min.)	10
Flujo de nitrógeno (ml/min.)	20
Relación hidrógeno/hidrocarburo	1
WHSV (referido al 1-buteno) (hr <sup>-1</sup> )	25.2
$\tau = m/V_o = \text{masa de cat.}/\text{flujo de 1-buteno (g s/lit)}$	300

A los catalizadores se les realizó un pretratamiento in-situ, el cual consiste en hacer pasar al catalizador un flujo de 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de nitrógeno durante una hora a la temperatura de calcinación del material para eliminar cualquier tipo de impureza adsorbida en la superficie.

---

## 4.9 Bibliografía.

1. T. Meisel, **J. Thermal Anal.**, 29 (1984) 1379.
2. M. E. Brown, in *Introd. to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. London Chapman and Hall New York 1988.
3. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn.
4. R. C. Mackenzie, in *Differential Thermal Analysis*, vol. 1 and 2, Academic Press, London, 1969.
5. M. I. Pope and M. D. Judd, in *Differential Thermal Analysis*, Heyden, London, 1977.
6. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, **J. Am. Chem. Soc.**, 60 (1938) 309.
7. S. Brunauer, L. S. Demming, W. E. Demming and E. Teller, **J. Am. Chem. Soc.**, 62 (1940) 1723.
8. E. P. Parry, **J. Catal.**, 2 (1963) 371.
9. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, **Cat. Rev.**, 6(1) (1972) 21.
10. Russell S. Drago, *Physical Methods in Chemistry.*, W. B. Saunders Company, 1977.
11. W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, and J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1979.
12. J. A. Pope, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959.
13. Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama and E. Echigoya, **J. Catal.**, 95 (1985) 49.
14. A. J. Lundenn and R. van Hoozer, **J. Org. Chem.**, 32 (1979) 3386.
15. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, *New Solid Acids and Bases.*, Tokyo and Academic Press, New York London, 1989, pag. 261.
16. T. Okuhara, A. Kasai and N. Hayakawa, **Chem. Lett.**, (1981) 391.
17. T. Okuhara, T. Hashimoto, M. Misono and Y. Yoneda, **Chem. Lett.**, (1983) 576.
18. T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe and Y. Ono, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 55 (1982) 2657.
19. M. Ai and S. Susuki, **J. Catal.**, 26 (1972) 202, 30 (1975) 375.
20. J. R. Sohn and H. J. Jang, **J. Mol. Catal.**, 64 (1991) 349.
21. L. R. Pizzio, C. V. Cáceres and M. N. Blanco, ? pag. 2087.
22. J. H. Sinfelt, *Catalysis*, J. R. Anderson and M. Boudart Eds. vol. 1, Springer, Berlin 1981, pag. 257.
23. Guisnet, J. L. Lemberon, G. Perot and R. Maurel, **J. Catal.**, 48 (1977) 166.



24. J. L. Lemberon, G. Perot and M. Guisnet, **J. Chem Research**, S (1979) 94, M (1979) 1290.
25. C. S. John, C. Kemball and R. A. Rajadhyaksha, **J. Catal.**, 57 (1979) 264.
26. E. A. Irvine, C. S. John, C. Kemball, A. J. Pearmen, M. A. Day and R. J. Sampson, **J. Catal.**, 61 (1980) 326.
27. M. L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. A. Rabo Ed. ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington D. C., 1976, pag. 437.
28. G. Perot, J. L. Lemberon and M. Guisnet, **Bull. Soc. Chim.**, (1977) 355.
29. J. Dubien, L. de Mourgues and Y. Trambouze, **Bull. Soc. Chim.**, (1967) 108.
30. M. Guisnet, *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik et. al. Eds., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1985, pag. 283.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.

### 5.1 Análisis Térmico (ATG y ATD).

Los termogramas de la pérdida de peso de  $x\text{ATP}/\text{ZrO}_2$  fueron muy similares en cada uno de ellos, presentando una disminución gradual del peso de aproximadamente 15% desde temperatura ambiente hasta los 500°C. La pérdida de peso de los materiales es debida principalmente a la deshidratación del ATP y del  $\text{ZrO}_2$  y a la deshidroxilación del  $\text{ZrO}_2$ .

Los termogramas del ATD del  $\text{ZrO}_2$  hidratado y de los sólidos de  $5\text{-}25\text{ATP}/\text{ZrO}_2$  se muestran en la figura 1, y fueron analizados desde temperatura ambiente hasta 1000°C. El termograma (a) corresponde al  $\text{ZrO}_2$  hidratado, este presenta un pico endotérmico (I) muy ancho a 108°C y uno exotérmico (IV) a 438°C. El primer pico se debe a la remoción de moléculas de agua fisisorbida y de cristalización, y el segundo a la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  a la fase tetragonal metaestable. De acuerdo con nuestros resultados obtenidos por DRX (ver sección 5.2), la asignación de estos picos concuerda con los datos obtenidos por Mercera y col. [1]. En la curva (b), se muestra que al adicionar una pequeña porción de ATP (5% peso) al precipitado fresco de  $\text{ZrO}_2$ , provoca cambios importantes en el comportamiento térmico. Además de los picos I y IV, aparecen dos picos exotérmicos a 311 y 410°C (II y III, respectivamente). Estos dos picos exotérmicos no aparecen en los ATD del ATP puro (figura 2.c), ni en el  $\text{ZrO}_2$  hidratado (figura 1.a), ni en el termograma del ATP impregnado sobre una  $\text{ZrO}_2$  estabilizada previamente a 500°C (figura 2.d). Por lo tanto, estos resultados sugieren que los picos II y III están asociados a la formación de enlaces Zr-O-W entre los oxígenos terminales, W=O, del ATP y las especies  $\equiv\text{Zr}^+$  que se encuentran en la superficie. Considerando que los heteropolianiones tipo Keggin muestran un arreglo cubo-

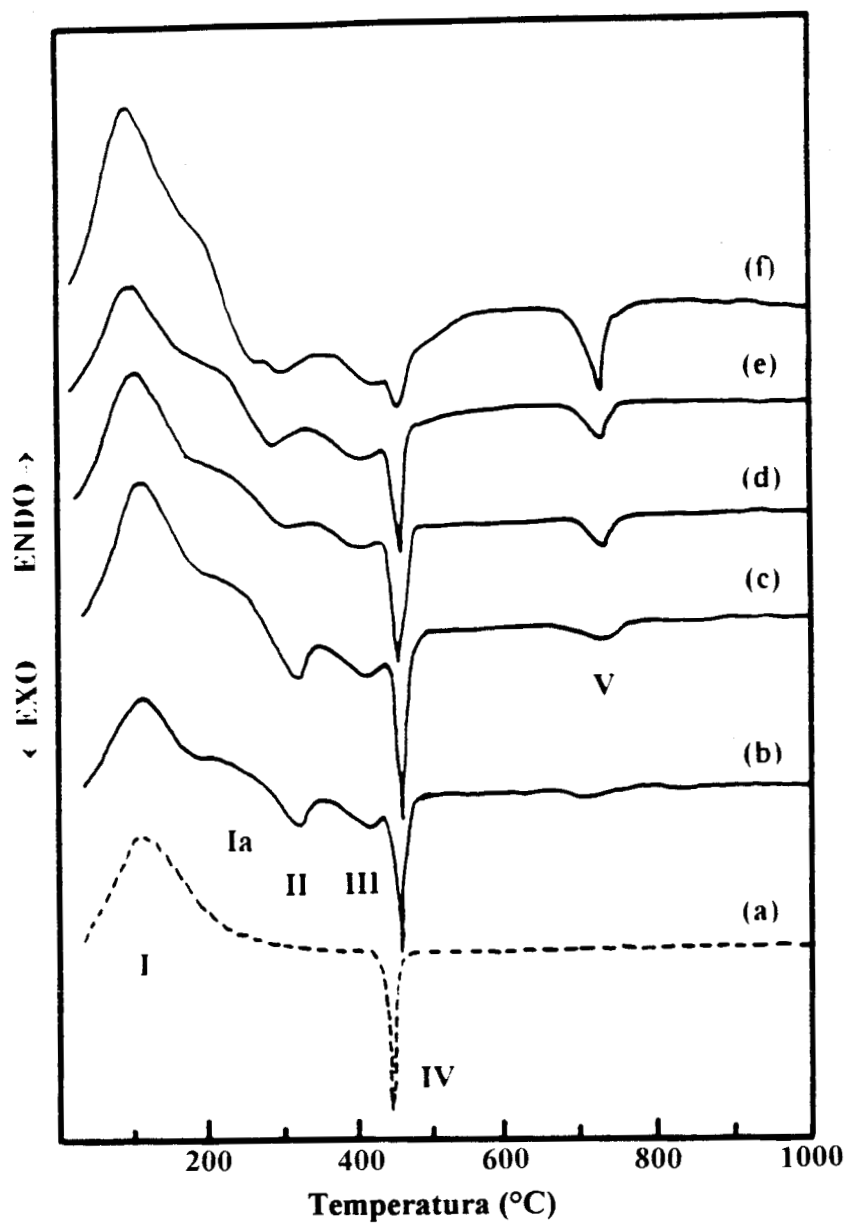


Figura 1. Curvas ATD de: (a)  $ZrO_2$  hidratado y  $ZrO_2$  hidratado con (b) 5, (c) 10, (d) 16, (e) 20 y (f) 25 % en peso de ATP.

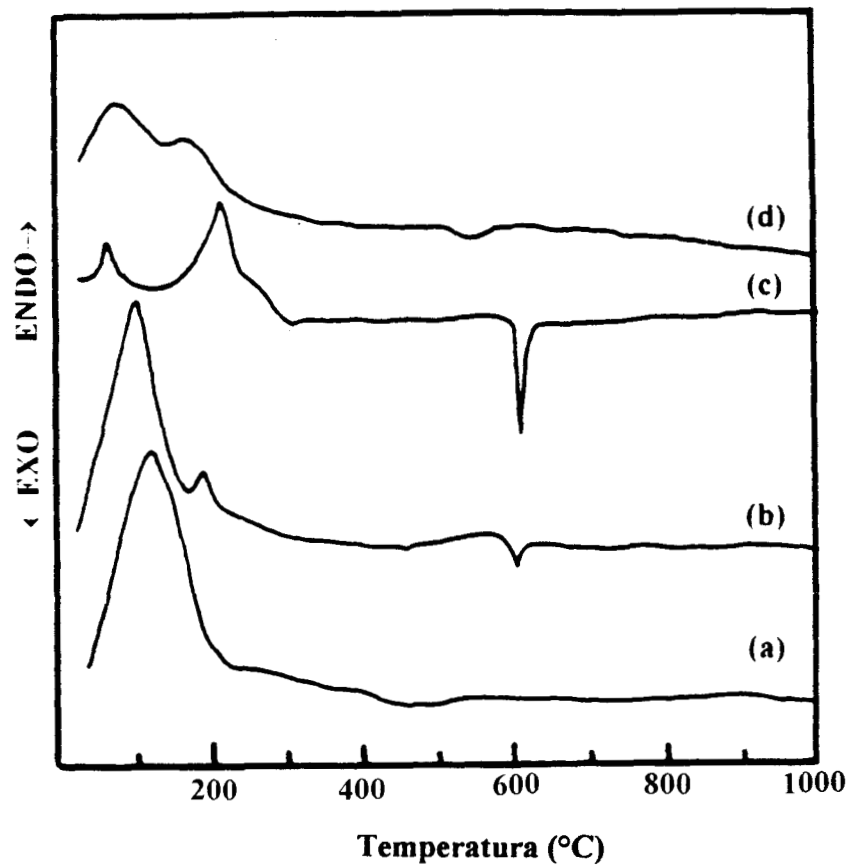


Figura 2. Curvas ATD de: (a)  $\text{SiO}_2$  hidratado, (b)  $\text{SiO}_2$  hidratado con 20 % en peso de ATP, (c) ATP puro y (d)  $\text{ZrO}_2$  previamente calcinado a  $500^\circ\text{C}$  e impregnado con 20% en peso de ATP.

octaédrico (ver figura 2 del cap. 2), el pico II puede ocurrir inicialmente entre los oxígenos terminales adyacentes a la superficie (cuatro átomos de oxígeno o más) y el siguiente pico (III) puede ocurrir con el resto de los oxígenos terminales debido al rearrreglo estructural o cristalización del  $ZrO_2$ . Por otro lado, el pico III puede estar relacionado también con la remoción de los protones del ATP los cuales pueden reaccionar con los grupos Zr-OH formando agua. De acuerdo con lo reportado por los grupos de Moffat y Mioc [2,3], los protones del ATP puro reaccionan con los mismos átomos de oxígeno que constituyen la estructura Keggin para formar agua, ocurriendo esta reacción entre los 400 y 500°C. En todos los sólidos ATP/ $ZrO_2$  el pico I está acompañado por un pico endotérmico (Ia) aproximadamente a 200°C, el cual se encuentra parcialmente traslapado con el primer pico. El pico Ia proviene de las moléculas de agua enlazadas con el ATP, por ejemplo,  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ , las cuales son liberadas entre los 200 y 240°C [3,4]; esto concuerda con el segundo pico endotérmico que aparece en el termograma del ATP puro mostrado en la figura 2.c. En las figuras 1.c-f, un pico exotérmico (V) aparece a 720°C, haciéndose más intenso conforme se incrementa el contenido de ATP. Este pico proviene de la cristalización de los tungstatos formados por la descomposición del heteropoliácido. La temperatura en la cual ocurre esta transición depende de la naturaleza del soporte usado. Por ejemplo, en la figura 2, esta transición en el ATP puro o depositado sobre sílice fresca ocurre a 600°C (curva c y b, respectivamente). Estos resultados indican que la interacción de los tungstatos con la  $ZrO_2$  es mucho más fuerte que con  $SiO_2$ , ya que ocurre un retraso considerable en la cristalización de tungstatos.

## 5.2 Evolución de la estructura de los catalizadores ATP/ZrO<sub>2</sub> durante el tratamiento térmico (DRX).

Con el objeto de examinar los cambios estructurales que pudieran presentarse en los catalizadores ATP/ZrO<sub>2</sub> durante el proceso de calcinación, se seleccionó el catalizador de mayor contenido de ATP (25% p.) como representativo de los de menor contenido de ATP. En la figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de 25ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinado a temperaturas indicadas durante 4 h en aire. En esta figura, la curva (a) proviene de una muestra secada a 120°C y está constituida por picos muy anchos característicos de ZrO<sub>2</sub> microcristalino hidratado. En la curva (b), obtenida después de calcinar a 500°C, una porción del material cristalizó como fase tetragonal de ZrO<sub>2</sub>, mostrando la ausencia completa de picos relacionados con alguna fase cristalina del ATP (el pico más intenso del ATP sólido aparece aproximadamente en  $2\theta = 10^\circ$ ) aún con el contenido considerablemente alto de ATP. Estos resultados se pueden deber probablemente a que las partículas de ATP sean muy pequeñas y/o a que se encuentren muy dispersas, y por lo tanto sean indetectables mediante DRX. De acuerdo a estos resultados, Y. Izumi y col. han reportado que los picos característicos de difracción del ATP en 25% p. ATP/SiO<sub>2</sub> solo se pueden distinguir con contenidos superiores a 25 % p. de ATP [5]. Por otro lado, cuando el catalizador se calcina a 650°C (curva c), prácticamente todo el material cristaliza en la fase tetragonal de la ZrO<sub>2</sub>; pero esta vez incluyendo picos claramente asociados a la fase monoclinica del WO<sub>3</sub>. Cuando se calcina a 750°C (curva d) se produce un claro crecimiento del tamaño de cristal tanto en las fases tetragonal de la ZrO<sub>2</sub> como en la monoclinica de WO<sub>3</sub> (observe que los picos de difracción se hacen considerablemente más estrechos). De estos resultados se puede concluir que el heteropolianión Keggin se colapsa a temperaturas iguales o mayores que 500°C. Adicionalmente, la ausencia de picos asociados a la fase monoclinica de la ZrO<sub>2</sub>, aún después de calcinar a 750°C (curva d)

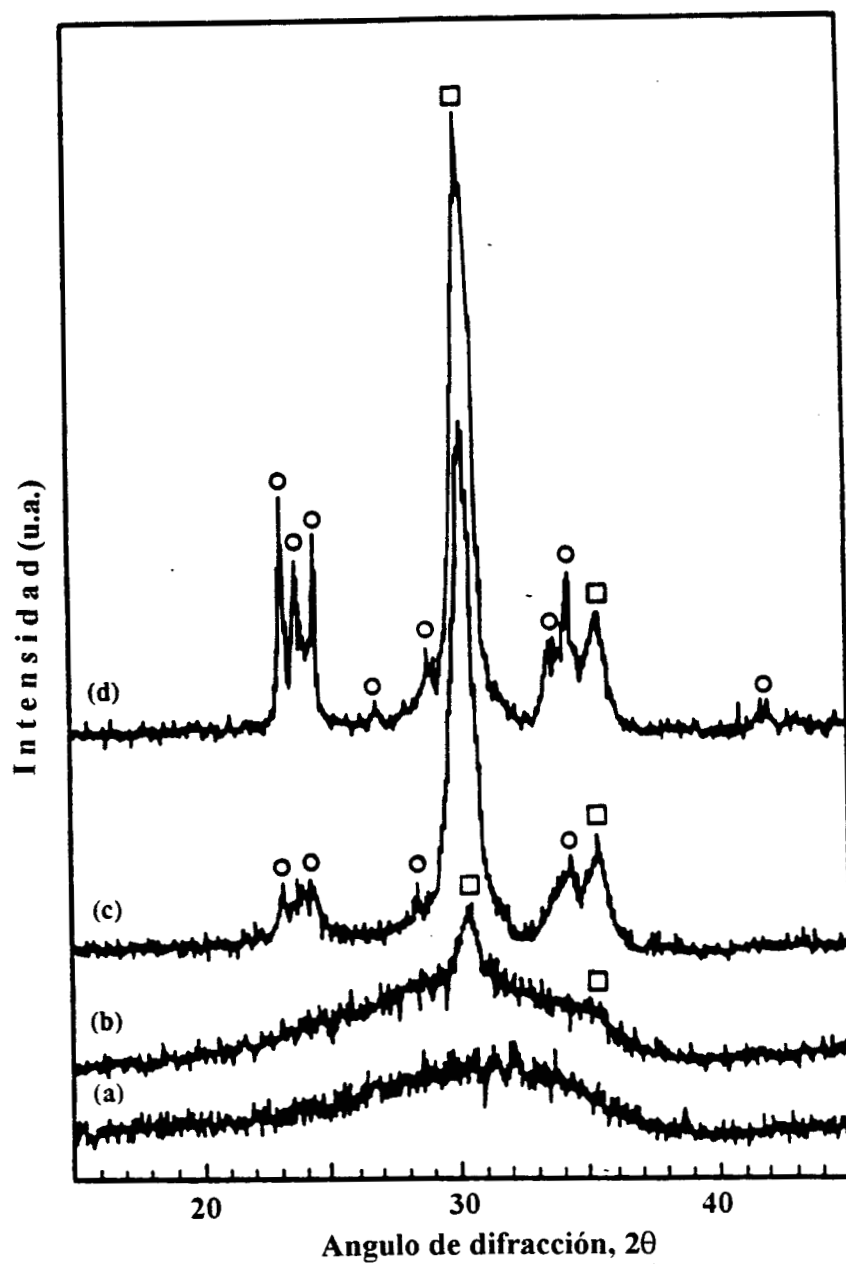


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X del sólido 25ATP/ $\text{ZrO}_2$  tratado a: (a)  $120^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$ , (c)  $650^\circ\text{C}$  y (d)  $750^\circ\text{C}$   $\square$   $\text{ZrO}_2$  (tetragonal),  $\circ$   $\text{WO}_3$  (monoclínico).

indica que el ATP y/o los fragmentos generados por su ruptura (tungstos y fosfatos), estabilizan la fase tetragonal de la  $ZrO_2$ . Típicamente, una  $ZrO_2$  obtenida mediante precipitación de una solución acuosa de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (en condiciones similares a las utilizadas en este estudio) se transforma de la fase tetragonal a la monoclinica a  $550^\circ C$  [6].

### 5.3 Determinación de propiedades texturales.

La tabla 1 muestra el efecto de la adición del ATP en el área superficial específica y el diámetro promedio de poro de los diferentes sólidos de ATP/ $ZrO_2$ . El  $ZrO_2$  puro calcinado a  $400^\circ C$  tiene un área específica de  $132 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que la adición de ATP ocasiona una estabilización del área específica de los sólidos resultantes. Por ejemplo, al depositar el 20% de ATP sobre  $ZrO_2$  y posteriormente tratarlo térmicamente a  $400^\circ C$ , se obtiene un incremento del área específica del 37%, en comparación con  $ZrO_2$  puro. Un efecto de estabilización similar se observa cuando estos sólidos son tratados a  $500^\circ C$ , los cuales presentan una reducción en área específica del 40 al 60% (ver figura 4). Este mismo efecto ocurre cuando se deposita ATP sobre  $SiO_2$  previamente seco a  $120^\circ C$ . Por ejemplo, en la tabla 1 el sólido 16.6ATP/ $SiO_2$  muestra un área específica de un 22 % más grande que la correspondiente a la  $SiO_2$  pura cuando ambos son tratados térmicamente a  $400^\circ C$ . Se ha reportado que al adicionar iones sulfato al  $ZrO_2$  fresco y posteriormente calcinarlo a  $500\text{-}600^\circ C$ , se obtiene un sólido con mayor área específica en comparación con el  $ZrO_2$  sin grupos sulfato, debido a un efecto estabilizador en la estructura del  $ZrO_2$  [7].



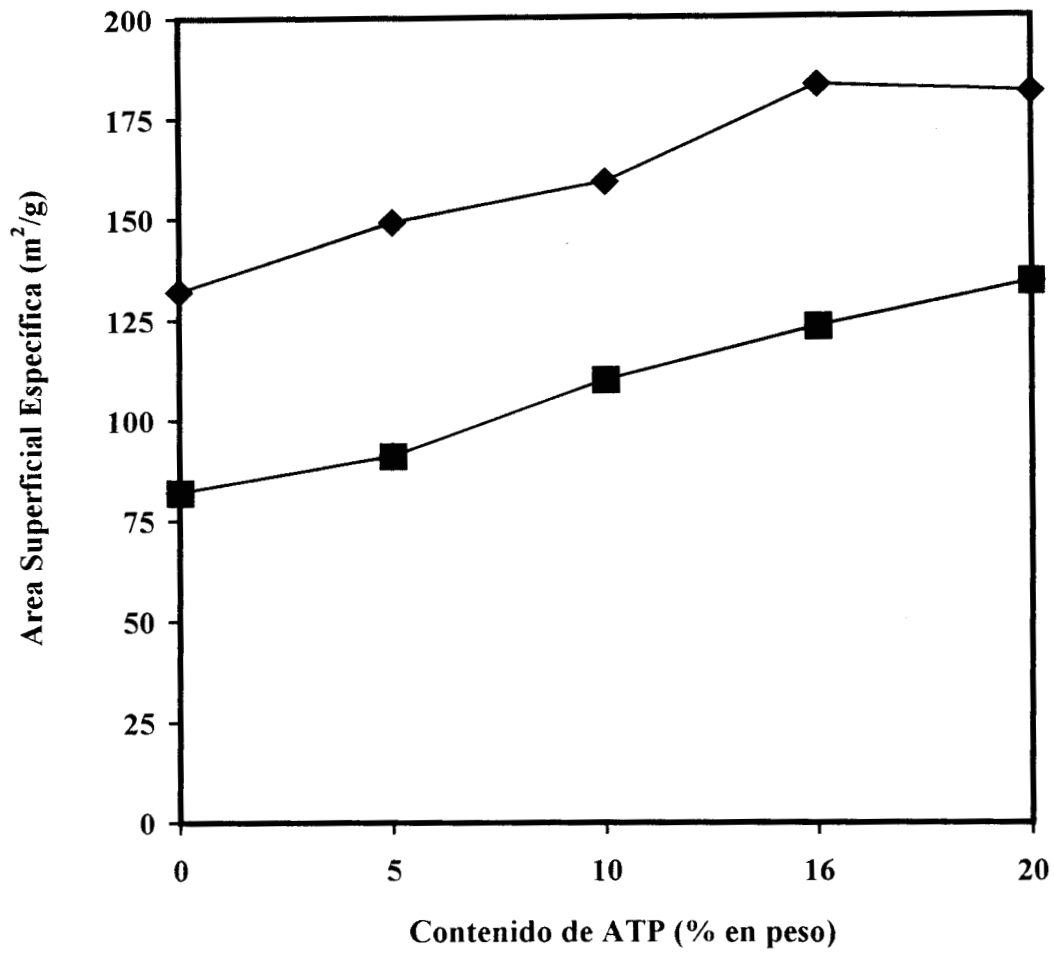


Figura 4. Efecto del contenido de ATP sobre el área superficial específica de los sólido xATP/ZrO<sub>2</sub> calcinados a: ◆ 400°C y ■ 500°C.

**Tabla 1. Propiedades Texturales de los sólidos impregnados con ATP.**

Catalizador*	Área Superficial ( m <sup>2</sup> / gr. cat. )	Diam. Prom. Poro ( Å )
ZrO <sub>2</sub>	132	70
5ATP/ZrO <sub>2</sub>	149	63
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	159	61
16.6ATP/ZrO <sub>2</sub>	183	55
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	181	57
SiO <sub>2</sub>	383	23
16.6ATP/SiO <sub>2</sub>	469	25

\*Calcinados a 400°C, 4 h.

En esta misma tabla 1 se obtuvieron diámetros promedio de poro menores conforme aumenta el contenido de ATP. El tratamiento térmico a 400°C del ZrO<sub>2</sub> genera una distribución unimodal de poros con un diámetro promedio de 70 Å (ver figura 5a). Sin embargo, al incorporar ATP sobre ZrO<sub>2</sub> (figuras 5b-d), el sólido resultante presenta una distribución bimodal con un claro incremento en la población de poros de 30-40 Å, lo que origina un aumento del área específica. Se sabe por Izumi y col. [5], que el diámetro promedio de una unidad Keggin es de aproximadamente 10Å; estas unidades Keggin al colocarse dentro de los poros más grandes del ZrO<sub>2</sub> (70Å) se convierten en poros más pequeños.

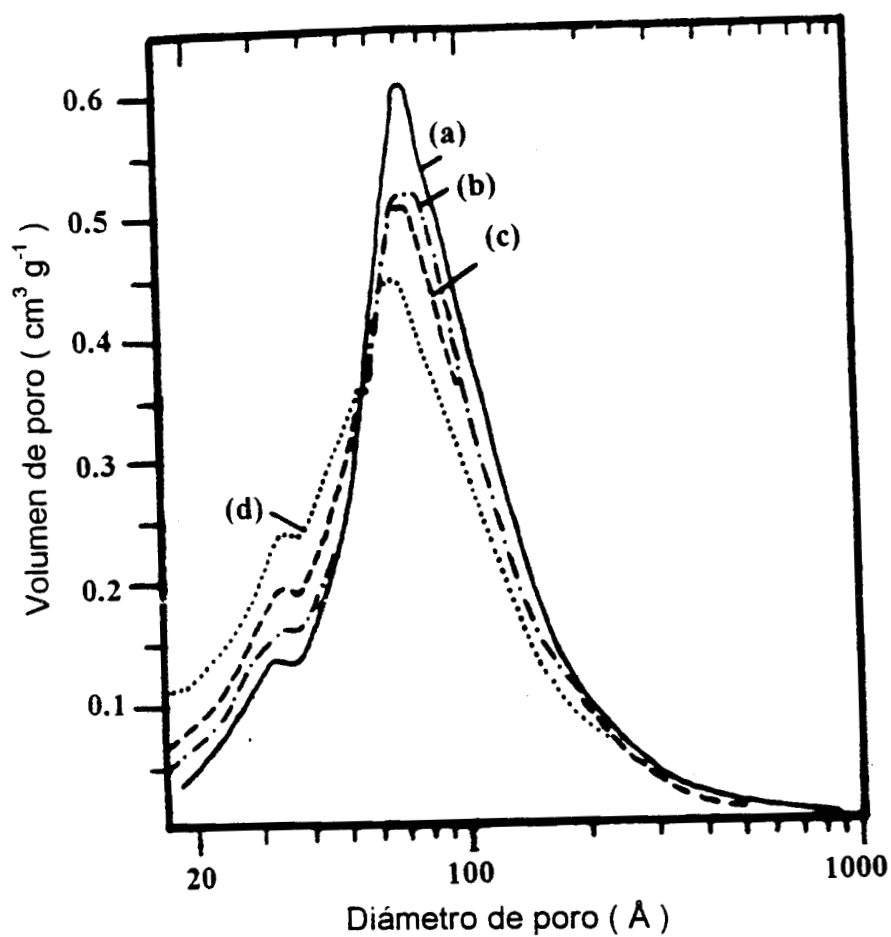


Figura 5. Distribución del tamaño de poro de: (a)  $ZrO_2$ , (b)  $5ATP/ZrO_2$ , (c)  $10ATP/ZrO_2$  y (d)  $20ATP/ZrO_2$ .

## 5.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

Para comprobar si la estructura del ion Keggin del ATP se conserva sobre la superficie del  $ZrO_2$ , se tomó su espectro FTIR al sólido  $25ATP/ZrO_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Como se muestra en la figura 6, el grupo de frecuencias de las triadas de  $W_3O_{13}$  de los ATP impregnados son muy similares a los observados en el ATP puro [8] (comparar los espectros a y b). Sin embargo, algunas de las bandas de los ATP en la región de  $100-600\text{ cm}^{-1}$  están parcialmente traslapadas con las bandas del  $ZrO_2$  (comparar con el espectro h). Por otro lado, algunos experimentos de termodesorción programada realizados sobre ATP indican que sus moléculas de agua ( $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ ) se desorben del sólido a una temperatura cercana a los  $200^\circ\text{C}$ . Para los aniones Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , la banda de IR a  $1080\text{ cm}^{-1}$  en el espectro (a) esta separada de las otras bandas del espectro, y proviene de la vibración  $\nu_3$  del tetraedro central  $PO_4$  [8]. Sin embargo, cuando el ATP es impregnado sobre  $ZrO_2$  hidratado, esta banda se transforma en un doblete a  $1087$  y  $1055\text{ cm}^{-1}$  (espectro b). Este desdoblamiento se debe probablemente a la disminución de simetría del tetraedro central  $PO_4$  como ha sido reportado para los aniones Keggin lacunarios  $[PW_{11}O_{39}]^{8-}$  [9]. La banda a  $956\text{ cm}^{-1}$  en el espectro (b) asignada a la vibración  $\nu_{as}$  de  $W=O$  (oxígenos terminales en la estructura Keggin), comparándola con el espectro del ATP puro (espectro a), es desplazada hacia la región de más baja energía, indicando un debilitamiento en la cohesión del anión [8]. La vibración  $\nu_{as}$  del enlace  $W-O-W$  (oxígenos conectados a dos octaedros  $WO_6$ ) aparece a  $810\text{ cm}^{-1}$  en el espectro (a) del ATP puro, esta vibración se observa claramente en el sólido de  $25ATP/ZrO_2$ , pero esta frecuencia ha disminuido a  $797\text{ cm}^{-1}$ , debido a la misma razón explicada arriba. Cuando la muestra es tratada térmicamente a  $100$  y  $200^\circ\text{C}$ , el doblete de la banda de la vibración  $\nu_{as}$  del  $P-O$  se ensancha y sólo una banda puede ser observada aproximadamente a  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Debido a esto, la banda a  $956\text{ cm}^{-1}$  se ensancha y es menos intensa. La deshidratación y/o

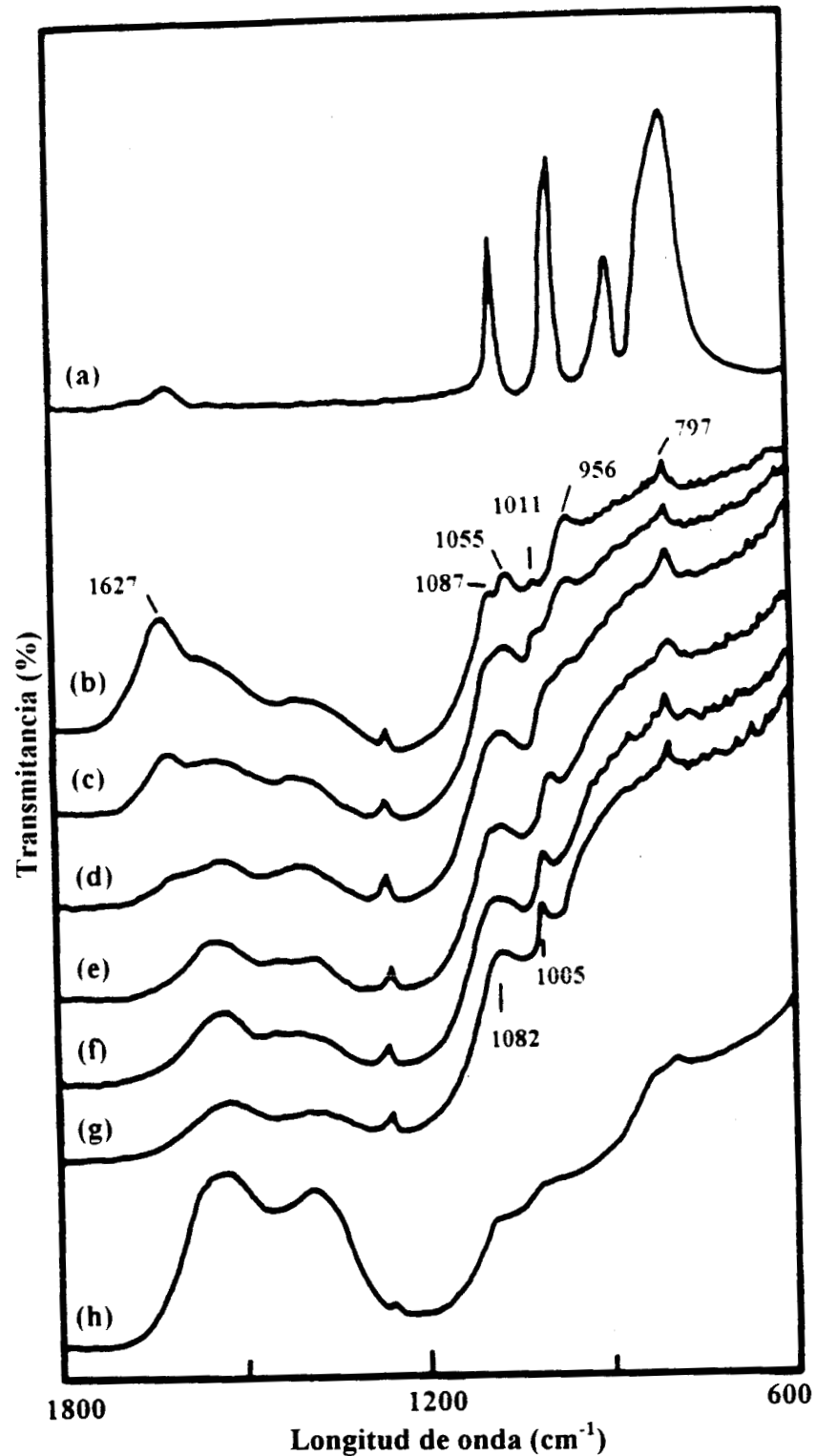


Figura 6. Espectros FTIR de (a) ATP puro y de 25ATP/ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a: (b) temperatura ambiente, (c) 120°C, (d) 200°C, (e) 300°C, (f) 400°C, (g) 500°C y (h) ZrO<sub>2</sub> calcinado a 400°C.

deshidroxilación del  $ZrO_2$  hidratado ocurre entre los 100 y 200°C. Esta deshidratación puede ser la responsable del rearrreglo del ATP sobre la superficie del  $ZrO_2$ . Las moléculas que contienen protones como el  $H_2O$  y los grupos  $Zr-OH$  superficiales son probablemente las que interaccionan fuertemente con los aniones Keggin debido a su naturaleza altamente polar. A 300°C la banda a  $956\text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente, debido a la interacción de algunos enlaces oxo,  $W=O$ , los cuales probablemente se transforman en enlaces  $W-O-Zr$ . Cada unidad Keggin de ATP tiene 12 oxígenos terminales y sólo los enlaces oxo,  $W=O$ , adyacentes a la superficie del  $ZrO_2$ , son los que participarían en la formación de los enlaces  $W-O-Zr$ . La intensidad de esta banda ( $956\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye y finalmente desaparece a 300°C; lo mismo sucede con la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  del agua. Por lo que a esto se refiere, la banda a  $956\text{ cm}^{-1}$  puede estar asociada con los enlaces  $W=O$  terminales, los cuales interaccionan con las moléculas de agua. Por otro lado, una banda débil cercana a  $1000\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de estiramiento de los grupos  $W=O$ , se hace más prominente por encima de los 300°C y puede estar asociada a los grupos  $W=O$  que dejan de interaccionar con las moléculas de agua, al remover estas últimas. Entre 300 y 500°C las bandas adscritas previamente a la unidad Keggin se mantienen claramente distinguibles.

Con el fin de determinar el tipo de sitios ácidos (Lewis y/o Brönsted) sobre  $20ATP/ZrO_2$  calcinado a 400°C, el sólido se expuso en un ambiente de piridina y se tomó el espectro IR en el rango de  $1400$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  (figura 7). En el espectro (a) tomado después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente podemos observar bandas débiles a  $1637$ ,  $1546$  y  $1533\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a sitios ácidos Brönsted [10], bandas intensas a  $1610$  y  $1442\text{ cm}^{-1}$ , adscritas a los sitios ácidos Lewis fuertes [10] y dos bandas débiles a  $1595$  y  $1577\text{ cm}^{-1}$ , originadas por los sitios ácidos Lewis débiles. La banda a  $1488\text{ cm}^{-1}$  ha sido adscrita tanto a los sitios ácidos totales Lewis y Brönsted [10]. Cuando la muestra es evacuada a 100°C durante 15 minutos (espectro b), las bandas asignadas a los sitios ácidos Lewis y Brönsted débiles desaparecen casi completamente. Sin embargo, las bandas a  $1610$  y  $1442\text{ cm}^{-1}$  son

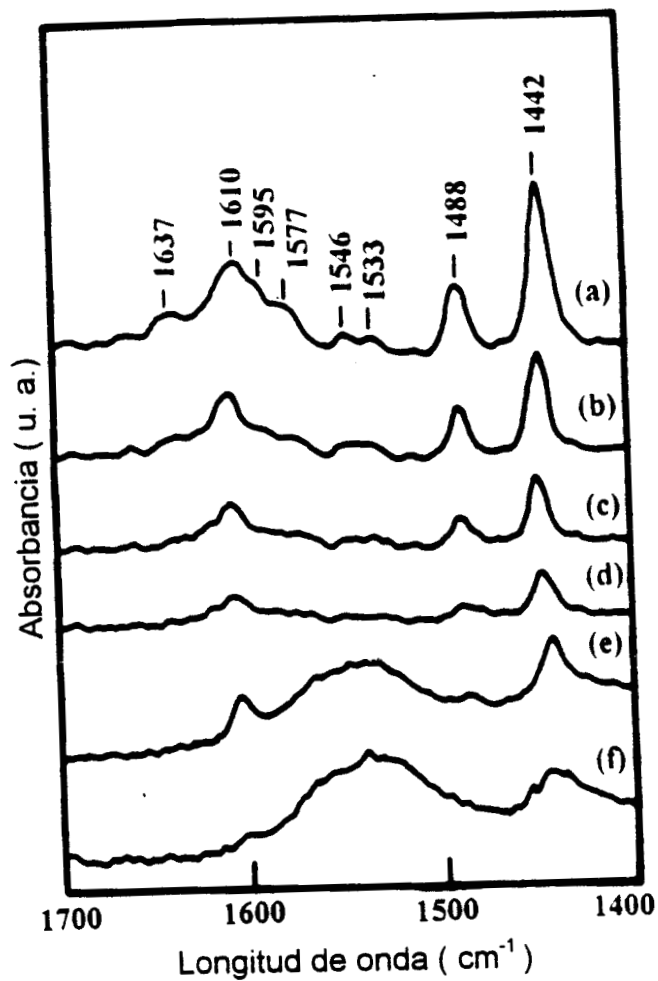


Figura 7. Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre 20ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinado a 400°C. (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C y (f) espectro de referencia tomado antes de la adsorción de piridina.

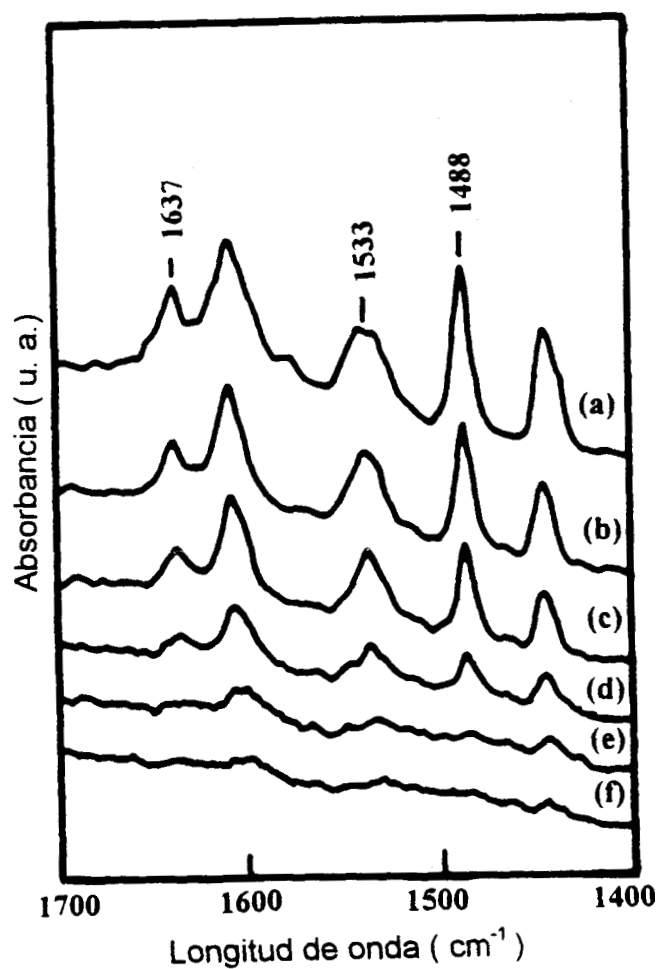


Figura 8. Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre 20% ATP impregnado sobre  $ZrO_2$  previamente calcinado a  $400^\circ C$ . (a) temperatura ambiente, (b)  $100^\circ C$ , (c)  $200^\circ C$ , (d)  $300^\circ C$ , (e)  $400^\circ C$  y (f) espectro de referencia tomado antes de la adsorción de piridina.



visibles cuando se evacua el sólido a 200, 300 y 400°C (espectro c, d y e, respectivamente). Estos resultados indican que estas bandas son originadas por sitios ácidos Lewis fuertes.

Sin embargo, se ha reportado que el ATP puro presenta principalmente acidez tipo Brønsted, debido a los 3 hidrógenos que contiene [11]. Al depositar ATP sobre un precipitado fresco de  $ZrO_2$  y posteriormente someterlo a un tratamiento térmico, sufre procesos de deshidroxilación y de transformación estructural, lo cual implica como ya se presentó en secciones anteriores, que algunos de los grupos OH puedan reaccionar con los protones ácidos del ATP para formar agua, perdiendo el ATP sus propiedades ácidas tipo Brønsted (ver figura 7). Para aclarar este punto, se impregnó una  $ZrO_2$  previamente calcinada a 400°C con 20% en peso de ATP. El espectro FTIR de piridina adsorbida de este sólido se muestra en la figura 8. Comparándolo con la figura anterior, las bandas adscritas a los sitios ácidos tipo Brønsted (1639 y 1538  $cm^{-1}$ ) son más prominentes y claramente observables a 400°C, lo cual indica que estos sitios Brønsted son más fuertes. En este caso, los protones ácidos se mantienen unidos al heteropolianión, debido a la ausencia de grupos (OH) superficiales sobre  $ZrO_2$ , con los que reaccionan produciendo agua. Considerando que los protones del ATP reaccionan con grupos (OH) del  $ZrO_2$  hidratado formándose  $H_2O$ , se puede suponer que algunos enlaces terminales W=O del ATP reaccionen con especies parcialmente deshidroxiladas  $\equiv Zr^-$ , ocasionando un anclamiento del ATP en el  $ZrO_2$ . Los ATP pueden ocasionar un efecto de deficiencia electrónica sobre los cationes  $Zr^{4+}$  superficiales, haciendo que se comporten como sitios ácidos Lewis fuertes. De hecho, las propiedades superácidas de la zirconia sulfatada han sido atribuidas a un efecto similar de deficiencia electrónica debido a los grupos sulfato enlazados al Zr [12-14].

## 5.5 Termodesorción programada de $\text{NH}_3$ (TDP- $\text{NH}_3$ ).

La relación entre la cantidad del ATP soportado y el número total de sitios ácidos sobre  $\text{ZrO}_2$  se examinó utilizando el método de TDP- $\text{NH}_3$ . La figura 9 muestra los perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  de los sólidos con 5, 10, 16.6, 20 y 25ATP/ $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{ZrO}_2$  puro, calcinados a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas. El termograma del  $\text{ZrO}_2$  puro está compuesto de dos picos anchos con una intensidad máxima a  $170$  y  $270^\circ\text{C}$ , respectivamente. El área del pico de desorción representa la acidez total del ATP/ $\text{ZrO}_2$ , el cual aumenta progresivamente conforme se incrementa el contenido de heteropoliácido. Los termogramas de desorción de 5-25ATP/ $\text{ZrO}_2$  muestran una forma similar al del  $\text{ZrO}_2$ , pero la intensidad de los picos de desorción se incrementa con el aumento del contenido de ATP. Eventualmente, el pico a alta temperatura llega a ser más prominente con el incremento en el contenido de ATP (comparar termograma de  $\text{ZrO}_2$  con 16ATP/ $\text{ZrO}_2$ ). Claramente, la adición de ATP al  $\text{ZrO}_2$  hidratado incrementa el número de sitios ácidos en el sólido. Por ejemplo, el número de sitios ácidos sobre 25ATP/ $\text{ZrO}_2$  es 2.6 veces más grande que en el  $\text{ZrO}_2$  puro. En la tabla 2, la cantidad de sitios ácidos por unidad Keggin en los sólidos de 10-20ATP/ $\text{ZrO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$  es aproximadamente cinco. De acuerdo con esto, el ATP puro absorbe cinco moléculas de amoníaco por unidad Keggin, después del calentamiento y evacuación a  $200^\circ\text{C}$  [15]. Solamente tres moléculas de amoníaco son necesarias para neutralizar la carga electrónica del polianión; el exceso de amoníaco absorbido puede deberse a la formación de sitios ácidos en el  $\text{ZrO}_2$  gracias a la interacción del ATP con el soporte. Sin embargo, cuando los catalizadores son calcinados a  $500^\circ\text{C}$  presentan un incremento en el número de sitios ácidos por unidad Keggin así como también en la densidad de sitios ácidos (ver tabla 3). Estos resultados pueden estar relacionados con la descomposición del ATP, la cual ocurre entre los  $450$  y  $500^\circ\text{C}$  [15,16].

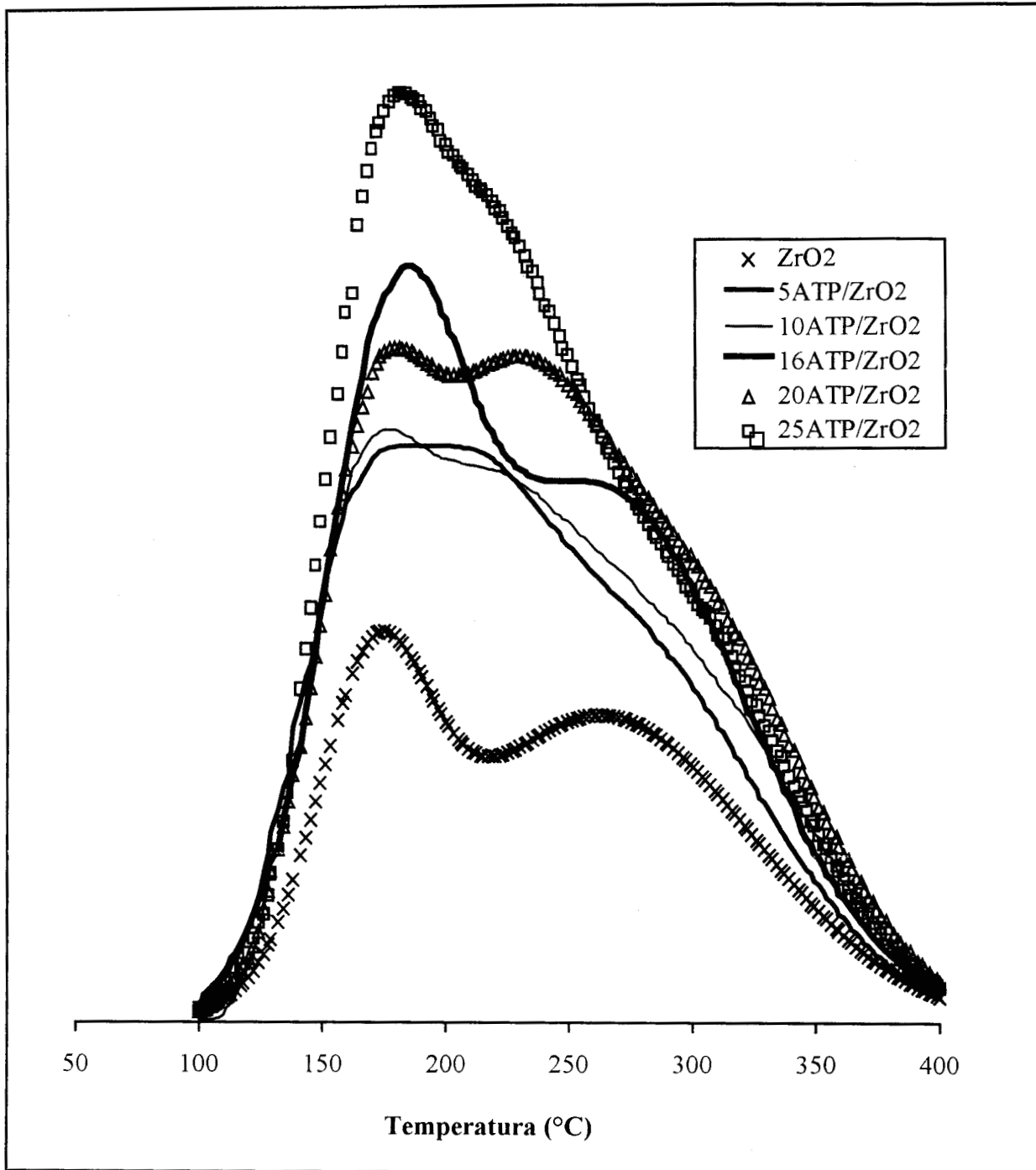


Figura 9. Perfiles obtenidos por termodesorción programada de amoníaco en los sólidos  $x\text{ATP}/\text{ZrO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

**Tabla 2. Cantidad y densidad de sitios ácidos en los catalizadores ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400°C.**

Catalizador*	Acidez Total ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ )	Area específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Densidad de sitios ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ )	Sitios ácidos por u.k. ( $\text{mol NH}_3/\text{mol u.k.}$ )
ZrO <sub>2</sub>	617	132	4.7	-
5ATP/ZrO <sub>2</sub>	776	149	5.2	9.1
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	812	159	5.1	5.7
16.6ATP/ZrO <sub>2</sub>	922	183	5.2	5.3
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	1007	181	5.6	5.6
25ATP/ZrO <sub>2</sub>	1628	n.a.	n.a.	11.8

\*Calcinados a 400°C, 4 h. , u.k.: unidad Keggin, n.a.: no analizada

**Tabla 3. Cantidad y densidad de sitios ácidos en los catalizadores ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 500°C.**

Catalizador*	Acidez Total ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ )	Area específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Densidad de sitios ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ )	Sitios ácidos por u.k. ( $\text{mol NH}_3/\text{mol u.k.}$ )
ZrO <sub>2</sub>	500	82	6.1	-
5ATP/ZrO <sub>2</sub>	757	91	8.3	14.8
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	1029	110	9.4	15.4
16.6ATP/ZrO <sub>2</sub>	1218	123	9.9	12.5
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	924	134	6.9	6.1
25ATP/ZrO <sub>2</sub>	1435	n.a.	n.a.	10.9

\*Calcinados a 500°C, 4 h. u.k.: unidad Keggin, n.a.: no analizada

Tratando de elucidar la contribución del soporte ZrO<sub>2</sub> sobre las propiedades ácidas de los catalizadores ATP/ZrO<sub>2</sub>, 16.6 % en peso de ATP se impregnó sobre SiO<sub>2</sub> fresca. El número y la densidad de sitios ácidos presentes sobre 16.6ATP/SiO<sub>2</sub> y en SiO<sub>2</sub> pura son reportados en la tabla 4. A diferencia de los catalizadores de ATP/ZrO<sub>2</sub>, la adición del ATP a la SiO<sub>2</sub> no incrementa el número total de sitios ácidos ni su densidad. Estos resultados sugieren que la interacción del ATP con el ZrO<sub>2</sub> hidratado juega un papel muy importante en el desarrollo de los sitios ácidos.

**Tabla 4. Cantidad y densidad de sitios ácidos en los catalizadores ATP/SiO<sub>2</sub> calcinados a 400°C.**

Catalizador*	Acidez Total ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ )	Area Especifica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Densidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ )
SiO <sub>2</sub>	79	383	0.2
16.6ATP/SiO <sub>2</sub>	80	469	0.2

\*Calcinados a 400°C, 4 h.

## 5.6 Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman del sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> calcinado a las temperaturas indicadas se muestran en la figura 10. Las bandas más intensas en el ATP puro se encuentran a 1012, 1007 y 990  $\text{cm}^{-1}$ , y han sido asignadas a los modos vibracionales de alargamientos simétricos (los dos primeros) y asimétricos del enlace W=O terminales [8]. En el sólido con 25% de ATP seco a 100°C, aparecen tres bandas a 997, 981 y 950  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que la estructura Keggin del ATP impregnado se mantiene inalterada. Las primeras dos bandas aparecen corridas hacia el rojo en comparación con aquellas del ATP puro (1012 y 990  $\text{cm}^{-1}$ ); esto indica un debilitamiento de los enlaces W=O, probablemente debido a las interacciones del hidrógeno con los grupos Zr-OH superficiales. La banda ancha cerca de los 950  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse a los modos de alargamiento en los enlaces W-O-W del ATP puro. Cuando el sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> es tratado térmicamente entre 250 y 400°C (espectros b-d, en la fig. 10), las dos bandas estrechas de los enlaces W=O desaparecen a 250°C y solamente la banda ancha a 950  $\text{cm}^{-1}$  permanece. Estos resultados indican que los dobles enlaces W=O se transforman, sugiriendo la formación de enlaces W-O-Zr. En realidad, la deshidroxilación del ZrO<sub>2</sub> hidratado para formar una molécula de agua generará eventualmente algunas especies  $\equiv\text{Zr}^+$ , las cuales pueden reaccionar con los enlaces W=O. A 500°C aparece una banda a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (espectro e), indicando la formación de especies dioxo  $[\text{WO}_2]^{2+}$  [17]. A 650°C aparecen nuevas bandas a 265, 322, 717 y 807  $\text{cm}^{-1}$  (espectro f) típicas de las especies

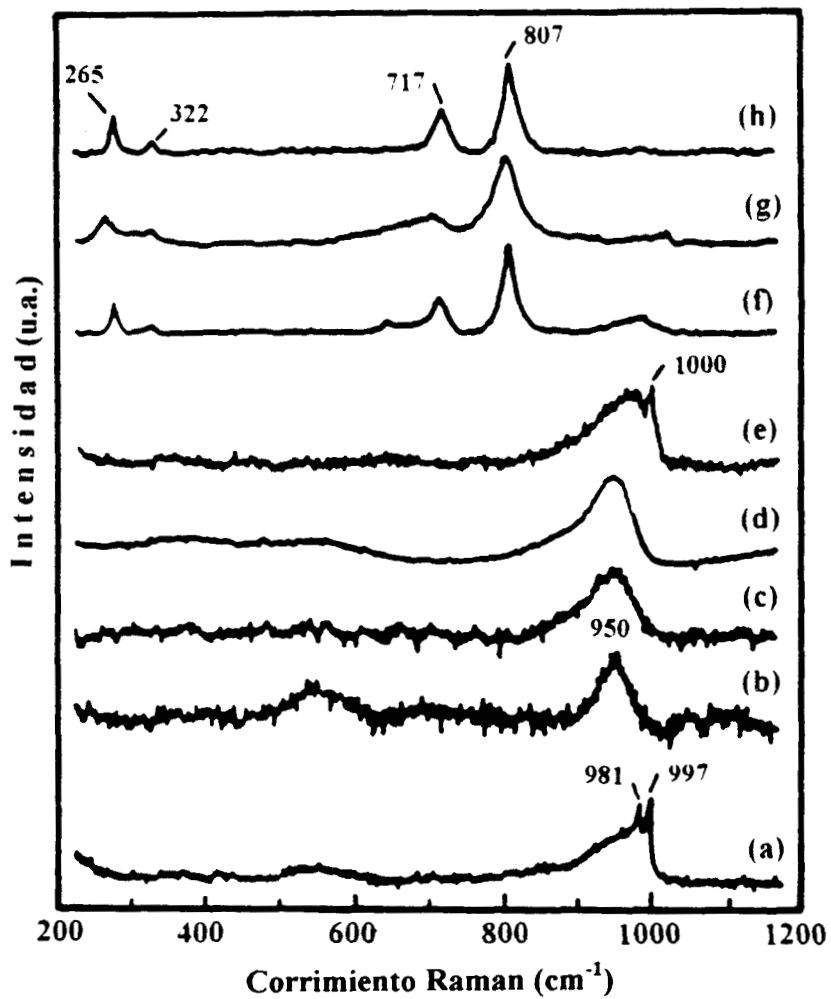


Figura 10. Espectros Raman del sólido 25ATP/ $\text{ZrO}_2$ , tratado térmicamente en aire a: (a) 100°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 650°C, (g) 750°C y (h) 800°C.

tetraédricas del tungstato[WO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> [18] y a 650 cm<sup>-1</sup> del ZrO<sub>2</sub>. En este punto, la banda ancha a 950 cm<sup>-1</sup> indica que algunas unidades Keggin aún se mantienen inalteradas. Las bandas principales asignadas a los grupos tungstato, 923 y 1073 cm<sup>-1</sup> pueden ser observadas en los espectros g y h.

### 5.7 Resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P (<sup>31</sup>P MAS-RMN).

Con el objeto de corroborar los resultados obtenidos en las secciones anteriores sobre la estabilidad del anión Keggin durante la calcinación, en esta sección se parte de la hipótesis de que cualquier cambio que le ocurra a la estructura Keggin deberá reflejarse en el átomo central, fósforo, al cual están conectados los tungstatos periféricos a través de átomos de oxígeno. Así, si la simetría del anión fosfato o bien el ambiente electrónico que rodea al átomo de fósforo sufre algún cambio, ocasionará un corrimiento de su espectro de RMN con respecto a una referencia. En la figura 11 se muestran los espectros de <sup>31</sup>P RMN de 25ATP/ZrO<sub>2</sub> en función a la temperatura de calcinación. En el sólido tratado a 250°C se puede observar un solo pico ancho a -8 ppm, asociado al fósforo en posición tetraédrica central dentro de una unidad Keggin [19]. La intensidad y forma del pico permanecen prácticamente inalteradas cuando se calcina a 350 y 400°C, lo cual indica que la estructura Keggin permanece intacta a estas temperaturas. Sin embargo, cuando se calcina a 500°C ocurre un cambio significativo en la forma y posición del pico. En este caso, adicional al pico -8 ppm (que aparece muy apachurrado) otro pico angosto a -14 ppm indica que la unidad Keggin se descompone a 500°C. Al calcinar a 650°C genera un espectro constituido por un pico ancho a -14 ppm y otro a -30 ppm. Al incrementar la temperatura a 750 y 800°C, el pico a -14 ppm desaparece y solo permanece el pico a -30 ppm, asociado probablemente a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

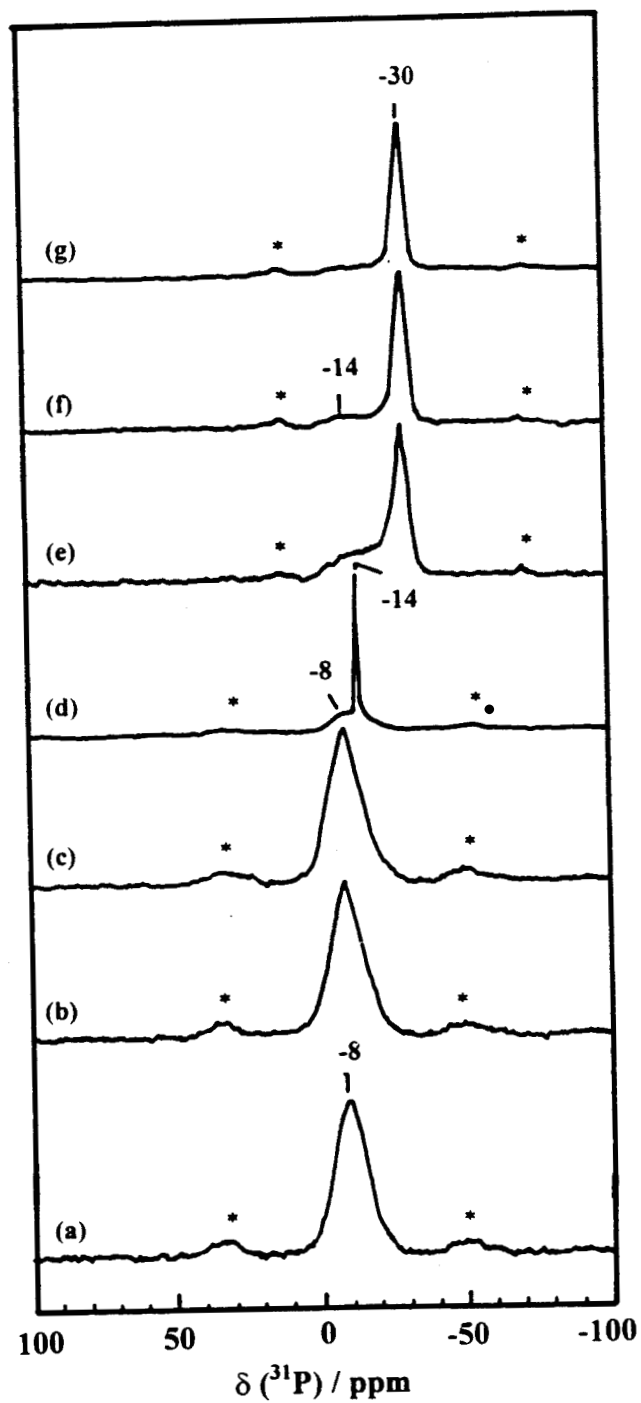
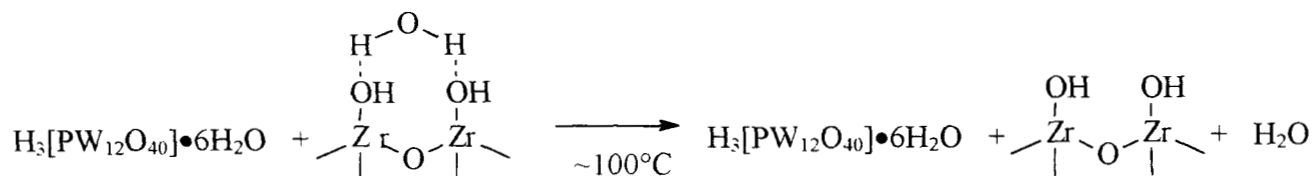


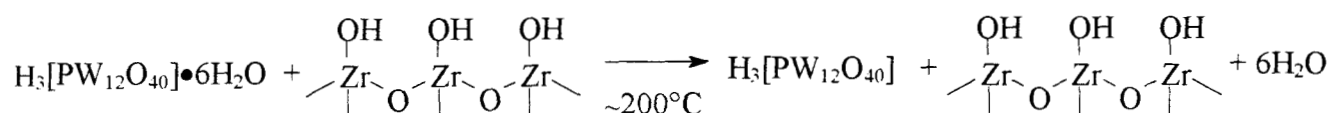
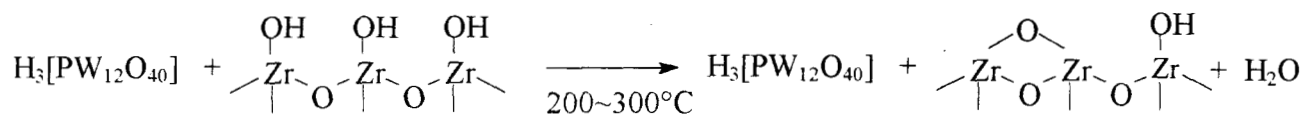
Figura 11. Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN de 25ATP/ $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a: (a) 250°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 650°C, (f) 750°C y (g) 800°C.



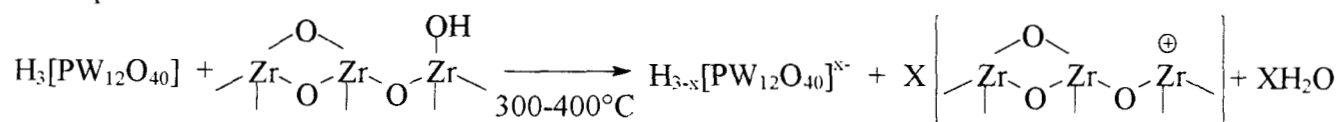
Resumiendo la información obtenida por las diferentes técnicas de caracterización que se emplearon, se sugieren los siguientes esquemas de reacción.

1. Deshidratación del  $ZrO_2$ 

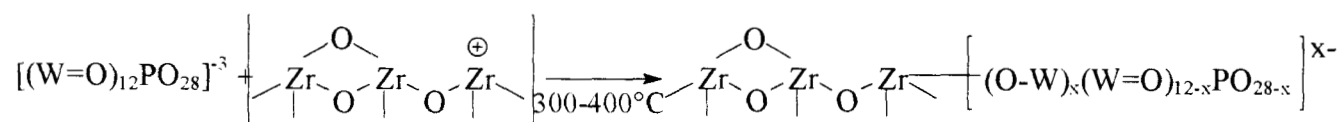
## 2. Deshidratación del ATP

3. Deshidroxilación del  $ZrO_2$ 

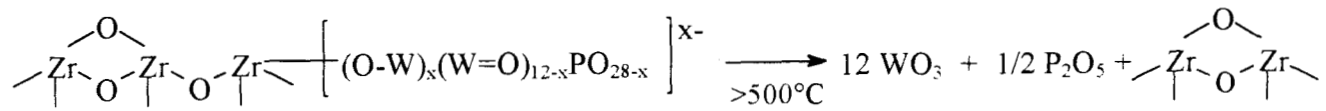
## 4. Desprotonación del ATP



## 5. Formación de enlaces Zr-O-W



## 6. Fragmentación del ATP



## 5.8 Evaluación de la actividad catalítica.

## 5.8.1 Descomposición de 2-propanol.

La figura 12 muestra el cambio de la actividad catalítica en la reacción de descomposición de 2-propanol en función del contenido de ATP. Se puede observar que el  $\text{ZrO}_2$  presenta una conversión muy baja de 1.4 %, a  $200^\circ\text{C}$ , pero al depositar el 5% en peso de ATP, esta conversión aumenta al 6.3 %. El aumento en la conversión del alcohol sigue una tendencia lineal hasta llegar a contenidos de 20 y 25% en peso de ATP, en donde permanece constante. Se ha reportado por Izumi y col. [5] que cuando se exceden contenidos de ATP entre el 20 y 30 % en peso, la actividad tanto en las reacciones de alquilación, esterificación y de deshidratación, permanece constante.

En la tabla 5 se muestran los parámetros cinéticos de los diferentes sólidos calcinados a  $400^\circ\text{C}$ . El  $\text{ZrO}_2$  puro, como se mencionó en el párrafo anterior, presenta baja conversión a  $200^\circ\text{C}$ , produciendo selectivamente propileno. Conforme se aumenta la cantidad de ATP en el sólido, la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente y la selectividad es únicamente hacia la formación de propileno. Cuando se tienen los sólidos de 20 o 25% en peso de ATP, se obtienen los valores máximos de conversión del alcohol (29.9 y 27.9 %, respectivamente). En estos sólidos además de producirse propeno se obtienen cantidades considerables de diisopropil éter (DIPE) (19.5 y 18.7 % mol).

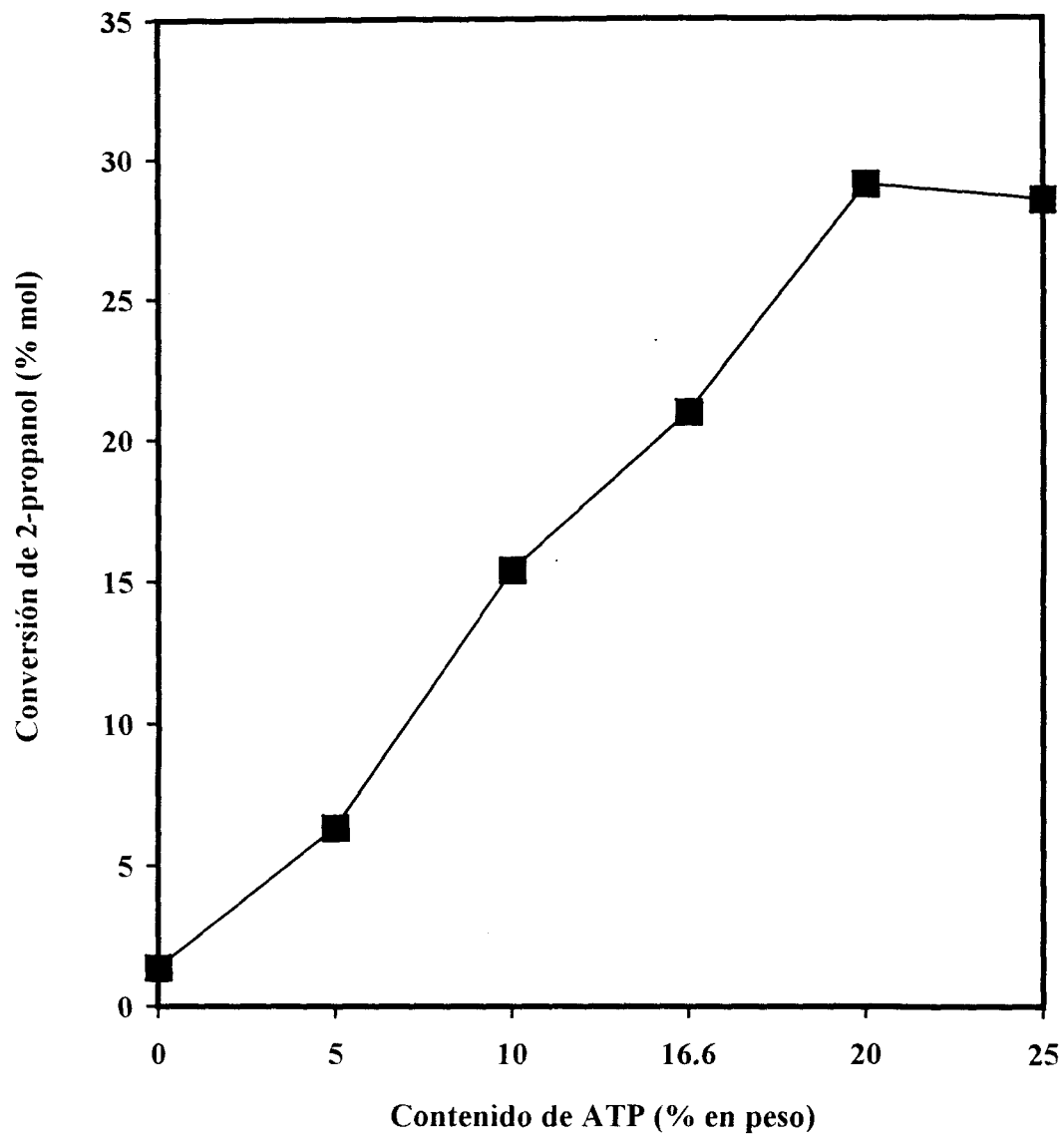


Figura 12. Efecto del contenido de ATP en la descomposición de 2-propanol, condiciones de reacción: 175°C, 1 atm, He/2-prOH = 5, WHSV = 8.11 h<sup>-1</sup>

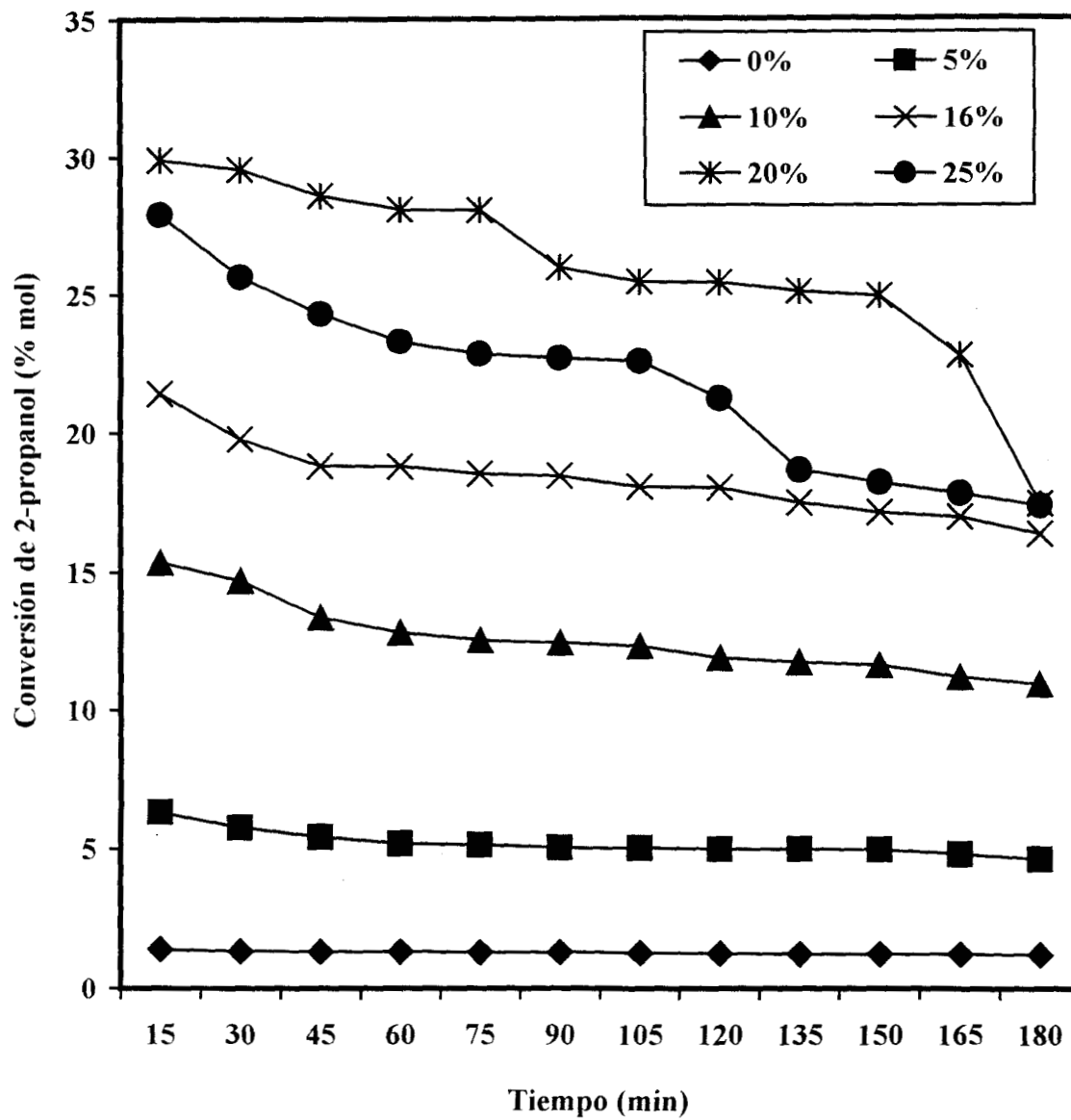
**Tabla 5. Parámetros cinéticos en la descomposición de 2-propanol.**

Catalizador* (calc. 400°C)	Conversión <sup>a</sup> (% mol)	-ra/10 <sup>-7</sup> mol seg <sup>-1</sup>	Kd/10 <sup>-4</sup> l min <sup>-1</sup>	Selectividad (% mol)	
				Propeno	DIPE
ZrO <sub>2</sub> **	1.4	8.9	1.25	100	0
5ATP/ZrO <sub>2</sub>	6.3	40.8	14.6	100	0
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	15.4	99.1	20.8	100	0
16ATP/ZrO <sub>2</sub>	21.4	138.0	15.7	100	0
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	29.9	193.0	30.6	80.5	19.5
25ATP/ZrO <sub>2</sub>	27.9	108.0	34.9	81.3	18.7

\*Temp. Reac. = 175°C. \*\*Temp. Reac. = 200°C. <sup>a</sup>Datos tomados a 5 min de reacción. Masa catalizador = 0.1 g, He/2-propanol = 5, WHSV = 8.11 h<sup>-1</sup>.

En la figura 13 se muestra la desactivación de los catalizadores en función del tiempo de reacción. El ZrO<sub>2</sub> presenta una desactivación nula durante el periodo de evaluación. Aunque al aumentar el contenido de ATP en el ZrO<sub>2</sub>, promueve una mayor conversión del alcohol, esta disminuye más rápidamente a mayores contenidos de ATP (ver tabla 5). Una mayor desactivación en los ATP/ZrO<sub>2</sub> puede estar relacionada con la mayor producción de: (1) agua, que ocasionaría una sinterización de las partículas de ATP y/o, (2) propileno, que pudiera formar oligómeros, que conllevan a la formación de coque que a su vez desactivaría los sitios ácidos del catalizador.

Debido a que el sólido 20ATP/ZrO<sub>2</sub> presenta la mayor conversión de 2-propanol (29.9% mol), y a que la selectividad tanto a propeno como a DIPE permanecen prácticamente constantes durante el periodo de reacción, este catalizador se seleccionó para tratar de dirigir la reacción hacia la formación selectiva del éter. Se ha reportado que la obtención de éteres se favorece con temperaturas cercanas a los 100°C [20]. La tabla 6 muestra que a bajas temperaturas de reacción se puede obtener selectivamente DIPE, cuando se deposita ATP sobre ZrO<sub>2</sub> hidratada, muestra 62 % de selectividad hacia la obtención de DIPE a 115°C; sin embargo, cuando se deposita ATP sobre ZrO<sub>2</sub> previamente calcinada

Figura 13. Conversión de 2-propanol en función del tiempo de análisis de los sólidos xATP/ZrO<sub>2</sub>.

a 400°C, se obtiene 52 % de selectividad a 100°C. Esto se debe a la diferente interacción del ATP sobre una ZrO<sub>2</sub> rica en grupos OH y sobre una ZrO<sub>2</sub> deficiente de estas especies, como ya se demostró en la sección de espectroscopía infrarroja (ver figuras 7 y 8). La existencia de sitios Brønsted fuertes en el ATP sobre ZrO<sub>2</sub> estabilizada hacen que su actividad sea mayor que en el caso del ATP depositado sobre una ZrO<sub>2</sub> hidratada (constituida casi exclusivamente de sitios Lewis fuertes). Aunado a esto, el ATP interacciona de diferente forma sobre SiO<sub>2</sub>, ya que la formación de DIPE sólo ocurre a 125°C y en baja selectividad. Esto nos indica que la interacción del ATP con SiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> son muy diferentes.

**Tabla 6. Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad a DIPE.**

Catalizador (calc. 400°C)	Temp. reacción (°C)	Conversión (% mol)	Selectividad (%mol)	
			Propeno	DIPE
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	100	0.3	100	0
	115	1.6	38	62
20ATP/ZrO <sub>2</sub> *	100	2.6	48	52
20ATP/SiO <sub>2</sub>	100	0.7	100	0
	115	2.0	100	0
	125	4.9	85	15

\*Antes de depositar el ATP el ZrO<sub>2</sub> se trató térmicamente a 400°C.

### 5.8.2 Isomerización estructural de 1-buteno.

La isomerización de n-butenos (1-, cis y trans-2-buteno) puede ocurrir mediante el corrimiento del doble enlace y el rearrreglo esqueletal, lo cual depende de las propiedades del catalizador y de las condiciones de reacción. El rearrreglo esqueletal para obtener isobutileno a partir de 1-buteno requiere de sitios ácidos muy fuertes [21].

La tabla 7 muestra los resultados de la isomerización estructural de 1-buteno usando 0-20% ATP/ZrO<sub>2</sub>. El ZrO<sub>2</sub> puro calcinado a 400°C mostró 50% de conversión de 1-buteno y una relación cis/trans-2-buteno de 1.36, sin la formación de isobutileno, lo que indica la ausencia de sitios ácidos fuertes sobre ZrO<sub>2</sub>. Al depositar 5% en peso de ATP sobre ZrO<sub>2</sub>, se observó un 71% de conversión de 1-buteno con 6.8% mol de selectividad hacia la formación de isobutileno a 5 min. de reacción. Al aumentar el contenido de ATP a 10, 16.6 y 20 % en peso en cada catalizador, se observa un incremento gradual en la selectividad inicial a isobutileno de 9.5, 16.2 y 17.1 % mol, respectivamente, así como también una disminución en la relación cis/trans debido a la generación de sitios ácidos fuertes. La temperatura de calcinación aplicada a los catalizadores de ATP/ZrO<sub>2</sub> tiene un papel muy importante en la selectividad hacia isobutileno, ya que los catalizadores con 10, 16.6 y 20% ATP/ZrO<sub>2</sub> al ser calcinados a 500°C, mostraron una disminución en la selectividad hacia isobutileno del 27, 20 y 23%, en comparación con los sólidos tratados a 400°C. Estos resultados están asociados probablemente con dos transformaciones que ocurren entre los 400 y 500°C: (1) La cristalización de la zirconia hacia la fase tetragonal metaestable (ver sección de DRX) y/o, (2) a la descomposición de la estructura Keggin del ATP (ver sección de FTIR, Raman y <sup>31</sup>P MAS-RMN) [3,22,23].

Los heteropoliácidos y sus sales son frecuentemente depositados sobre soportes ácidos o neutros, como SiO<sub>2</sub>, carbón activado y TiO<sub>2</sub>, ya que los soportes básicos, como MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los

descomponen, afectando su actividad catalítica [24,25]. En la tabla 7, 16% de ATP depositado sobre SiO<sub>2</sub>, muestra no solo una menor actividad que los sólidos 5-20ATP/ZrO<sub>2</sub>, sino que no produce isobuteno.

**Tabla 7. Conversión de 1-buteno y selectividad hacia productos.**

Catalizador	Temp. Calc. ( °C )	Conversión <sup>c</sup> ( % mol )	Selectividad (% mol)			cis/trans
			iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	t2C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	c2C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
ZrO <sub>2</sub>	400	50	0.0	42.1	57.5	1.36
5ATP/ZrO <sub>2</sub>	400	71	6.8	49.1	42.9	0.87
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	400	72	9.5	46.6	39.5	0.84
16ATP/ZrO <sub>2</sub>	400	75	16.2	41.6	34.1	0.81
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	400	75	17.1	42.2	35.4	0.83
10ATP/ZrO <sub>2</sub>	500	72	6.9	50.0	42.4	0.84
16ATP/ZrO <sub>2</sub>	500	73	13.0	45.2	38.0	0.84
20ATP/ZrO <sub>2</sub>	500	74	13.2	44.9	37.9	0.84
16ATP/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	400	71	13.0	45.0	40.1	0.90
16ATP/SiO <sub>2</sub>	400	56	0.0	50.1	48.2	0.96
20ATP/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	400	32	0.0	50.7	49.3	0.97

<sup>a</sup>ATP depositado sobre ZrO<sub>2</sub> previamente calcinada a 500°C (4h). <sup>b</sup>ATP depositado sobre SiO<sub>2</sub> previamente calcinado a 500°C (4h). <sup>c</sup>Medido a 5 min. de reacción. Condiciones de reacción: 400°C, 1-C<sub>4</sub><sup>=</sup>/H<sub>2</sub> (molar) = 1, 0.1 g. de catalizador, WHSV = 25.2 h<sup>-1</sup>. iC<sub>4</sub><sup>=</sup>: isobutileno, t2C<sub>4</sub><sup>=</sup>: trans-2-buteno, c2C<sub>4</sub><sup>=</sup>: cis-2-buteno.

Se sabe que para la generación de propiedades superácidas en SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, la sulfatación tiene que realizarse sobre ZrO<sub>2</sub> fresco (hidratado) y no sobre ZrO<sub>2</sub> previamente calcinado [12,13]. De acuerdo con esto, los grupos OH de la superficie reaccionan con los aniones [SO<sub>4</sub>]<sup>=</sup> para generar centros superácidos [26,27]. De hecho, un efecto similar ocurre sobre los sólidos 5-20ATP/ZrO<sub>2</sub> cuando se deposita 16% en peso de ATP sobre ZrO<sub>2</sub> fresco y sobre ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 500°C. La impregnación de ATP sobre ZrO<sub>2</sub> calcinado produce una menor actividad y menor selectividad hacia isobutileno en



comparación con el impregnado sobre  $ZrO_2$  fresco (hidratado). Por otro lado, la desactivación es 4.5 veces más rápida en 16% de ATP sobre  $SiO_2$  que sobre  $ZrO_2$ , ambos sin previo tratamiento térmico.

La distribución de productos en función del tiempo de análisis para el 20ATP/ $ZrO_2$  se muestra en la figura 14. La conversión de 1-buteno no disminuye marcadamente en comparación con la selectividad hacia isobutileno, que decrece considerablemente en función del tiempo debido probablemente al envenenamiento selectivo de los sitios ácidos fuertes. Estos resultados sugieren la existencia probablemente de dos tipos de sitios activos sobre los sólidos ATP/ $ZrO_2$ . Los sitios (A) son los responsables del rearrreglo esquelético del 1-buteno y de reacciones de desintegración. Estos sitios tienen propiedades ácidas fuertes y se desactivan rápidamente debido a los depósitos de coque, ocasionando una disminución en la formación de isobutileno con el tiempo de análisis. Por otro lado, la reacción de isomerización del doble enlace no requiere de sitios ácidos fuertes y se lleva a cabo sobre sitios (B) separados. Sin embargo, cuando los depósitos de coque desactivan parcialmente los sitios (A), estos pasan ahora a catalizar la isomerización del doble enlace (formación de 2-butenos). Esto estaría en acuerdo con el aumento gradual de la selectividad hacia los 2-butenos simultáneamente a la disminución de isobutileno con el tiempo de reacción.

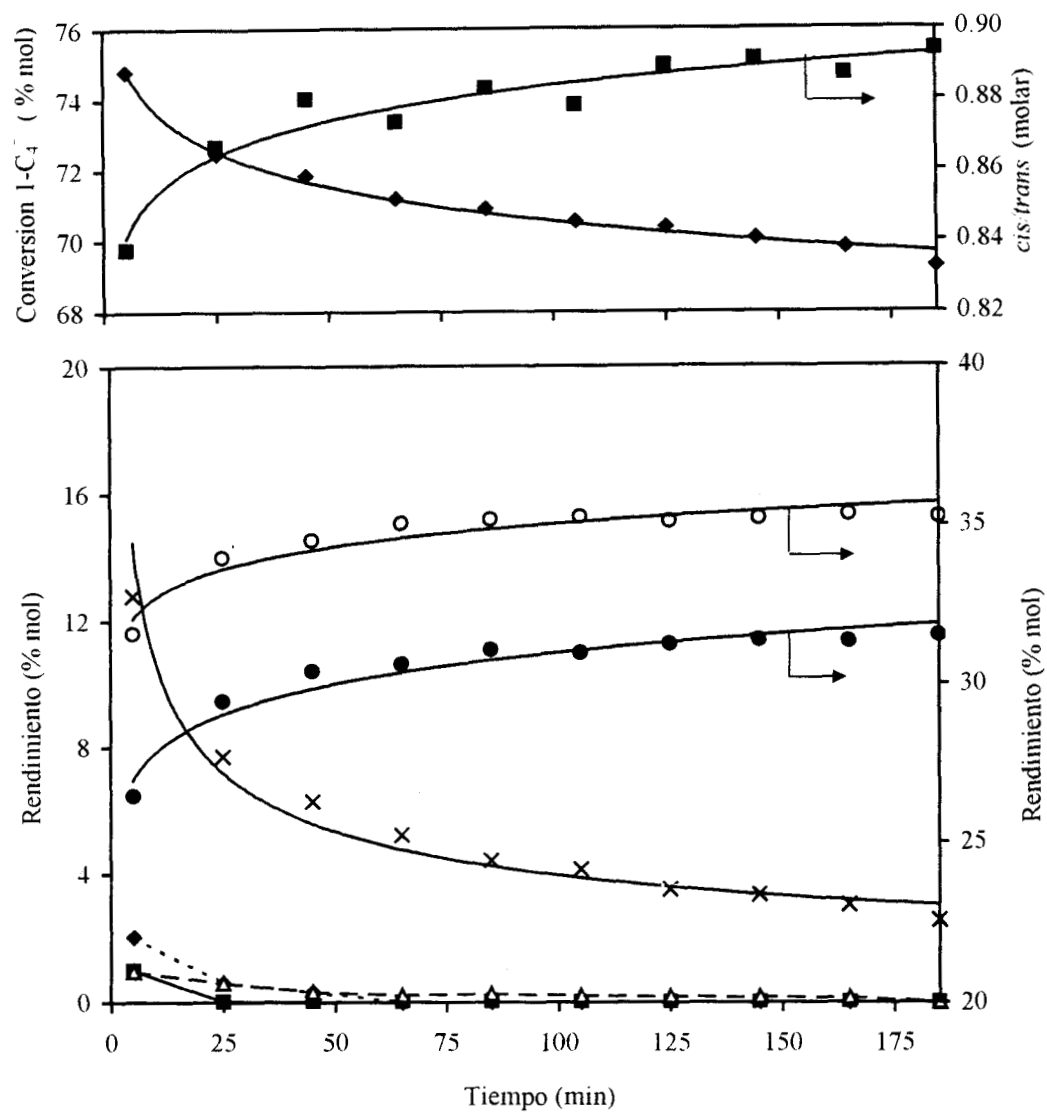


Figura 14. Distribución de productos en función del tiempo de reacción en la isomerización de 1-buteno usando 20%ATP/ZrO<sub>2</sub> a 400°C. ○ trans-2-buteno, ● cis-2-buteno, x isobutileno, ◆ propeno, Δ n-butano, ■ isobutano.

## 5.9 Bibliografía.

1. P. D. L. Mercera, J. G. van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf and J. R. Ross., **Appl. Catal.**, 57 (1990) 127.
2. J. B. Moffat in *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik et. al. Eds., Elsevier Science Publishers B. V. (1985) p. 157.
3. U. B. Mioc, R. Z. Dimitrijevic, M. Davinovic, Z. P. Nedic, M. M. Mitrovic and PH. Colomban., **J. Mat. Sci.**, 29 (1994) 3705.
4. B. K. Hodnett and J. B. Moffat., **J. Catal.**, 88 (1981) 253.
5. Y. Izumi, R. Hasebe and K. Urabe., **J. Catal.**, 84 (1983) 402.
6. D. Tichit, D. El Alami and F. Figueras., **Appl. Catal.**, 145 (1996) 195.
7. T. Yamaguchi, K. Tanabe, and Y. C. Kung., **Materials Chem. Phys.**, 16 (1986) 67.
8. M. Fournier, R. Franck, . Thouvenot, and C. Rocchiccioli-Deltcheff., **Inorg. Chem.**, 23 (1984) 598-605.
9. R.D. Peacock, and T.J.R. Weakley., **J. Chem. Soc. (A)**, (1971) 1836.
10. E. P. Parry, **J. Catal.**, 2 (1963) 374.
11. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori in *New Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties*, Stud. Surf. Sci. Cat. 51, Kodansha-Elsevier (1989), p.169
12. T. Jin, T. Yamaguchi and K. Tanabe., **J. Phys. Chem.**, 90 (1986) 4794.
13. K. Tanabe, H. Hattori and T. Yamaguchi., **Crit. Rev. Surf. Chem.**, 1 (1990) 1.
14. C. J. Norman, P. A. Goulding and P. J. Moles., **Stud. Surf. Sci. Cat.**, 90 (1994) 269.
15. J. B. Moffat in *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik et. al. Eds., Elsevier Science Publishers B. V. (1985) p. 161.
16. I. V. Kozhevnikov, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 37(2) (1995) 311.
17. K. Nakamoto., in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience 1978, p. 115.
18. F. Gonzalez-Vilchez and W. P. Griffith., **J. Chem. Soc. Dalton**, (1972) 1416.
19. G. B. McGravey and J. B. Moffat, **J. Molec. Catal.**, 69 (1991) 137.
20. T. Okuhara, T. Hashimoto, T. Hibi and M. Misono., **J. Catal.**, 93 (1985) 224
21. J. P. Damon, B. Delmon and J. M. Bonnier., **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 1(73) (1977) 372.

22. G. M. Brown, M. R. Neo-Spiret, W. R. Busing and H. A. Levy, **Acta Cryst.**, B33 (1977) 1038.
23. J. B. Moffat, **Appl. Catal. A: General**, 146, (1996) 65
24. Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori and K. Tanabe, **J. Catal.**, 57 (1978) 1.
25. Y. Izumi, R. Hasebe, and K. Urabe., **J. Catal.**, 84 (1983) 402.
26. J. Livage, K. Doi and C. Mazieres., **J. Am. Ceram. Soc.**, 51 (1968) 349.
27. M. Richter, H. L. Zubowa, E. Schreier, B. Parlitz and J. Richter-Mendau., **Zeolites**, 14 (1994) 414.

## 6. DISCUSION DE RESULTADOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL.

### 6.1. Análisis Térmico (ATG y ATD).

La figura 1 muestra los termogramas de los sólidos con 25 % en peso de ATP sobre  $ZrO_2$  obtenidos a pH 3, 5 y 7. En estos sólidos está presente un pico endotérmico (I) muy ancho a  $150^\circ C$  debido a la desorción intersticial de agua y probablemente etanol (utilizado como solvente) ocluidos dentro del gel, observándose una pérdida de peso de 17.7, 20 y 10 %, respectivamente. Aproximadamente entre  $240$  y  $250^\circ C$  aparece un pico pequeño (II) endotérmico traslapado con el pico (I), el cual se puede deber a: (1) La desorción de residuos orgánicos del precursor (grupos butóxi principalmente) remanentes en el sólido, (2) a la deshidroxilación parcial del  $ZrO_2$  y (3) a la liberación de las moléculas de agua enlazadas con el heteropolianión las cuales se liberan entre  $200$  y  $240^\circ C$  [1,2]. En los sólidos con 25% de ATP se aprecia un pico exotérmico (III) entre  $290$  y  $310^\circ C$ , relacionado probablemente con la posible interacción del ATP con el  $ZrO_2$  formando enlaces Zr-O-W (ver discusión capítulo 5). Entre  $420$  y  $440^\circ C$  se observa un pico exotérmico (IV) ocasionado por la transformación cristalográfica del  $ZrO_2$ . Conforme se incrementa el pH de gelación, la temperatura de transformación asociada a este pico se incrementa entre  $5$  y  $10^\circ C$ , esto pudiera estar relacionado con el efecto inhibitor del ATP en la cristalización del  $ZrO_2$ . Se ha reportado que la descomposición de las unidades Keggin del ATP se lleva a cabo entre  $450$  y  $580^\circ C$  [1], este proceso exotérmico no es observado en todas las muestras ya que el ATP se encuentra altamente disperso en el sólido, o al posible encapsulamiento del ATP en la red del  $ZrO_2$ . Por último, se tiene un pico exotérmico (V) a  $730^\circ C$ , este proviene de la cristalización de especies de tungstato formados por la descomposición del ATP.

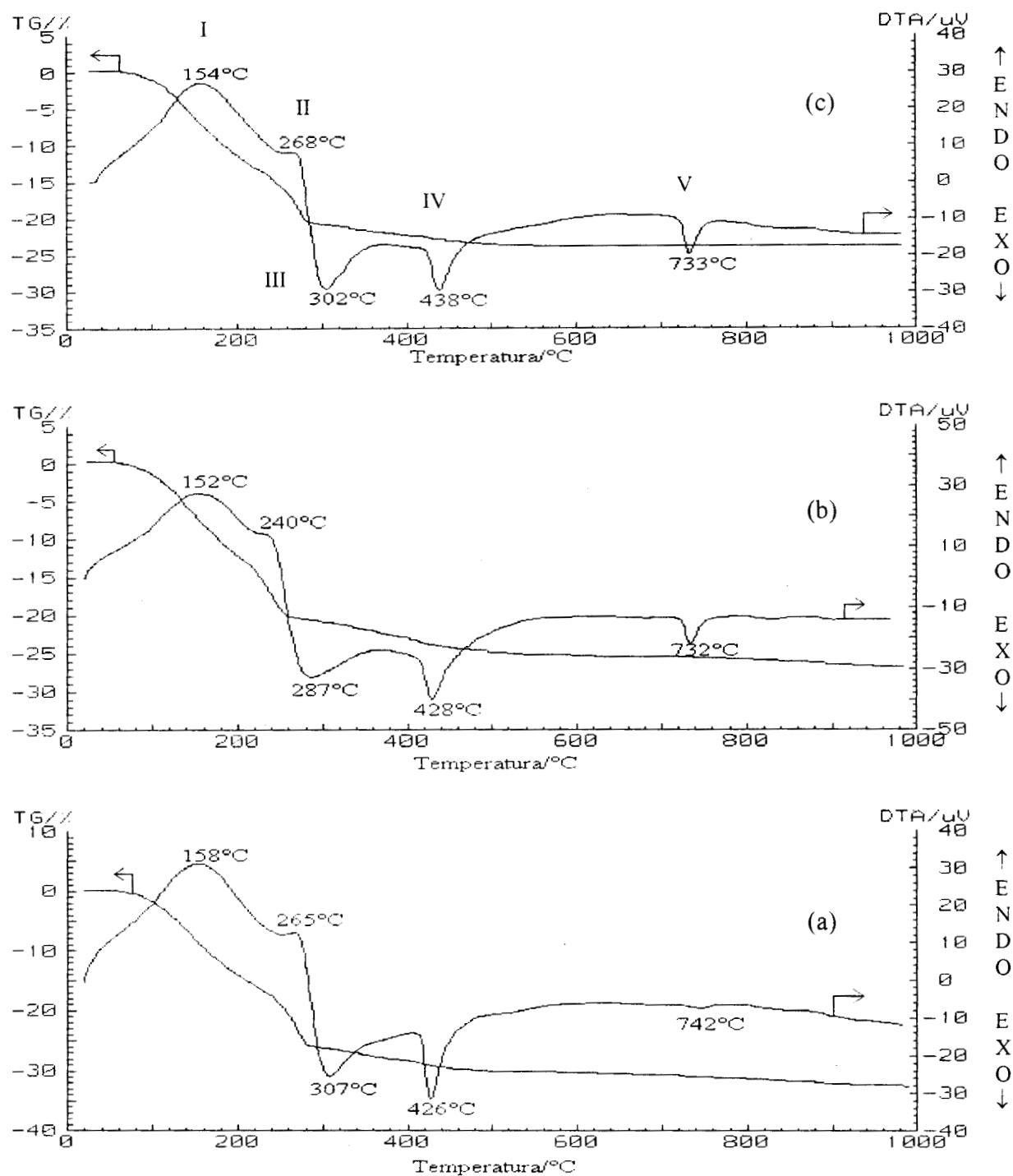


Figura 1. Curvas ATG y ATD del sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> gelados a: (a) pH 3, (b) pH 5 y (c) pH 7.

## 6.2. Determinación de propiedades texturales.

El pH de gelación es muy importante, ya que determina las propiedades finales del material sintetizado. Sin embargo, al introducir el ATP a la  $ZrO_2$  se debe de tomar en cuenta que la estructura del ion Keggin es susceptible de descomponerse a valores de pH inadecuados. Así por ejemplo, la forma lacunaria del ATP (o sea una estructura Keggin que carece de un octaedro del  $WO_4^-$ )  $[W_{11}PO_{39}]^{7-}$  se forma entre pH 8 y 7.5 y existe en solución al disminuir el pH hasta aproximadamente 2.5 [3]. Entre pH 1 y 2.5 se han reportado otros compuestos derivados de la descomposición del ATP o formación de otros aniones, por ejemplo  $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$  [4]. Por estas razones y para mantener la estructura del anión Keggin intacta se decidió mantener el pH de gelación entre 3 y 7. En la tabla 1 se presentan las propiedades texturales de los sólidos, obtenidas mediante la adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ . Podemos observar que los sólidos obtenidos en condiciones ácidas tienen áreas específicas mayores, además de que se favorece el incremento de esta conforme aumenta el contenido del ATP. Se ha reportado por los grupos de Kirkbir y Klein [5,6] que al utilizar HCl como catalizador de hidrólisis se obtienen sólidos con poros pequeños y uniformes, lo que genera áreas específicas grandes. En los sólidos con ATP/ $ZrO_2$  obtenidos a pH-3, se obtiene un diámetro promedio de poro que no cambia significativamente, pero conforme aumenta el contenido de ATP se incrementa el número de poros del mismo diámetro aumentando el área específica. El uso de ácidos orgánicos (como ácido acético) no afecta el tamaño del poro del material resultante, como se puede ver en las muestras obtenidas a pH-5, pero si disminuye la cantidad de poros. Mientras que en condiciones neutras se obtiene una distribución de poros no tan uniforme, lo que da como resultado áreas específicas intermedias. El diámetro promedio del poro de los sólidos gelados a pH-7 se encuentran entre 20 y 30 Å.

**Tabla 1. Propiedades Texturales de los sólidos ATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel.**

Catalizador*	Area Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	220	33
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	164	31
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	168	30
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	74	33
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	177	27
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	92	20

\*Calcinados a 400°C, 4 horas con flujo de aire.

Se ha reportado que conforme se incrementa el valor del pH existe una disminución del área específica junto con un incremento en la distribución del tamaño del poro [7]. Un efecto similar se observo en nuestros sólidos (ver figura 2).



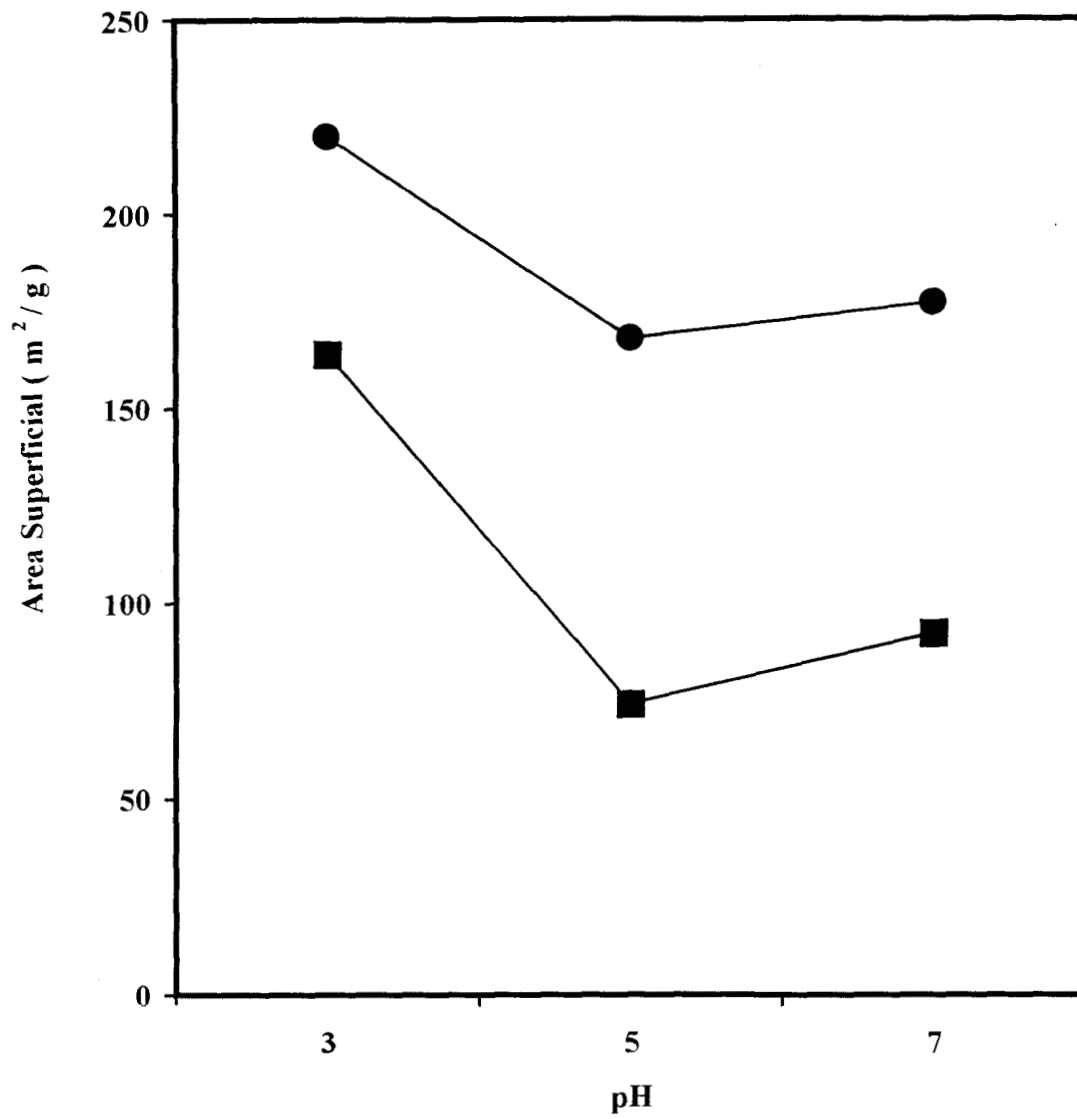


Figura 2. Efecto del pH sobre el área específica de los sólidos con: ● 25 y ■ 15 % en peso de ATP.

### 6.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

En la figura 3 se muestran los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre el sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenido a pH 3, 5 y 7. Todos los espectros muestran bandas intensas a 1610 y 1442 cm<sup>-1</sup> correspondiente a diferentes modos de vibración de la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis fuertes [8], los cuales son visibles aún a temperaturas mayores de 400°C. También se observa una banda a 1488 cm<sup>-1</sup> la cual es asignada a los sitios ácidos totales (Brönsted y Lewis), dos bandas a 1595 y 1577 cm<sup>-1</sup>, asignadas a los sitios ácidos Lewis débiles y tres bandas a 1637, 1546 y 1533 cm<sup>-1</sup> asignadas a la acidez tipo Brönsted débil. La intensidad de estas cinco bandas decrece al elevar la temperatura a 100°C, desapareciendo entre 300 y 400°C a excepción del espectro del sólido obtenido a pH-7 el cual mostró a 400°C una pequeña banda (1442 cm<sup>-1</sup>) correspondiente a los sitios ácidos Lewis fuertes, lo cual refleja una muy baja acidez superficial.

El efecto de la gelación en medio ácido produce sólidos con una mayor hidroxilación de la superficie, obteniendo una mayor cantidad de sitios ácidos, mientras que en medios menos ácidos la superficie es pobre en grupos hidróxilos [9]. Esto se ve reflejado en la figura 4, en la cual se muestran los micromoles de piridina adsorbidos en los sólidos con 25% ATP, teniendo como única variante, el valor del pH. A temperatura ambiente se adsorbieron 407, 324 y 180 μmol piridina/g cat. en los sólidos obtenidos a pH 3, 5 y 7, respectivamente; debido al diferente grado de hidroxilación de los sólidos, el cual afecta la cantidad de sitios ácidos en la superficie. Conforme se incrementa la temperatura la cantidad de piridina adsorbida sobre los sitios ácidos Lewis fuertes disminuye, obteniendo a 400°C 37, 25 y 19 μmol de piridina fuertemente enlazada sobre estos sitios.

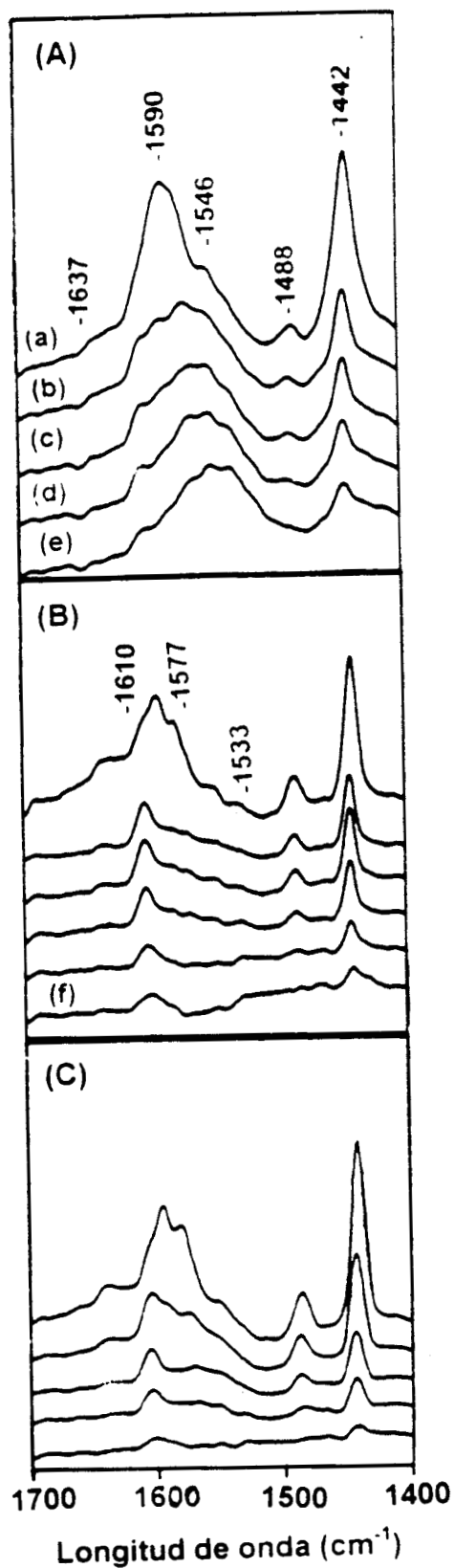


Figura 3. Espectros FTIR de piridina adsorbida sobre 25ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenido a: (A) pH 3, (B) pH 5 y (C) pH 7. (a) piridina adsorbida a temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C y (f) 500°C.

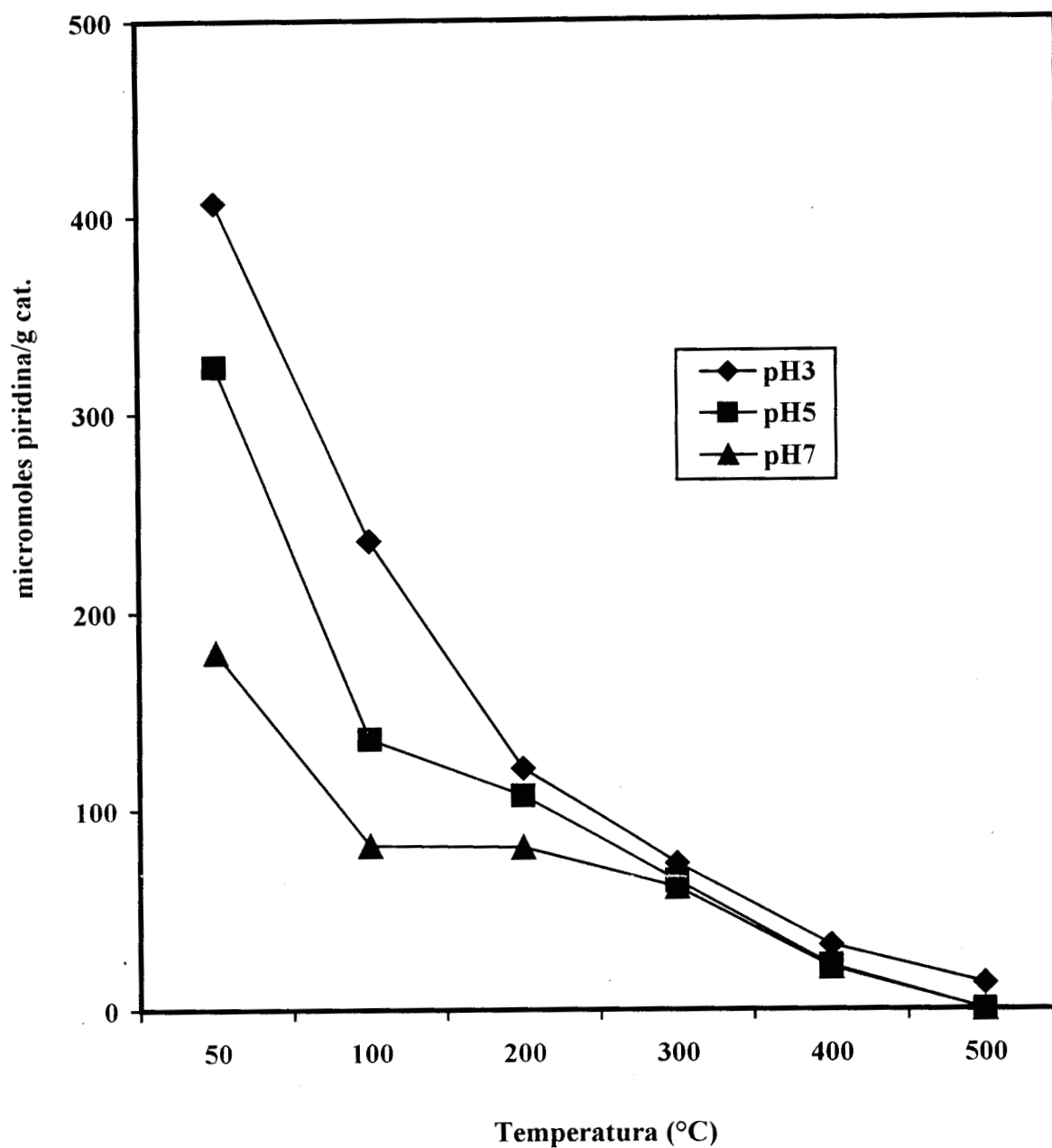


Figura 4. Cantidad de piridina adsorbida sobre los sitios ácidos Lewis (banda FTIR  $1442\text{ cm}^{-1}$ ) en los catalizadores 25ATP/ $\text{ZrO}_2$  gelados a diferentes pH.

#### 6.4. Termodesorción programada de NH<sub>3</sub> (TDP-NH<sub>3</sub>).

Mediante la técnica de termodesorción programada de amoniaco se determinó la cantidad de sitios ácidos totales presentes en los sólidos. En la tabla 2 se observan tanto los micromoles de amoniaco adsorbidos así como la densidad de sitios ácidos. En todos los sistemas conforme se aumentó el contenido de ATP se presentó un aumento en las propiedades ácidas, siendo los sólidos obtenidos a pH 3 los que presentaron una mayor adsorción de amoniaco; esto se debe a que en medio ácido se obtienen materiales con áreas específicas más grandes y tamaños de poros de aproximadamente 30 Å, lo que favorece la adsorción de una mayor cantidad de amoniaco. La densidad de sitios ácidos para los sólidos obtenidos a pH 3 es de 5.6-5.7  $\mu\text{mol NH}_3 / \text{m}^2$ , este valor es constante aún con el incremento en la cantidad de ATP. Para los sólidos preparados a pH 5 y 7 la densidad de sitios ácidos se ve afectada por el incremento en el contenido de ATP, ya que con 15% en peso estos sólidos mostraron una densidad de 7-8  $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ , reduciéndose a 6.3-6.7  $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$  cuando se aumenta la cantidad de ATP.

**Tabla 2. Cantidad total y densidad de sitios ácidos de los sólidos xATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel.**

Catalizador*	Cantidad total de sitios ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g cat.}$ )	Densidad de sitios ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ )
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	1247	5.6
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	949	5.8
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	1073	6.4
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	607	8.2
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	1195	6.7
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	686	7.4

\*Calcinados a 400°C, 4 h con flujo de aire.

En la figura 5 se observan los perfiles de TDP-NH<sub>3</sub> de los sólidos 25ATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel preparados a diferentes valores de pH. En estos se puede observar que el área del pico de desorción, el cual representa la acidez total de cada sólido, se incrementa en función del valor del pH de gelación. En el material preparado a pH 3 se tiene una mayor cantidad de amoniaco adsorbido, seguido de los sólidos obtenidos a pH 7 y finalmente por los preparados a pH 5 (tabla 2). El máximo de desorción observado fue a 230, 220 y 225°C para pH 3, 5 y 7, respectivamente.

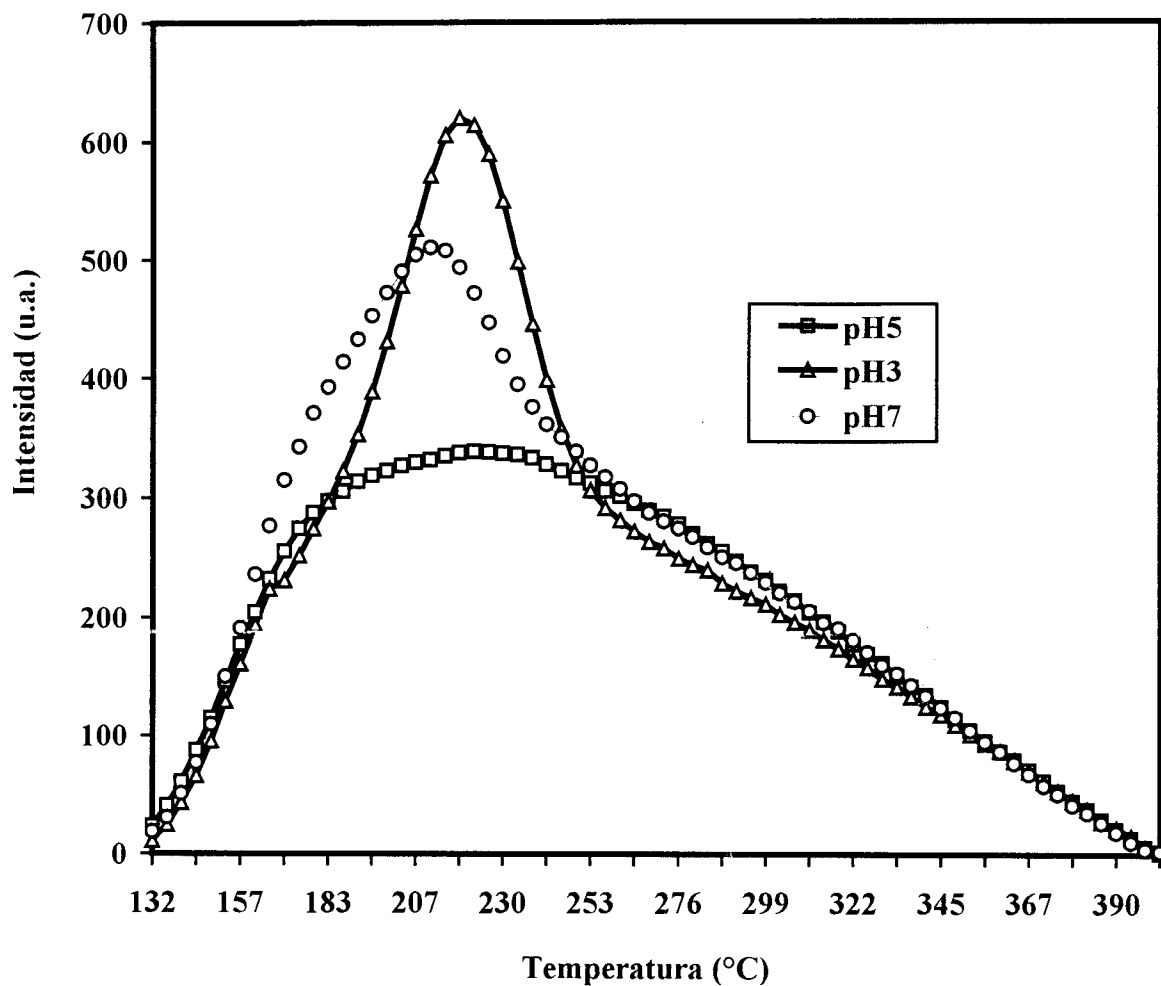


Figura 5. Espectros TDP-NH<sub>3</sub> de los sólidos 25ATP/ZrO<sub>2</sub> gelados a diferentes valores de pH.

## 6.5. Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de la serie 25ATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel obtenidos a diferentes valores de pH, secados a 100°C durante 12 horas se muestran en la figura 6. En el espectro Raman del ATP puro, las bandas más intensas a 1012, 1007 y 990 cm<sup>-1</sup>, son causadas por los modos vibracionales de alargamientos simétricos y asimétricos del enlace W=O terminal [10]. Sin embargo en los ATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel, estas tres bandas aparecen ligeramente corridas hacia el rojo, o sea a 993, 976 y 938 cm<sup>-1</sup>, las cuales indican que la estructura Keggin del heteropolianión se mantiene inalterada pero interaccionando fuertemente con el soporte. El corrimiento de las primeras dos bandas hacia el rojo sugiere un debilitamiento de los enlaces W=O, posiblemente debido a las interacciones de los hidrógenos de los grupos Zr-OH superficiales. La banda ancha cerca de 938 cm<sup>-1</sup> puede deberse a los modos de alargamiento en los enlaces W-O-W del ATP puro. Una pequeña banda aparece a 1060 cm<sup>-1</sup> y proviene de los residuos orgánicos ocluidos dentro de la red de los sólidos. Dos bandas muy anchas a 365 y 523 cm<sup>-1</sup> son asignadas al ZrO<sub>2</sub> amorfo [11]. Las dos bandas que aparecen a 159 y 215 cm<sup>-1</sup>, están asignadas a la vibración del enlace W-O, en donde el W está unido a un oxígeno del octaedro central del heteropoliácido, lo que también corrobora que la estructura Keggin se mantiene como tal.

Debido a las condiciones de preparación de los sólidos, se puede observar que los picos asignados a la estructura Keggin del ATP no son tan intensos a pH 3, al aumentar el pH a 5 la intensidad de estos picos aumenta ligeramente y a pH de 7 se observan bandas muy anchas, porque en condiciones ácidas existe una mayor hidroxilación de la superficie, lo que ocasiona que estos grupos OHs interaccionen más extensamente con el heteropoliácido. Esto produce una mayor dispersión del mismo y ocasiona que las bandas en el espectro Raman sean más anchas. Por otro lado, al obtener los sólidos a pH 7 el grado de hidroxilación es bajo lo que repercute, probablemente, en la dispersión del ATP,

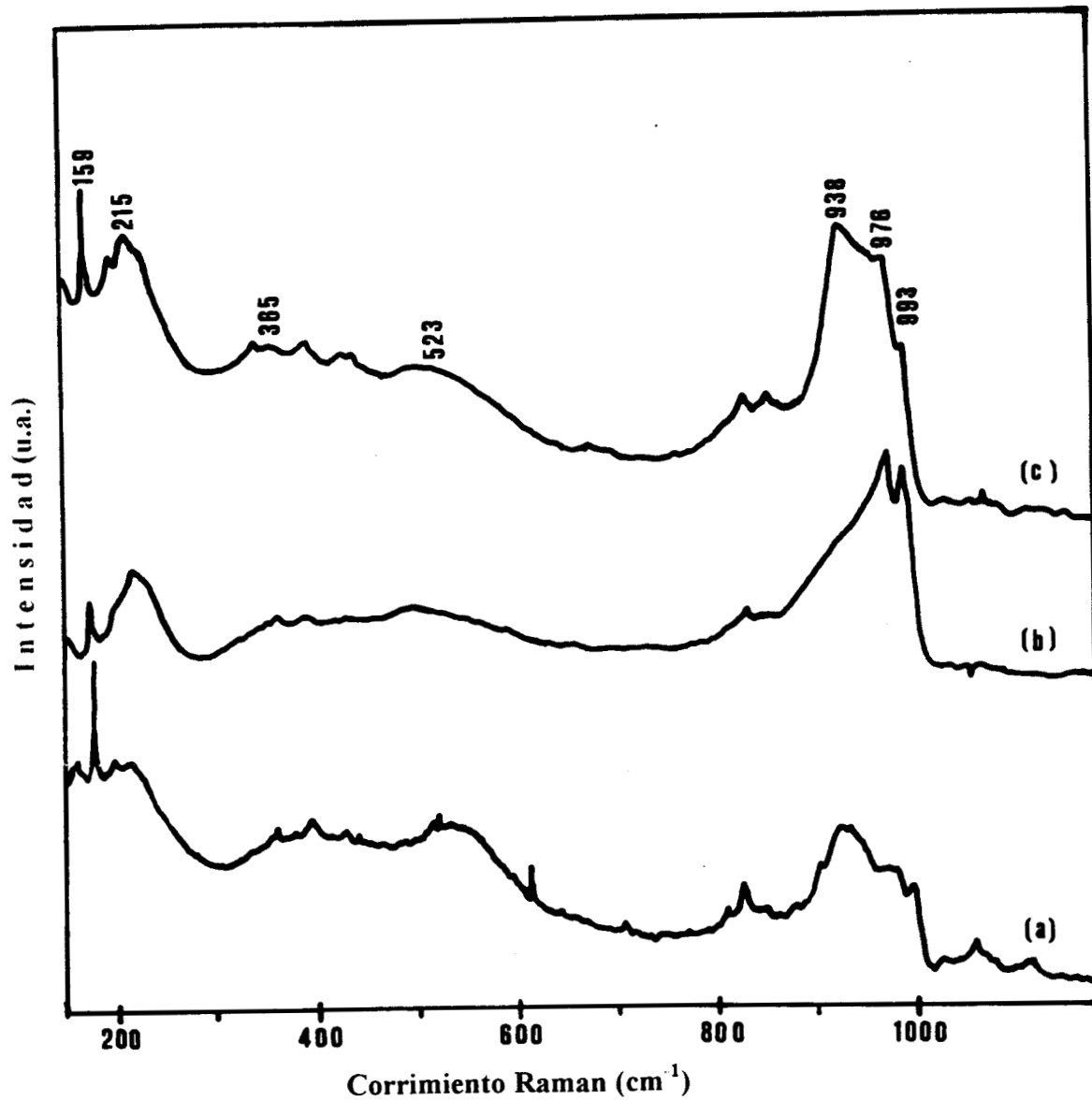


Figura 6. Espectro Raman del sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenido por el método sol-gel a: (a) pH 3, (b) pH 5 y (c) pH 7.



debido a esto se obtienen bandas muy anchas que se traslapan entre ellas.

## 6.6. Evaluación de la actividad catalítica.

### 6.6.1 Descomposición de 2-propanol.

Los resultados de la actividad catalítica de los sólidos xATP/ZrO<sub>2</sub>, preparados a diferentes valores de pH, se obtuvieron mediante la reacción de descomposición de 2-propanol. En la tabla 3, se muestran los resultados catalíticos de los diferentes sólidos calcinados a 400°C. En esta se ve que conforme aumenta el contenido de ATP en ZrO<sub>2</sub> aumenta la conversión del alcohol. Por ejemplo, el sólido con 15% en peso de ATP obtenido a pH 3, mostró una conversión de 3.0 % mol, al aumentar a 25% de ATP se incremento la conversión a 21.6 % mol, debido a la formación de una mayor cantidad de sitios ácidos Lewis. Como se ha discutido en otras secciones de este capítulo, el valor del pH, afecta marcadamente las propiedades texturales, físicas y químicas de los sólidos resultantes. Debido a esto, los catalizadores obtenidos a pH 3 fueron los que presentaron la mayor actividad catalítica.

La selectividad esta orientada hacia la formación de propeno en los sólidos con 15 % de ATP, independientemente del valor del pH, sin embargo, al incrementar el contenido de ATP, se observó la formación de cantidades considerables de diisopropil éter (DIPE). Uno de los posibles mecanismos para la formación de éter puede ocurrir vía un mecanismo bimolecular, entre alcohol activado químicamente o quimisorbido y uno adsorbido físicamente, mientras que la formación de la olefina sucede vía un mecanismo unimolecular [12,13]. La mayor selectividad a éter (24.4 %) la mostró el sólido 25ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenido a pH 7, ya que al tener una menor conversión de 2-propanol y una menor velocidad de reacción, en comparación con los sólidos con el mismo contenido de ATP, favorece a que exista una mayor cantidad de moléculas de alcohol adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales reaccionan

con las moléculas de propeno que se producen, formando el diisopropil éter.

**Tabla 3. Resultados catalíticos en la reacción de descomposición de 2-propanol.**

Catalizador* (Calc. 400°C)	Conversión <sup>a</sup> (% mol)	-ra/10 <sup>7</sup> (mol/seg)	Kd/10 <sup>4</sup> (l/min)	Selectividad (% mol)	
				Propeno	DIPE
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	3.0	18.6	7.0	100	0.0
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	0.9	6.0	11.9	100	0.0
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	1.2	7.7	15.2	100	0.0
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	21.6	140.0	35.8	79.3	20.7
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	18.0	116.0	21.7	79.5	20.5
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	9.2	84.5	20.6	75.6	24.4

\* Temperatura de reacción = 150°C, He/2-PrOH = 5, masa catalizador = 0.1 g.

<sup>a</sup> Datos obtenidos a 15 min de reacción, WHSV= 8.11 h<sup>-1</sup>.

En la figura 7 se muestra la conversión del 2-propanol en función del tiempo de evaluación del catalizador. Se puede observar que la desactivación en los diferentes catalizadores depende del valor del pH al cual se gelaron las muestras, mostrando una desactivación de 50, 30 y 20% respecto a la conversión inicial a pH 3, 5 y 7 respectivamente. También se observa que la conversión del alcohol entre 105 y 180 min en todos los casos se mantienen prácticamente invariable. La desactivación de estos sólidos puede estar relacionada con la mayor producción de: (1) agua, que se adsorbe sobre los sitios ácidos y/o (2) propeno, que pudiera formar oligómeros, que conlleva a la formación de coque que a su vez desactiva los sitios activos del catalizador.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos al tratar de aumentar la selectividad hacia la formación de DIPE con los sólidos 25ATP/ZrO<sub>2</sub>. Al disminuir la temperatura de reacción a 115°C, se observó que la mayor selectividad hacia DIPE (44 %) la presentó el sólido preparado a pH 3, mientras que al aumentar el pH la selectividad al éter disminuye. Una de las posibles causas que afectan la

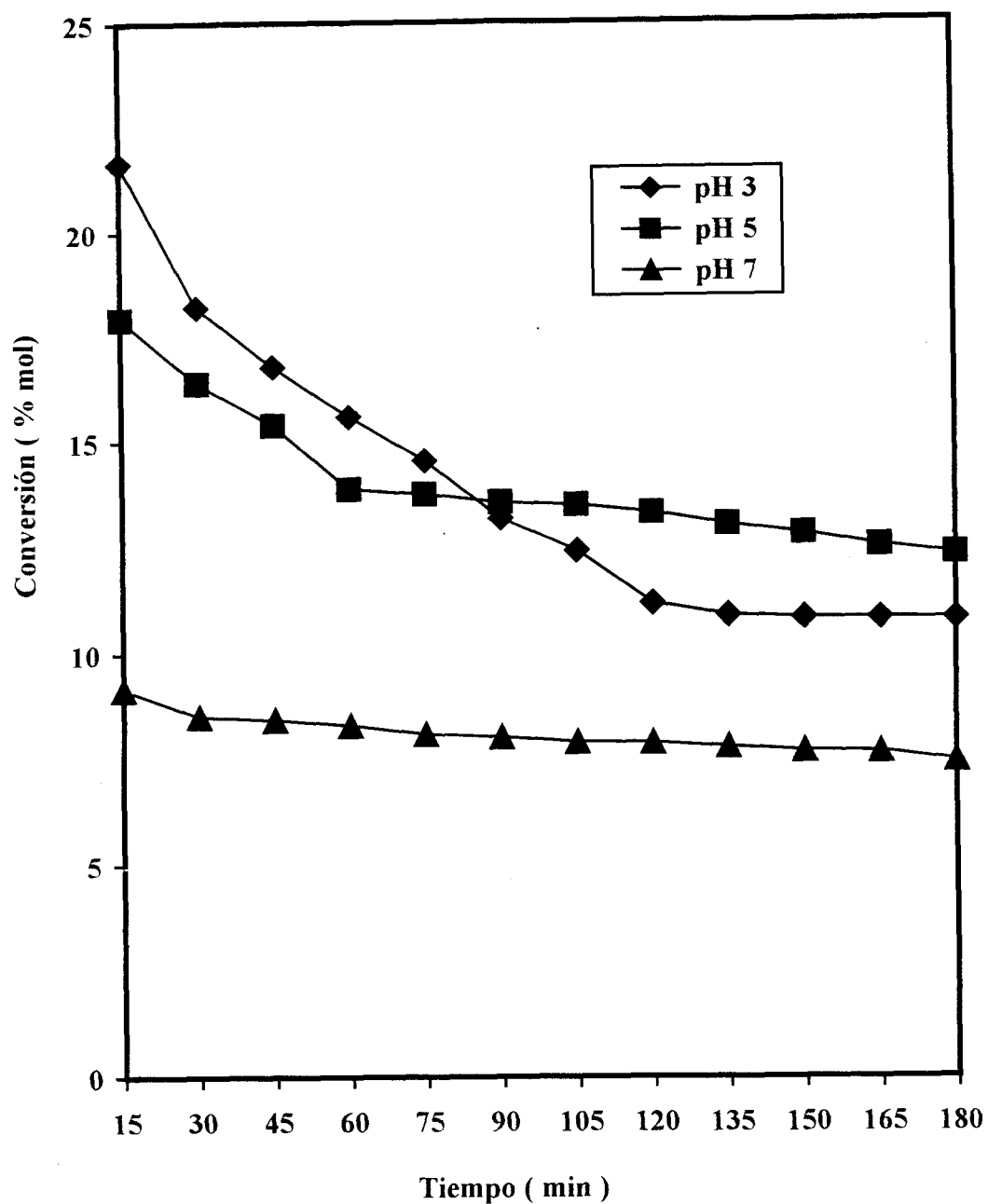


Figura 7. Conversión de 2-propanol en función del tiempo de evaluación de los sólidos 25ATP/ZrO<sub>2</sub> preparados a diferentes valores de pH.

producción de DIPE puede ser el grado de hidroxilación del sólido al obtenerse a diferentes pHs. En ningún caso se observó la formación de acetona, indicando la ausencia de sitios deshidrogenantes.

**Tabla 4. Resultados catalíticos de la reacción de descomposición de 2-propanol a 115°C.**

Catalizador* (Calc. 400°C)	Conversión <sup>a</sup> (% mol)	-ra/10 <sup>7</sup> (mol/seg)	Kd/10 <sup>4</sup> (l/min)	Selectividad (% mol)	
				Propeno	DIPE
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH3	2.88	18.6	37.6	56.0	44.0
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH5	3.52	22.7	41.5	61.5	38.5
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH7	2.35	15.1	13.9	65.0	35.0

\* Temperatura de reacción = 115°C, He/2-PrOH = 5, masa catalizador = 0.1 g.

<sup>a</sup> Datos obtenidos a 15 min de reacción, WHSV = 8.11 h<sup>-1</sup>.

### 6.6.2 Isomerización estructural de 1-buteno.

En la tabla 5 se muestran los datos de conversión y selectividad de los catalizadores xATP/ZrO<sub>2</sub> sol-gel, en la reacción de isomerización estructural de 1-buteno. Se puede observar que al incrementar el contenido de ATP, la conversión de 1-buteno prácticamente varía muy poco, pero la selectividad hacia la formación del isobuteno se ve favorecida. Los catalizadores con 15ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenidos a pH 3, 5 y 7, mostraron una conversión de 69.0, 66.5 y 70.4 % mol, con una selectividad inicial a isobuteno de 6.8, 2.5 y 7.5 % mol, respectivamente. Mientras que los catalizadores con 25ATP/ZrO<sub>2</sub> obtenidos a pH 3, 5 y 7 mostraron una conversión de 1-buteno de 73.9, 75.3 y 74.7 % mol, con una selectividad de 12.9, 14.4 y 15.0 % mol, respectivamente.

**Tabla 5. Conversión y selectividad en la reacción de isomerización de 1-buteno.**

Catalizador (Calc. 400°C)	Conversión <sup>a</sup> (% mol)	Selectividad (% mol)				cis/trans
		iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	t2C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	c2C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	otros <sup>b</sup>	
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 3	69.0	6.8	46.6	42.9	3.7	0.92
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 3	73.9	12.9	42.3	36.7	8.1	0.86
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 5	66.5	2.5	49.2	45.1	3.2	0.91
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 5	75.3	14.4	40.3	36.0	9.3	0.89
15ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 7	70.4	7.5	47.3	43.7	1.5	0.92
25ATP/ZrO <sub>2</sub> pH 7	74.7	15.0	40.3	36.5	8.2	0.90

<sup>a</sup>Datos obtenidos a 5 min de reacción. Temp. reac. = 400°C, 0.1 g de catalizador, 1-C<sub>4</sub><sup>=</sup>/H<sub>2</sub> (molar) = 1.

<sup>b</sup>Como: propeno, isobutano, n-butano. Nomenclatura: iC<sub>4</sub><sup>=</sup>, isobuteno; t2C<sub>4</sub><sup>=</sup>, trans-2-buteno y c2C<sub>4</sub><sup>=</sup>, cis-2-buteno. WHSV = 25.2 h<sup>-1</sup>.

En la figura 8 se muestra el cambio de la selectividad hacia la formación de isobuteno en función del tiempo de análisis de los sólidos con 25ATP/ZrO<sub>2</sub> gelados a pH 3, 5 y 7. Se observa que los catalizadores sufren una desactivación selectiva de los sitios ácidos fuertes responsables de la formación de isobuteno. Esto se debe probablemente a que las olefinas sufren varias reacciones secundarias como: desintegración, oligomerización, formación de coque, etc. Siendo los depósitos de coque los que ocasionan un envenenamiento selectivo de los sitios ácidos fuertes.

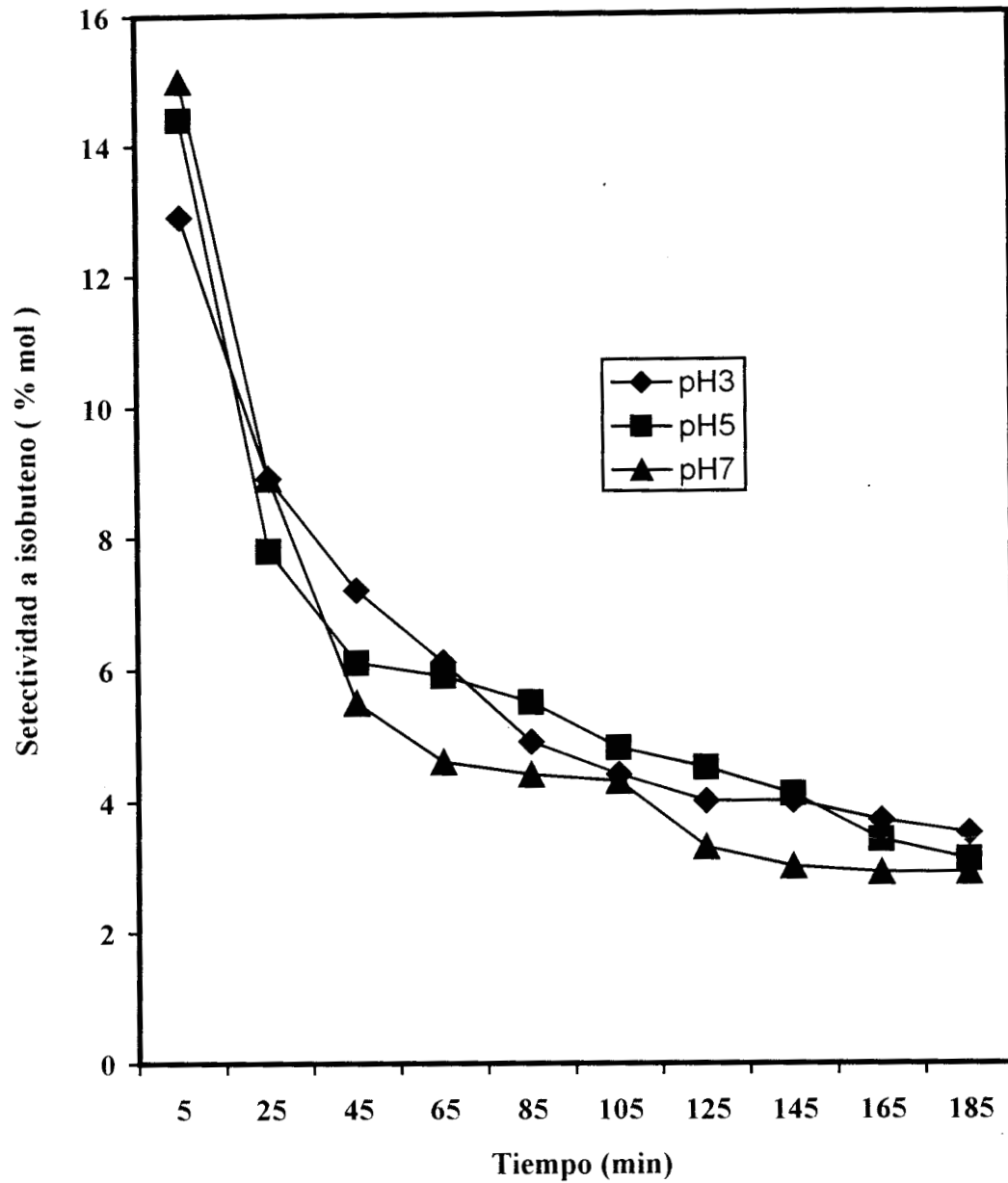


Figura 8. Selectividad a isobuteno en función del tiempo de análisis de los catalizadores 25ATP/ZrO<sub>2</sub> gelados a diferentes valores de pH.

## 6.7 Bibliografía.

1. U. B. Mioc, R. Z. Dimitrijevic, M. Davinovic, Z. P. Nedic, M. M. Mitrovic and PH. Colombar., **J. Mat. Sci.**, 29 (1994) 3705.
2. B. K. Hodnett and J. B. Moffat., **J. Catal.**, 88 (1981) 253.
3. G. B. McGarvey and J. B. Moffat, **J. Mol. Catal.**, 69 (1991) 137.
4. M. T. Pope, *Heteropoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
5. F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri and A. Sarkar., **J. Non- Crystalline Solids**, 178 (1994) 284.
6. L. C. Klein, T. A. Gallo and G. J. Garvey., **J. Non-Crystalline Solids**, 63 (1984) 23.
7. R. D. Gonzalez, T. López and R. Gomez., **Cat. Today**, 35 (1997) 293.
8. E. P. Parry., **J. Catal.**, 2 (1963) 374.
9. C. Sanchez and J. Livage., **New J. Chem.**, 14 (1990) 513.
10. M. Fournier, R. Franck, . Thouvenot and C. Rocchiccioli-Deltcheff., **Inorg. Chem.**, 23 (1984) 598.
11. Ch. Schild, A. Wokaun, R. A. Köppel and A. Baiker, **J. Catal.**, 130 (1991) 657.
12. Y. Saito, P. Nam Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya., **J. Catal.**, 95, (1985) 49
13. de Boer, J. H., Fahim, R. B., Lisen, B. G., Viseren, W. J. and de Vleeschauwer, W. F., **J. Catal.**, 7 (1967) 163.

## 7. CONCLUSIONES GENERALES.

A partir de los resultados obtenidos por ATG, ATD y DRX, se puede concluir que la transformación de la estructura tetragonal metaestable del  $ZrO_2$  se ve retardada con la incorporación del ATP, independientemente del método de preparación (impregnación o sol-gel).

La impregnación del ATP al  $ZrO_2$  hidratado produce catalizadores con área específica mayor que la obtenida con  $ZrO_2$  puro. Además, el valor del pH de gelación en la preparación por el método sol-gel afecta el área específica. Así, sólo los sólidos gelados a pH 3 mostraron áreas específicas mayores que los impregnados.

Los resultados obtenidos por FTIR, ATD y espectroscopía Raman, sugieren la posible formación de enlaces Zr-O-W, entre la superficie del  $ZrO_2$  y el ATP.

Mediante los espectros RMN-MAS de  $^{31}P$  la estructura Keggin del ATP en los sólidos obtenidos por impregnación se altera a temperaturas superiores a  $500^\circ C$ .

La incorporación del ATP produce materiales con mejores propiedades ácidas que el  $ZrO_2$  puro. Los sólidos obtenidos por impregnación mostraron una mayor cantidad de sitios ácidos totales en función del incremento del contenido de ATP. De los sólidos obtenidos por sol-gel, el gelado a pH 3 mostró prácticamente la misma acidez que los impregnados.

---

---



La sitios ácidos generados por la incorporación del ATP al  $ZrO_2$  hidratado (posteriormente calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) son predominantemente Lewis. Estos sitios Lewis son muy fuertes ya que retienen la piridina adsorbida hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, una mezcla de sitios fuertes Brønsted y Lewis coexisten cuando el ATP se impregna sobre un  $ZrO_2$  previamente calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, los catalizadores obtenidos por sol-gel presentan sitios ácidos Lewis, principalmente, siendo el preparado a pH 3 el que mostró una mayor retención de piridina.

En la reacción de descomposición de 2-propanol, la adición de ATP causa una mayor conversión inicial de 2-propanol, produciendo selectivamente propileno cuando el contenido de ATP es menor o igual al 16.6%. Aumentando este contenido a 20 y 25% en peso se produce, además de propileno, cantidades considerables de DIPE (19.5 y 18.7 % mol, respectivamente). Al efectuar la reacción a temperatura más baja ( $100\text{-}115\text{ }^\circ\text{C}$ ) se favorece la producción de DIPE (62% mol de selectividad para 20ATP/ $ZrO_2$ ). En el caso de los catalizadores obtenido por sol-gel solamente se observó la producción de DIPE en aquellos con 25% en peso de ATP, siendo el más activo el obtenido a pH 3 con 44% mol de selectividad a DIPE a  $115\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la isomerización estructural de 1-buteno a isobutileno, el  $ZrO_2$  puro resulta inactivo, mientras que al incorporar ATP (5 hasta 25% en peso) se obtienen cantidades considerables de isobutileno, lo cual indica la presencia de sitios ácidos fuertes. Cuando los catalizadores son obtenidos por el método sol-gel, estos son menos activos hacia la formación de isobutileno respecto a los impregnados. Los catalizadores de ATP impregnado sobre  $SiO_2$  no mostraron selectividad hacia la formación de isobutileno.

## **DEDICATORIAS**

Dedico esta tesis a mis hijas

**Diana Karen**

Y

**Laura Patricia**

Por la ilusión que me han hecho sentir, el deseo de superación y principalmente por que con su llegada, se ha llenado de infinito amor nuestros corazones.

A mi esposa Ma. Elena Manríquez Ramírez, por su apoyo, paciencia, amor y cariño durante todo este tiempo.

A toda mi familia.

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero que me otorgó para la realización de los estudios de la Maestría en Química, a través de una beca crédito con registro número 111903.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico a través de la beca No. 30865 brindado mediante el proyecto FIES 95-02-III denominado “Síntesis y propiedades catalíticas de sólidos superácidos” a cargo de la Dra. Tessy Ma. López Goerne (Responsable IES-UAM) y del Dr. Esteban López Salinas (Co-responsable IMP).

---

La presente tesis fue realizada en el Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Catalizadores, en el área de Investigación Básica en Catalizadores a cargo del Dr. Esteban López Salinas.

Al Dr. Esteban López Salinas mi admiración y respeto por su incansable impulso de cultura, entregando calidad humana y científica en su trabajo y motivando con su ánimo y dedicación.

A la Dra. Tessy Ma. López Goerne por su ayuda y ejemplo.

A las personas del Instituto Mexicano del Petróleo, de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) y amigos que de alguna manera u otra contribuyeron a la realización del presente trabajo, especialmente a:

Dr. Juan Navarrete Bolaños, Dra. Ma. Elena Llanos Serrano, M. C. José Salmenes Blásquez, Dr. Ascención Montoya de la Fuente, M. C. Ma. Antonia Cortés Jácome, Rosa Isela Conde, Eduardo Cacique, M. C. Enelio Torres García, M. C. Atilano Gutiérrez Carrillo, M. C. Obed Chimal Valencia, M. C. Jesús Hernández, M. C. Francisco Tzompanzi, Victor Hugo Lara, I.Q. Ma. Luisa Ramón García, M. C. Alberto Galicia.

---