



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“ALQUILACIÓN DE BENCENO CON PROPILENO CON $ZrO_2-SO_4^{-2}-$
 CeO_2 : EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Ce”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE INGENIERÍA QUÍMICA.**

PRESENTA:

Ing. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ANGEL

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. REBECA SILVA RODRIGO

CD. MADERO, TAM., MÉX.

MAYO DE 2006



Instituto Tecnológico de Cd. Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

COORDINACIÓN DE POSGRADO EN
INGENIERÍA QUÍMICA
U1.348/06
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS DE GRADO

2006-MAR-29

C. ING. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ÁNGEL
Presente.

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

“ALQUILACIÓN DE BENCENO CON PROPILENO CON $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Ce”

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

ATENTAMENTE
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I.T.C.M.

AMMM 'MMM' cerc*

Av. 1° de Mayo 1501 Pte. Col. Los Mangos
Cd. Madero, Tam. C. P. 89440
Internet: www.itcm.edu.mx
Correo Electrónico: itcm@itcm.edu.mx

Teléfono: 3-57-48-20 al 29
Fax. 3-57-48-20 ext. 1002

La vida no es más que un viaje por tren: repleto de embarques y desembarques, salpicado de accidentes, sorpresas agradables en algunos embarques, y profundas tristezas en otros.

Al nacer, nos subimos al tren y nos encontramos con algunas personas las cuales creemos que siempre estarán con nosotros en este viaje: nuestros padres.

Lamentablemente la verdad es otra. Ellos se bajarán en alguna estación dejándonos huérfanos de su cariño, amistad y su compañía irremplazable. No obstante, esto no impide a que se suban otras personas que nos serán muy especiales.

Llegan nuestros hermanos, nuestros amigos y nuestros maravillosos amores. De las personas que toman este tren, habrá los que lo hagan como un simple paseo, otros que encontrarán solamente tristeza en el viaje, y habrá otros que circulando por el tren, estarán siempre listos en ayudar a quien lo necesite.

Muchos al bajar, dejan una añoranza permanente; otros pasan tan desapercibidos que ni siquiera nos damos cuenta que desocuparon el asiento.

Es curioso constatar que algunos pasajeros, quienes nos son tan queridos se acomodan en vagones distintos al nuestro. Por lo tanto, se nos obliga hacer el trayecto separados de ellos. Desde luego, no se nos impide que durante el viaje, recorramos con dificultad nuestro vagón y lleguemos a ellos, pero lamentablemente, ya no podremos sentarnos a su lado pues habrá otra persona ocupando el asiento.

No importa, el viaje se hace de este modo; lleno de desafíos, sueños, fantasías, esperas y despedidas... pero jamás regresos. Entonces, hagamos este viaje de la mejor manera posible. Tratemos de relacionarnos bien con todos los pasajeros, buscando en cada uno, lo que tengan de mejor.

Recordemos siempre que en algún momento del trayecto, ellos podrán titubear y probablemente precisaremos entenderlos ya que nosotros también muchas veces titubharemos, y habrá alguien que nos comprenda.

El gran misterio, al fin, es que no sabremos jamás en qué estación bajaremos, mucho menos donde bajarán nuestros compañeros, ni siquiera el que está sentado en el asiento de al lado.

Me quedo pensando si cuando baje del tren, sentiré nostalgia.

Creo que sí. Separarme de algunos amigos de los que me hice en el viaje será dolorido. Dejar a que mis hijos sigan solitos, será muy triste. Pero me aferro a la esperanza de que, en algún momento, llegaré a la estación principal y tendré la gran emoción de verlos llegar con un equipaje que no tenían cuando embarcaron.

Lo que me hará feliz, será pensar que colaboré con que el equipaje creciera y se hiciera valiosa.

Hagamos que nuestra estadía en este tren sea tranquila, que haya valido la pena. Hagamos tanto, para que cuando llegue el momento de desembarcar, nuestro asiento vacío, deje añoranza y lindos recuerdos a los que en el viaje permanezcan.

Anónimo

Dedicatoria

A Dios por ayudarme y permitirme concluir esta etapa en mi vida profesional. Todos los días Dios nos da un momento en que es posible cambiar todo lo que nos hace infelices. El instante mágico es el momento en que un sí o un no pueden cambiar toda nuestra existencia.

A Mis Padres, Mario e Irma quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: Amor, comprensión y apoyo incondicional. Cuando nací mi padre era un ser que a veces aparecía para aplaudir mis últimos logros. Cuando me iba haciendo mayor, era una figura que me enseñaba la diferencia entre lo mal y el bien. Durante mi adolescencia era la autoridad que me ponía límites a mis deseos. Ahora que soy adulta, es el mejor consejero y amigo que tengo. Mamita tus brazos siempre se abren cuando necesito un abrazo. Tu corazón sabe comprender cuándo necesito una amiga. Tus ojos sensibles se endurecen cuando necesito una lección. Tu fuerza y tu amor me han dirigido por la vida y me han dado las alas que necesitaba para volar.

A mi familia no es fácil llegar, se necesita ahínco, lucha y deseo, pero sobre todo apoyo como el que he recibido durante este tiempo, porque son lo más importante para mí y los que me motivan día a día para emprender un nuevo camino. A mi esposo Enrique, por su amor y paciencia. A mis muñecas: Fabiola e Irma para que les sirva esto como un reto a vencer mis tesoros más preciados.

Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a mis hermanos, Judith, Mario y Usiel a quienes con su cariño y comprensión me alentaron a lograr esta hermosa realidad.

A mis tíos, primos y sobrinos; su alegría siempre me ha contagiado.

A mis suegros y cuñados por todo su gran apoyo.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM por todas las facilidades otorgadas en la elaboración del proyecto. A la Dra. Ana María Mendoza Martínez, M.C. Martina Martínez Martínez, Dr. Hugo Eduardo de Alba y a todo su equipo de trabajo por el apoyo y soporte para la cristalización de este trabajo de investigación. Al Dr. José Luis Rivera Armenta por los análisis de FTIR, Al Dr. Guillermo Sandoval Robles por TGA y DTA, Al Dr. Sergio Robles Andrade por TPD-NH₃.

Al apoyo otorgado por el consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de la beca 185416.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por su apoyo en la determinación de las propiedades texturales; en particular al M.C. Armando Vázquez Rodríguez.

A la Universidad Autónoma de México Ixtapalapa por su ayuda en el análisis de Difracción de Rayos X y reacción de Alquilación en especial a Víctor Lara Corona y a la Dra. Tessa López Goerne.

Agradezco infinitamente a mi directora de tesis y amiga Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por su valiosa participación a lo largo del desarrollo de mi proyecto de tesis, quien ha logrado que cumpla un objetivo más en mi formación personal y profesional además de intuir en mí el sentido de la investigación; sabiendo que jamás existirá una forma de agradecer en esta vida de lucha y superación constante porque es de esa clase de personas que todo lo comprenden y dan lo mejor de si mismos sin esperar nada a cambio, porque sabe escuchar y brindar ayuda cuando es necesario. . . porque se ha ganado el cariño, admiración y respeto de todo el que la conoce.

A todos los catedráticos al Dr. Juan Gabriel Robledo Muñiz, Dr. Arturo Hernández Ramírez, Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz, Ricardo García Alamilla, Dr. Alfredo Castillo Mares, Dr. José Aarón Melo Banda, Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván, María del Carmen Menéndez Cortazar, Gudelia Carrizales Martínez quienes a través de mi etapa de formación han procurado en mí la superación, la iniciativa y los buenos valores, debo reconocer las enseñanzas de cada uno de ellos, su amistad y que por ser personas distintas siempre tienen experiencias diferentes y constructivas que aportar.

No puedo dejar de lado a mis compañeros y amigos que durante mi estancia en la maestría han estado conmigo en las buenas y las malas, deseo agradecerles tanto pues tomaron parte de mi formación, ya que aprendí aspectos muy importantes como el trabajo en equipo, el compañerismo y la armonía. A José Luis Cervantes López, Fernando Hernández López, Karla Martínez Juárez, Elisa Tierra Blanca, Neyda Martínez Vázquez Martha Rosales Loera, Carlos Fernando Castro Guerrero, Sandra Padrón Ortega, Francisco Delgado Zarazua, Víctor Rocha Grimaldo, Teodoro Torres Lugo, Jesús Ricardo Pérez Álvarez, Osvaldo González Paredes, Salvador Arias Pérez, Juan Manuel Hernández Enríquez, Luz Araceli Cortes Lajas. A todos ustedes gracias muchachos siempre contarán conmigo.

También al entusiasta grupo de residentes y practicantes que estuvieron involucrados de cierta manera en el presente trabajo: Iván de la Rosa Moran, Juan Vicente Ruiz Hernández, Roxana Carrillo Cabrera Elizabeth Hernández Mendoza.

RESUMEN

En la última década, las legislaciones ambientales han hecho que las industrias no sólo piensen en qué procesos son los económicamente más viables, sino también en cuáles son los más “amigables” para el ambiente. Esto quiere decir que deben diseñarse nuevos procesos y encontrarse nuevos catalizadores, que sean capaces de llevar a cabo la transformación, que sean selectivos hacia los compuestos de interés y que además soporten las condiciones de operación ⁽¹⁻²⁾. En una gran cantidad de procesos industriales es necesario utilizar ácidos concentrados sumamente corrosivos (por ejemplo, sulfúrico, fluorhídrico y clorhídrico) como catalizadores. Entre los que se encuentra el proceso de alquilación el cual es un medio importante para aumentar el número de octano de la gasolina. El ZrO_2 , ha mostrado ser activo para este tipo de procesos y al sulfatarlo adquiere un carácter de superácido ⁽³⁻⁴⁾. En el presente proyecto se evaluó el comportamiento de la incorporación del CeO_2 en óxido de circonio sulfatado para obtener nuevos materiales catalíticos para el proceso de alquilación que eviten la problemática de contaminación, riesgo de manejo, corrosión, etc., contribuyendo a la obtención de un ambiente limpio y de combustibles ecológicos. La síntesis del óxido de circonio sulfatado modificado con óxido de cerio se efectuó mediante el método sol-gel a partir de butóxido de circonio IV, usando alcohol terbutílico como solvente. La sulfatación fue con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$ 1M), con un 20% en peso de concentración del ion SO_4 presente en el sólido, usando el método de sulfatación in situ. La variación del contenido de óxido de cerio usando como fuente al nitrato de cerio fue de 10, 20 y 30 % en peso. Una vez sintetizados los materiales se procedió a secarlos a $120^\circ C$ durante 24h, para su posterior calcinación a $600^\circ C$. Los soportes fueron caracterizados por la técnicas DRX, BET, TPD- NH_3 , FTIR, Titulación Potenciométrica con n-BTA y probando su actividad catalítica en la alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno, un importante hidrocarburo con aplicaciones diversas. Los resultados mostraron que el óxido mixto con 30% en peso de cerio y sulfatado con sulfato de amonio (Z3S) fue el que presentó un mejor comportamiento en las pruebas de caracterización así como una alta conversión y selectividad hacia el cumeno como producto principal.

ABSTRACT

In the last decade, the environmental legislations have caused that the industries not only think about what processes are the economically most viable ones, but also in which they are "more friendly" for the atmosphere. This means that new processes and new catalysts must be designed that are able to carry out the transformation, of the new materials selective toward the interest compounds and which support the conditions of the operation. In a great amount of industrial processes it is necessary to use concentrated acids extremely corrosives (for example, sulfuric, hydrofluoric and hydrochlorate) as catalysts among there is the alkylation process which represents an important increased in the octane number of the gasoline. The ZrO_2 , has shown to be active for this type of processes and when sulphating it this acquires a super acid character. In the present project the behavior of the incorporation of the CeO_2 was evaluated in oxides mix sulphated zirconium to obtain new catalytic materials for the alkylation process that avoids the problematic one of pollution, risk of handling, corrosivity, etc. contributing to the obtaining of a clean atmosphere and ecological fuels. The synthesis of zirconium sulphated oxide modified oxide took place by means of the method sol-gel from of zirconium butoxide, using terbutylic alcohol like solvent. The sulphatation was carried with sulfuric concentrated acid (H_2SO_4) and ammonium sulphate ($(NH_4)_2SO_4$ 1M), with a 20% in weight of concentration of ion SO_4 present in the solid, using the method of sulphatation in situ. The variation of the cerium oxide content using as source cerium nitrate was 10, 20 and 30 % in weight. Once synthesized the materials it was dried at $120^\circ C$ during 24h, for a later calcination at $600^\circ C$; These supports were characterized by techniques DRX, BET, TPD- NH_3 FTIR, Potentiometric degree with n-BTA and proving their catalytic activity in the alkylation of benzene with propylene to obtain cumene, an important hydrocarbon with diverse applications. The results showed that the mixed oxide with 30% in weight of cerium and sulfation with ammonium sulphate (Z3S) was the one that presented the best behavior in the characterization tests as well as a high conversion and selectivity toward the cumene as the main product.

ÍNDICE

	Página
Resumen	
Abstract	
Introducción	1
Capítulo I.	
1 Antecedentes.	3
1.1. Generalidades.	3
1.2. Alquilación Friedel Crafts.	4
1.2.1. Mecanismo de alquilación de compuestos aromáticos.	7
1.2.2. Cumeno.	8
1.3. Catalizadores heterogéneos.	10
1.4. Características y propiedades de los óxidos ZrO ₂ y CeO ₂ .	12
1.4.1 Óxido de circonio.	12
1.4.2 Óxido de Cerio.	13
1.5. Estudios del óxido de circonio y óxido de cerio.	13
1.6. Método Sol-Gel.	19
1.6.1 Etapas del método sol-gel	23
Capítulo II.	
2 Metodología Experimental	27
2.1 Síntesis de los soportes por el método sol-gel y la sulfatación	28
2.1.1 Reactivos	28
2.1.2 Sulfatación y fuentes de sulfato	28
2.1.3 Parámetros de síntesis y nomenclatura utilizada	29
2.1.4 Síntesis de los soportes, equipo y procedimiento	29
2.2 Caracterización Físico-Química de los soportes.	33
2.2.1 Análisis térmico	33
2.2.1.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	33
2.2.1.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)	34
2.2.1.3 Procedimiento y equipo utilizado en TGA-DTA.	36

2.2.2 Propiedades estructurales.	37
2.2.2.1 Difracción de Rayos X.	37
2.2.2.1.1 Procedimiento y equipo de DRX.	38
2.2.3 Localización de los grupos funcionales.	39
2.2.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).	39
2.2.3.1.1 Equipo y procedimiento utilizado en FTIR.	41
2.2.4 Propiedades Texturales	42
2.2.4.1 Fisisorción de Nitrógeno (método BET).	42
2.2.4.1.1 Procedimiento y equipo utilizado en Fisisorción de Nitrógeno.	44
2.2.5 Propiedades Ácidas	45
2.2.5.1 Titulación Potenciométrica con n-butilamina.	45
2.2.5.1.1 Equipo y procedimiento de Titulación Potenciométrica con n-butilamina.	46
2.2.5.2 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃).	47
2.2.3.2.1 Equipo y procedimiento de TPD-NH ₃ .	49
2.3 Determinación de las propiedades catalíticas.	50
2.3.1 Equipo y procedimiento utilizado en Alquilación de benceno Con propileno para la obtención de cumeno.	50

Capítulo III

3. Resultados y Discusión	53
3.1 Análisis térmico TGA-DTA	53
3.1.1 Óxido de circonio	53
3.1.2 Óxido de circonio sulfatado	54
3.1.3 Óxidos mixtos sulfatados	56
3.1.3.1 Óxidos mixtos sulfatados con Ácido sulfúrico.	56
3.1.3.2 Óxidos mixtos sulfatados con Sulfato de amonio.	59
3.2. Difracción de Rayos X (DRX).	62
3.2.1 Óxido de circonio.	62

3.2.2 Óxido de circonio sulfatado.	63
3.2.3 Óxidos mixtos sulfatados.	64
3.3. Localización de los grupos funcionales	67
3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).	67
3.3.1.1 Óxido de circonio.	67
3.3.1.2 Óxido de circonio sulfatado.	69
3.3.1.3 Óxidos mixtos sulfatados.	70
3.4. Propiedades Texturales.	75
3.4.1 Área específica, diámetro y volumen de poro.	75
3.4.2 Isotermas de adsorción-desorción.	77
3.4.2.1 Óxido de circonio.	77
3.4.2.2 Óxido de circonio sulfatado.	77
3.4.2.3 Óxidos mixtos sulfatados.	79
3.4.3 Distribución del diámetro de poro	83
3.4.3.1 Óxidos de circonio.	83
3.4.3.2 Óxido de circonio sulfatado.	84
3.4.3.3 Óxidos mixtos sulfatados.	85
3.5 Propiedades ácidas	88
3.5.1 Titulación potenciométrica con n-Butilamina	88
3.5.1.1 Densidad de sitios ácidos.	88
3.5.1.2 Máxima fuerza ácida.	89
3.5.2 Termodesorción Programada de Amoníaco.(TPD NH ₃)	90
3.5.2.1 Distribución de la población de sitios ácidos	91
3.6. Determinación de las propiedades catalíticas.	93
3.6.1 Perfil de actividad catalítica de los soportes en la transformación del benceno.	94
Conclusiones.	97
Bibliografía.	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Ejemplo de una reacción de alquilación	3
1.2	Reacción de Friedel-Crafts	5
1.3	Ejemplos del complejo formado por un ácido de Lewis (AlCl_3) y el sustituyente con pares electrónicos libres.	6
1.4	Reacción de transposición.	6
1.5	Etapas del mecanismo de alquilación de compuestos aromáticos.	7
1.6	Reacción de alquilación en la obtención de cumeno.	8
1.7	Reacción de cumeno para la obtención de fenol y acetona.	9
1.8	Etapas del método sol-gel.	23
2.1	Metodología aplicada en la investigación.	27
2.2	Sistema de reflujo para la síntesis de los soportes.	30
2.3	Diagrama de síntesis de un óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}\text{-CeO}_2$.	32
2.4	Análisis térmico diferencial de una sustancia hipotética	35
2.5	DTA-TGA Shimadzu DT-30	36
2.6	Difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance.	39
2.7	Espectrofotómetro IR Perkin Elmer, Spectrum one.	41
2.8	Quantachrome modelo Autosorb-1	44
2.9	Potenciómetro digital JENWAY.	46
2.10	RIG-100 marca ISRI de In-Situ Research Instruments	50
2.11	Sistema físico para pruebas de actividad.	52
3.1	Termograma TGA-DTA del óxido de circonio	54
3.2	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4	55
3.3	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	55
3.4	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4 y 10% en peso concentración de óxido de cerio	56

3.5	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con H ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de óxido de cerio	57
3.6	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con H ₂ SO ₄ y 30% en peso concentración de óxido de cerio	58
3.7	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 10% en peso concentración de cerio.	60
3.8	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de cerio.	60
3.9	Análisis térmicos TGA-DTA de óxido de circonio sulfatado con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 30% en peso concentración de cerio.	61
3.10	Difractograma de Rayos X del óxido de circonio calcinado a 600°C	63
3.11	Difractograma del óxido de circonio sulfatado con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄	64
3.12	Difractogramas de Rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración de óxido de cerio al 10% en peso.	65
3.13	Difractograma de Rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración de óxido de cerio al 20% en peso.	65
3.14	Difractograma de Rayos X de los óxidos de circonio sulfatados con Acido Sulfúrico variando la concentración de cerio al 30% en peso.	66
3.15	Espectro infrarrojo del óxido de circonio sin calcinar	68
3.16	Espectro infrarrojo del óxido de circonio calcinado a 600°C.	68
3.17	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ sin calcinar	69
3.18	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄	70
3.19	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ sin calcinar variando la concentración de CeO ₂ al 10% en peso.	71
3.20	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ y 10% en peso la concentración de CeO ₂ .	72
3.21	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ sin calcinar y 20% en peso la concentración de CeO ₂ .	73
3.22	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ y 20% en peso la concentración de CeO ₂ .	73

3.23	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ sin calcinar y 30% en peso la concentración de CeO ₂ .	74
3.24	Espectro infrarrojo ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y (NH ₄) ₂ SO ₄ y 30% en peso la concentración de CeO ₂ .	75
3.25	Isoterma de adsorción-desorción del óxido de circonio.	77
3.26	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄	78
3.27	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄	79
3.28	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y 10% en peso concentración de CeO ₂ .	80
3.29	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 10% concentración de CeO ₂ .	80
3.30	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de CeO ₂ .	81
3.31	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de CeO ₂ .	81
3.32	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y 30% en peso concentración de CeO ₂ .	82
3.33	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 30% en peso concentración de CeO ₂ .	82
3.34	Distribución del diámetro de poro del óxido de circonio.	83
3.35	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄	84
3.36	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄	84
3.37	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y 10% en peso concentración de CeO ₂ .	85
3.38	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 10% en peso concentración de CeO ₂ .	86
3.39	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con H ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de CeO ₂ .	86
3.40	Distribución del diámetro de poro del ZrO ₂ -SO ₄ con (NH ₄) ₂ SO ₄ y 20% en peso concentración de CeO ₂ .	87

3.41	Distribución del diámetro de poro del ZrO_2-SO_4 con H_2SO_4 y 30% en peso concentración de CeO_2 .	87
3.42	Distribución del diámetro de poro del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$ y 30% en peso concentración de CeO_2 .	88
3.43	Comparación de la máxima fuerza ácida de la ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4-CeO_2$.	90
3.44	Distribución de la población de sitios ácidos de ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4-CeO_2$.	92
3.45	Perfil de la actividad catalítica del ZrO_2-SO_4 con H_2SO_4 variando en 10,20 y 30% en peso la concentración de CeO_2 .	96
3.46	Perfil de la actividad catalítica del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$ variando en 10,20 y 30% en peso la concentración de CeO_2 .	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Descripción de reactivos utilizados.	28
2.2	Parámetros de síntesis y nomenclatura utilizados en la síntesis de los soportes.	29
2.3	Técnicas de análisis térmico	33
2.4	Condiciones de operación del sistema de reacción.	51
3.1	Resumen de analisis térmicos de ZrO_2 , $ZrO_2-SO_4^{-2}$, $ZrO_2-SO_4^{-2}-CeO_2$.	61
3.2	Fases cristalinas obtenidas por Difracción de Rayos X	62
3.3	Propiedades texturales del ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4 -CeO_2$, variando la concentración en peso del CeO_2 .	76
3.4	Densidad de sitios ácidos por titulación potenciométrica de n-BTA.	89
3.5	Acidez total determinada por la Termodesorción Programada de Amoníaco.	91
3.6	Conversión y selectividad obtenida en la reacción de alquilación de benceno con propileno (250°C)	94

INTRODUCCIÓN

Los procesos de refinación del petróleo se han caracterizado últimamente por las exigencias de calidad y de normatividad ambiental en los productos refinados. Es bien sabido que los componentes de las gasolinas que poseen mayor número de octano y presiones de vapor bajas provienen de los procesos de alquilación e isomerización.

En lo que respecta al proceso de alquilación el uso de catalizadores en fase líquida por ejemplo ácido fluorhídrico (HF) expone a grandes riesgos por sus características fisicoquímicas. Este proceso incluye la separación, recuperación y reactivación de los ácidos. Lo cual presenta fuertes problemas de contaminación, corrosión en las líneas de operación y en el reactor por la presencia de humedad en la carga y con ello disminuye la acidez provocando así la reactivación del ácido generando problemas de manejo del producto, mantenimiento de equipo, afectando la economía de las empresas, debido al costo que tienen estos inconvenientes. Es por eso que se tiene que buscar nuevas alternativas y una de estas es el uso de catalizadores sólidos que disminuyan estos riesgos.

Las mezclas de óxidos mixtos han tomado un gran interés como nuevos materiales catalíticos. Las características de diversos óxidos metálicos, la influencia de la adición de ciertos iones y los parámetros de síntesis afectan sus propiedades.

Uno de los métodos más versátiles es la obtención de óxidos mixtos mediante el método sol-gel, que permite sintetizar materiales con características muy específicas ⁽⁵⁾. En mezclas de óxidos se pueden obtener soluciones sólidas ⁽⁶⁾.

La circonia modificada mediante tratamientos iónicos, por ejemplo la sulfatación, ha mostrado tener características superácidas y ser un prototipo para reacciones demandantes de acidez, como son la isomerización ⁽⁷⁾, desintegración ⁽⁸⁾, hidrogenación de hidrocarburos ⁽⁹⁾, hidratación, alquilación, nitración, condensación, eterificación, oxidación, polimerización, esterificación, entre otros ⁽¹⁰⁾, aunque su uso es aún limitado.

En la actualidad el óxido de cerio se ha convertido en el foco de investigaciones diversas debido a sus aplicaciones industriales en áreas tales como la de cerámicos de alta temperatura, catálisis y aplicaciones como celdas de combustible ⁽¹¹⁾.

En el presente trabajo se sintetizó el óxido de circonio sulfatado estudiando el efecto de la variación de la concentración de óxido de cerio en las propiedades texturales, estructurales así como la acidez de estos materiales, para su uso en la alquilación de aromáticos, para obtener cumeno, el cual es utilizado en la síntesis de detergentes. Aunque se destina principalmente a la fabricación de fenol y acetona interesantes materiales de uso en procesos petroquímicos. Los catalizadores ácidos líquidos más utilizados en la alquilación son ácido fosforico, ácido fluorhídrico (HF), ácido sulfúrico (H₂SO₄), entre otros de características similares, los cuales debido a la naturaleza del sistema de reacción implica el empleo de una etapa más de separación; una de las opciones que en esta investigación se presentan como ya se menciona es el uso de un soporte ácido sólido que cumpla que elimine las situaciones de grave daño ecológico, humano y proceso.

El objetivo principal de esta tesis es examinar los efectos de la incorporación de óxido de cerio al sistema ZrO₂-SO₄⁻² sobre la estructura superficial y sobre su funcionalidad catalítica en la reacción de alquilación de benceno con propileno.

CAPITULO I

1. Antecedentes

1.1 Generalidades.

La contaminación con plaguicidas, los derrames de petróleo en el mar, los peligros de la radiación nuclear y los incendios forestales amenazan a los ecosistemas de la tierra. Es esencial para la defensa de la vida en el planeta que se difundan y analicen los errores que han llevado a situaciones de grave daño ecológico. En la industria petrolera, para mejorar la calidad de las gasolinas se buscan procesos catalíticos que utilicen catalizadores mejorados para procesos más limpios.

La alquilación es un proceso importante dentro de la Petroquímica Secundaria y de Refinación del Petróleo, el proceso se desarrolló durante la segunda Guerra Mundial y proveyó un componente esencial de la gasolina necesario para los aviones, el cumeno. Terminada la guerra el proceso se orientó a producir reacciones de alquilación pero esta vez empleando otros componentes, así como para producir una fracción que se incorporaba a la gasolina que consiste en la reacción de olefinas ligeras con hidrocarburos saturados dando lugar a hidrocarburos saturados de cadena ramificada con alto índice de octano. También se define como el proceso inverso a la desintegración, es la reunión de dos hidrocarburos ligeros para formar uno solo. Esta síntesis puede lograrse cuando uno de los hidrocarburos posee un doble enlace carbono-carbono. Los catalizadores usados tienen especial atracción hacia este doble enlace, al cual debilitan a cambio de formar el lazo de unión entre las sustancias reaccionantes ⁽¹²⁾. Así, por ejemplo, se forma 2, 2, 4 - trimetilpentano ("isooctano") a partir de isobuteno e isobutano, como se muestra en la Figura 1.1.

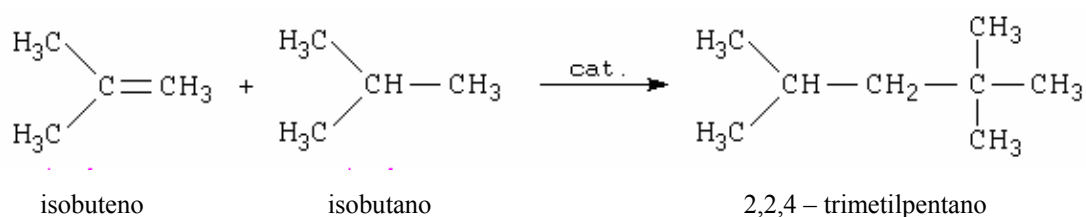


Figura 1.1 Ejemplo de una reacción de alquilación ⁽¹²⁾.

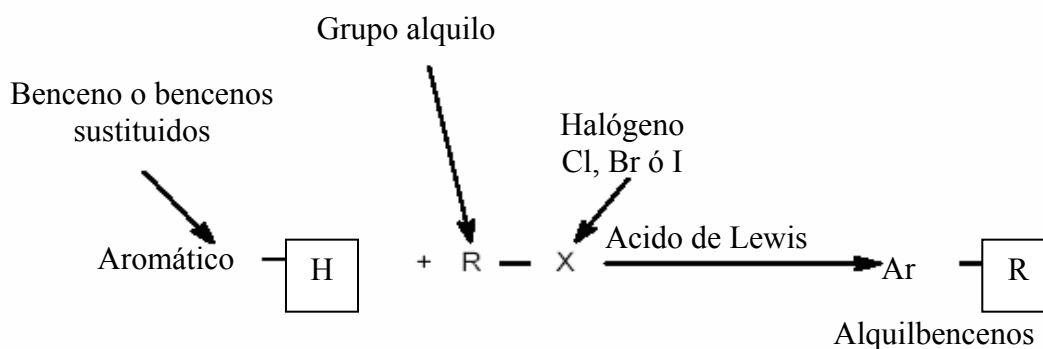
La alquilación es un proceso catalítico que requiere un catalizador de naturaleza ácida fuerte, como el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este proceso también es útil para que las gasolinas no se evaporen fácilmente. Por ejemplo, un hidrocarburo de cinco carbonos “pentano” tiene un punto de ebullición muy bajo. Si mediante alquilación se puede transformar en uno de seis o siete átomos de carbono, su tendencia a volatilizarse es menor ⁽¹³⁾.

Este aspecto está cobrando una importancia enorme, pues se sabe que la presencia de ozono contaminante en la atmósfera de las grandes ciudades se debe a ciertas reacciones entre hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y el oxígeno del aire, que se llevan a cabo en presencia de la luz del sol. Así, para reducir la presencia de ozono en la atmósfera resulta importante disminuir la concentración de hidrocarburos, en vista de lo cual PEMEX realiza actualmente varios proyectos de plantas de alquilación para que las gasolinas no sean tan volátiles, y así los hidrocarburos ligeros no se evaporen fácilmente al ambiente ⁽¹⁴⁾.

1.2 Alquilación Friedel Crafts.

En 1877 en la Universidad de París, un equipo franco-americano formado por los químicos Charles Friedel y James M. Crafts descubrieron un nuevo método para la obtención de alquilbencenos, este método permitió la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático y fue llamada alquilación de Friedel – Crafts ⁽¹⁵⁾.

En esta reacción el benceno y algunos bencenos sustituidos se alquilan al ser tratados con un halogenuro de alquilo(R – X) en presencia de un catalizador (ácido de Lewis generalmente tricloruro de aluminio, AlCl₃), también es posible que intervengan parafinas e isoparafinas con el mismo catalizador pero tiene el inconveniente de que tiene que ser activado aplicando pequeñas cantidades de un promotor (HCl) para generar el carbocatión con la consecuente sustitución electrofílica. Por ejemplo (Figura 1.2) el benceno reacciona con bromuro de terbutilo para dar terbutilbenceno ⁽¹⁶⁾.

Figura 1.2 Reacción de Friedel – Crafts ⁽¹⁶⁾.

El mecanismo de esta reacción es el de una típica sustitución electrofílica aromática con algunas restricciones. Los bencenos sustituidos que se prefieren para esta reacción, son aquellos que tienen sustituyentes electrodonadores. Como consecuencia del uso de un ácido de Lewis como catalizador los sustituyentes no deberán tener átomos con pares de electrones sin compartir, ya que éstos forman un complejo con el catalizador lo cual retarda o inhibe la reacción. El electrófilo real en esta reacción que se presenta en la Figura 1.3 es un carbocatión formado por la disociación del halogenuro de alquilo, por lo que se recomienda usar substratos que generen carbocationes que no sufran transposición, tales como: terbutilo, bencilo, metilo, etilo, etc., para evitar obtener mezcla de productos o reacciones secundarias principalmente al di- y tri-isopropilbenceno. El n-propilbenceno es producido también por el cumeno en una isomerización secundaria. El di- y tri-isopropilbenceno pueden transalquilar con benceno para dar cumeno. Un ejemplo ilustrativo, ocurre cuando se hace reaccionar cloruro de n-propilo con benceno, el producto mayoritario, debido a la transposición, es el isopropilbenceno (cumeno) y no el npropilbenceno como era de esperarse ⁽¹⁶⁾ (ver Figura 1.4).

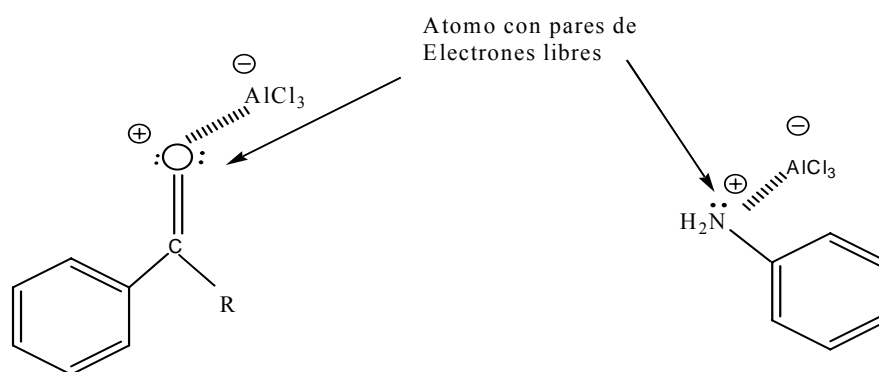


Figura 1.3 Ejemplos del complejo formado por un ácido de Lewis (AlCl_3) y el sustituyente con pares electrónicos libres

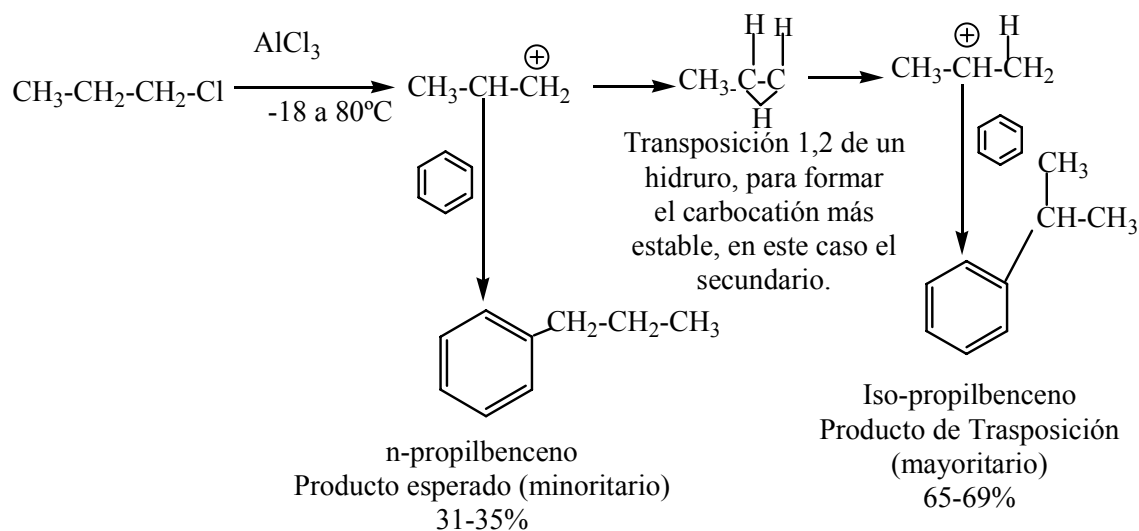


Figura 1.4 Reacción de transposición

Los ácidos de Lewis más utilizados en esta reacción son el tricloruro de hierro (FeCl_3), cloruro de aluminio (AlCl_3), ácido fluorhídrico (HF), trifluoruro de boro (BF_3) entre otros. El proceso industrial comercial usado para la producción de cumeno, usaba ácido sulfúrico puro como catalizador, pero debido al problema relacionado con el manejo del ácido, esta tecnología fue desartada por uno nuevo, basado en SPA (Ácido sulfúrico soportado en tierras de Kieselguhr, la reacción fue en fase gaseosa). La UOP (Universal Oil Products), desarrollo en 1940 un proceso con el catalizador de $\text{BFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fase líquida, que aún en día es el proceso más utilizado en la producción de cumeno⁽¹⁷⁾.

La alquilación es llevada a cabo en un reactor de lecho fijo a 180°C – 240°C. La formación de compuestos polialquilados, los cuales no pueden ser transalquilados por el SPA y los oligómeros de propileno son minimizados operando con altas relaciones Benceno/Propileno. Típicamente estas condiciones son realizadas dividiendo el catalizador en varias camas y dividiendo la alimentación el propileno sobre cada una de ellas (por ejemplo: alimentación dividida) ⁽¹⁸⁾.

1.2.1 Mecanismo de alquilación de compuestos aromáticos

La primera etapa en el mecanismo de reacción que se presenta en la Figura 1.5 es la formación del carbocatión asistida por el ácido de Lewis. El segundo paso es el ataque del anillo aromático hacia el carbocatión formándose el intermediario catiónico que se estabiliza por resonancia llamado complejo sigma. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad perdiendo el protón ⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

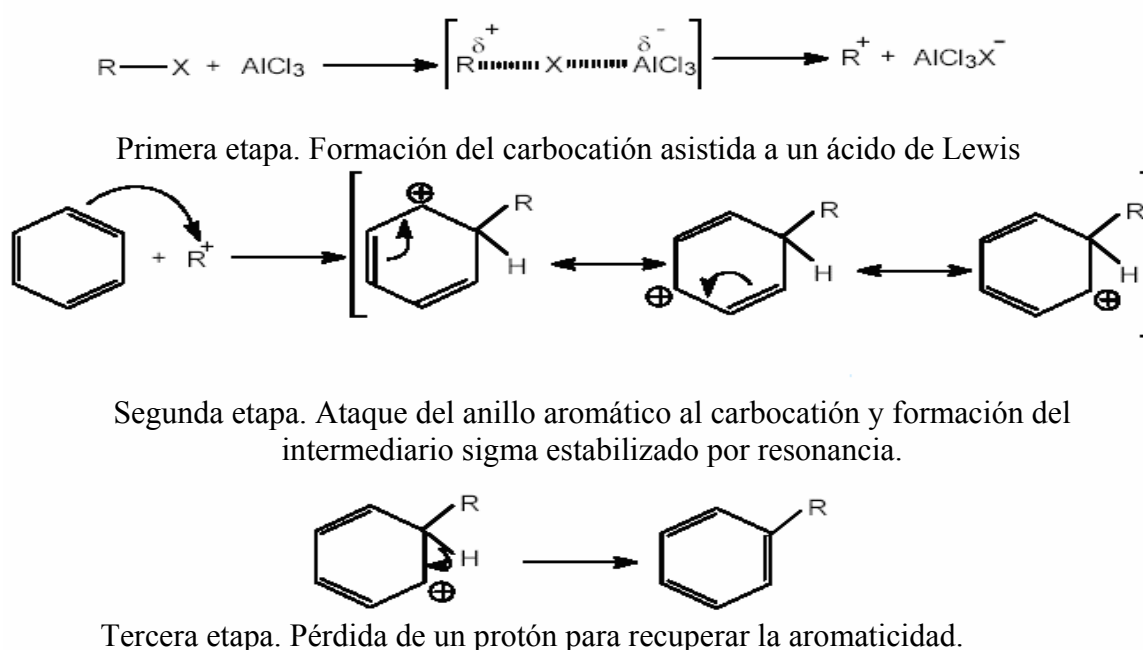


Figura 1.5 Etapas del mecanismo de alquilación de compuestos aromáticos ⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

1.2.2 Cumeno

Mediante la alquilación de benceno con propileno (Figura 1.6) catalizada por ácido fosfórico soportado (u otros como AlCl_3) se genera cumeno o isopropilbenceno, a través del intermediario hidroperóxido de cumeno, es usado en la manufactura de fenol. Los procesos del cumeno, son originalmente desarrollados entre 1930 y 1940 para cubrir la demanda de gasolinas de alto octanaje para la aviación durante la segunda guerra mundial. En 1989, aproximadamente el 95% de la demanda de cumeno se uso como intermediario para la producción de fenol y acetona (Figura 1.7). Un pequeño porcentaje se usó para la producción de alfa - metil estireno. La demanda de cumeno se ha ido incrementando a un promedio de 2 – 3 % por año desde 1970 y se espera que continúe este crecimiento en los próximos años ⁽²¹⁻²²⁾.

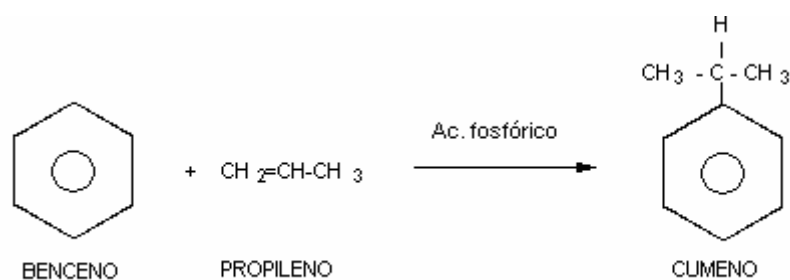


Figura. 1.6 Reacción de alquilación en la obtención de cumeno.

Aplicaciones

El Cumeno es utilizado para síntesis de detergentes, aunque principalmente se destina a la fabricación de fenol y acetona ⁽²³⁾.

La acetona y el fenol son obtenidos (Figura 1.7), mediante una oxidación en fase líquida del cumeno hacia hidroperóxido de cumeno (CHP), seguida por una descomposición catalítica del CHP hacia fenol y acetona. Estos últimos, el cumeno sin convertir y coproductos son destilados mediante una serie de torres de destilación, para recuperar fenol y acetona de gran pureza y reciclar cumeno.

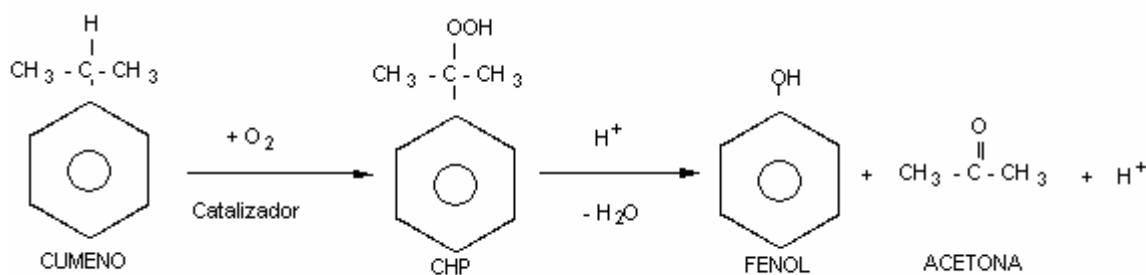


Figura. 1.7 Reacción de cumeno para la obtención de fenol y acetona.

La acetona es utilizada en la preparación de diferentes productos químicos industriales como metacrilato de metilo, isopropanol, diacetona alcohol y bisfenol. Es un excelente disolvente para los aceites, tanto naturales como sintéticos, resinas, gomas, ceras, pinturas y barnices; por esta propiedad, es recomendada para la producción de agentes de recubrimiento, tintas de imprenta y adhesivos.

La producción de fenol "vía cumeno", fue descubierta por H. Hock en Alemania. Este moderno proceso, produce un fenol de alta calidad, apropiado para la obtención de poli carbonatos y/o resinas. Alrededor de 4 billones de libras de fenol al año (1997) se producen en Estados Unidos mediante este proceso. De igual forma, la acetona obtenida posee una gran calidad⁽²⁴⁾.

Las aplicaciones del fenol se centran fundamentalmente en la fabricación de resinas fenólicas, entre las que destacan los siguientes tipos: resinas de fundición, resinas de moldeo, adhesivos, laminados decorativos, fibras de vidrio y laminados industriales. Otros usos son la obtención de caprolactama (nylon), bis fenol A (base a su vez de las resinas epoxi y de los poli carbonatos) así como la producción de colorantes, productos farmacéuticos, herbicidas, funguicidas, bactericidas, detergentes, antioxidantes, aditivos para aceites lubricantes y térmicos tenso activos⁽²⁴⁾.

1.3 Catalizadores Heterogéneos.

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de reacción y es recuperado al final del proceso y su función es el disminuir la energía de activación, y si es posible con una barrera de energía menor ⁽²⁵⁾.

La catálisis se puede dividir en catálisis homogénea y heterogénea. La catálisis homogénea es la que se encuentra en la misma fase que los componentes en una reacción química, mientras que en la heterogénea están presentes en una fase diferente a los reactivos.

La investigación sobre diversos sistemas catalíticos con base en materiales sólidos ha llevado al fenómeno catálisis heterogénea, la fase sólido-gas ó sólido líquido no es de estudios recientes, ya que en la década de los sesentas, surgieron diversas publicaciones ⁽²⁵⁾.

La catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto reacción química y el paso de productos a la fase gaseosa, la etapa más lenta impone su rapidez al conjunto de etapas.

En la preparación de catalizadores, el soporte aumenta el área específica del catalizador y por consiguiente aumenta la actividad específica, ya que a mayor área de contacto de la parte activa, mayor conversión a productos de reacción ⁽²⁶⁾.

Los soportes de los catalizadores son originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban solamente a soportar el catalizador, la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y por lo tanto alargan su vida útil. Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son solo soportes en realidad forman parte vital del catalizador ya que estos proporcionan mayor estabilidad, mayor afectividad en el contacto de los componentes activos y la fase gaseosa ⁽²⁷⁾.

Los soportes más utilizados son: Arcillas naturales (bentonita y bauxita), geles sintéticos (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , etc.) y las zeolitas (silicoaluminatos).

Los catalizadores metálicos sin soporte, presentan un área relativamente pequeña, de 10 a 20 m^2/g (Pd, Pt y Ni reducidos), en cambio estos mismos metales al ser soportados aumentan considerablemente su área ⁽²⁸⁾. Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son ⁽²⁹⁾:

- a) *Buena actividad*. Esta estará dada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.
- b) *Estabilidad química*. Deben presentar resistencia al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina. El envenenamiento se presenta principalmente por trazas de agentes envenenantes (tiofeno, piridina, etc.) presentes en los reactivos. Dicho envenenamiento puede ser reversible o irreversible.
- c) *Estabilidad mecánica*. Resistencia a la erosión y abrasión.
- d) *Propiedades térmicas*. Esta característica está en función de la eliminación de los fenómenos de transferencia de calor, de tal manera que el calor de la reacción catalítica no origine algún fenómeno no deseable.
- e) *Regenerabilidad*. Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.
- f) *Reproducibilidad en su preparación*. Que sea fácil de sintetizar un catalizador con iguales características.

Entre sus líneas de investigación de la catálisis heterogénea se encuentra el estudio de nuevos métodos de síntesis, nuevas reacciones de prueba y el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, tales como composición, porosidad y tamaño de las partículas que los conforman.

1.4 Características y propiedades de los óxidos ZrO_2 y CeO_2

1.4.1 Óxido de circonio.

El óxido de circonio conocido comercialmente como circonia (ZrO_2 , es un metal plateado) es uno de los materiales más importantes hoy en día a nivel industrial y científico debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica, resistencia a los álcalis y al calor, resistencia a la oxidación y existencia de variedades cristalinas (polimorfos).

El ZrO_2 puede existir como tres polimorfos diferentes, bien-definidos: los monoclinicos, tetragonales y fases cúbicas. La fase monoclinica es la forma a temperatura ambiente y es estable hasta aproximadamente $1170^\circ C$ ($2140^\circ F$). A esta temperatura se transforma en la fase tetragonal en la cual estará estable hasta $\sim 2370^\circ C$ ($4300^\circ F$). A $4300^\circ F$ se transforma en la fase cúbica y hasta el punto de fundición de circonia $2880^\circ C$ ($4855^\circ F$). En 1965, Garvie explicó la estabilidad de la fase tetragonal metaestable debajo de $1000^\circ C$ con el factor del tamaño de partícula y de la energía libre de la superficie, la fase monoclinica tiene energía libre molar más baja que la circonia tetragonal, consecuentemente la circonia tetragonal metaestable puede ser estabilizado si el tamaño de partícula es más pequeño que el tamaño crítico de 300 \AA .

Debido a esta propiedad, la circonia es un material avanzado que ha demostrado ser útil en una variedad de aplicaciones extremas. Éstos incluyen los refractarios de alta temperatura, electrónica, los componentes cerámicos técnicos, los pigmentos colorantes, las capas de las barreras termales, y muchos más⁽³⁰⁻³¹⁾.

Recientes estudios han demostrado que los óxidos de circonia (ZrO_2) es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que estos presentan una gran densidad de sitios ácidos fuertes. Aunque una de las desventajas es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de un dopante como el ión sulfato, el cual además de modificar las propiedades texturales de los óxidos de circonio puede incrementar su acidez convirtiéndola en un sólido superácido⁽³²⁻³³⁾.

1.4.2 Óxido de cerio

En la actualidad el óxido de cerio se ha convertido en el foco de investigaciones diversas debido a sus aplicaciones industriales en áreas tales como la de cerámicos de alta temperatura, catálisis y aplicaciones como celdas de combustible ⁽³⁴⁾.

El cerio fue descubierto en 1803 por los químicos suecos Jöns Jacob Berzelius y Wilhelm Hisinger y, el mismo año, independientemente, por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth; el elemento metálico puro no fue aislado hasta 1875.

El cerio es el único metal de los lantánidos que puede separarse fácilmente de los demás. Tiene un punto de fusión de 798 ° C, un punto de ebullición de 3443 ° C, una densidad de 6.77g / cm³ y su masa atómica es 140.12 ⁽³⁵⁾.

El cerio metálico se encuentra principalmente en una aleación de hierro que se utiliza en las piedras de los encendedores. El óxido de cerio se empleaba antiguamente en la fabricación de camisas de lámparas de gas. Los compuestos de cerio se usan, en pequeñas cantidades, para la fabricación de vidrios, cerámicas, electrodos para arcos voltaicos, y células fotoeléctricas ⁽³⁶⁾.

El CeO₂ ha sido utilizado como uno de los principales componentes de los convertidores catalíticos para los escapes de los automóviles, donde convierte simultáneamente monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Su mayor cualidad es, que es capaz de funcionar en los agentes oxidantes y reductores que se dan bajo las condiciones de trabajo en los automóviles, actuando como suministrador de oxígeno ⁽³⁷⁻³⁸⁾.

1.5 Estudios del óxido de circonio y óxido de cerio.

La obtención de polvos de circonia se ha realizado por varios métodos como la descomposición térmica y la hidrólisis de compuestos de circonio. La microestructura de los polvos de óxido de circonio depende del proceso utilizado para su preparación ⁽³⁹⁻⁴⁰⁾.

En la mayoría de los estudios informados en la literatura, son utilizados procesos de calcinación en los que, dependiendo de la temperatura, se obtenían polvos de circonio monoclinico o tetragonal⁽⁴¹⁻⁴²⁾.

La sulfatación de circonia es un proceso de acidificación de sólidos que fue reportado por primera vez en 1962 por Holm y Bailey⁽⁴³⁾, así como estudios posteriores muy extensos realizados por Hino y Arata⁽⁴⁴⁾ desde 1979 y otros grupos de investigadores donde destacan el efecto de la adición de grupos sulfatos a óxidos metálicos tales como Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 obteniendo sólidos con propiedades superácidas, es decir, cuya fuerza ácida es superior a la acidez del H_2SO_4 al 100% ($\text{H}_0 = -11.9$). También Tanabe y col.⁽⁴⁵⁾ han reportado que la sulfatación no solo aumenta la fuerza ácida sino que también estabiliza la formación de la fase tetragonal de la circonia y consecuentemente favorece un aumento del área específica.

C. Moterra, y col. (1995), se reportan varios sistemas catalíticos a base de ZrO_2 dopada con sulfatos, utilizando H_2SO_4 ó $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Se concluye en este trabajo que la fase monoclinica de ZrO_2 sulfatada no es tan activa, como la fase tetragonal sulfatada. También se menciona que las propiedades ácidas de la circonia dependen de parámetros tales como la sulfatación, el contenido de sulfato, concentración del agente sulfatante y la temperatura de activación del catalizador. También se sugiere que el procedimiento de sulfatación debe realizarse sobre el hidróxido de Zr y no sobre la fase ZrO_2 , ya que esta podría ser catalíticamente inactiva. Ambos procesos de sulfatación tienen poco efecto sobre la textura, tamaño y morfología de los cristales de ZrO_2 . Los espectros de DRX muestran que la sulfatación mediante sulfato de amonio elimina casi por completo a la fase tetragonal de ZrO_2 , mientras que no más del 10-15 % de la forma tetragonal permanece, después de la sulfatación con ácido sulfúrico⁽⁴⁶⁾.

Un estudio realizado por Huang (1988) reporta que circonias preparadas a partir de aerogeles de circonia impregnadas con ácido sulfúrico ó tungstato de amonio y calcinados a 750°C presentaron áreas de $200\text{m}^2/\text{g}$ y por DRX mostraron un predominio de la fase tetragonal con una cantidad muy baja de la fase monoclinica. El tamaño de partícula

estimado fue de 6.7 nm. La circonia sulfatada fue muy activa en la reacción de n-hexano o cumeno a 140°C para obtener i-C₆ con una conversión de 88% pero se desactivo muy rapidamente y la selectividad fue de 3%. La circonia tungtada probada en reacción con cumeno a 180°C presentó 87% de conversión y disminuyó rápidamente. Concluyendo que la modificación con sulfatos u óxidos de tungsteno permitió solamente la formación de acidez media⁽⁴⁷⁾.

Barteau y col.(1995), detectaron la presencia de Ce⁺³/Ce⁺⁴, en la superficie del óxido de cerio puro y en catalizadores de paladio y cobalto soportados con óxido de cerio, luego de someterlos a una reacción con acetaldehído. Determinando la capacidad del óxido de cerio para reducir el aldehído a etanol, oxidarlo a acetato y catalizar reacciones de formación de enlaces C-C⁽⁴⁸⁾.

Dan Farcasiu y col.(1997), estudiaron el efecto del contenido de azufre así como su control sobre las propiedades físicas y la actividad catalítica de la circonia sulfatada. Reportaron que el contenido de azufre varía según la cantidad de H₂SO₄, en el cual una cantidad predeterminada de H₂SO₄ 1N se adicionó sin filtración o decantación, después se procedió a secar y calcinar el material por 5 h a 610°C. Se encontró que el contenido de azufre se incrementa con el aumento en la cantidad de ácido sulfúrico, pero la cantidad de sulfatos retenido después de la calcinación disminuye y el área superficial se incrementa gradualmente con un aumento en la cantidad de ácido; luego por 3 ml por gramo de hidróxido de circonia, el área disminuye abruptamente. La estructura cristalina de la circonia sulfatada también se ve afectada por el contenido de azufre, ya que los resultados de difracción de rayos X mostraron que los catalizadores con bajo contenido de azufre cristalizan sólo en la fase tetragonal, mientras los sólidos con mayor contenido de azufre (>5%S) cristalizan en las fases tetragonal (la cual pierde estabilidad) y en la monoclinica. La actividad catalítica parece también estar ligada a la estructura cristalina del soporte de zirconio, pero depende de la cantidad de azufre presente como sulfato sobre la superficie, al parecer, la fase tetragonal es esencial para tener una alta actividad catalítica⁽⁴⁹⁾.

Guzmán y col. (2002), estudiaron el efecto del método de preparación en las propiedades de los óxidos mixtos de Zr-Ti con diferentes relaciones molares mediante procesos de precipitación y sol-gel, encontrando que los materiales sintetizados por vía sol-gel presentan áreas superficiales más altas, mayor acidez y mejor comportamiento térmico que los materiales análogos sintetizados mediante precipitación. Además observaron que el soporte Zr-Ti equimolar sintetizado vía sol-gel, posee sitios ácidos y básicos observando un comportamiento bifuncional⁽⁵⁰⁾.

Zhong y col. (1994), evaluaron el comportamiento de la sulfatación de óxidos de zirconio con altas concentraciones de soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y/o $(NH_4)_2SO_4$. Determinando que se obtenía mayor concentración de la fase tetragonal, también observaron que se incrementa la concentración de los iones sulfato sobre la superficie del material, reportando también que muchos de los excesos de sulfatos son perdidos durante los tratamientos térmicos⁽⁵¹⁾.

Guevara y col. (2003), analizaron el efecto de la sulfatación en síntesis de óxidos mixtos de alúmina y circonia por el método sol-gel probando tres métodos de sulfatación: etapa uno los reactivos se adicionan directamente bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Etapa dos al agregar la cantidad de agua para hidrolizarla, etapa tres se secaron a $120^\circ C$ toda la noche, hay dos fuentes de sulfato para finalmente probar su actividad catalítica en isomerización del n-hexano a presión atmosférica⁽⁵²⁾. Coincidiendo con Ward y Ko, (1994) que la incorporación de iones sulfato disminuye el grado de cristalinidad de acuerdo a estudios previos de estos materiales sin sulfatar principalmente para los sulfatados con ácido sulfúrico en la etapa tres de la síntesis al igual que son los que mostraron mayor actividad catalítica debido a una mayor concentración de sitios ácidos⁽⁵³⁾.

En busca de un catalizador que contribuya a la producción de gasolinas ecológicas a través de reacciones de isomerización, Hernández y col. (2003), realizaron un estudio del efecto de distintos porcentajes en peso (7.5, 15 y 20) del ión sulfato a la estructura de la ZrO_2 mediante el método sol-gel, con diferentes métodos de sulfatación un método fue in situ con H_2SO_4 concentrado y H_2SO_4 1N y el otro fue sulfatando al hidróxido formado con H_2SO_4 1N. Encontrando que el de mejor método de sulfatación fue el que se llevo a cabo in

situ con H_2SO_4 concentrado, siendo un 20% en peso la concentración óptima del ión SO_4 . Además sintetizó óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sulfatados utilizando el mejor método de sulfatación antes mencionado, variando la concentración del CeO_2 con 10, 20 y 30% en peso presente en el soporte así como también impregno con platino los materiales sólidos para poder observar si existía diferencia en actividad catalítica. Confirmando sus resultados mediante técnicas de caracterización de que con 30% en peso de CeO_2 se tuvo los mejores resultados de selectividad hacia el producto de interés en pruebas catalíticas de isomerización del n-pentano, además de evitar casi en su totalidad la desintegración catalítica⁽⁵⁴⁾.

Castro y col. (2002), estudiaron la síntesis y caracterización de los catalizadores Fe-ZrO_2 y Cu-ZrO_2 , usando ácido sulfúrico o hidróxido de amonio como catalizadores de hidrólisis durante la etapa de gelación. Los materiales sulfatados cristalizaron principalmente en la fase tetragonal, exhibieron mayor área superficial y presentaron mayor número de sitios ácidos que los catalizadores preparados en medio básico. La adición de los precursores de hierro y cobre en el gel de síntesis durante la preparación de la circonia sulfatada, condujo a una mayor estabilización de las especies sulfato en dicho soporte, especialmente bajo condiciones oxidantes⁽⁵⁵⁾.

La problemática relacionada con el uso de catalizadores ácidos inorgánicos (HF y H_2SO_4) en procesos de alquilación ha motivado la investigación sobre diversos sistemas catalíticos con base en materiales sólidos que pudiesen reducir los efectos negativos que producen los ácidos orgánicos líquidos. Ramos y col. (2003), analizaron el comportamiento catalítico de arcillas sulfónicas en alquilación de isoparafinas con C_4 olefinas. Se prepararon mediante dos métodos en fase gaseosa y fase líquida, observando que la que se preparó en fase líquida presentó un mejor comportamiento que el preparado en fase gas en cuanto a selectividad a trimetilpentanos y dimetilhexanos⁽⁵⁶⁾.

Con el interés de mejorar el proceso de alquilación, optimizarlo operacional, económica y ecológicamente. Gómez y col.(2005), evaluaron las propiedades catalíticas del ácido 12-Tungstosfórico soportado en MCM-41 y -48, en sus cuatro diferentes fases (hexagonal, esférica, elipse y cúbica); para la obtención del cumeno mediante la alquilación del

benceno con propileno. Los resultados mostraron que la fase con un mejor comportamiento fue la MCM-48 en su fase cúbica, impregnada con 30% en peso de ácido 12-Tungstofosfórico, mostrando una alta conversión y selectividad hacia el cumeno como producto principal⁽⁵⁷⁾.

Muccillo y col (2005). Utilizando como precursor nitrato de cerio y agente de precipitación hidróxido de amonio estudio las propiedades físicas del óxido de cerio preparado por la técnica de precipitación, realizó estudios de difracción de rayos X encontrando los picos característicos de la estructura cúbica tipo fluorita del cerio. También por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier se presentan las bandas asociadas a la presencia del grupo CeO_2 ⁽⁵⁸⁾.

González (2002) utilizó un sólido denominado MCM-41 modificando las propiedades ácidas mediante un método de impregnación con soluciones de NH_4F , NH_4OH y NH_4NO_3 a diferentes concentraciones, caracterizando los materiales por diversas técnicas de caracterización y mediante la reacción de benceno con alcohol isopropílico, se encontró que los soportes logran llevar a cabo la alquilación, con conversión máxima de 17% peso, logrando una buena selectividad a cumeno, siendo esta del 100% peso referida al benceno⁽⁵⁹⁾.

La síntesis y caracterización de un catalizador superácido a partir del estudio de la hidrólisis de sales de circonio fue realizado por Sandoval⁽⁶⁰⁾ encontrando por medio de la técnica termogravimétrica la descomposición del grupo sulfonante con una banda a 688.4°C. También mediante FTIR con KBr confirmó la interacción sulfonato-metal en las bandas 997, 1053, 1136 y 1207 cm^{-1} .

Debido a que los óxidos metálicos alumina y circonia modificados mediante sulfatación y/o tungstación logra mejorar la acidez, Guevara (2005) estudio el efecto de la adición WO_x en las mezclas físicas y químicas así como sus características texturales y principalmente el efecto en la acidez y actividad catalítica en isomerización de n-hexano. Encontrando que la sulfatación-tungstación en la circonia favoreció la formación de la fase tetragonal así como el aumento del área específica⁽⁶¹⁾.

Existen pocos estudios sobre las propiedades catalíticas y superficiales del $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como soporte mixto sulfatado, todo lo que se ha investigado es particularmente a dilucidar como funciona en reacciones de óxido-reducción y poco se ha dicho, si el CeO_2 pudiera modificar las propiedades ácidas de la circonia. Además no se encontró en la literatura que estos soportes puedan ser usados para procesos enfocados en la alquilación, esperando estudiar el efecto en esta reacción con las posibles ventajas y desventajas de la incorporación del CeO_2 en la circonia.

1.6 Método Sol-Gel

La técnica sol - gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido cabida en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas de síntesis de los geles obtenidos desde los geles precursores. La técnica sol - gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades⁽⁶²⁾.

El método sol-gel, consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de la reacción de hidrólisis que se inicia partir de una solución homogénea llamada sol (A), la cual involucra una solución coloidal. Esta contiene una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel (B), este es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo (C) que aún

conserva algunas propiedades y características del gel, sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior a 300°C existe una contracción considerable de la red cristalina, estabilizando al gel.

Precursores empleados en el método sol-gel

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos.

1. Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
2. Alcóxidos metálicos.

Es una de las formas más simples de preparar geles a partir de *soluciones acuosas de sales inorgánicas*. En tales soluciones, el cation M^{Z+} es solvatado por las moléculas bipolares de agua y forma enlaces del tipo $M-OH_2$. Debido a la polaridad, se debilita en enlaces O-H dando lugar a las siguientes especies⁽⁶³⁾. $M-OH \Leftrightarrow M-O\bar{H} + H^+ \Leftrightarrow M-O^{-2} + 2H^+$ Estos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del cation y del pH de la solución. Para un cation dado, se tiene intervalos de pH en donde H_2O , OH^- y O^- son ligandos comunes en el ion central. Generalmente, los enlaces M-OH se observan en cationes en estados de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces M-O se presentan para cationes en estado de oxidación alto y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces M-OH. Una de las principales propiedades de estos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación⁽⁶⁴⁾. Durante el proceso de policondensación la carga total del poliol disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido.

Los *alcóxidos metálicos* son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo R a través de un átomo de oxígeno (M-O-R), los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar estos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

El efecto electrónico del radical alquilo $-R$ el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.

La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

Algunas de estas características son descritas a continuación:

a) Grado de oligomerización o polimerización. La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de organometálicos, por poseer la tendencia de maximizar el número de coordinación, puede ser llevada a cabo utilizando los orbitales vacíos del metal que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcóxil.

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquil, en algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del solvente y de la concentración de soluto. En general se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central.

b) Volatilidad. Esta relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquil, así como con la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C. También se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y la forma del alcóxido afecta la volatilidad, la cual será, menor cuando la cadena del grupo alquil sea mayor. Por otro lado, cuando se tiene un grado de polimerización alto la volatilidad será menor.

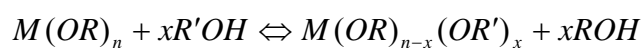
c) Viscosidad. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos se tendrá una mayor viscosidad. En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en alcoholes, y la viscosidad de la solución es función de la concentración, solubilidad del alcóxido y de las interacciones de las moléculas disueltas.

d) *Reacciones con alcoholes.* Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes en las preparaciones sol-gel se considera que el solvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se conocen dos casos diferentes ⁽⁶⁵⁾. Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.

- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquil, se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Es más complejo cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquil, a esto se le llama “reacción de alcoholisis”.

Este proceso se representa en la siguiente reacción.



En la vía sol-gel las reacciones de alcoholisis se utilizan para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores.

e) *Reacciones con disociación molecular.* La asociación molecular entre alcóxidos se considera como la primera etapa en la síntesis de óxidos multicomponentes.

f) *Reacción de hidrólisis.* Los alcóxidos metálicos son precursores bastante usados debido a que producen fácilmente reacciones con agua. La reacción es llamada de hidrólisis. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxido. Una vez formados estos hidróxidos, la reacción de condensación se lleva a cabo. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente por lo que es difícil describir el proceso por separado. Cuando la reacción ocurre con cantidades

estequiométricas de H₂O se obtienen productos poliméricos del tipo: $[MO_x(OR)_{(y-2x)}]_n$, los cuales pueden llegar a formar el óxido final.

1.6.1 Etapas del método sol-gel

El proceso de síntesis vía sol-gel se divide en dos etapas fundamentales (Figura 1.8), que son:

- 1) Etapa de preparación del gel
- 2) Etapa de postgelación.

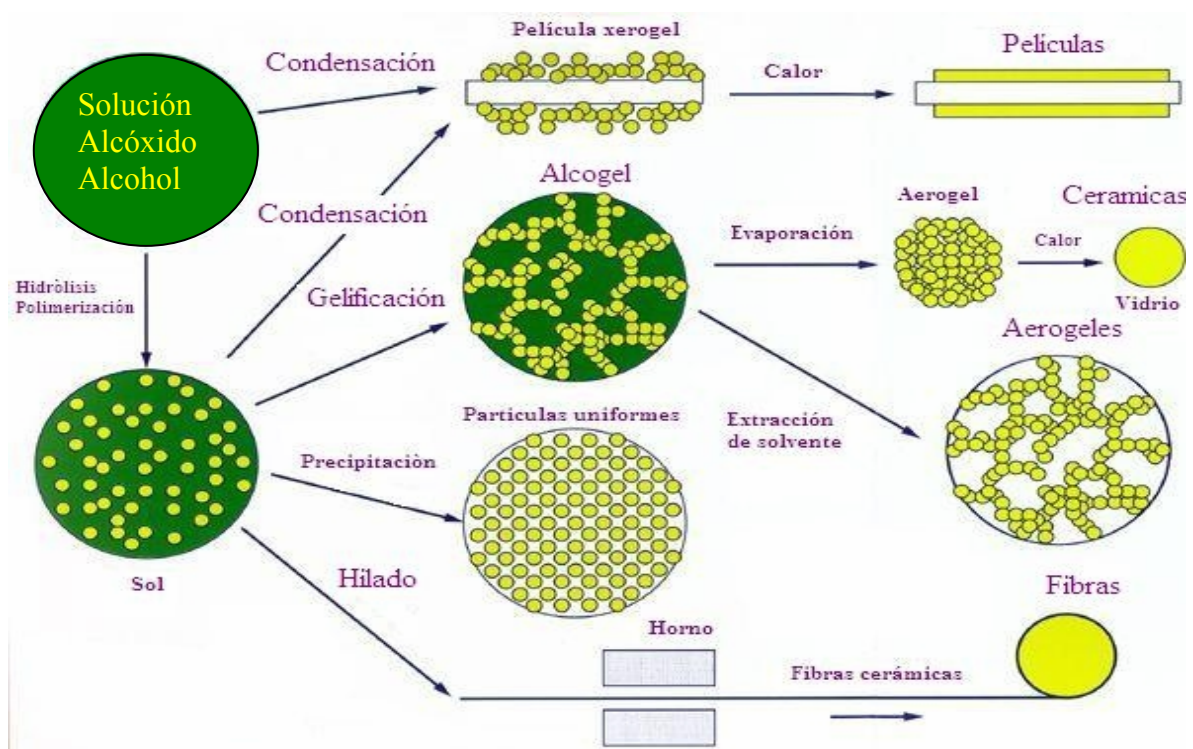


Figura 1.8 Etapas del método sol – gel⁽⁶⁶⁾.

- 1) Etapa de preparación del gel.

En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como solvente el alcohol correspondiente, En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la

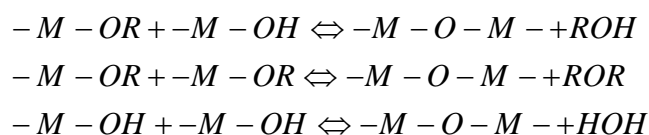
formación del gel es llevada a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexano como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles (1-20 mol de solvente por mol de alcóxido).

Preparación del sol. Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. En los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol. El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro. El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidroxilo (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-) ⁽⁶⁷⁾. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes:

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



Donde: M = Un metal y R = Radical alquil

Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel ⁽⁶⁸⁻⁶⁹⁾. Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman una

gran cantidad de éter. Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

- a) pH de reacción
- b) Temperatura de reflujo
- c) Concentración de agua
- d) Tiempo de reacción
- e) Naturaleza del solvente

La gelación puede ser llevada en medio ácida, neutra o básica. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

Gelificación. Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados, que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos agregados en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida llamada gel, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

2) Etapa de postgelación.

Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel: ^(66, 70). Evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios, tanto estructurales como micro estructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transforma posteriormente en un sólido poroso llamado xerogel.

La homogeneidad de los geles depende solo de la primera etapa de preparación del gel ⁽⁷¹⁾.

Y los parámetros que influyen son:

- a) Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b) Naturaleza del solvente, así como la solubilidad de los reactivos en el solvente.
- c) Cantidad de agua.

- d) pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- e) Tiempo y temperatura de reacción.

El estudio de circonia sulfatada y su desactivación debida a la perdida de azufre o deposición de coque aún tiene gran relevancia en el estudio y desarrollo de materiales sólidos ácidos. De acuerdo a lo analizado con las referencias se inició con el planteamiento de un material a base de óxidos mixtos de ZrO_2 - SO_4^{2-} - CeO_2 y analizar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de óxido de cerio con un 20% de iones SO_4 de dos fuentes de sulfato (H_2SO_4 concentrado y $(NH_4)_2SO_4$).

CAPITULO II.

2. Metodología Experimental

Como se expresó con anterioridad, el presente trabajo tiene el propósito de realizar un soporte para estudiar el efecto de la concentración del cerio en la circonia sulfatada evaluando sus propiedades fisicoquímicas y establecer su desempeño en la alquilación. Para cumplir con este objetivo, se desarrollaron las siguientes etapas experimentales (Figura 2.1).

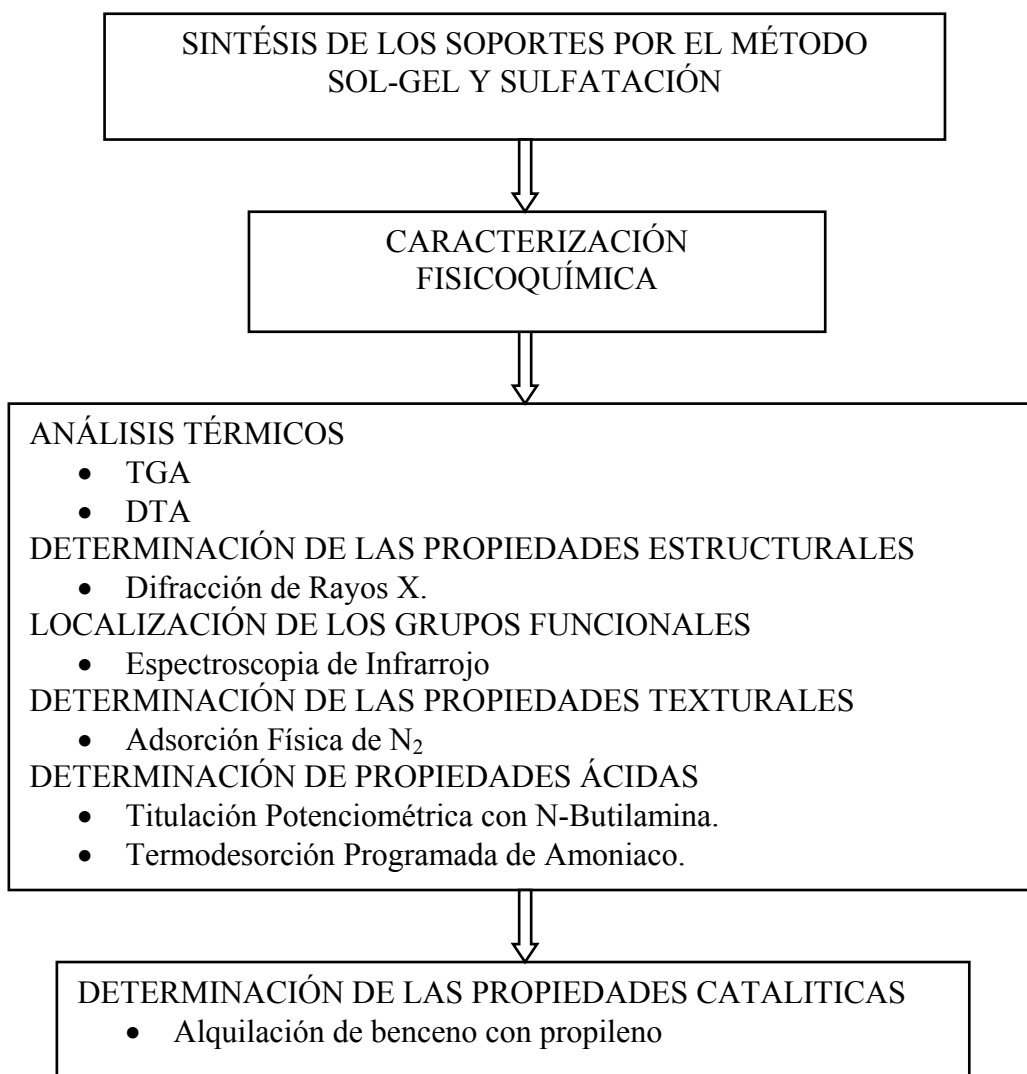


Figura 2.1 Metodología aplicada en la investigación

2.1 Síntesis de los soportes por el método sol-gel y la sulfatación

2.1.1 Reactivos

En la Tabla 2.1 se encuentran los reactivos utilizados para la síntesis de los soportes y sus especificaciones.

Tabla 2.1 Descripción de reactivos utilizados.

Reactivo	Formula	Marca	Pureza
Butóxido de Zirconio IV	$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Aldrich	80% en peso en solución de 1-butanol.
Alcohol terbutílico	$(CH_3)_3COH$	Baker	99.6%.
Acido sulfúrico	H_2SO_4	Monterrey	98.08%.
Sulfato de amonio	$(NH_4)_2SO_4$	Merck	99.9%.
Nitrato de cerio	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99.9%.
Agua desionizada	H_2O	Laboratorio Catálisis	99.9%

2.1.2 Sulfatación y fuentes de sulfato

En la síntesis del cerio con el óxido de circonio sulfatado mediante el método sol-gel, la sulfatación del óxido de circonio se realizó con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y se preparó una solución de $(NH_4)_2SO_4$ 1 M, usando un método de sulfatación in situ y con 20% en peso de concentración del ion SO_4 presente en el soporte.

2.1.3 Parámetros de síntesis y nomenclatura utilizada.

Las relaciones molares utilizadas durante la síntesis de todos los materiales son las que se utilizaron en la síntesis propuesta por Hernández y col. ⁽⁵⁴⁾, Alcohol / Alcóxido de 12 y Agua / Alcóxido de 8. Mediante el método sol-gel, utilizando como fuente de cerio el nitrato de cerio y variando la concentración en 10, 20 y 30% ver Tabla 2.2

Tabla 2.2 Parámetros de síntesis y nomenclatura utilizados en la síntesis de los soportes

Clave	Precursor de sulfato	% de SO ₄	% de Ce
Z	---	---	---
ZA	H ₂ SO ₄	20	---
Z1A	H ₂ SO ₄	20	10
Z2A	H ₂ SO ₄	20	20
Z3A	H ₂ SO ₄	20	30
ZS	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	---
Z1S	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	10
Z2S	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	20
Z3S	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	30

Z = Óxido de circonio A = Ácido Sulfúrico S = Sulfato de Amonio

2.1.4 Síntesis de los soportes, equipo y procedimiento.

Para la síntesis de todos los soportes se montó un dispositivo de acuerdo a la Figura 2.2 que consiste en un reactor de 250 ml de vidrio con tapa provista de tres bocas, un embudo

de adición de 250 ml, una parrilla de agitación, una mantilla eléctrica, un termómetro y mangueras de látex para el sistema de reflujo.

Como punto inicial los reactivos butóxido de zirconio y alcohol terbutílico, en la relación estequiométrica adecuada, se homogenizó en una cámara inerte (unidad aislada del medio ambiente, en la cual se deja pasar previamente durante 15 min. un gas inerte N_2 ó He) ya que el alcóxido reacciona con la humedad. Estos se vertieron en un embudo de separación para continuar con la síntesis.

Posteriormente en un matraz de tres bocas se agregaron las cantidades de nitrato de cerio (según datos obtenidos de la relación estequiométrica para obtener en cada material el porcentaje en peso de CeO_2 deseado) y agua, colocándolo en un sistema que le proporciona agitación y calentamiento observándose una inmediata disolución, procediendo a agregar la $\frac{1}{4}$ parte de Alcohol restante.

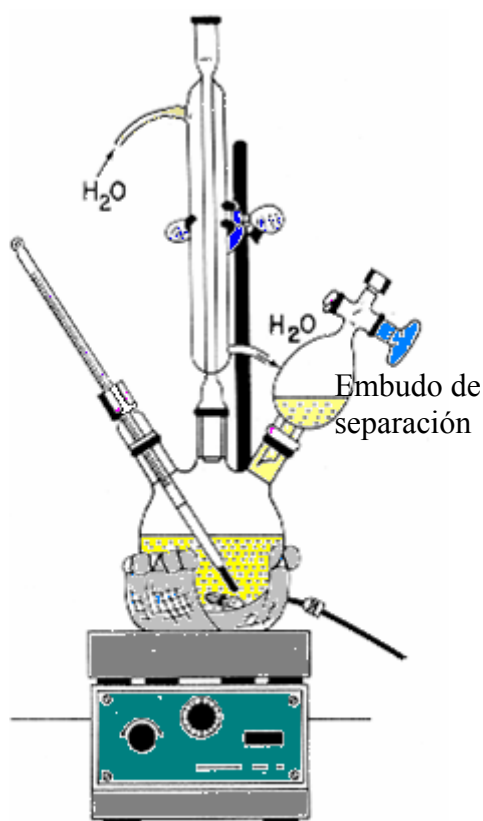


Figura 2.2 Sistema de reflujo para la síntesis de los soportes.

Una vez disuelto el nitrato de cerio se le adicionó la cantidad necesaria de agente sulfatante, en este punto es donde se llevo a cabo la sulfatación in situ. Se deja agitando 1h a 70° C. Después de este tiempo transcurrido se adiciono lentamente la solución inicial butóxido de circonio más alcohol terbutílico, formándose un gel, usando la misma temperatura, agitación constante y reflujo durante 2h. Al término de las 2h se desconectó el sistema de calentamiento y agitación dejando enfriar el gel a temperatura ambiente durante 24 h después se seco en una estufa por 24 h a 120°C.

Durante el secado la fase líquida es removida de la red polimérica del gel. Un gel se considera seco, cuando el disolvente, generalmente un alcohol (el cual sirve como medio homogenizante en el medio de reacción permitiendo la interacción de los alcóxidos) y el agua removidos. Generalmente la etapa de secado, es realizada a temperaturas mayores a la de 100°C.

Un gel seco aún contiene cantidad de agua fisisorbida, agua estructural y grupos hidroxilos superficiales, los cuales son removidos en el proceso de calcinación. Durante la calcinación, la remoción de agua fisisorbida por debajo de 200°C es un fenómeno reversible. A temperaturas mayores, la pérdida de agua es acompañada de la deshidroxilación del material, significando en algunos casos la pérdida irreversible de grupos OH terminales y la generación de nuevos enlaces M-O-M.

Todos los materiales deben ser calcinados con bajas velocidades de calentamiento, esto aunado, a que el material después de la calcinación se debe de enfriar manteniendo el flujo de aire hasta que llegue a una temperatura cercana a la ambiente; ya que puede presentarse el riesgo de colapsamiento de la estructura del material.

La calcinación de todos los materiales se realizó en atmósfera de aire grado extraseco, con flujo de 40ml/min, utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min, con rampas de calentamiento en 100°C durante 30min, en 300°C durante 1h y en 600°C durante 3h manteniendo el flujo de aire hasta la temperatura ambiente almacenando en un desecador los óxidos obtenidos para su posterior caracterización.

En el diagrama de la Figura 2.3 se muestra la secuencia de la síntesis del óxido de circonio modificado con óxido de cerio e indica en que momento se debe dejar muestra disponible para las técnicas de TGA y DTA.

Los materiales sulfatados siguen la misma metodología de síntesis de $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$ con la diferencia de que los soportes sulfatados ZA y ZS no contienen la concentración de cerio, y la circonia pura Z no contiene el agente sulfatante y la concentración de cerio.

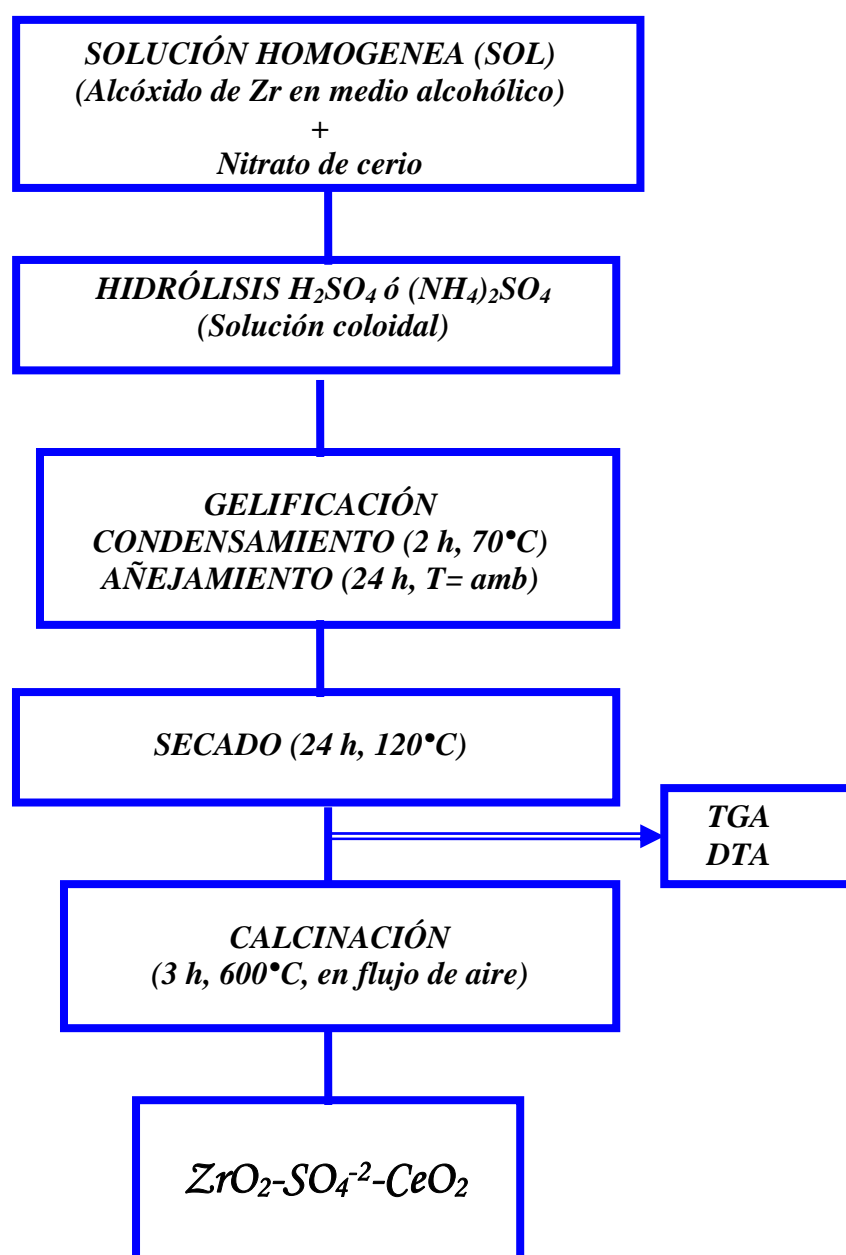


Figura 2.3 Diagrama de síntesis de un óxido mixto $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$

2.2 Caracterización Físico-Química de los soportes

La caracterización del soporte consistió en la determinación de la temperatura de transición y de reacción, cambio de peso, de las propiedades estructurales (tipo de estructura cristalina), propiedades texturales (Área específica, Porosidad, Isotermas de adsorción-desorción, Volumen total de poro, Distribución de tamaño de poro), acidez y localización de los grupos funcionales.

2.2.1 Análisis Térmico.

La producción de materiales nuevos de alta tecnología y la necesidad que resulta respecto de una caracterización más precisa de estas sustancias, ha incrementado la demanda de las técnicas de análisis térmico.

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas (Tabla 2.3) en las cuales se miden propiedades físicas de un material en función de la temperatura.

Tabla 2.3 Técnicas de análisis Térmico ⁽⁷²⁾.

Técnica	Cantidad medida	Aplicación típica
Análisis térmico gravimétrico (TGA)	Cambio de peso	Estabilidad térmica, análisis de composición
Análisis térmico diferencial (DTA)	Temperatura de transiciones y reacciones	Diagrama de fase, estabilidad térmica

2.2.1.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Este análisis proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a variaciones de la temperatura. Por ejemplo, el TGA puede registrar directamente la pérdida de peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Los cambios de peso resultan de la formación de productos volátiles que originan un cambio de peso de la muestra. Los datos obtenidos por TGA son útiles en la caracterización de materiales, al igual que en la investigación termodinámica y en la cinética de las reacciones que resultan de la aplicación de calor a estos materiales. El intervalo de temperatura usual va desde la temperatura ambiente hasta 1200 °C, tanto en atmósfera inerte como reactiva⁽⁷²⁾.

2.2.1.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Dentro de los métodos dinámicos se tienen aquellos que están asociados a cambios de energía como el análisis térmico diferencial (DTA), el cual incluye técnicas instrumentales que registran los cambios de temperatura que existen entre la muestra y una sustancia térmicamente inerte, mientras ambas, muestra y referencia, están sometidas a cambios de temperatura iguales. Dentro de las muestras de referencias, generalmente se emplea α -Al₂O₃.

Este análisis se basa en el uso de termopares como instrumentos exactos de medición, los cuales son insertados en el centro de cada muestra. De ésta manera se registra (T) que es la temperatura del horno y la diferencia ΔT que existe entre la muestra y la referencia.

Inicialmente $\Delta T=0$, tomándose esto en el registrador como línea base. Los cambios de temperatura registrados se deben a transiciones o reacciones de descomposición en el sentido de la desviación de la línea base y es determinado por el gradiente de temperatura entre muestra y el material de referencia, mostrando así la naturaleza del proceso térmico que tiene lugar. Si la desviación desde la línea base es positiva, se trata de un proceso exotérmico; y si es negativa se trata de un proceso endotérmico. Estas variaciones no sólo dependen de la naturaleza de los procesos termoquímicos que tienen lugar, sino también de la naturaleza de algunas propiedades físicas del material bajo investigación.

Cualquier transición de fases que experimentan la muestra, da como resultado una liberación o la absorción de energía, con la correspondiente desviación de su temperatura relación a la referencia. Una gráfica de la diferencial de temperatura (dT) en función de la temperatura programada (T) indica la temperatura de transición y también si la transición es endotérmica o exotérmica. A partir de un análisis térmico se pueden encontrar los siguientes puntos tomando como referencia la Figura 2.4.

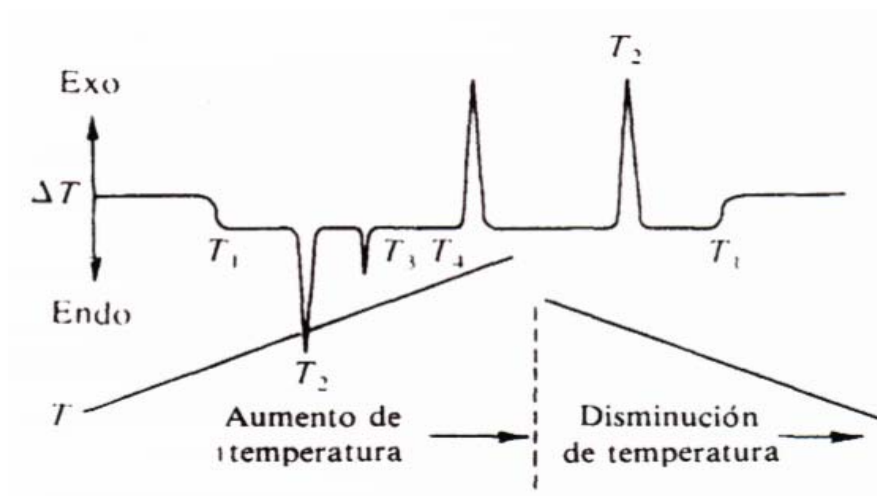


Figura 2.4 Análisis térmico diferencial de una sustancia hipotética ⁽⁷²⁾.

- La capacidad calorífica en cualquier punto es proporcional a su desplazamiento con respecto a la línea base del blanco.
- Una endoterma amplia indica un cambio lento de la capacidad.
- Las endotermas representan generalmente cambios físicos, más químicos.
- Las endotermas agudas tipo T_3 que son indicativas de arreglos cristalinos, fusiones o transiciones de estado sólido para materiales relativamente puros.
- Las exotermas estrechas generalmente indican una cristalización.
- Las exotermas anchas generalmente indican una reacción química.

2.2.1.3 Procedimiento y equipo utilizado en TGA-DTA.

Los análisis termogravimétrico y termodiferencial se realizaron simultáneamente sobre una misma muestra, se utilizó un analizador térmico modelo SDT 2960 DSC-TGA marca EQUIPAR (ver Figura 2.5).



Figura 2.5 DTA-TGA Shimadzu DT-30.

El peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura, utilizando para ellos una termobalanza que básicamente opera de la siguiente manera: la muestra sin calcinar (15 mg) se coloca en una microcharola de aluminio y se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición de cero, mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada. El brazo regresa a su posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos (sensores de posición) a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra. Se usó aire como gas de purga con flujo de 100ml/min y se analizó desde temperatura ambiente hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.2 Propiedades estructurales

2.2.2.1 Difracción de Rayos X

Tradicionalmente, el estudio de la estructura de sólidos suele llevarse a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, que determina parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas. Con la utilización de esta técnica se determinará la fase que los soportes presenten⁽⁷³⁾.

Los rayos X comprenden la radiación electromagnética cuya longitud de onda λ es tal que $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Se producen cuando electrones que se mueven rápidamente golpean un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación. La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones.

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra. La difracción se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación⁽⁷⁴⁻⁷⁵⁾.

Muchos materiales son cristalinos y por lo tanto muestran alguna simetría y regularidad. Esto puede ser visualizado por difracción de rayos X. Cuando se irradia una muestra policristalina, sólida o de polvo, con rayos X monocromático colimado, los granos apropiadamente orientados difractan los rayos X en un detector. Al cambiar el ángulo de incidencia y detección, se produce un espectro de picos de difracción correspondientes a los espacios interplanares de la red cristalina. La medida de los espacios interplanares e intensidades de los picos son comparadas con las de compuestos conocidos, lo que permite identificar el compuesto presente en la muestra y fase cristalina.

La posición y la intensidad de los picos de difracción se usan en el análisis de la estructura cristalina (por ejemplo: posiciones atómicas, movimiento térmico, sitio ocupacional), mediante un refinamiento de los parámetros de unidad de celda.

La radiocristalografía se fundamenta en la ley de Bragg la cual tiene una mayor aplicación en la interpretación de diagramas de Difracción de Rayos X de cristales completamente pulverizados (diagramas de polvo). A partir del método de difracción del polvo se determinan los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de difracción, mediante la ecuación (1).

$$2d_{[hkl]}\text{sen}\theta = n\lambda \dots\dots (1)$$

Donde:

$d_{[hkl]}$ denota la distancia periódica interplanar de la estructura del material (en Å).

θ es el ángulo de incidencia entre el plano y el rayo en ($^{\circ}$).

λ es la longitud de onda (en Å).

$n = 1, 2, 3, \dots\dots$ (es un entero).

Esta ecuación permite evaluar las distancias entre planos haciendo incidir un haz de Rayos X, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada (λ Cu 1.5406 Å). De esta manera, la técnica de difracción de rayos x se utiliza para obtener información acerca de la estructura y composición de un material cristalino.

Los componentes pueden ser identificados usando patrones de referencia de la J. C. P. D. S (Joint Committee of Power Diffraction Standards, el cual agrupa a cerca de 60,000 compuestos). Además, es posible mediante algunos procedimientos establecidos, obtener información cuantitativa y así determinar la cantidad aproximada de una fase, en particular en una muestra⁽⁷⁶⁾.

2.2.2.1.1 Procedimiento y equipo utilizado en DRX

Las estructuras cristalinas encontradas se determinaron mediante Difracción de Rayos X. El equipo utilizado para esta técnica fue un difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance (ver Figura 2.6), equipado con cátodo de rayos X de Cu $K\alpha_1$ (1.5406 Å) que opera a 35 kV y 25 mA.

La preparación de la muestra comprende la trituración hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Se utilizó aproximadamente un gramo de muestra para este análisis, colocándolo en el porta muestra del difractómetro donde es sometido al haz de rayos x para medir su dispersión.



Figura 2.6 Difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance.

Se investigó el rango de 2θ desde 10 a 70° usando una velocidad de barrido de $60^\circ/\text{h}$. El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fases presentes.

2.2.3 Localización de los grupos funcionales.

2.2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo comenzó con Isaac Newton y Herschel, quien tiempo después que Newton descubrió que la luz blanca esta compuesta de varios colores. Herschel imaginó que existirían otros “colores” fuera de la región visible y descubrió así la región infrarroja. Como esta región era invisible al ojo humano, se ayudó de un termómetro de bulbo para detectarla; cuando colocaba el termómetro en el haz de luz éste marcaba una temperatura por encima de la temperatura ambiente. Posteriormente colocó un recipiente con agua en la trayectoria del rayo, y midió la diferencia de temperaturas

registradas con y sin el agua en la trayectoria del rayo; esta diferencia representaba la absorción de la luz infrarroja por la muestra. Al cambiar la parte del espectro que hacia incidir sobre la muestra logró demostrar que la absorción varia con la longitud de onda de la luz infrarroja ⁽⁷⁷⁾.

La región infrarroja del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y las de microondas (4000-104 Å). Dentro de este intervalo, tiene una enorme importancia práctica la región limitada entre 4000 y 400 cm^{-1} . El espectro obtenido por infrarrojo proporciona información sobre las estructuras moleculares y la identificación de grupos funcionales específicos ⁽⁷⁸⁾.

Debido a que los enlaces químicos absorben energía infrarroja a frecuencias específicas (o longitudes de onda), la estructura básica de compuestos puede ser determinada por las localizaciones espectrales de sus absorciones de IR. De esta forma, el espectro infrarrojo puede ser usado como la huella digital para identificación mediante la comparación del espectro de un material “desconocido” con un espectro de referencia previamente registrado. Esta es la base de la búsqueda de espectros basada en computadoras.

En ausencia de una base de datos de referencia adecuada, es posible efectuar una interpretación básica del espectro a partir de principios básicos, conduciendo a la caracterización, y posibilitando incluso la identificación de la muestra desconocida. La aplicación de estos principios básicos se basa en el hecho de que las características estructurales de la molécula, esto es, la columna vertebral de la molécula o los grupos funcionales unidos a la molécula, producen características y absorciones reproducibles en el espectro. Esta información puede indicar si hay una columna vertebral para la estructura, y si es así, si se trata de una cadena lineal o de una cadena ramificada. Es después posible determinar si hay insaturación y/o anillos aromáticos en la estructura. Finalmente, es posible deducir los grupos funcionales específicos presentes. Si está detectado, se puede también determinar la orientación local del grupo y su ambiente local y/o la localización en la estructura. Los orígenes de la muestra, su prehistoria y la manera en que se maneja tienen impacto sobre el resultado final.

Un factor importante a considerar es que una interpretación acertada se basa no solamente en la presencia de bandas particulares dentro del espectro, sino también la ausencia de otras bandas importantes, ya que clases completas de compuestos se pueden excluir rápidamente durante la interpretación mediante el uso de información de la ausencia de bandas.

2.2.3.1.1 Equipo y procedimiento utilizado en FTIR.

El equipo utilizado para esta caracterización fue un espectrofotómetro IR marca Perkin-Elmer, modelo spectrum one (Figura 2.7) con transformada de Fourier, para esta técnica se preparan pastillas utilizando como aglutinante KBr secado a 200°C durante 12 horas mezclado con el catalizador en una proporción 1:100 (peso: peso).



Figura 2.7 Espectrofotómetro IR marca Perkin-Elmer, Spectrum one.

Mediante esta técnica se identificarán las especies adsorbidas y la forma que tienen en la superficie del catalizador (estudio de grupos funcionales).

El procedimiento utilizado consiste en moler la muestra (2mg) sin calcinar y después de la calcinación en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, diluyendo con 200mg KBr (previamente secado a 400°C durante 2 horas). La muestra pulverizada se transfiere a un dado metálico para el empastillado en forma de disco, y luego se comprime a una presión entre 5000-7000 Kg/cm² para obtener el disco homogéneo y transparente al haz del

láser IR .Se colocó la muestra (la pastilla) en el porta muestra del infrarrojo y se analizó con un intervalo de numero de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Este procedimiento se repitió para cada una de las muestras, lavando previamente el material con acetona.

2.2.4 Propiedades Texturales

2.2.4.1 Fisisorción de Nitrógeno (Método de BET)

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 sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para estas mediciones se basa en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller o método BET⁽⁷⁹⁻⁸⁰⁾.

Mucho se ha comentado que varias de las propiedades catalíticas de un sólido son dependientes del área específica del catalizador, considerando que la transferencia de reactivos y productos hacia la superficie del catalizador, no es la etapa controlante. Por lo tanto es deseable la mayor área posible en la estructura del sólido. La técnica se basa en la propiedad que tienen algunas moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido (o líquido). Esto produce una concentración elevada de moléculas en la cercanía del sólido (o líquido) y que esta sea mayor a la concentración de la fase gaseosa. Este fenómeno universal y espontáneo recibe el nombre de adsorción. Este fenómeno debe de ser diferenciado del fenómeno de absorción, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido.

La adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición (77°K) representa la técnica mas ampliamente usada para determinar el área específica del catalizador y para caracterizar su textura de poro. En primer lugar esta la determinación de la isoterma de adsorción que es el volumen de nitrógeno adsorbido contra su presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura del sólido poroso y de acuerdo a la IUPAC (Unión Internacional de

Química Pura y Aplicada) pueden existir 6 tipos pero solamente 4 de estos son encontrados frecuentemente en la caracterización de catalizadores.

Los parámetros texturales adicionales que se pueden determinar son: volumen total de poro, diámetro promedio de poro, distribución del diámetro de poros.

Superficie Específica. Es el área que posee una interfase existente en cierto medio o muestra, medida por gramo de muestra (m^2/g). Debido a su gran importancia en su uso, generalmente se utiliza una definición de operación cuando se trata del área específica de un sólido. Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente en la superficie del sólido, se determina que existe una monocapa por la inflexión o rodilla en la parte superior de la curva isotérmica, con lo cual se obtiene un número N de moléculas adsorbidas del gas que completan la monocapa, el método más usado es mediante la fisisorción de nitrógeno a una temperatura de $77.3^{\circ}K$.

Volumen total de poros. Es el volumen vacío interno total del sólido por unidad de masa. Parte de este volumen puede estar completamente rodeado por el sólido y por lo tanto inaccesible a una reacción catalítica. Por lo tanto también es aplicable una definición operacional, de esta manera, el volumen total de poros es el volumen máximo de un líquido que mediante presión penetra dentro del sólido, en caso de que la muestra sea un polvo el volumen total incluye el volumen intersticial entre las partículas del polvo.

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

Tamaño de poro. La clasificación y nomenclatura de los tamaños de poro oficialmente aceptada por la IUPAC es la siguiente:

Macroporos: poros de diámetro mayor de 500 Å

Mesoporos: poros de diámetro entre 40 y 500 Å

Microporos: poros de diámetro menor de 40 Å

Distribución de tamaño de poro. Es el porcentaje que representan poros de distintos diámetros respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen adsorbido por el sólido contra la presión que resulta de aumentar progresivamente la presión del líquido en la superficie. Generalmente es más apropiado su cálculo a partir de la isoterma de desorción debido a que esta tiene mayor estabilidad termodinámica. Para los cálculos se asume que la geometría del mismo es cilíndrica. Además el equipo utiliza un método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda, llamado BJH para este cálculo ⁽⁸¹⁾.

2.2.4.1.1 Procedimiento y equipo utilizado en fisorción de Nitrógeno.

La superficie específica de la circonia pura, circonia sulfatada y de los óxidos mixtos, fue medida desde isothermas de adsorción de nitrógeno a 77°K usando el método BET en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb -1 (ver Figura 2.8).



Figura 2.8 Quantachrome modelo Autosorb -1

La muestra (300 mg) se sometió a un pretratamiento con temperatura por espacio de 24h, a fin de eliminar la humedad y posibles impurezas retenidas físicamente en la superficie del sólido. Posteriormente, la muestra se coloca en un tubo exclusivo para determinación de área es sometida a un vacío que realiza el sistema para evacuar dicha humedad. En seguida se realiza la saturación de la muestra con N₂ a través de pulsos (hasta 40 pulsos) para la medición del volumen total adsorbido.

2.2.5 Propiedades Ácidas

En las reacciones de alquilación es necesario que exista un medio ácido es por esto que se llevaron a cabo dos técnicas para evaluar la fuerza ácida y la acidez total de los materiales a continuación se presentan estas técnicas.

2.2.5.1 Titulación potenciométrica con n-Butilamina.

La titulación potenciométrica es un método reportado inicialmente por Goldstein y modificado por Cid. y col., los cuales sugieren un nuevo criterio para la identificación de datos⁽⁸²⁾.

El sistema físico consiste de una dispersión de un sólido en un solvente no acuoso, el cual es titulado con una solución de una amina en el mismo sistema no acuoso. La variación del potencial del electrodo es una función del medio en el cuál el electrodo está inmerso.

Para medir un valor de pH son necesarios: un electrodo sensor y uno de referencia. En esta técnica de caracterización se utiliza un pHmetro provisto con un electrodo combinado y un sensor de temperatura. El electrodo sensor o el combinado contienen una solución amortiguadora interna con un valor de pH constante y desarrolla un potencial cuando se coloca en una solución, es decir, genera una diferencia entre la carga iónica de adentro y de afuera del electrodo. Esto es causado por la actividad y concentración de los iones H⁺. El pHmetro mide y convierte el voltaje resultante en una lectura potencial expresado en pH o

mV. La temperatura es un factor importante en la medición del pH. El pHmetro utilizado compensa automáticamente la temperatura usando un sensor localizado en el mismo electrodo ⁽⁸²⁾.

2.2.5.1.1 Equipo y procedimiento de titulación potenciométrica con n- butil amina.

Está técnica es útil para conocer la máxima fuerza ácida (MFA) de los sólidos, así como el número total de sitios ácidos (NTSA) en función del volumen gastado del agente titulante (n-butyl amina).



Figura 2.9 Potenciómetro digital JENWAY

Para la realización de esta técnica, se pesaron 100 mg de muestra, la cual previamente se seco en una estufa a 120°C por 24 h. El material seco se colocó en un vaso de precipitado y se le adicionaron 50 ml de acetonitrilo; la suspensión se agitó mediante una barra magnética a temperatura ambiente y enseguida se adiciono 0.2 ml de la solución tituladora de n- butil amina (NBTA) 0.025 M, el vaso de precipitados fue tapado con papel parafilm, esto para evitar que la suspensión fuera a tomar humedad del medio ambiente. Dicha suspensión se dejo en agitación durante 3 horas para medir enseguida la variación del potencial que corresponde a la máxima fuerza ácida de la muestra, esto con la ayuda de un potenciómetro digital JENWAY modelo 3310; después se continuó con la titulación agregando 0.2 ml de NBTA con la concentración ya especificada cada dos minutos manteniendo en agitación constante al sistema y tomando la lectura del electrodo antes de adicionar los siguientes 0.2 ml de la muestra solución. Así se siguió titulando hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. La masa del sólido y la cantidad de solución titulante utilizada para alcanzar el equilibrio dependen de la acidez del sólido en el análisis.

2.2.5.2 Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)

El TPD de amoníaco tiene la finalidad de determinar tanto la distribución de la fuerza ácida (aspecto cualitativo) así como la acidez total (débil, media y fuerte) del catalizador (aspecto cuantitativo del análisis), lo cual se realiza por medio de la quimisorción de una base gaseosa, en este caso el amoníaco.

Acidez total y distribución de la fuerza ácida. El análisis de TPD da información sobre la cantidad de sitios ácidos que tiene un catalizador, sin llegar a conocer el tipo de estos sitios. Comúnmente se utiliza una escala de fuerza de acidez basada en la temperatura. Hay tres clases de sitios ácidos: débiles (25-200°C), intermedios (200-400°C) y fuertes (>400°C)⁽⁸³⁻⁸⁴⁾.

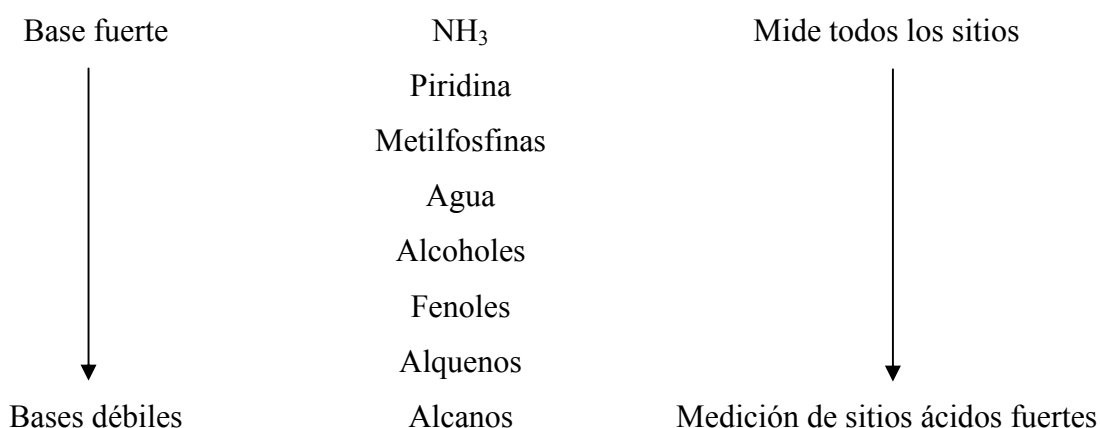
El experimento de TPD consiste en la adsorción de la molécula sonda (NH₃) sobre el sólido de interés, mientras se abre la superficie con un flujo de gas inerte y aplicando una elevación lineal constante de la temperatura y un detector que mide la cantidad de base adsorbida durante el proceso. La medición cuantitativa de la cantidad de la base desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas del material. La temperatura máxima de la banda de desorción está relacionada con la fuerza de los sitios (acidez intrínseca) mientras el área bajo la curva indica la cantidad de sitios presentes (acidez extrínseca)⁽⁸⁵⁾.

La técnica de TPD de NH₃ ofrece una gran ayuda en la determinación de la distribución de fuerza de sitios ácidos en la superficie de los catalizadores. Graficando el amoníaco desorbido (número de moléculas) en función de la temperatura de desorción (fuerza) se obtiene un perfil confiable de la distribución de la fuerza ácida.

Quimisorción de las bases. En el análisis del TPD se lleva a cabo la quimisorción de una fase gaseosa con un sólido donde existe una interacción muy fuerte con átomos, iones, radicales, etc., y tiene un calor de adsorción arriba de los 80 KJ/mol.

La base más usada es el NH_3 en fase vapor cuya principal ventaja es que es una base fuerte y es una molécula relativamente pequeña que puede alcanzar prácticamente todos los sitios ácidos, inclusive aquellos que presentan una abertura de anillo muy pequeño, esto es para determinar acidez total; para determinar basicidad total se utiliza el CO_2 .

Las bases gaseosas más usuales para este análisis son:



Etapas de un análisis de TPD de NH_3

Las etapas tienen como objetivo, obtener en cada una de ellas condiciones experimentales necesarias que en su conjunto permite la medición correcta de la acidez total del catalizador, así como la obtención del perfil de desorción. Estas etapas son:

Etapa 1: Tratamiento térmico:

Consiste en limpiar la superficie del sólido eliminando toda sustancia que es adsorbida en el catalizador, estas sustancias son generadas durante la síntesis del catalizador y a pesar de los tratamientos térmicos aplicados a la muestra no son eliminadas. Éstas son gasificadas por efecto de la temperatura elevada que se alcanza (500°C) en el horno provisto para este fin y retiradas por medio del gas helio que actúa como gas de arrastre. El objetivo de que se alcance una temperatura elevada es para cubrir un amplio intervalo térmico donde las diversas sustancias se irán separando del catalizador a la temperatura a la cual se evaporicen, generalmente dicha sustancia es agua, registrándose un pico característico a los 100°C . Por otro lado, un pico que se registre más allá de esta temperatura nos indica ya sea

la presencia de una sustancia (desconocida) o bien un indicativo de la deficiencia en la síntesis del catalizador, por ejemplo, la falta de una adecuada calcinación.

Etapa 2: Adsorción de amoniaco a 200°C:

Después de que el catalizador se encuentre libre de sustancias ajenas, el objetivo de esta etapa, es inyectar el amoniaco a una temperatura estándar de 200°C, temperatura a la cual el amoniaco se quimisorbe en el soporte catalítico y el efecto de la fisisorción se minimiza, es decir, el catalizador está en la posibilidad de reaccionar con el amoniaco. En estas condiciones se realizarán inyecciones de amoniaco hasta que el soporte quede saturado. De los resultados arrojados en esta etapa se pueden hacer los cálculos para determinar la acidez total del catalizador.

Etapa 3: La termodesorción programada de amoniaco:

De la adsorción de amoniaco se determina la acidez total de la muestra pero se desconoce la fuerza con que está adsorbida la base; para obtener dicha información se realiza y se registra la desorción del amoniaco por la acción programada de la temperatura. Se va incrementando la temperatura en forma programada a razón de 10°C/min, y simultáneamente se está registrando el amoniaco desorbido del material catalítico.

2.2.5.2.1 Equipo y procedimiento de TPD-NH₃

Para medir los sitios ácidos en la superficie del catalizador se utilizó el equipo RIG-100 marca ISRI de In-situ Research Instruments que consta de una unidad semiautomática y una computadora con un software mostrado en la Figura 2.10, siguiendo el procedimiento:

1. Pretratamiento de la muestra: Se colocan 50 mg de soporte en un reactor tubular de cuarzo, estabilizándose en atmósfera de helio (40 ml/min), la temperatura se incrementa linealmente con una rampa de 10° C/min desde temperatura ambiente hasta 400°C durante 90min.
2. Adsorción de amoniaco a 200°C: Se disminuye la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente para exponer la muestra al adsorbato 30 ml/min. La adsorción dura 1h. Posteriormente se realiza un barrido con un flujo de helio de 40

ml/min a temperatura ambiente y una estabilización de la celda aumentando el flujo a 50 ml/min del mismo gas.

3. Desorción progresiva de amoniaco a temperatura programada: A partir de esta temperatura se realiza el TPD, obteniéndose un perfil de desorción que aumenta con la temperatura hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con el mismo flujo de helio.



Figura 2.10 RIG-100 marca ISRI de In-situ Research Instruments

2.3 Determinación de las propiedades catalíticas.

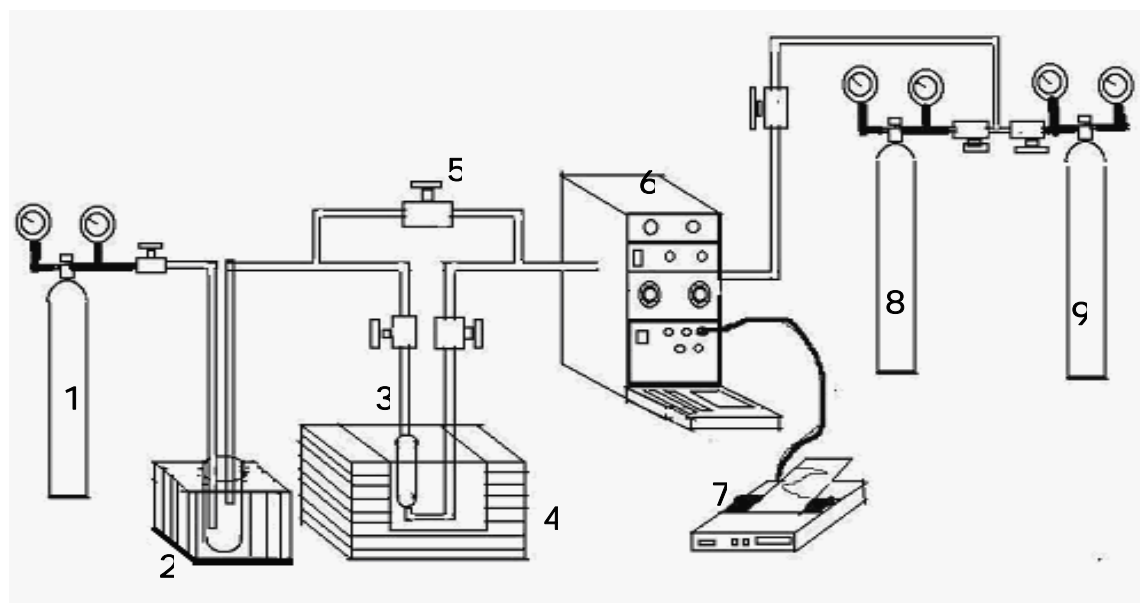
2.3.1 Equipo y procedimiento utilizado en Alquilación de benceno con propileno para la obtención de cumeno.

Las evaluaciones catalíticas de los materiales se realizaron en una micro planta de laboratorio donde el soporte se llevo acabo en una reacción de alquilación de benceno con propileno en la Figura 2.11 se muestra un esquema simplificado del sistema físico que se utilizó. La instalación consta de un sistema de alimentación del reactivo formado por un saturador en un baño a temperatura constante (10°C), a través del cual se hace pasar una corriente de gas de arrastre, que en este caso fue propileno, cuyo flujo fue de 10 ml/min, que se hace burbujear en el reactivo liquido (benceno) a un flujo de 2.5×10^{-5} gmol/min.,

saturando esta corriente de gas de arrastre. La sección de reacción está formada por un horno tubular de calentamiento con temperatura programable, dentro del cual es suspendido el reactor tipo “U” de vidrio que cuenta con un lecho catalítico, donde se deposita la muestra. La temperatura de reacción se mantiene constante a 250°C. La mezcla de reactivos y productos remanentes es llevada por el gas de arrastre hacia la sección de análisis, donde se analiza por medio de cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases utilizó una columna capilar SPB-5, Fused Silica, de una longitud de 30 m y un diámetro de 0.53 mm, con un espesor de película de 0.5 micrómetros. La reacción se monitoreó por espacio de 360 minutos, analizando la mezcla de productos cada 30 minutos. El experimento fue realizado a presión atmosférica y con un peso de soporte de 200mg. Los flujos utilizados para cada una de las corridas y las condiciones a las cuales se efectuó la reacción son mostradas en la Tabla 2.4

Tabla 2.4 Condiciones de operación del sistema de reacción.

Elemento	Condiciones de operación	
Saturador	Temperatura	10° C
	Presión	1atm
	Gas de arrastre propileno	10ml/min
Reactor	Temperatura	250° C
	Presión	1 atm
Cromatógrafo	Temperatura del inyector	150°C
	Gas de arrastre N ₂	50ml/min
	Temperatura inicial	28°C
	Rampa de calentamiento	15°C/min.
	Temperatura final	130°C
	Temperatura del detector	200°C



- | | | |
|-----------------------|----------------------|------------------|
| 1. Gas Propileno. | 4. Horno. | 7. Integrador. |
| 2. Saturador. | 5. By-pass. | 8. Gas Aire. |
| 3. Reactor de vidrio. | 6. Cromatógrafo FID. | 9. Gas Nitrógeno |

Figura 2.11 Sistema físico para las pruebas de actividad.

CAPITULO III

3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los soportes de ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$ así como la aplicación de estos catalizadores en la reacción de alquilación de benceno con propileno.

3.1 Análisis térmico TGA y DTA

Los termogramas mostrados en las Figuras 3.1 a 3.9 representan los resultados de las pruebas termogravimétricas de pérdida de peso y térmico diferencial (TGA y DTA) de los soportes sin calcinar. Estos resultados se confirman y se complementan con los obtenidos mediante difracción de rayos X.

3.1.1 Óxido de circonio.

El análisis TGA-DTA del óxido de circonio (Figura 3.1), muestra una pérdida total de peso de 33% al elevar la temperatura hasta 700°C. Se observan dos zonas de pérdida de peso, la primera a 100°C, la cual corresponde a un 10% de pérdida de peso atribuido a la desorción de agua superficial y residuos de alcohol, y la segunda con una pérdida de peso del 23% que es cuando se lleva a cabo la carbonización de la materia orgánica residual. El proceso de deshidroxilación del material inició a partir de los 300°C con un intenso y ancho pico exotérmico que corresponde a la transformación del hidróxido en óxido metálico y una endoterma aguda entre 300 y 360 °C corresponde al arreglo cristalino del óxido de circonio amorfo a la fase tetragonal, como se ha reportado por diversos autores^(60, 86-87).

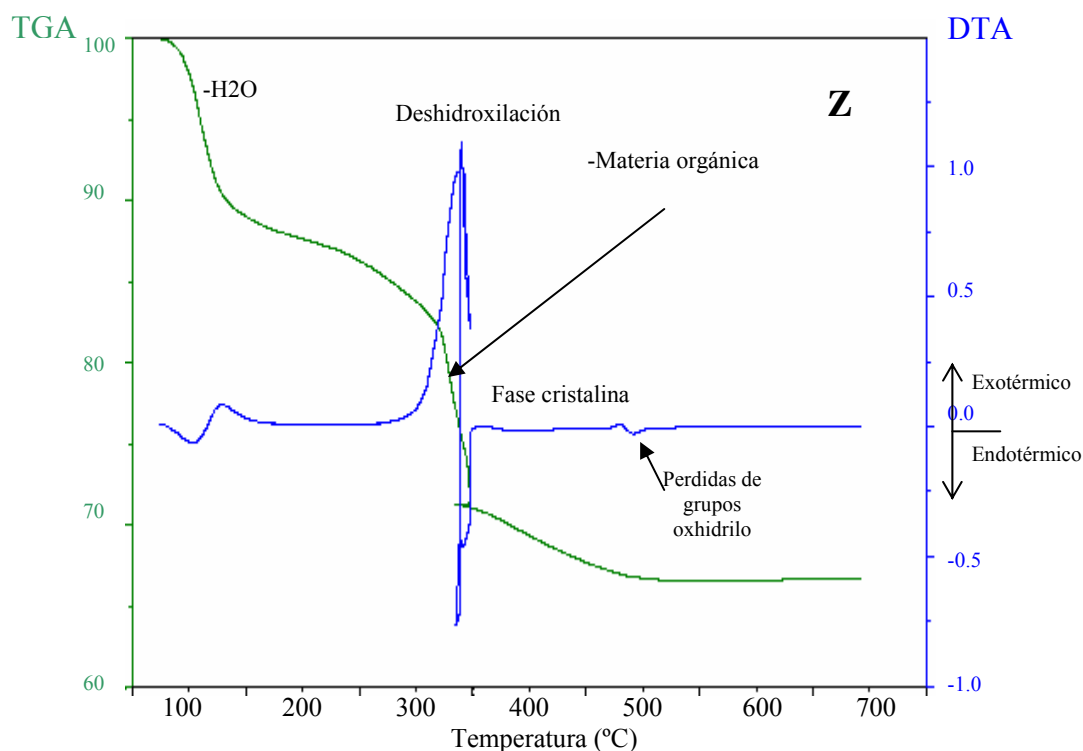


Figura 3.1 Termograma TGA-DTA del óxido de circonio

3.1.2 Óxido de circonio sulfatado

Las curvas del óxido de circonio sulfatado con las dos fuentes de sulfato (ver Figuras 3.2 y 3.3) son muy similares a la del óxido de circonio, la diferencia se encuentra a temperaturas mayores a 500°C en donde aparece un pico exotérmico para el óxido de circonio sulfatado con sulfato de amonio (ZS) y 600°C para el óxido de circonio sulfatado con ácido sulfúrico (ZA) el pico exotérmico que se observa está normalmente asociado a materia orgánica y sulfatos⁽⁶⁰⁾. El pico endotérmico para el soporte ZA a 650°C y para el ZS a 540°C corresponde a la presencia del azufre en el material. Además que los picos de 100 a 120°C tienen mayor intensidad debido a la desorción de agua y residuos de alcohol. El soporte ZA presenta una pérdida total de peso del 38% y el ZS del 30%.

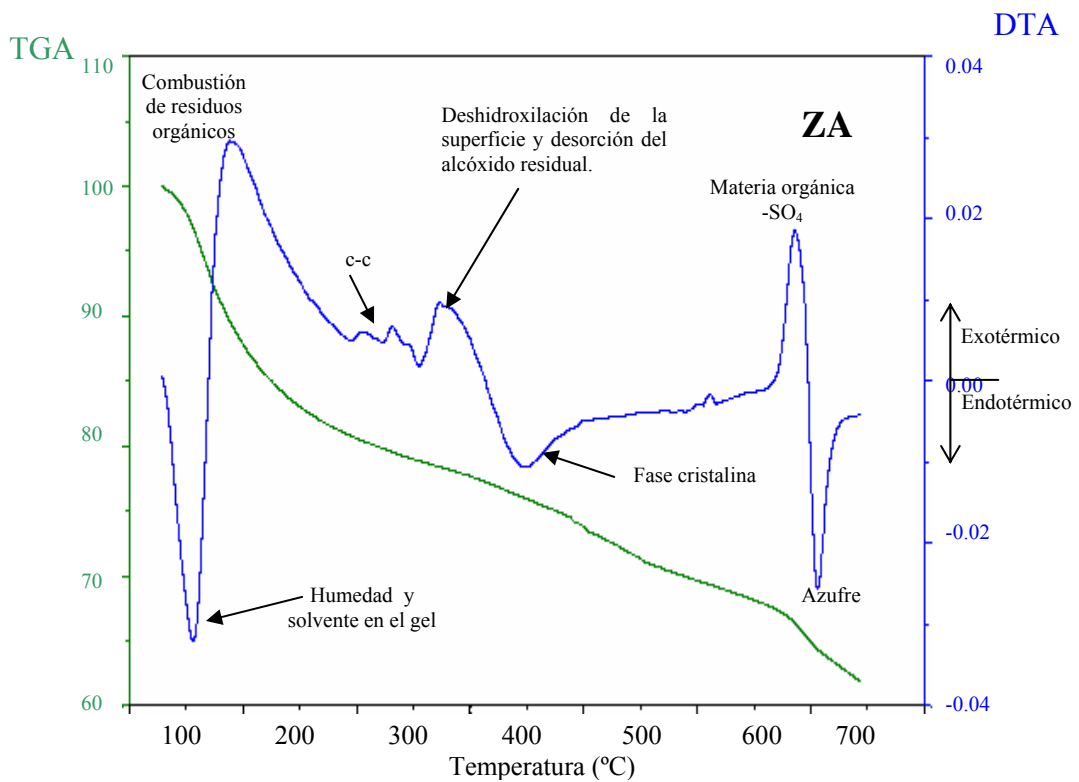


Figura 3.2 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con H₂SO₄

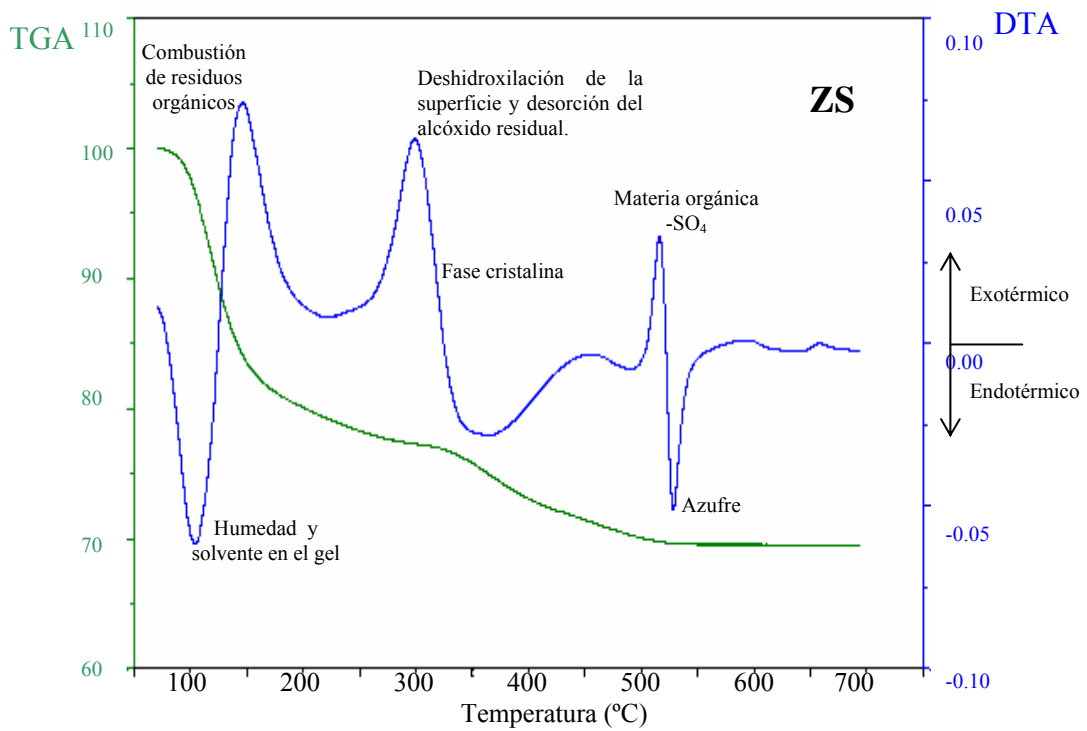


Figura 3.3 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con (NH₄)₂SO₄.

3.1.3 Óxidos mixtos sulfatados

3.1.3.1 Óxidos mixtos sulfatados con Ácido sulfúrico.

Las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran los termogramas de TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con Ácido sulfúrico y la adición del óxido de cerio variando su concentración en 10, 20 y 30%.

Se observa que el soporte Z1A (Figura 3.4) presenta dos picos endotérmicos a 100 y 195°C correspondientes al agua adsorbida con una variación de peso de 18%, los picos exotérmicos a 280 y 650°C están normalmente asociados a materia orgánica y sulfatos con una pérdida de peso de 17%, y la pérdida total observada hasta 700°C es de 35% observando la presencia de la fase cristalina a 300°C y el azufre a 650°C.

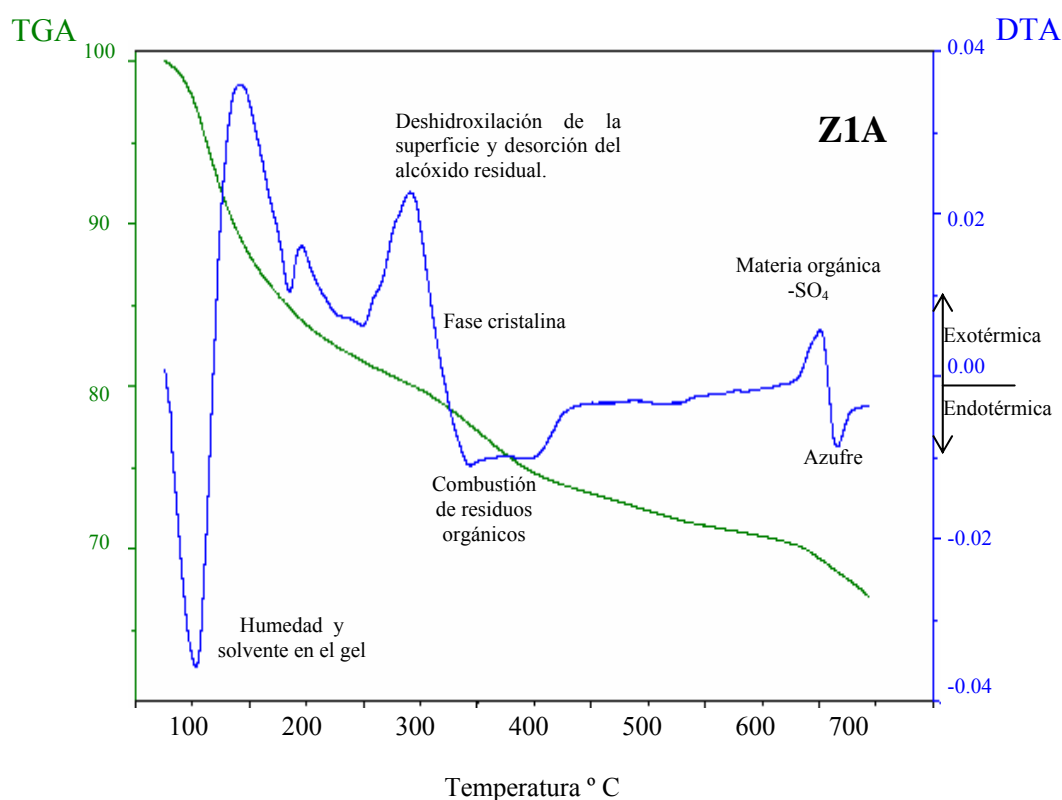


Figura 3.4 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4 y 10% en peso concentración de óxido de cerio.

En la curva TGA de la Figura 3.5, se tiene una pérdida de peso inicial alrededor de 200°C de 11% esta pérdida está ligada a la evaporación de los disolventes. A partir de ese momento, se observa una pérdida de masa mayor debida a la combustión de los productos orgánicos. La pérdida de peso se estabiliza a partir de 500°C en los tres casos analizados, dando por concluida la combustión. En la curva DTA del soporte Z2A hay una reacción endotérmica inicial debida a la evaporación de los disolventes y otra a 400°C relacionada con la perdida de productos orgánicos observándose el pico correspondiente a la fase cristalina correspondiente al óxido de circonio.

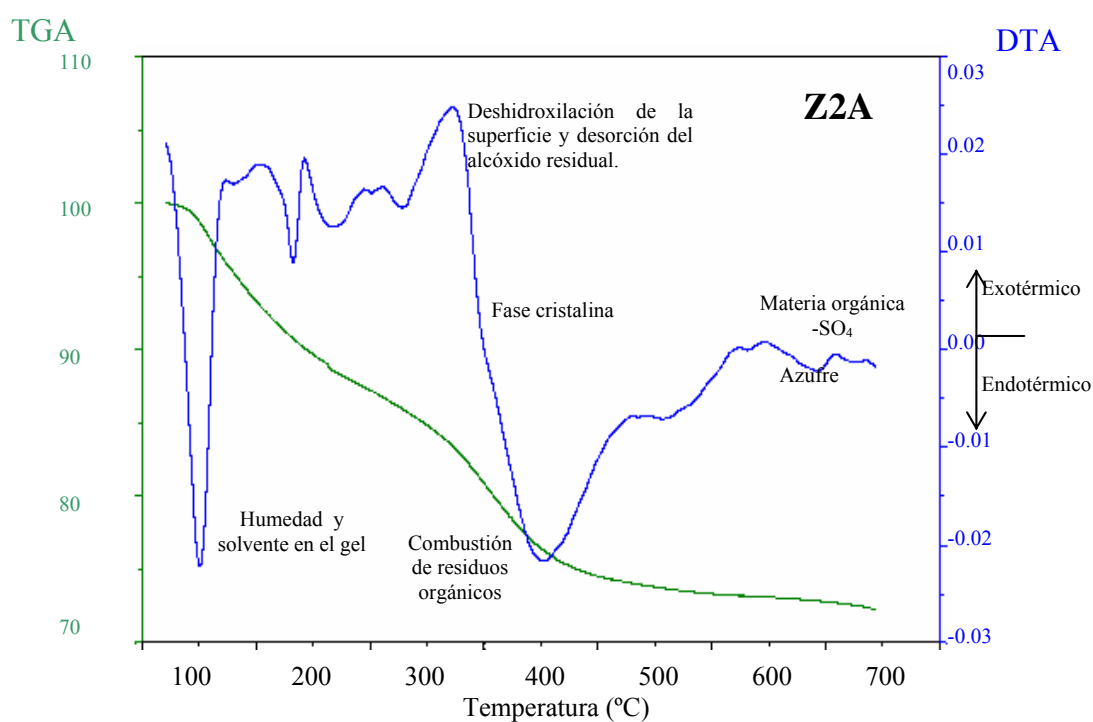


Figura 3.5 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4 y 20% en peso concentración de óxido de cerio.

El soporte Z3A Figura 3.6 correspondiente al óxido mixto sulfatado con ácido sulfúrico y 30% en peso concentración de óxido de cerio. La curva TGA presenta una pérdida total de peso de 28% al igual que los otros soportes como pérdida inicial un 10% de evaporación de los disolventes y la mayor parte de la pérdida de peso fue entre 200 a 450°C donde se eliminó los productos orgánicos. El resultado termodiferencial inicialmente manifestó dos picos fuertes endotérmicos uno a 100°C y el otro a 200°C correspondientes a la eliminación de humedad y solvente del gel, a 220 y 320°C se encuentran dos picos fuertes exotérmicos característicos de cambios de fases cristalinas, un pico endotérmico estrecho a 420°C atribuido a la pérdida de los productos orgánicos. Los cambios de fase y la obtención de dos formas cristalinas se corroboraron en los diagramas de difracción de rayos X para el soporte Z3S, mismo que mostró los picos de difracción correspondientes a la fase tetragonal del óxido de circonio y cúbica del óxido de cerio.

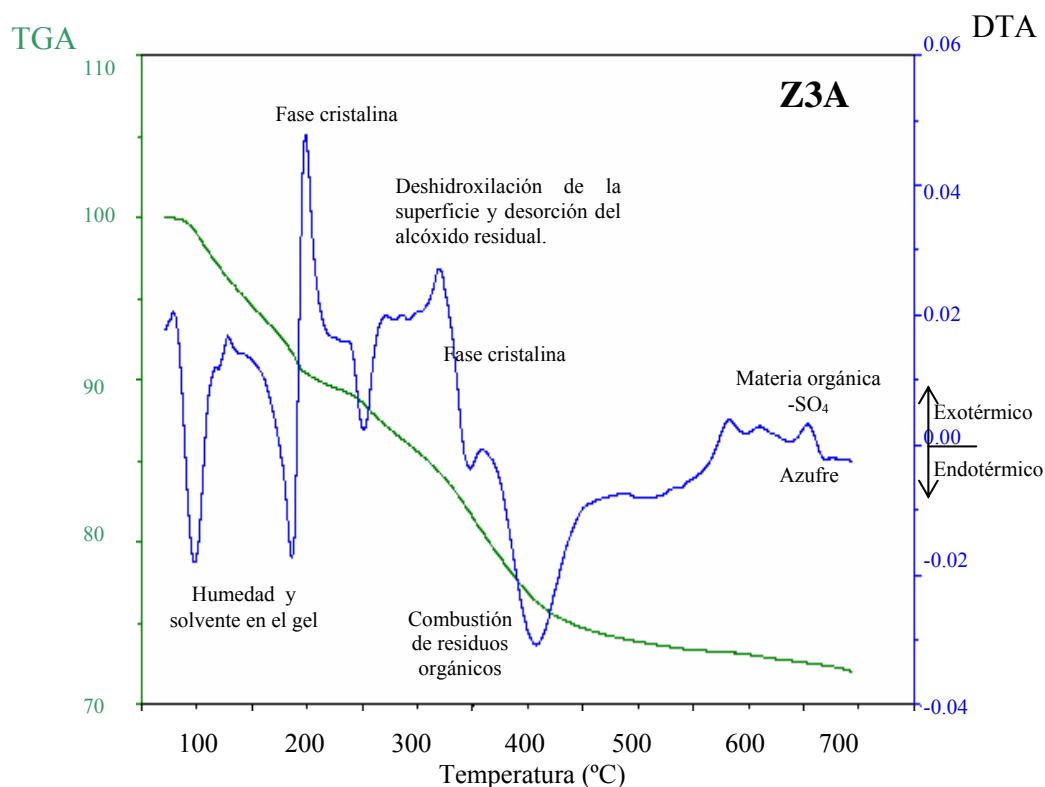


Figura 3.6 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4 y 30% en peso concentración de óxido de cerio.

3.1.3.2 Óxidos mixtos sulfatados con Sulfato de amonio.

Los análisis térmicos TGA-DTA Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 son los óxidos mixtos sulfatados con Sulfato de amonio y la adición del óxido de cerio variando su concentración en 10, 20 y 30%.

En los análisis termogravimétricos de los soportes Z1S, Z2S y Z3S, se observa una pérdida de peso inicial alrededor de 100°C de 3, 2 y 1.8 % respectivamente. Esta pérdida está ligada a la evaporación de los disolventes. De 100 a 300°C mostraron una pérdida de masa de 4, 3 y 3 % debida a la combustión de los productos orgánicos. A partir de ese momento, se observa una pérdida de peso mayor, de 8, 8 y 5.2 % debido a la desorción del alcóxido residual e hidróxilos estructurales. La pérdida total hasta 700°C es de 15, 13 y 10% respectivamente observando con estos resultados que presentaron un 50% menor de pérdida de peso que los sulfatados con ácido sulfúrico.

En las curvas DTA presentado en las mismas Figuras (3.7, 3.8 y 3.9), mostraron dos picos endotérmicos a 100°C debido a la humedad y solvente en el gel, y 350°C por la combustión de residuos orgánicos, un pico más intenso exotérmico a 350°C atribuida a la deshidroxilación de la superficie y desorción del alcóxido residual y el pico a 350°C característico de fases cristalinas.

Los resultados de difracción de rayos X de estos soportes (Z1S, Z2S y Z3S) presentan la fase tetragonal coincidiendo con otros investigadores⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾ en cuanto a la obtención de la fase tetragonal a bajas temperaturas cuando se utiliza para la síntesis el método sol-gel.

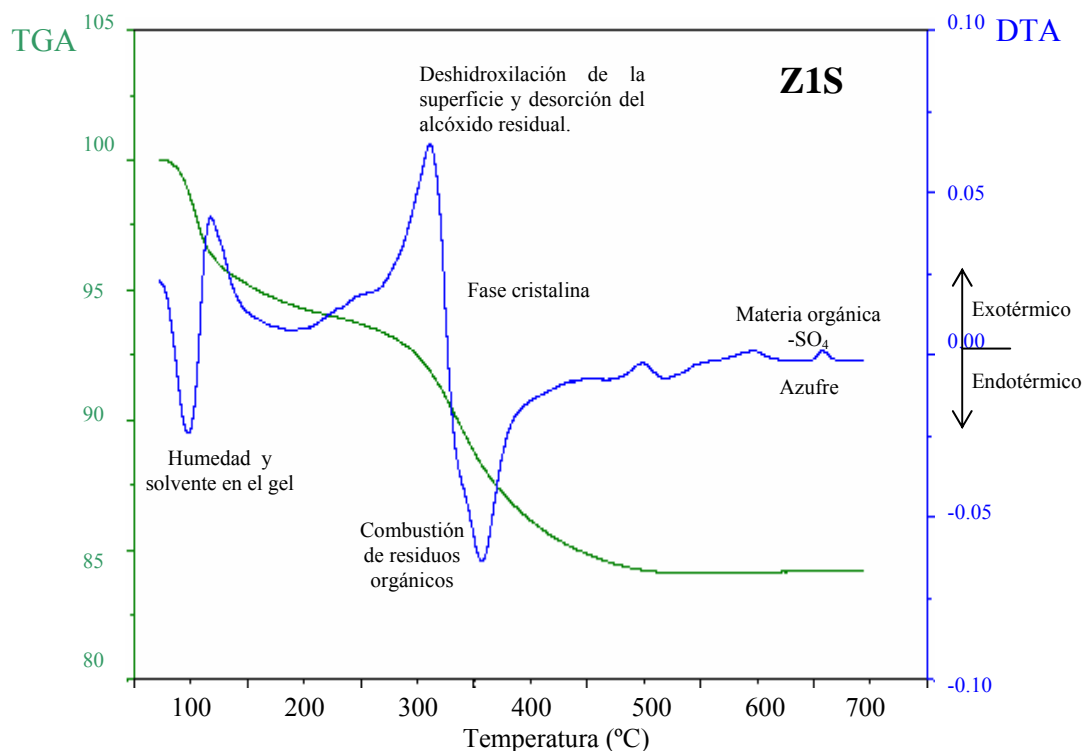


Figura 3.7 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 10% en peso concentración de óxido de cerio.

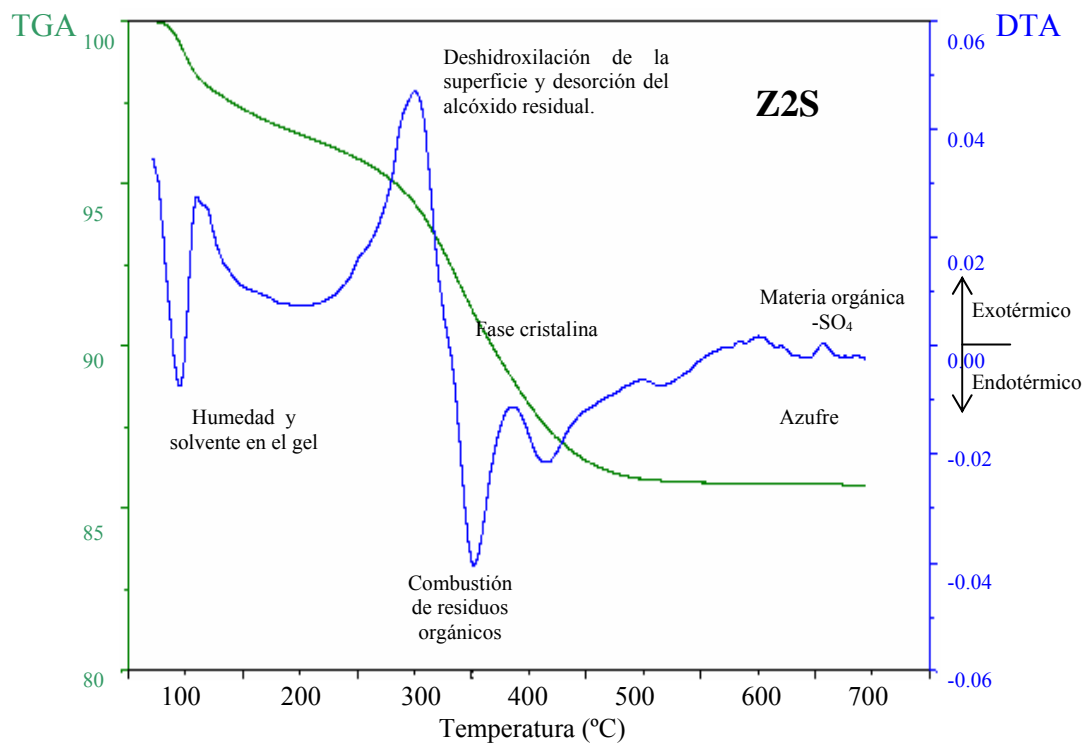


Figura 3.8 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 20% en peso concentración de óxido de cerio.

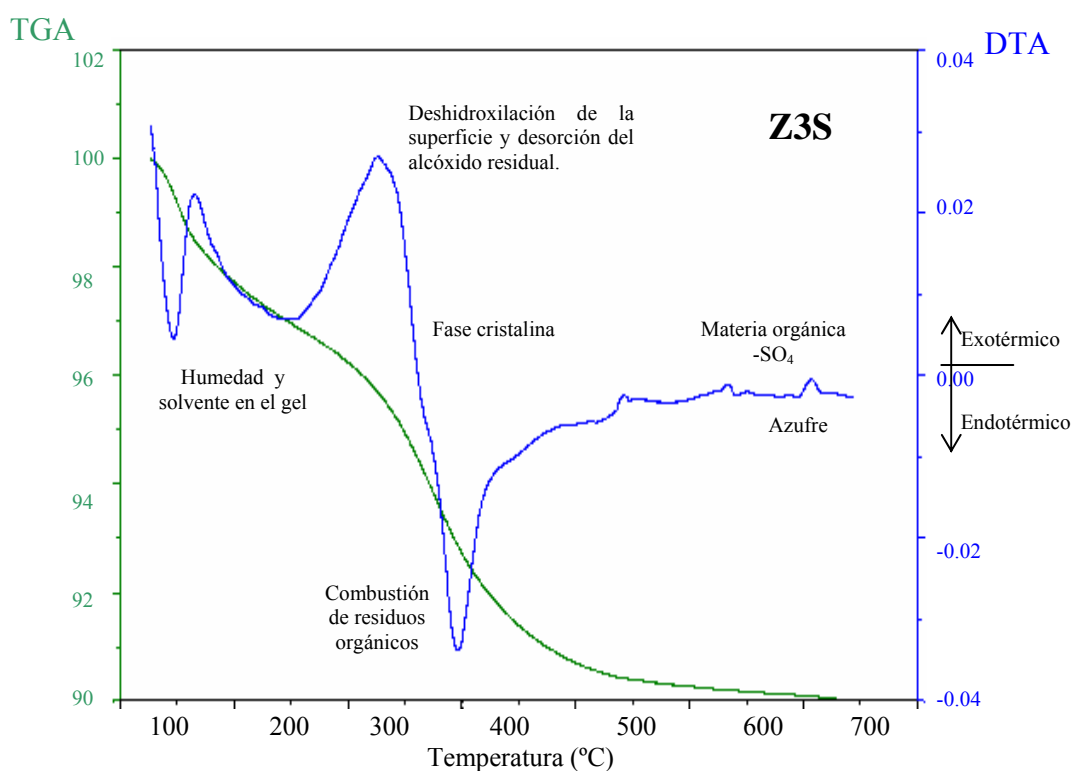


Figura 3.9 Análisis térmicos TGA-DTA del óxido de circonio sulfatado con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 30% en peso concentración de óxido de cerio.

Los cambios de temperatura registrados en el material bajo investigación, se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resumen de los análisis térmicos de ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}\text{-CeO}_2$.

Técnica	Temperatura °C	Proceso térmico
DTA	100-150	Endoterma de evaporación de disolventes.
	300-400	Arreglo cristalino del ZrO_2 amorfo a fase tetragonal.
	600-670	Exoterma de materia orgánica y sulfatos.
	550-680	Endoterma corresponde a la presencia de azufre.
	200	Arreglo cristalino de la fase cúbica del CeO_2 .
TGA	100-200	Desorción de agua superficial, residuos de alcohol y evaporación de disolventes.
	200-500	Combustión de residuos orgánicos.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos X se resumen en la tabla 3.2 donde se presentan las fases cristalinas obtenidas.

Tabla 3.2 Fases cristalinas obtenidas de Difracción de Rayos X

Clave	Precursor de sulfato	% de Ce	Fase cristalina
Z	---	---	Monoclínica Tetragonal
ZA	H ₂ SO ₄	---	Tetragonal
Z1A	H ₂ SO ₄	10	Tetragonal
Z2A	H ₂ SO ₄	20	Tetragonal
Z3A	H ₂ SO ₄	30	Tetragonal Cúbica (Ce)
ZS	(NH ₄) ₂ SO ₄	---	monoclínica Tetragonal
Z1S	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	Tetragonal
Z2S	(NH ₄) ₂ SO ₄	20	Tetragonal
Z3S	(NH ₄) ₂ SO ₄	30	Tetragonal

3.2.1 Óxido de circonio.

La Figura 3.10 muestra los resultados del óxido de circonio calcinado a 600°C sometido a Difracción de Rayos X. El material cristalino presenta dos fases de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S.

La tetragonal que corresponde a los planos mas intensos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] correspondientes a 30.1, 35.3, 50.3 y 59.7° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 170923.

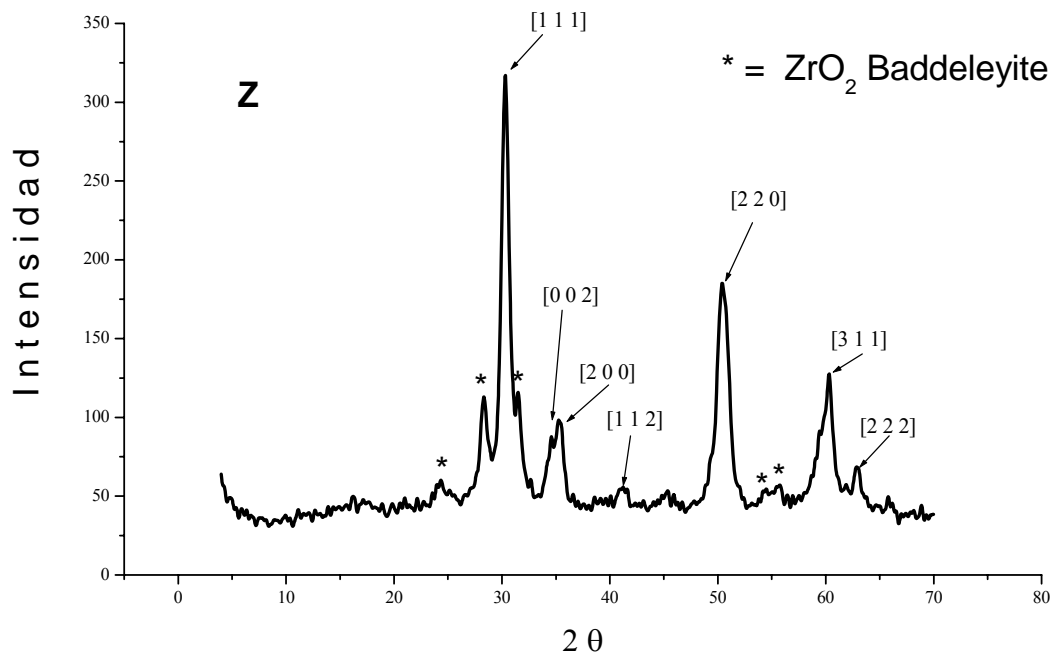


Figura 3.10 Difractograma de Rayos X del óxido de circonio calcinado a 600°C.

También está presente la fase monoclinica de Baddeleyite (ZrO_2) con líneas de difracción de menor intensidad en $2\theta = 24, 28$ y 31.5 , según la tarjeta PDF card: 241165.

3.2.2 Óxido de circonio sulfatado

Los difractogramas de la Figura 3.11 presenta los soportes ZA y ZS correspondiente a el óxido de circonio sulfatado por las dos fuentes de sulfato.

En la cual se observa que el sulfatado con ácido sulfúrico solo presenta la fase tetragonal a diferencia del sulfatado con sulfato de amonio que todavía presenta la fase monoclinica.

El óxido de circonio sulfatado con H_2SO_4 presenta mayor modificación en la estructura del soporte con respecto al sulfatado con $(NH_4)_2SO_4$, coincidiendo con Guevara y col⁽⁵²⁾. Los picos característicos de la fase tetragonal prevalecen, lo cual corresponde con otros investigadores⁽⁹⁰⁻⁹¹⁾.

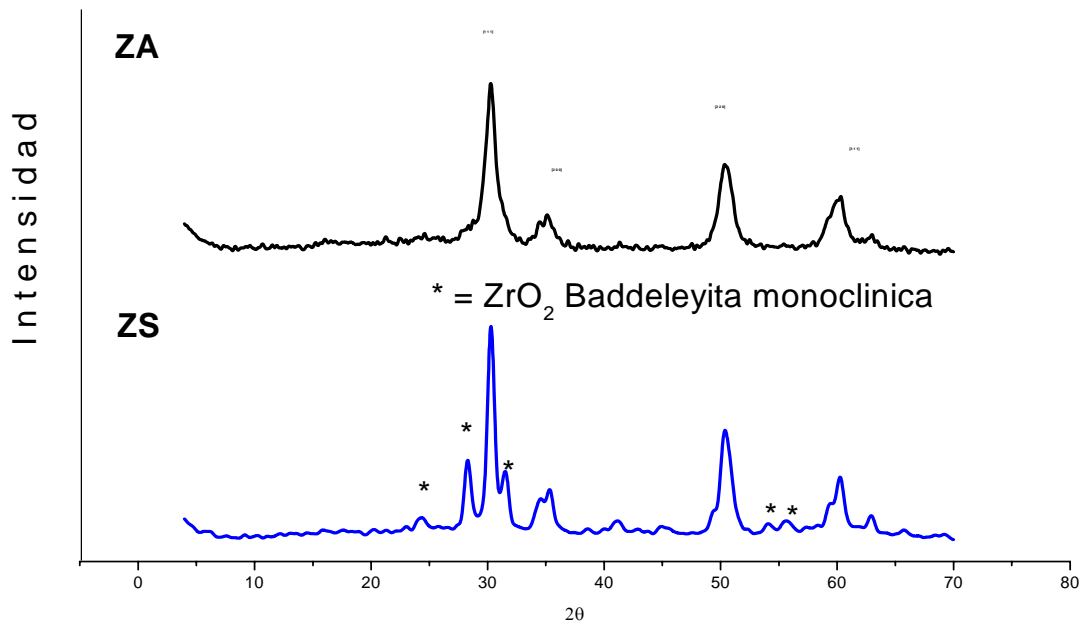


Figura 3.11 Difractograma del óxido de circonio sulfatado con con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3.2.3 Óxidos mixtos sulfatados

Los difractogramas de los óxidos mixtos modificados con cerio se identifican en las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 con ellos se puede afirmar que el efecto del cerio sobre la estructura cristalina de la circonia sulfatada es significativo para todos los materiales.

En la Figura 3.12 y 3.13 se presentan los óxidos mixtos de 10 y 20 % en peso de cerio. Se observa que los soportes Z1S, Z1A, Z2S, Z2A, en general presentan estructuras cristalinas bien definidas, con fase tetragonal.

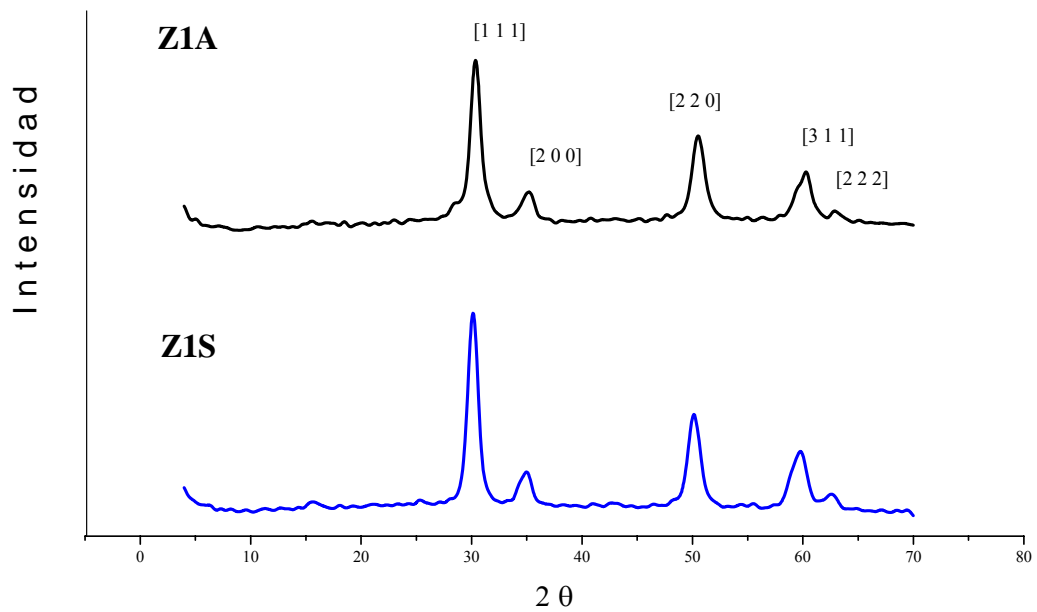


Figura 3.12 Difractogramas de rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración de óxido de cerio al 10%.

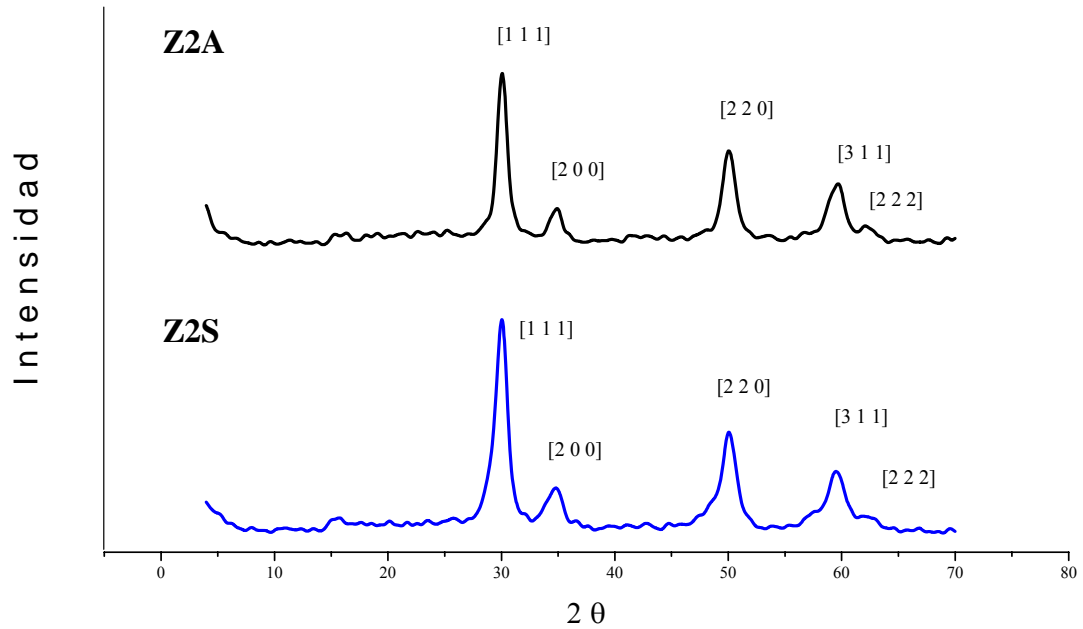


Figura 3.13 Difractograma de rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración de óxido de cerio al 20%.

Los difractogramas presentados en la Figura 3.14 son los que corresponden a la circonia sulfatada modificando 30% en peso la concentración del óxido de cerio identificando la fase tetragonal en el soporte Z3S. En el soporte Z3A presenta una mezcla de fases además de presentar la fase tetragonal presenta la fase cúbica del óxido de cerio determinando con esto que influye la fuente del ion sulfato y confirmando que con H_2SO_4 presenta mayor modificación en la estructura del soporte.

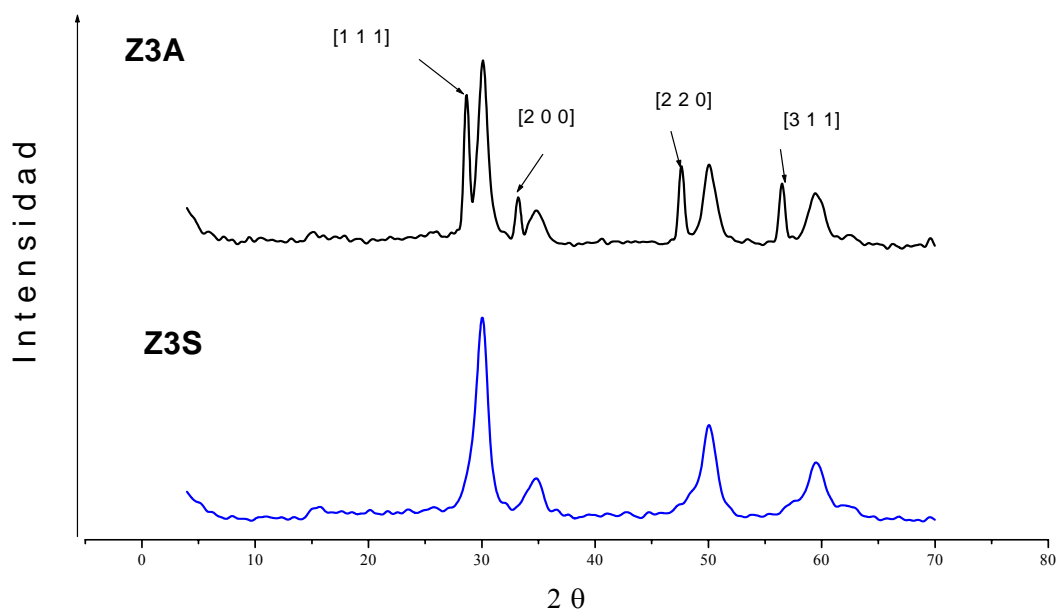


Figura 3.14 Difractograma de rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración de óxido de cerio al 30%.

La fase cúbica del óxido de cerio es la que corresponde a los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0] y [3 1 1], correspondientes a 28.6, 33.2, 47.6 y 56.5° en la escala 2θ de acuerdo a los estándares registrados en la tarjeta PDF card: 750076.

3.3 Localización de los grupos funcionales

3.3.1. Espectroscopia de Infra Rojo (FTIR)

La región en la que se realizó el presente trabajo, fue la del infrarrojo medio con transformada de Fourier, basada en mediciones interferométricas. La zona comprendida entre $4000-1600\text{ cm}^{-1}$ nos da información importante sobre los grupos OH presentes en las muestras de los soportes. Otra región de relevancia es la comprendida entre 1600 a 1000 cm^{-1} porque en esta se presentan las vibraciones de flexión de los grupos sulfonato y la zona de 1300 a 450 muestra las bandas características del sólido región de huellas dactilares.

La caracterización espectroscópica fue realizada a dos temperaturas sin calcinar (sc) (70°C) y calcinadas (600°C).

3.3.1.1 Óxido de circonio.

En las Figuras 3.15 y 3.16 se muestra el espectro del óxido de circonio sin calcinar y calcinado a 600°C .

El óxido de circonio sin calcinar Figura 3.15 presenta una banda de absorción fuerte entre $3650-2500\text{ cm}^{-1}$, las cuales son asignadas a vibraciones de alargamiento del $\text{O-H}^{(92)}$ es decir a aquellos grupos enlazados con la red de circonio además de los correspondientes al OH del agua y alcohol terbutílico ocluidos. A 1600.95 cm^{-1} existe una banda debida a la vibración de flexión del enlace OH del agua ocluida en el gel y en la región de 1391.11 cm^{-1} aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales⁽⁹³⁾. Las bandas que aparecen en la región del espectro de $800-400\text{ cm}^{-1}$ son generadas por las vibraciones de estiramiento de Zr-OH.

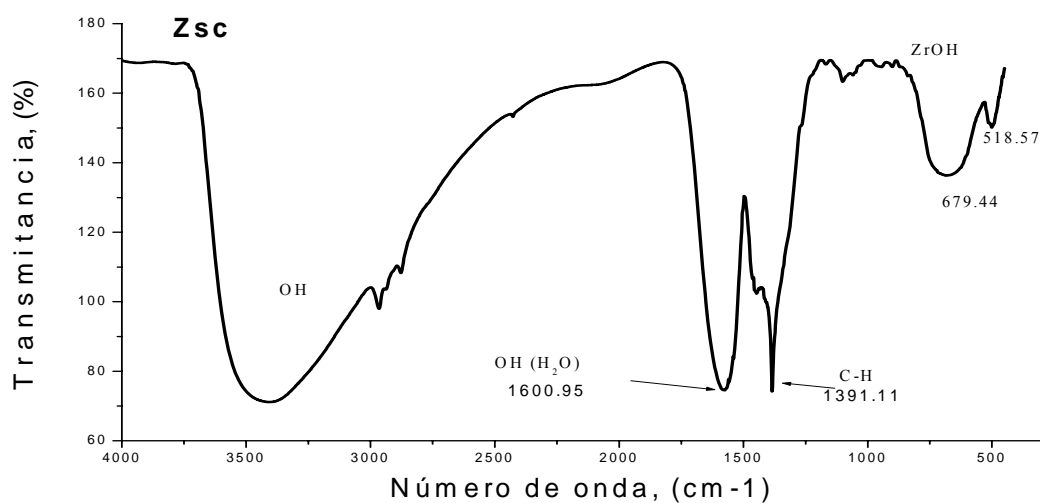


Figura 3.15. Espectro infrarrojo del óxido de circonio sin calcinar.

En la Figura 3.16 observamos a 3416.68 cm^{-1} una banda (de menor intensidad que la del material Zsc) correspondiente a los grupos OH del sistema. La banda que aparece a 1562.43 cm^{-1} corresponde a los grupos OH del agua adsorbida, en tanto que a 749.99 , 604.66 y 503.11 cm^{-1} aparece la banda bien definida correspondiente al óxido de circonio confirmando con esto que los grupos OH enlazados al soporte son ácidos⁽⁹⁴⁻⁹⁵⁾. El hecho de que los grupos OH permanezcan en esta etapa es porque, en este tipo de sistemas sol-gel, los grupos hidroxilo son muy estables⁽⁹⁶⁾.

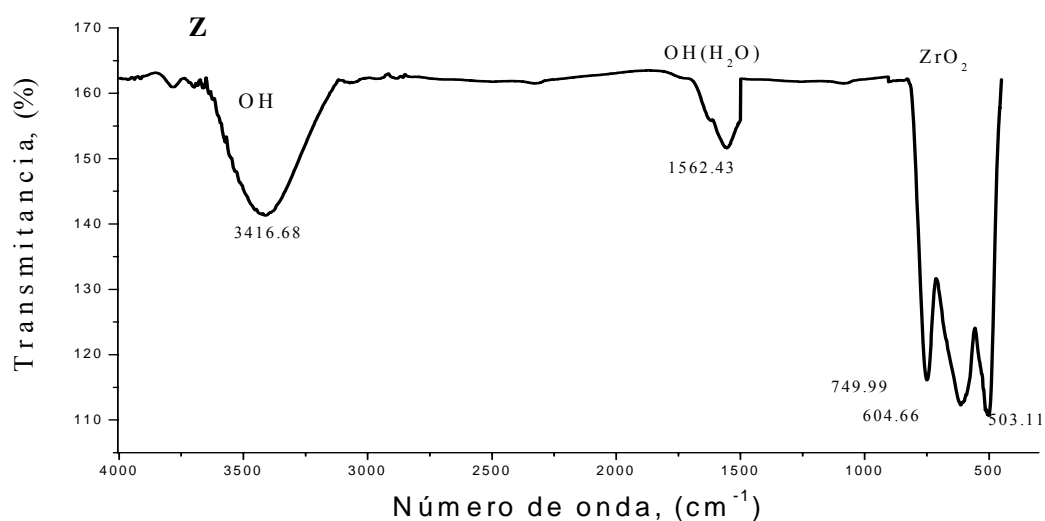


Figura 3.16. Espectro infrarrojo del óxido de circonio.

3.3.1.2 Óxido de circonio sulfatado.

El espectro de infrarrojo del óxido de circonio sulfatado con dos fuentes de sulfato (20% en peso) antes y después de la calcinación se puede observar en la Figura 3.17 y 3.18.

En base a referencias bibliográficas^(60, 97) se determinó la existencia de los grupos SO_4 en las bandas 1241.81, 1148.39, 1054.98 cm^{-1} confirmándose la presencia en los materiales ZA y ZS, antes y después de la calcinación.

La Figura 3.17 del óxido de circonio sulfatado sin calcinar presenta la banda de los enlaces C-H que desaparece después de la calcinación Figura 3.18.

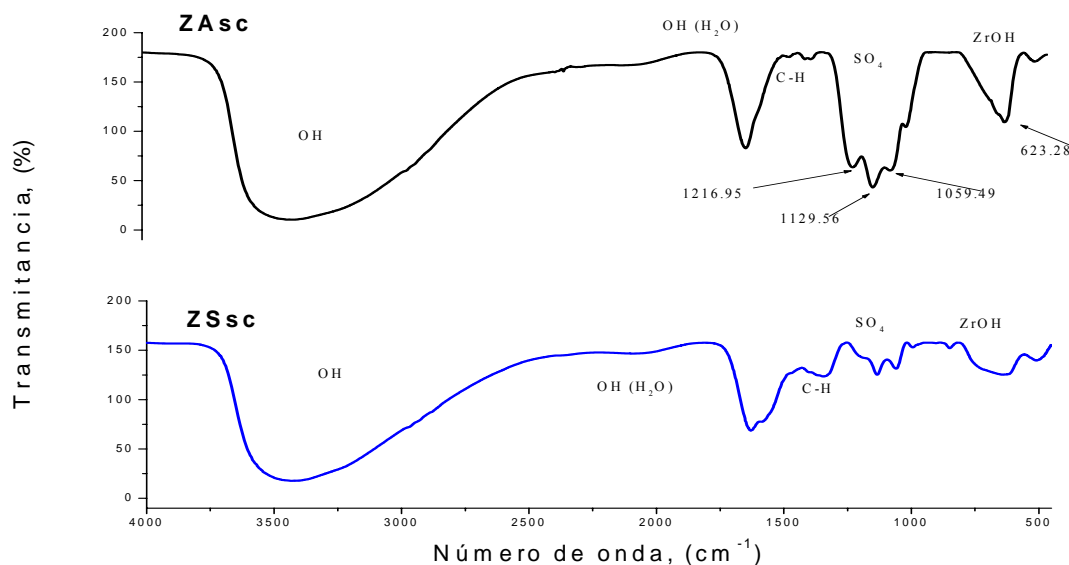


Figura 3.17. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sin calcinar.

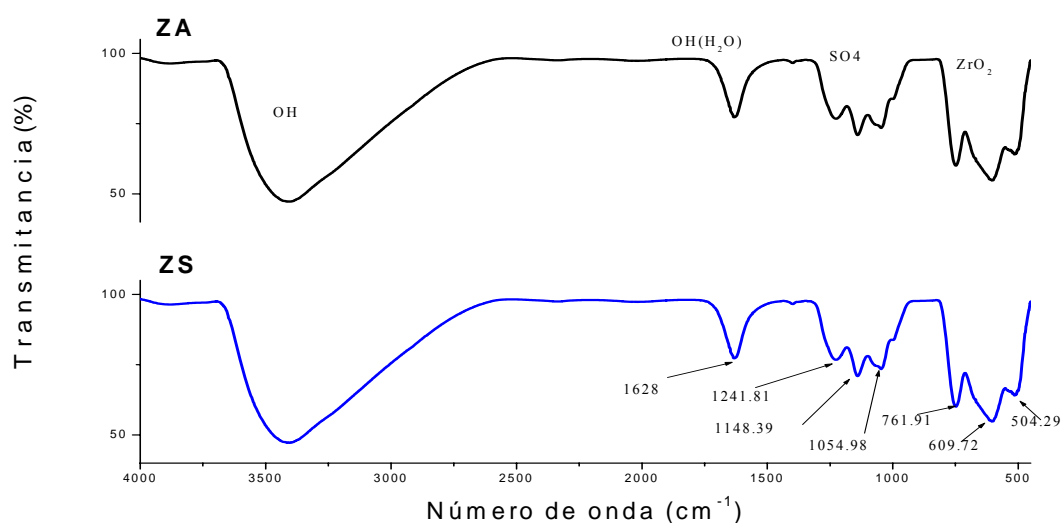


Figura 3.18. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3.3.1.3 Óxidos mixtos sulfatados.

Las Figuras 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 presentan los óxidos de circonio sulfatados sin calcinar y calcinados a 600°C , variando la concentración de CeO_2 en 10, 20 y 30% en peso respectivamente. Confirmando la presencia del CeO_2 y el impacto que este presenta en los materiales.

Los materiales Z1Asc y Z1Ssc en la región de $1500 - 1200\text{cm}^{-1}$ aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales aunque algunos investigadores^(58, 98) reportan que la banda característica del CeO_2 se localiza en 1050cm^{-1} aquí no se aprecia ya que en esta región se encuentran los grupos SO_4 . También se cuenta con la presencia de ZrOH .

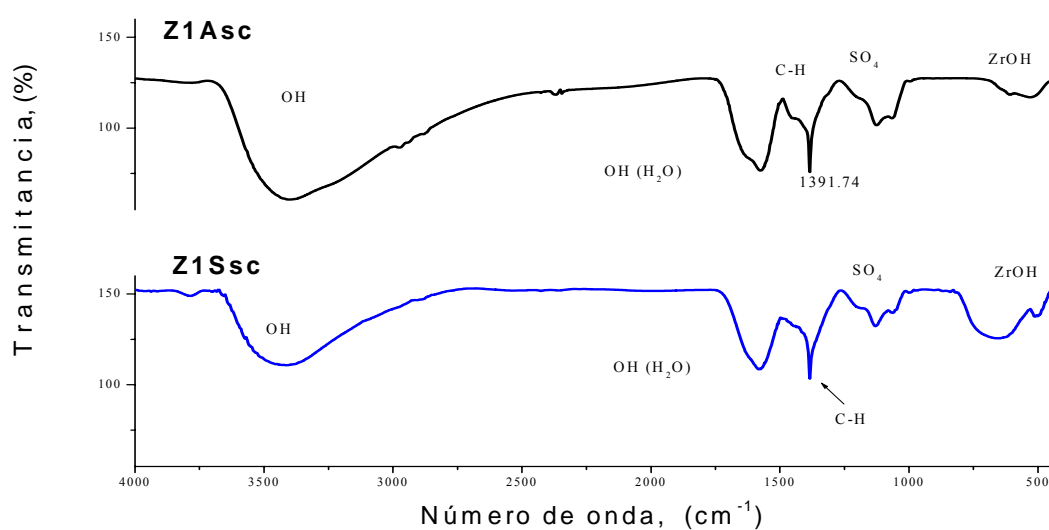


Figura 3.19. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sin calcinar variando la concentración de CeO_2 al 10% en peso.

En el soporte Z1A (Figura 3.20) esta presente la banda correspondiente al OH del alcohol con muy baja intensidad y bastante ensanchamiento presentando las características de que es un enlace fuerte, también las bandas correspondientes a los grupos OH del agua adsorbida y al óxido de circonio tienen una mejor definición, desapareciendo la banda correspondiente al grupo C-H. Se observa una separación en la región de los grupos sulfato a 1042.16 cm^{-1} atribuyendo este fenómeno a la presencia del CeO_2 , siendo más definido en el soporte Z1S.

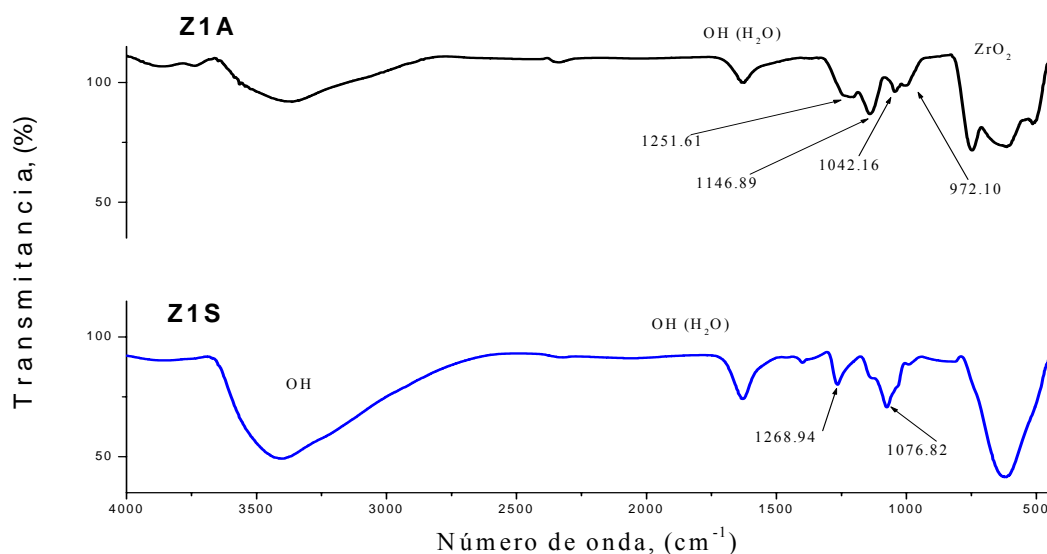


Figura 3.20. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 10% en peso concentración del CeO_2 .

Los espectros de IR de los soportes Z2Asc y Z2Ssc se observan en la Figura 3.21, al igual que los demás materiales sin calcinar presenta las bandas correspondientes a los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales así como una banda de absorción fuerte entre $3650\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, las cuales son asignadas a vibraciones de alargamiento del O-H, es decir a aquellos grupos enlazados con la red de circonio además de los correspondientes al OH, del agua y alcohol terbutílico ocluidos. A 1600.95 cm^{-1} existe una banda debida a la vibración de flexión del enlace OH del agua ocluida en el gel. Los soportes Z2A y Z2S tienen mejor definición y se observa la desaparición del enlace C-H y mayor intensidad en la región de los grupos SO_4 atribuido este fenómeno a la presencia del CeO_2 .

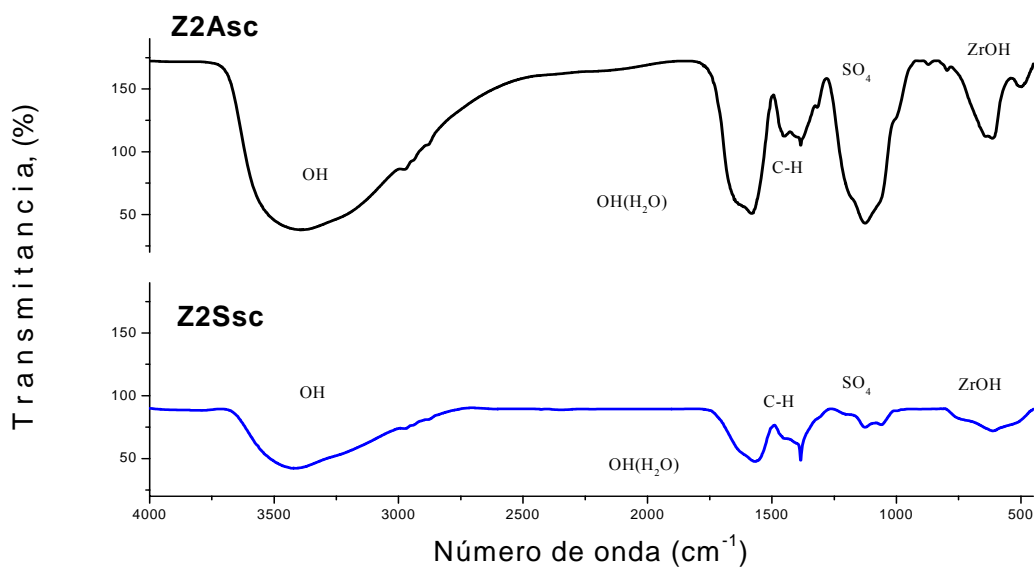


Figura 3.21. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sin calcinar y 20% en peso concentración del CeO_2 .

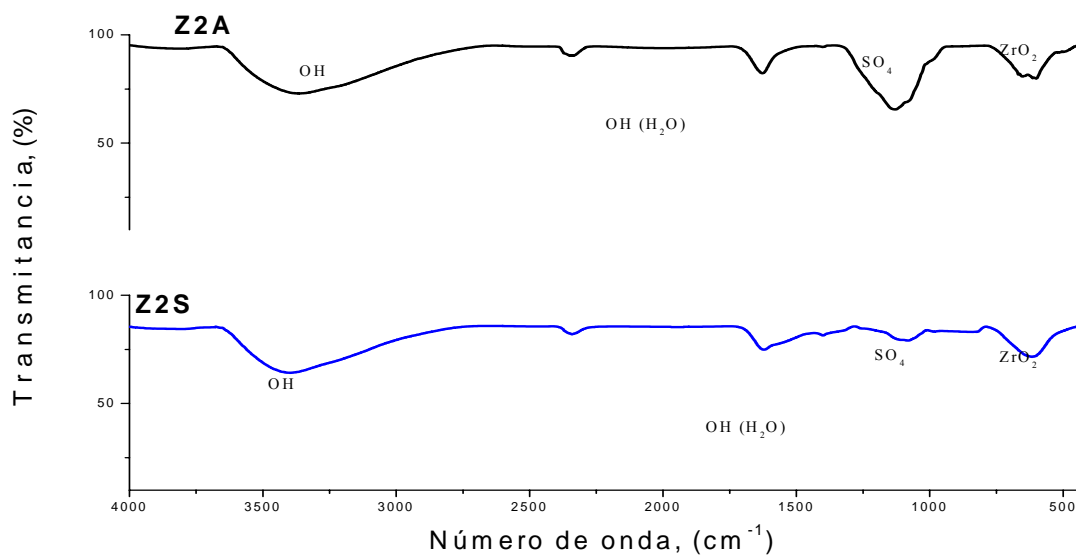


Figura 3.22. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 20% en peso concentración del CeO_2 .

Finalmente en las Figuras 3.23 y 3.24 se encuentran los estudios de FTIR de los soportes $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 30% en peso concentración del CeO_2 sin calcinar y después de la calcinación.

Los materiales de los óxidos mixtos sin calcinar no son marcadamente distintos ya que presentan los mismos grupos funcionales (ver Figura 3.20). Comparándolos con la fuente de SO_4 se podría decir que los sulfatados con ácido sulfúrico presentan mejor definición de las bandas de los grupos funcionales característicos conforme aumenta la concentración de CeO_2 .

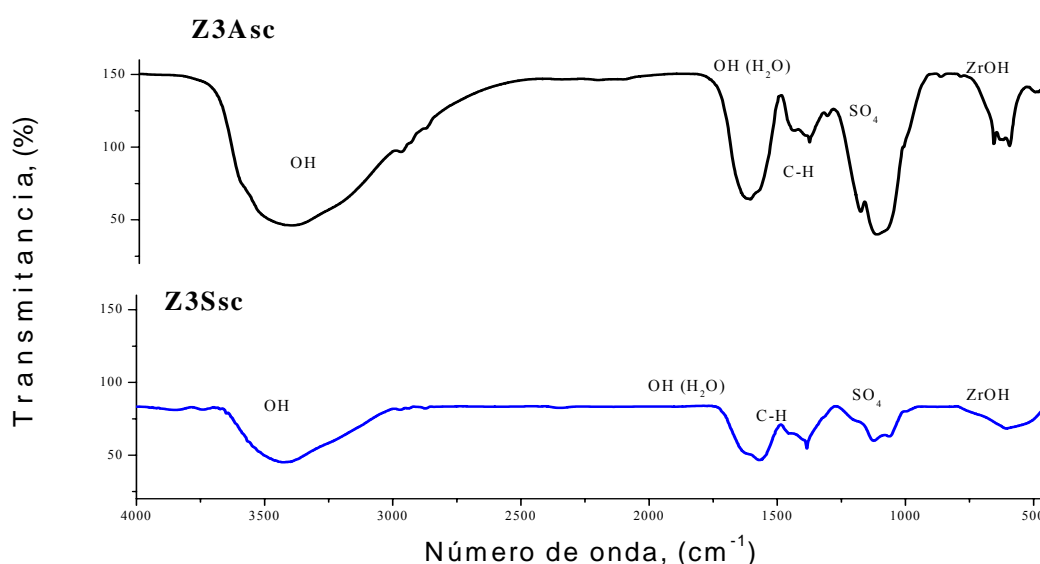


Figura 3.23. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sin calcinar y 30% en peso concentración del CeO_2 .

La Figura 3.24 muestra una deshidroxilación casi total y mejor definición de los grupos funcionales en el soporte Z3A. Observándose casi el mismo comportamiento en el soporte Z3S, confirmando con esto que el efecto del CeO_2 es significativo y esperando una mejor cristalinidad en este material.

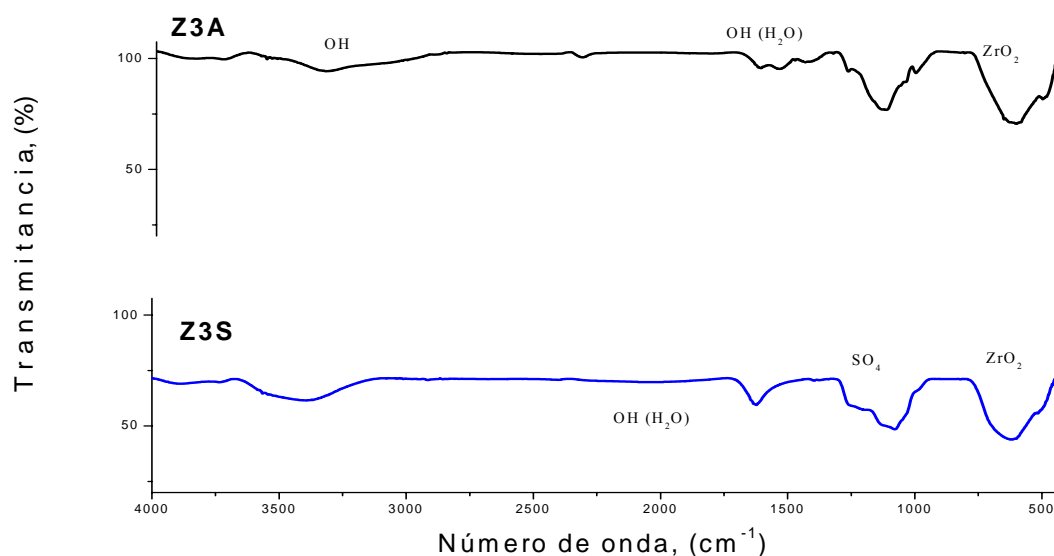


Figura 3.24. Espectro infrarrojo $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 30% en peso concentración del CeO_2 .

3.4 Propiedades texturales

3.4.1. Área específica, diámetro y volumen de poro

En la Tabla 3.3 se muestran las propiedades texturales de los soportes preparados. En general todos presentan un diámetro promedio de poro que se encuentra dentro de la clasificación de los materiales mesoporosos.

También exhibe el efecto que causa el ión sulfato así como el CeO_2 en cuanto a volumen total del poro. Además de que se observa que las muestras que reportan mayor área específica son las que tienen menor cantidad de Ce, sin embargo las sulfatadas con sulfato de amonio presentan áreas relativamente mas grandes que las sulfatadas con ácido sulfúrico tomando como base la circonia pura.

Tabla 3.3 Propiedades texturales del ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}\text{-CeO}_2$ variando la concentración en peso del CeO_2 .

Clave	As (m^2/g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)
Z	80	0.51	257
ZA	134	0.28	85
Z1A	66	0.252	151
Z2A	40	0.190	190
Z3A	34	0.161	192
ZS	122	0.58	191
Z1S	93	0.338	145
Z2S	62	0.256	166
Z3S	58	0.181	124

As = Área superficial Vp = Volumen total de poro. Dp = Diámetro promedio de poro

El soporte que mejor comportamiento presentó con la adición de cerio fue Z1S ya que presenta mejor área específica que la circonia pura.

El contenido de cerio que no abate el área específica es el 10% en peso (Z1S) comparado con la circonia pura, sin ser mayor que la circonia sulfatada.

3.4.2. Isotermas de adsorción-desorción

Con la ayuda de las isotermas de adsorción-desorción se lograron conocer algunas características del sólido que se está analizando.

3.4.2.1 Óxido de circonio.

La isoterma adsorción-desorción del óxido de circonio es la que se presenta en la Figura 3.25 que son del tipo III, con histéresis tipo H3, característica de poros con tamaño y forma no uniforme de acuerdo a la clasificación IUPAC⁽⁹⁹⁾.

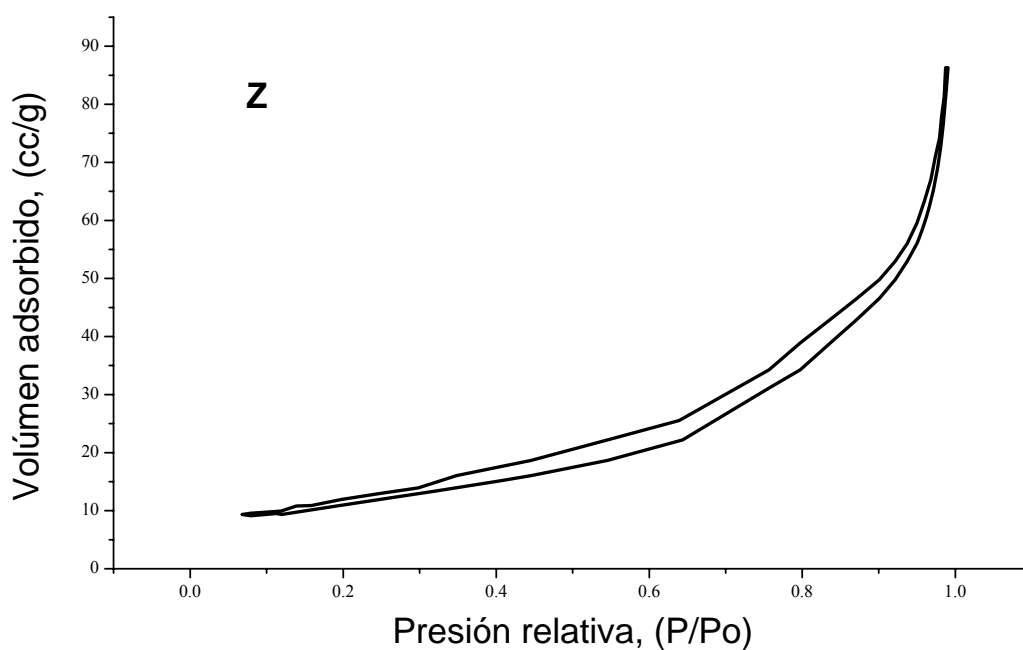


Figura 3.25 Isoterma de adsorción-desorción del óxido de circonio.

3.4.2.2 Óxido de circonio sulfatado.

Las Figuras 3.26 y 3.27 muestran las isotermas adsorción-desorción del óxido de circonio sulfatado. El material ZA presenta una isoterma del tipo III es una isoterma convexa con respecto a P/Po en todo su intervalo. Pueden originarse con sólidos de cualquier porosidad

en las cuales la interacción adsorbato – adsorbente es débil pero el llenado de los poros tiene lugar a altos valores de P/P_0 . La ausencia de histéresis que se observa es explicada por Klotz et al. (2001) como prueba de la existencia de poros menores de 3.8 nm.

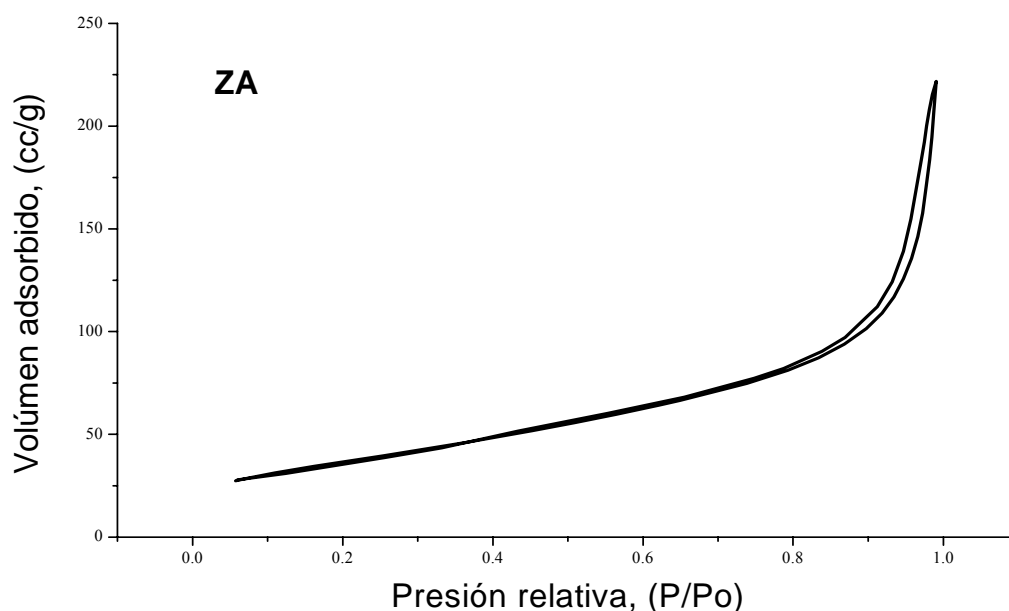


Figura 3.26 Isotherma adsorción-desorción del $ZrO_2-SO_4^{-2}$ con H_2SO_4 .

La isoterma ZS (Figura 3.27) es del tipo III con un ciclo de histéresis tipo H3 que generalmente se encuentra en sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas formando una forma de poro de corte (platos ó partículas de corte como cubos) con tamaño y forma uniforme.

Como se puede apreciar, la fuente de sulfato no interfiere en el tipo de isoterma pero si en el tipo de histéresis desarrollado.

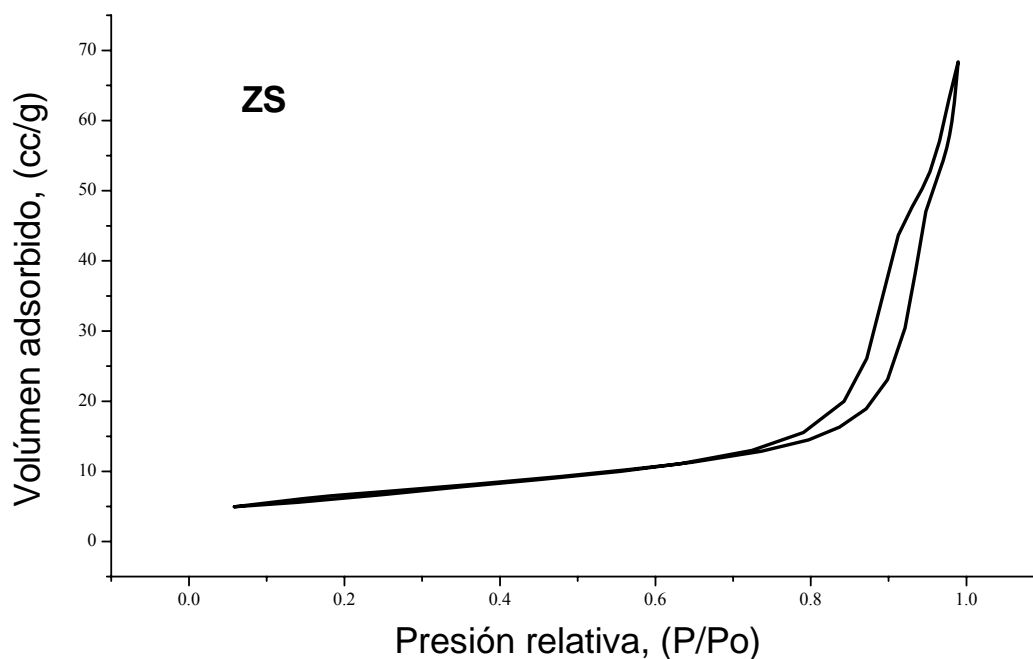


Figura 3.27 Isotherma adsorción-desorción del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$.

3.4.2.3 Óxidos mixtos sulfatados

En general las isotermas de los óxidos mixtos (ver Figuras 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32 y 3.33) son del tipo III es una isoterma convexa con respecto a P/P_o en todo su intervalo, con ausencia de histéresis, es decir la isoterma de desorción presenta un comportamiento muy similar al de la isoterma de adsorción.

La presencia del cerio no causa algún efecto significativo en el tipo de isoterma. La única diferencia entre las isotermas de los soportes es en los volúmenes adsorbidos, los cuales presentan cantidades muy variables.

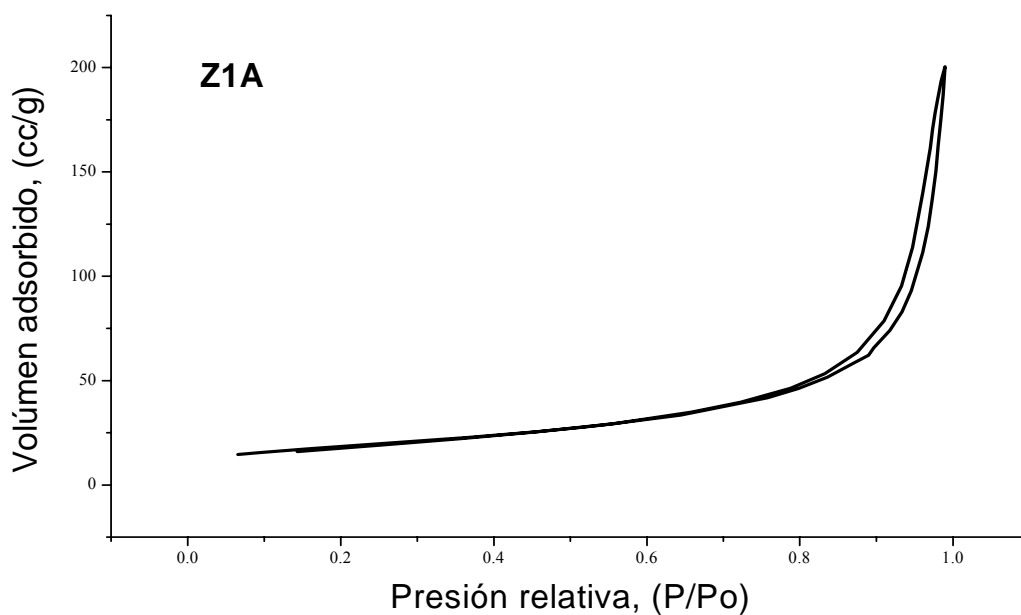


Figura 3.28 Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 10% en peso concentración de CeO_2 .

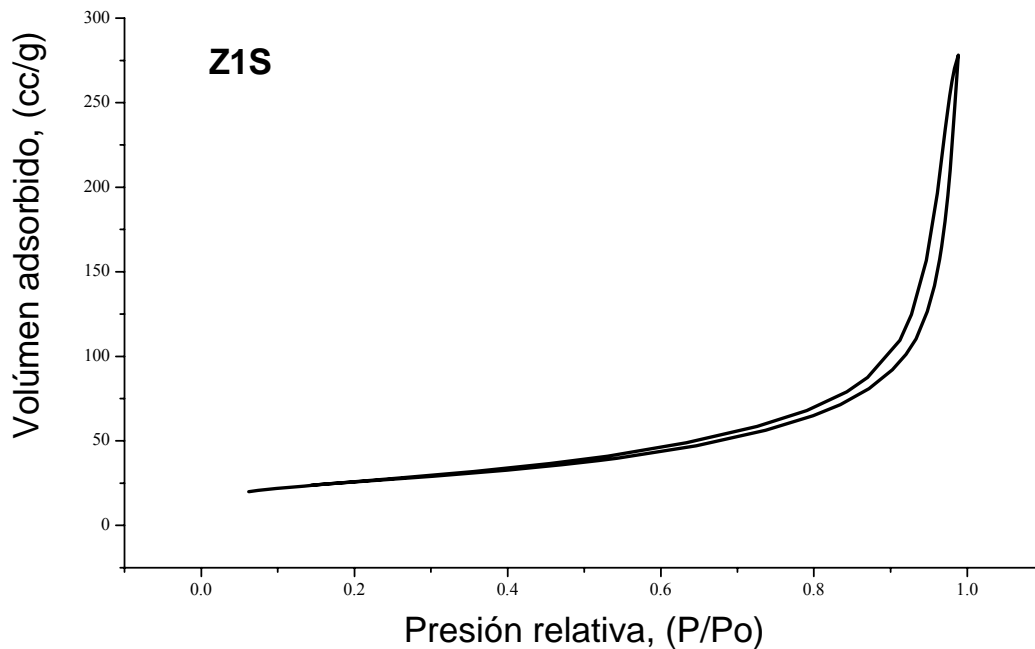


Figura 3.29. Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 10% concentración de CeO_2 .

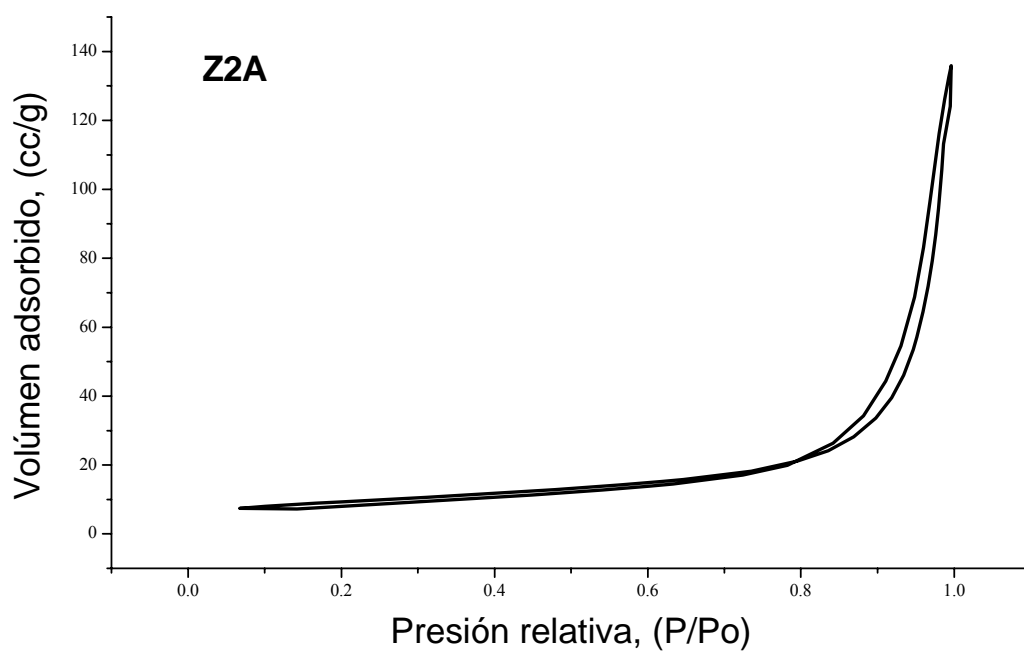


Figura 3.30 Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 20% concentración de CeO_2 .

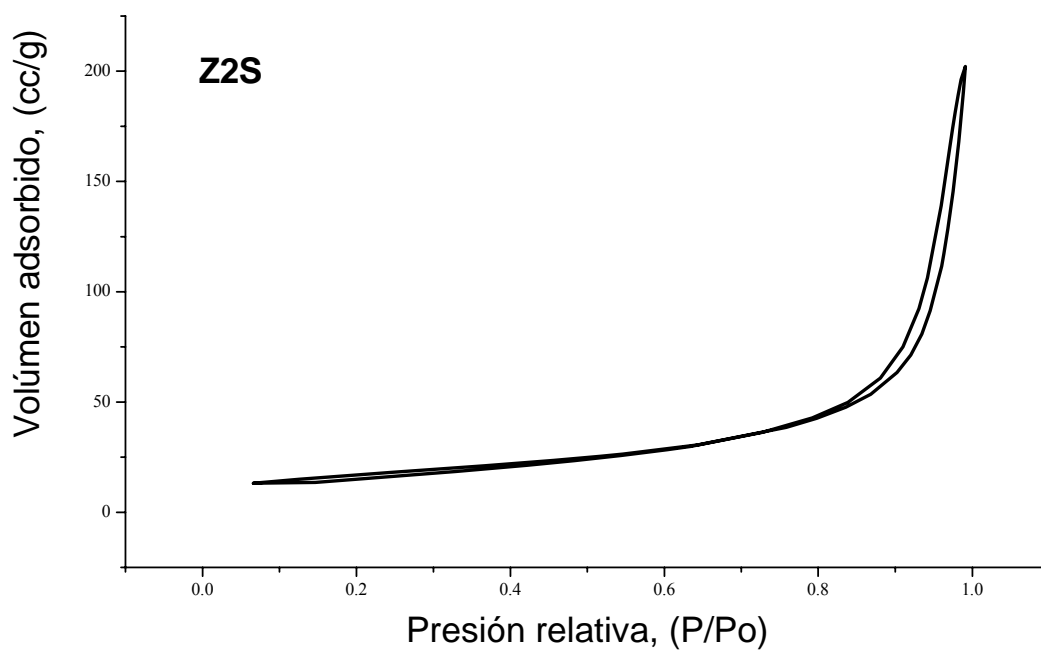


Figura 3.31 Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 20% concentración de CeO_2 .

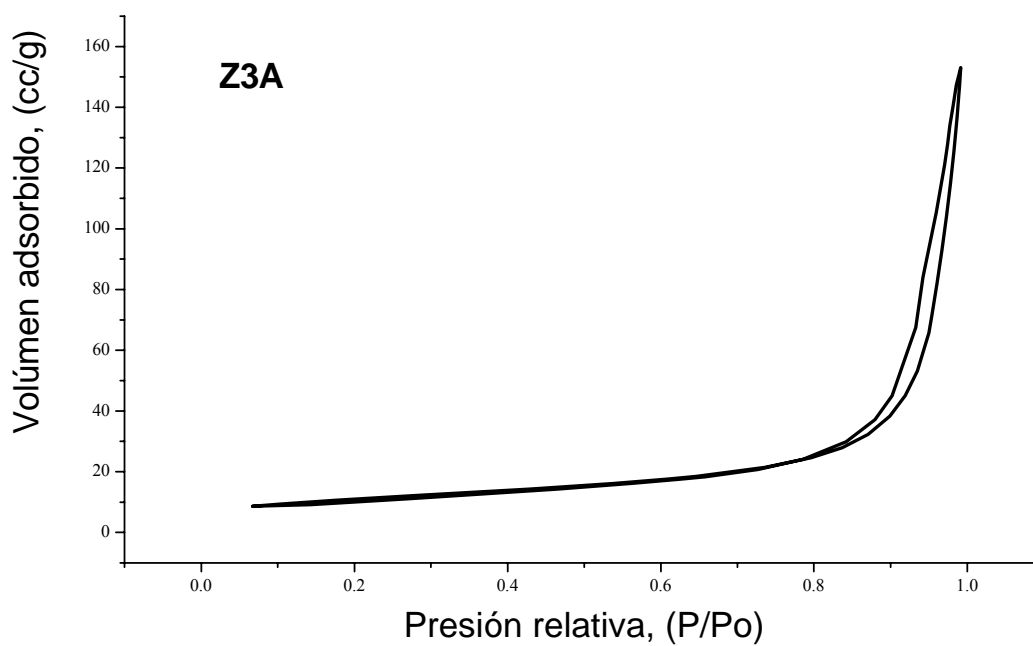


Figura 3.32 Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 30% concentración de CeO_2 .

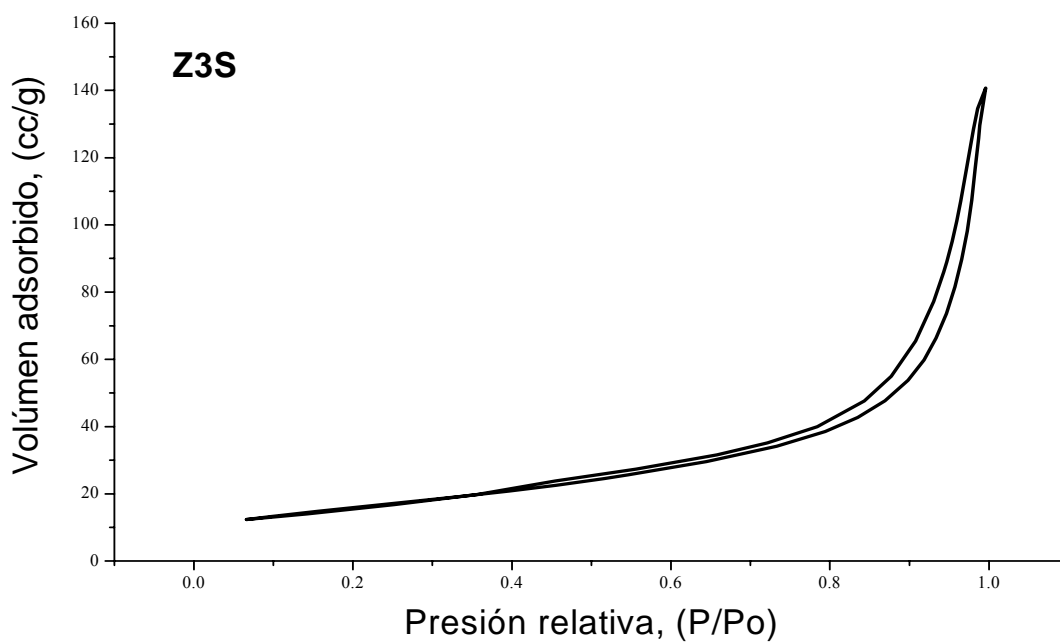


Figura 3.33 Isotherma adsorción-desorción del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 30% concentración de CeO_2 .

3.4.3 Distribución de diámetro de poro.

Cuantificar la distribución del tamaño de los poros de un adsorbente, es de vital importancia debido a que en estos poros es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. Es por esto que es necesario saber si los poros son de un tamaño tal, que permitan a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos.

3.4.3.1 Óxido de circonio.

El óxido de circonio se muestra a través de su gráfica de distribución de tamaño de poro como un material mesoporoso, con la existencia también de algunos macroporos dentro de su estructura morfológica (Figura 3.15); esto coincide con su isoterma, misma que presenta el tipo de histéresis H3 característico de tamaño y forma de poro no uniforme.

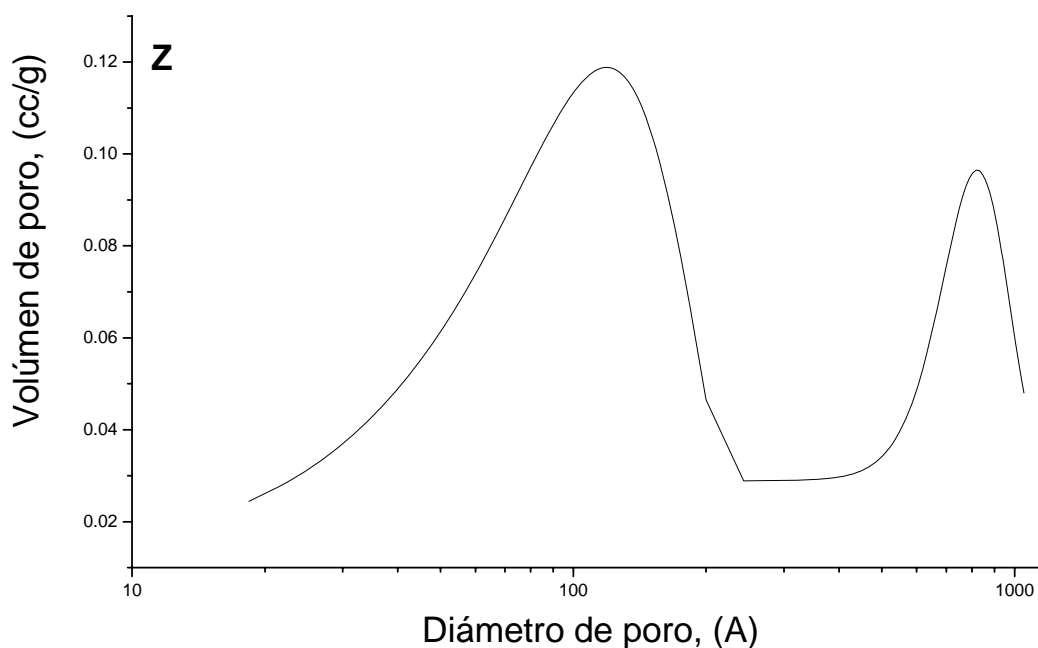


Figura 3.34 Distribución del diámetro de poro del óxido de circonio.

3.4.3.2. Óxido de circonio sulfatado

En las Figuras 3.35 y 3.36 se encuentra el diámetro de poro de las muestras ZA y ZS. La muestra ZA muestra una distribución bimodal al igual que el óxido de circonio puro y la muestra ZS solo presenta una distribución unimodal correspondiente a mesoporos.

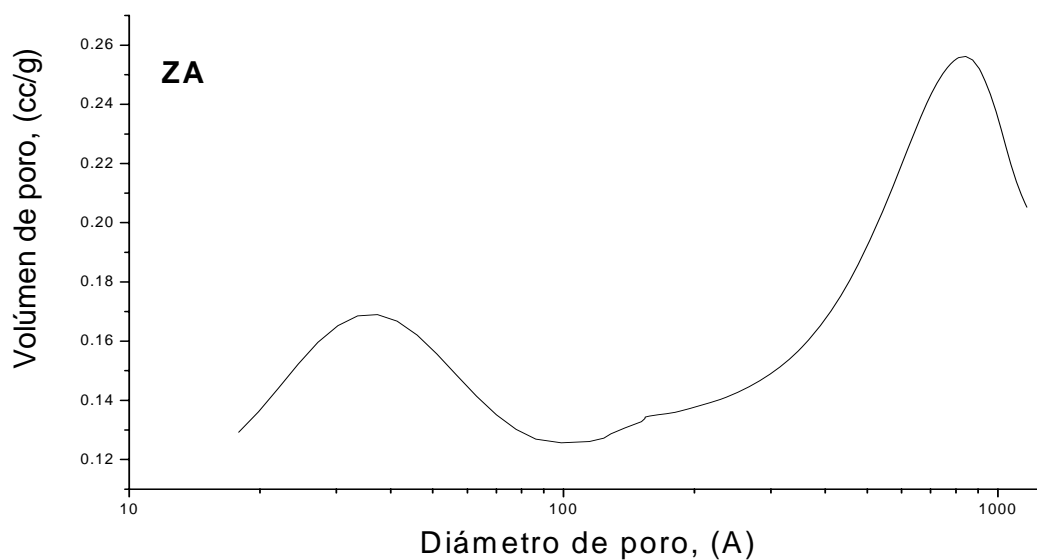


Figura 3.35. Distribución del diámetro de poro del ZrO_2-SO_4 con H_2SO_4

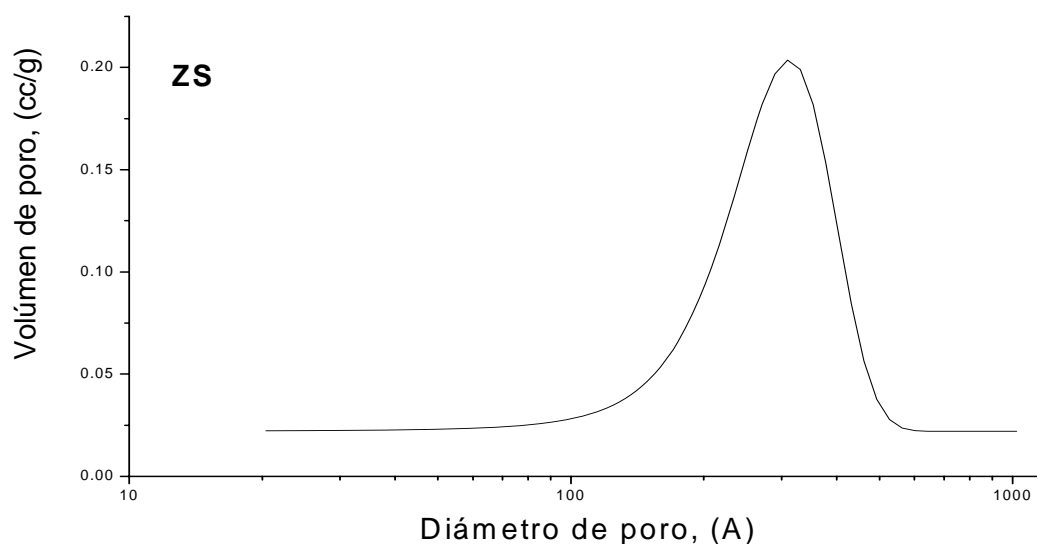


Figura 3.36 Distribución del diámetro de poro del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$

3.4.3.3 Óxidos mixtos sulfatados

En las Figuras 3.37, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41 y 3.42, se encuentra la distribución del diámetro de poro de los óxidos mixtos sulfatados con las dos fuentes de sulfato y con la variación de las diferentes concentraciones de CeO_2 . En estas Figuras se puede observar que los materiales sulfatados con sulfato de amonio (Figuras 3.38, 3.40 y 3.42) muestran una distribución unimodal con un pico bien definido localizado en el intervalo de los materiales mesoporosos aunque la Figura 3.42 correspondiente al soporte Z3S presenta una distribución bimodal localizándose en el intervalo de los mesoporosos, dando información de que no es un material homogéneo. Los soportes Z1A, Z2A y Z3A tienen una distribución unimodal bien definida dentro del intervalo de los materiales macroporosos mayores a 500\AA .

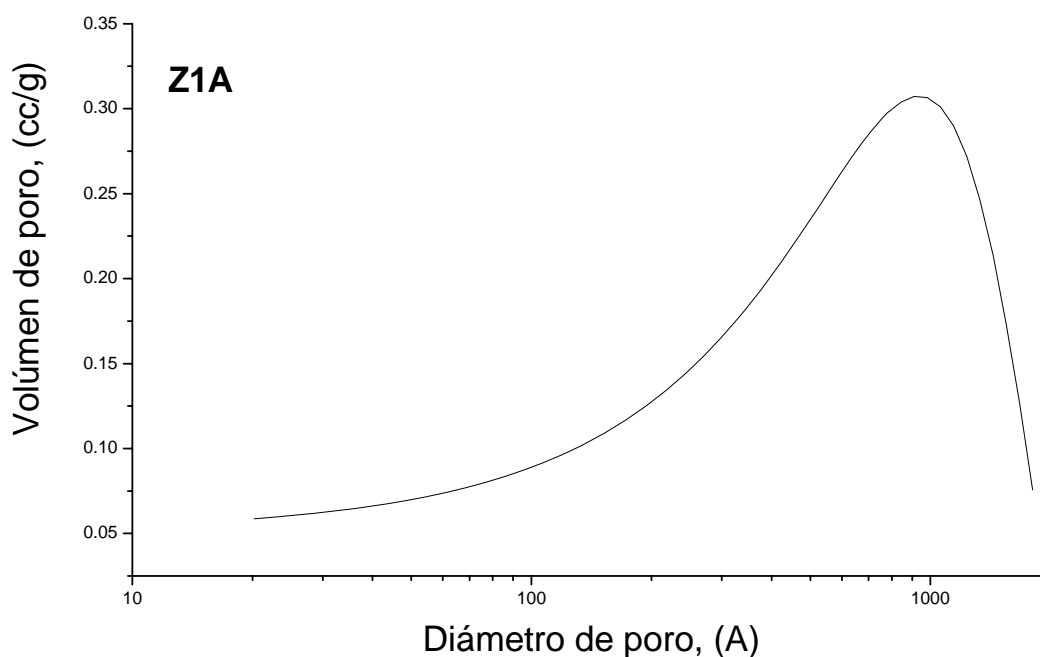


Figura 3.37 Distribución del diámetro de poro del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 10% en peso concentración de CeO_2 .

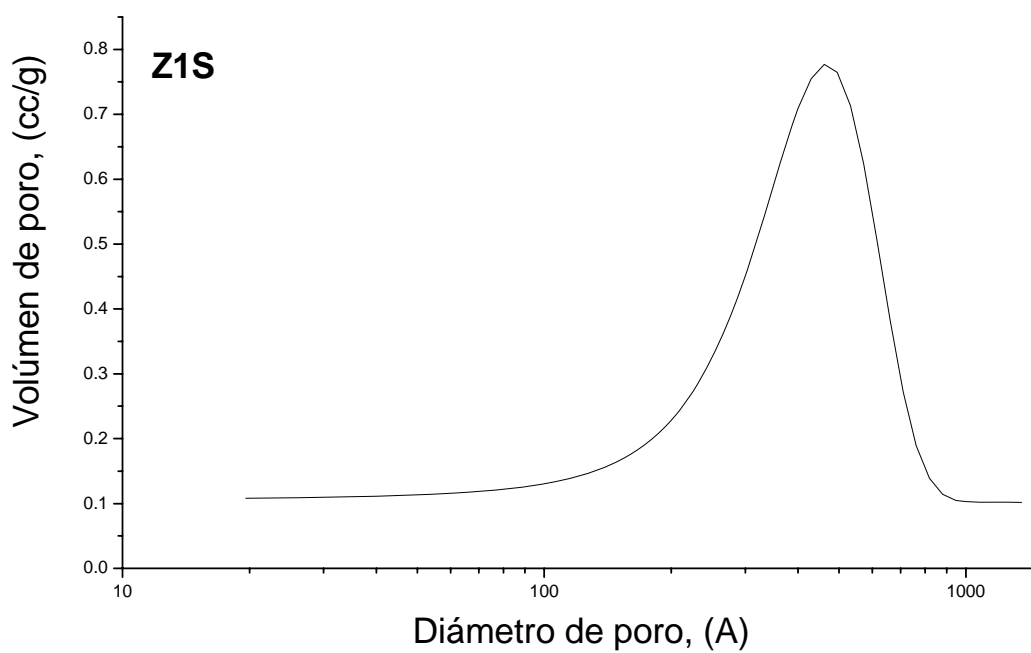


Figura 3.38 Distribución del diámetro de poro del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 10% en peso concentración de CeO_2 .

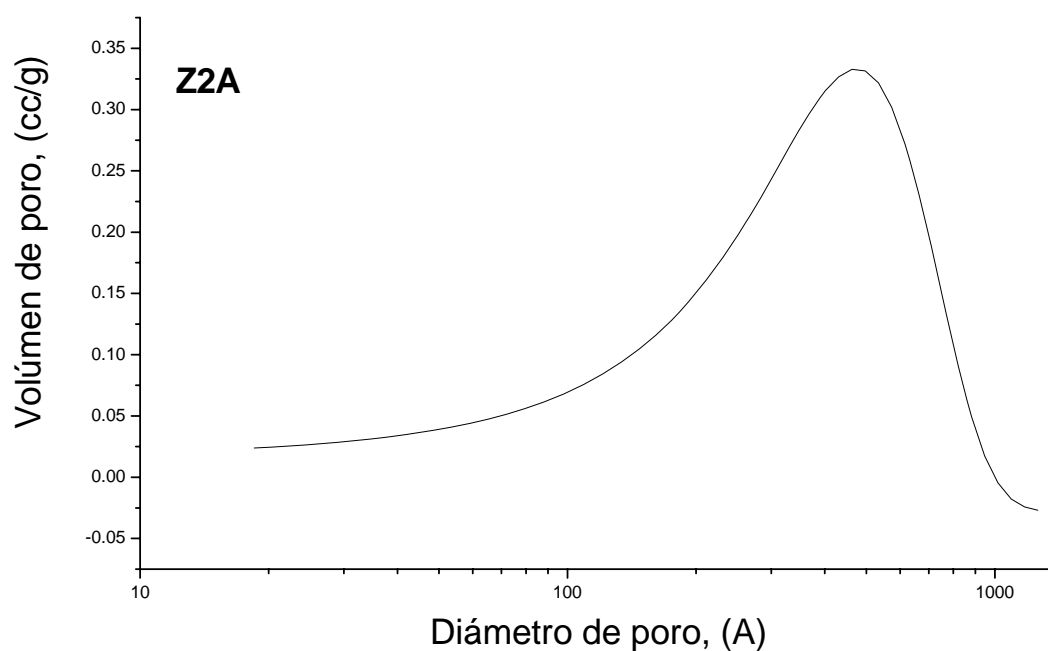


Figura 3.39 Distribución del diámetro de poro del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 20% en peso concentración de CeO_2 .

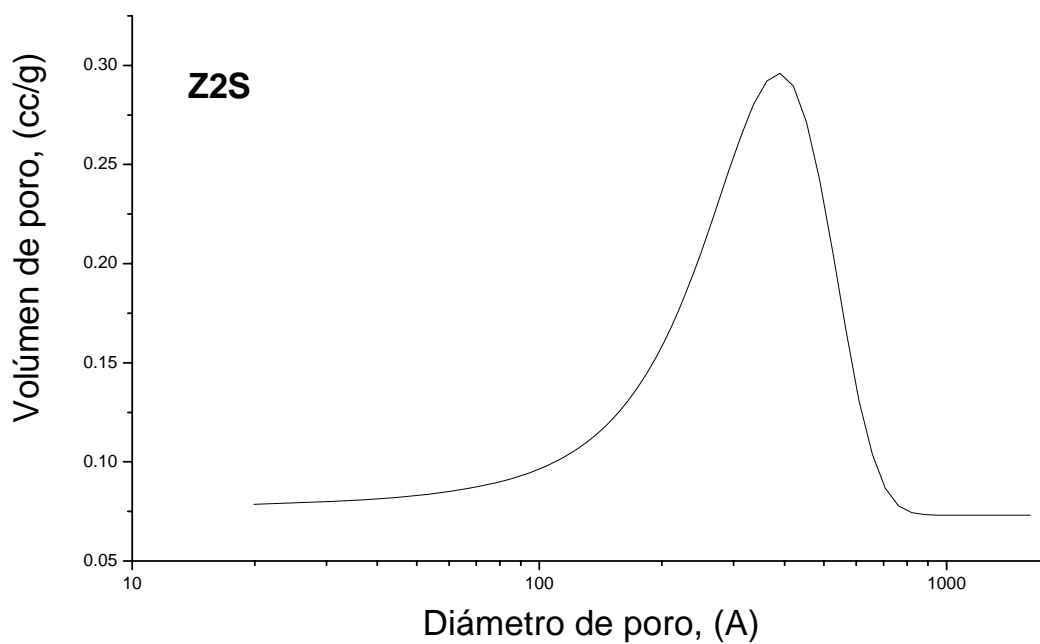


Figura 3.40 Distribución del diámetro de poro del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 20% en peso concentración de CeO_2 .

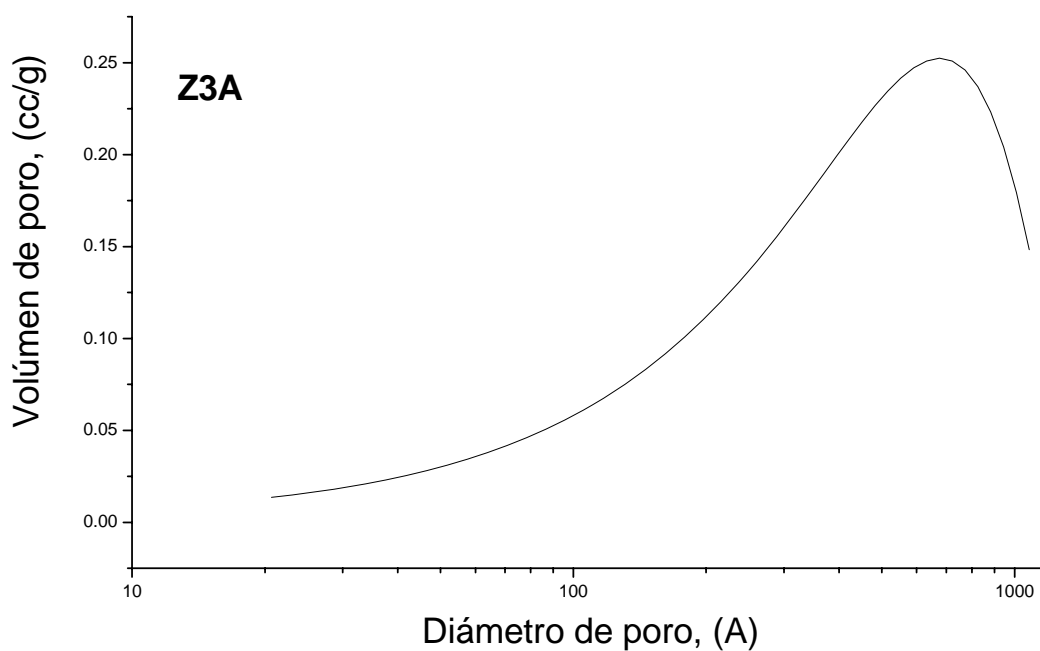


Figura 3.41. Distribución del diámetro de poro del $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ con H_2SO_4 y 30% en peso concentración de CeO_2 .

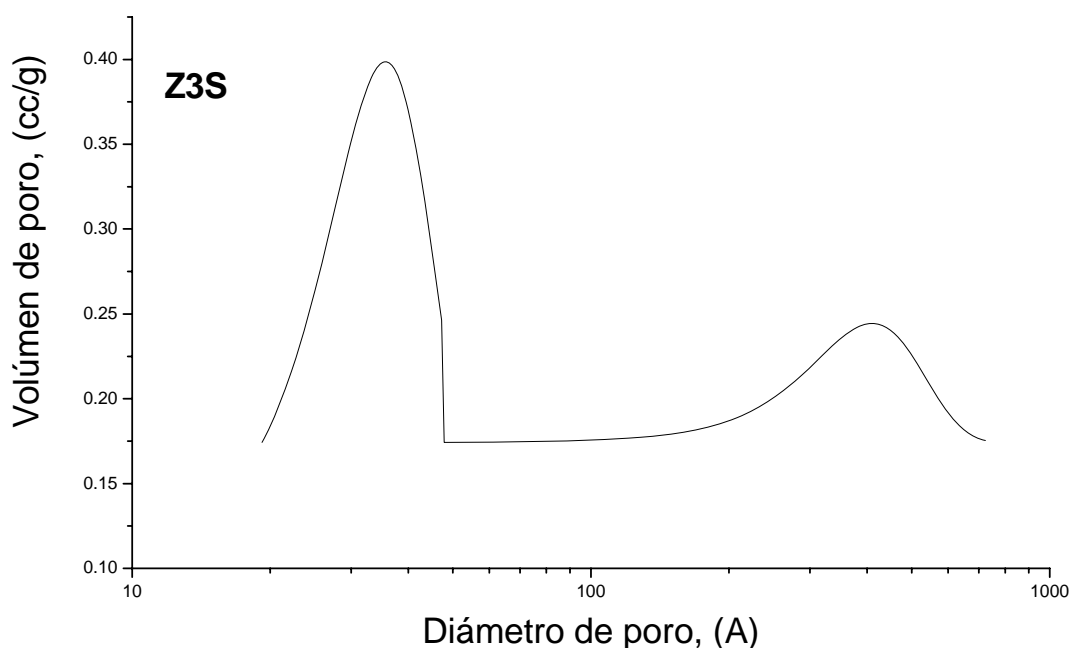


Figura 3.42. Distribución del diámetro de poro del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$ y 30% en peso concentración de CeO_2 .

3.5 Propiedades ácidas

3.5.1 Titulación potenciométrica con n-butilamina

Mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA), se calcularon dos parámetros importantes que son indicativos de la acidez de los materiales. Uno de ellos es la densidad de sitios ácidos y otro parámetro es llamado máxima fuerza ácida o acidez total.

3.5.1.1 Densidad de sitios ácidos

La Tabla 3.4 muestra la densidad de sitios ácidos del óxido de circonio, del óxido de circonio sulfatado y de los óxidos mixtos, la cual se expresa como la cantidad necesaria de solución tituladora necesaria para equilibrar el sistema por unidad de masa del sólido o por unidad de área del mismo, siendo más representativa esta última.

Los soportes Z2A y Z3A muestran mayor densidad de sitios ácidos por unidad de área, debido a que precisamente estas muestras presentan menor área específica, por lo que los sitios ácidos tienen una concentración más alta por unidad de área.

Un incremento en la densidad de sitios ácidos se observó al aumentar la concentración de cerio, en los materiales ZS, Z1S, Z2S, Z3S.

Tabla 3.4 Densidad de sitios ácidos por titulación potenciométrica de n-BTA.

Soporte	Acidez total (meq n-BTA/g)	Densidad de sitios ácidos (mmol n-BTA/m ² cat.)
Z	3.0	37.5
ZA	34.5	257.5
Z1A	29.5	178.8
Z2A	27.5	687.5
Z3A	21.5	632.3
ZS	36.5	299.2
Z1S	30.25	325.3
Z2S	30	483.9
Z3S	27	465.5

3.5.1.2 Máxima fuerza ácida.

En la Figura 3.43 se observa una comparación de la máxima fuerza ácida de la ZrO₂, ZrO₂-SO₄ y los óxidos mixtos ZrO₂-SO₄-CeO₂, el cual es determinado en el primer punto de lectura de la titulación, expresado como una medida del potencial de acidez (pH) o en milivolts (mV) ⁽⁸²⁾.

Los soportes sulfatados con ácido sulfúrico presentan mejor fuerza ácida que los sulfatados con sulfato de amonio. La variación de concentración de cerio provoca una disminución de la fuerza ácida conforme aumenta el porcentaje del cerio aunque con el 20 y 30 % en cerio se observa una estabilidad sin variación considerable.

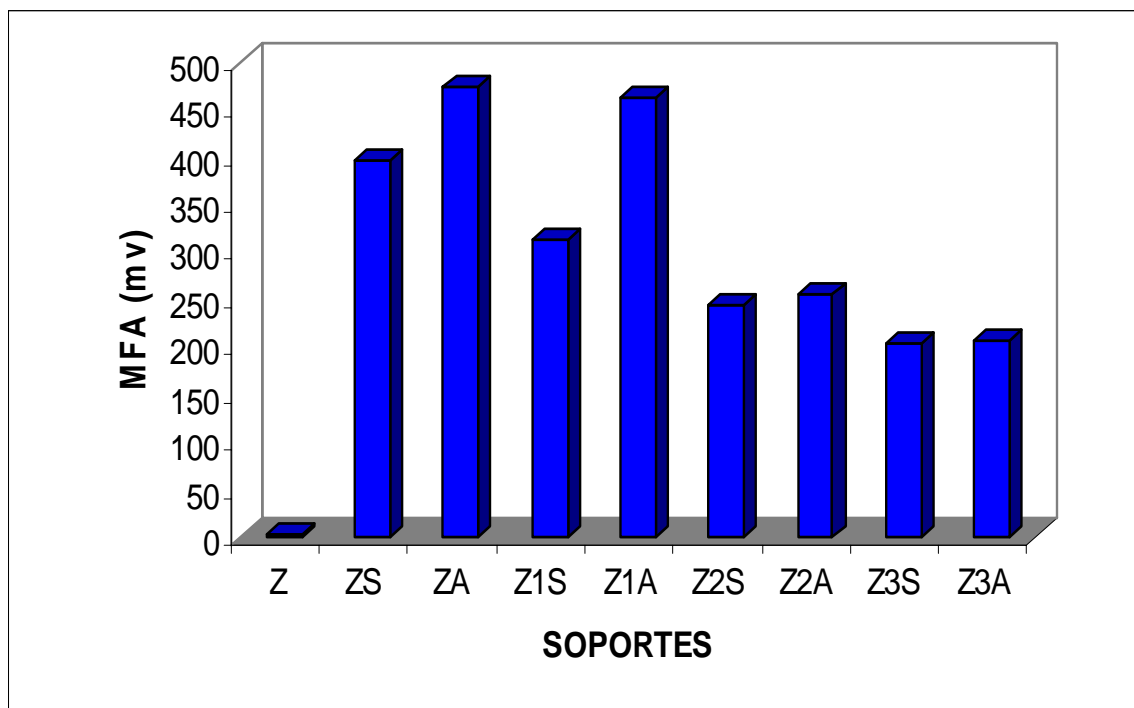


Figura 3.43. Comparación de la máxima fuerza ácida de la ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4^{-2}-CeO_2$.

3.5.2 Termodesorción programada de amoníaco (TPD- NH_3)

Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla 3.4, teniendo una acidez significativa cuando se emplea como fuente de sulfatos al sulfato de amonio, (ZS con 265 $\mu\text{mol } NH_3/\text{g cat}$), siendo la circonia pura la de más baja acidez con 37 $\mu\text{mol } NH_3/\text{g cat}$, esto en los materiales sin óxido de cerio.

Con la adición del óxido de cerio la acidez tiende a disminuir. El óxido mixto con mejor acidez fue Z3S con 163 $\mu\text{mol } NH_3/\text{g cat}$ y 2.81 $\mu\text{mol } NH_3/\text{m}^2$. En los óxidos mixtos sulfatados con sulfato de amonio conforme se aumenta la concentración de cerio aumenta la acidez.

Tabla 3.5 Acidez total determinada por la Termodesorción Programada de Amoníaco.

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
Z	37	0.46
ZA	96	0.72
Z1A	52	0.79
Z2A	119	2.97
Z3A	27	0.79
ZS	265	2.17
Z1S	52	0.56
Z2S	94	0.66
Z3S	163	2.81

3.5.2.1 Distribución de la población de sitios ácidos.

La mayor distribución de estos sitios ácidos (Figura 3.44) fue la del soporte Z3S, con una población de sitios ácidos fuertes, estando presentes en menor proporción sitios ácidos de fuerza ácida débil e intermedia. El soporte Z3A en el cuál se empleo el ácido sulfúrico como fuente de sulfatos en su distribución presentó solo sitios ácidos de fuerza ácida fuerte.

A bajas concentraciones de óxido de cerio (10% y 20% en peso) la distribución de la población de los sitios ácidos es de fuerza ácida débil, intermedia y fuerte, para ambas fuentes de sulfatos en los soportes.

Los óxidos mixtos sulfatados con sulfato de amonio al incrementar la concentración del óxido de cerio presentan mayor intensidad de señal en la distribución de sitios ácidos de fuerza ácida fuerte.

En general todos los sólidos presentaron sitios de fuerza ácida fuerte.

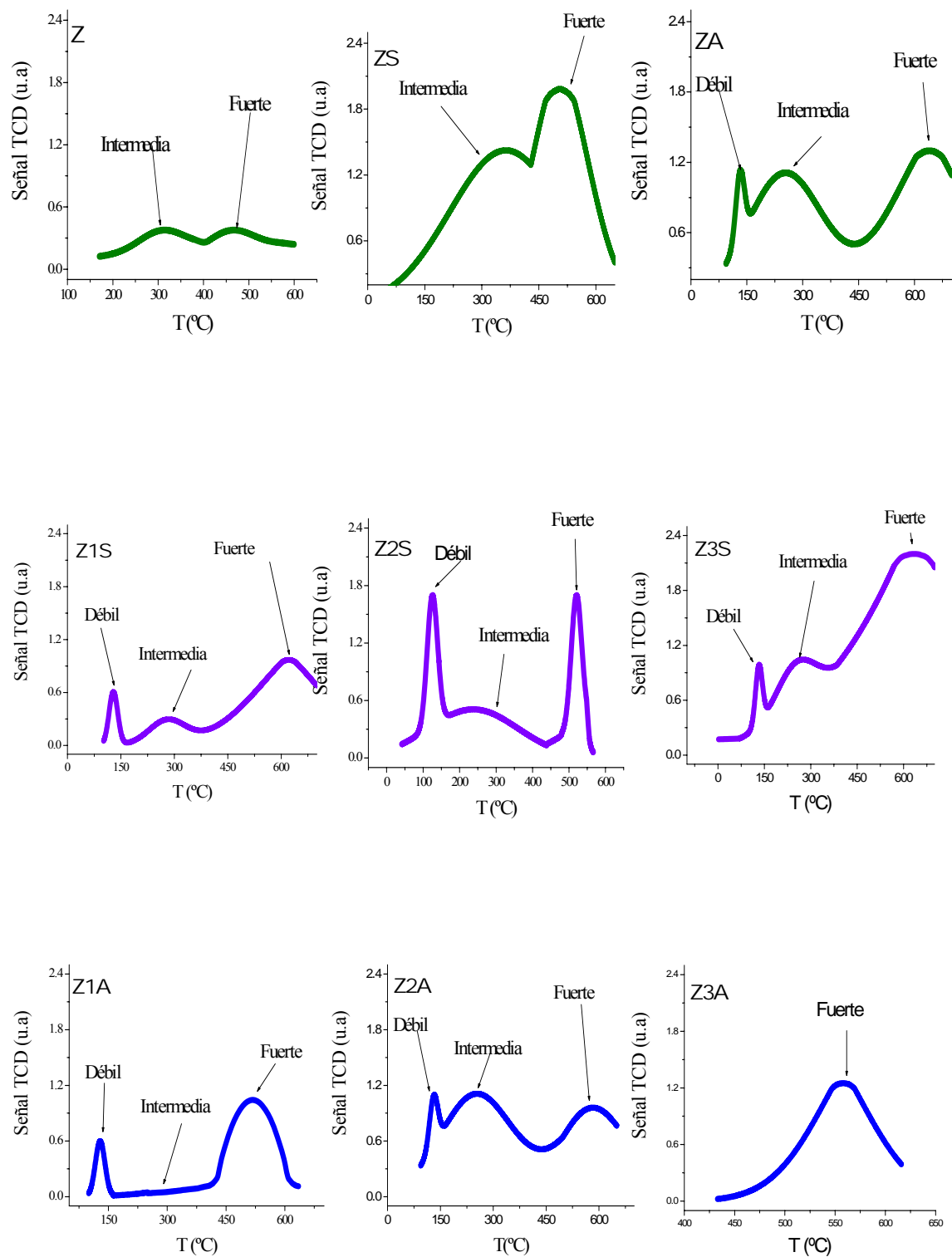


Figura 3.44 Distribución de la población de sitios ácidos de ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$.

3.6 Determinación de las propiedades catalíticas

La utilización de reacciones químicas modelo permite caracterizar la actividad y selectividad de un sólido y verificar su interés como catalizador.

Las evaluaciones catalíticas de los soportes se realizaron mediante la reacción de alquilación de benceno con propileno para la transformación a cumeno. Todos los soportes se sometieron a tal prueba a las mismas condiciones de reacción: 250°C y presión atmosférica, se usó 200mg de soporte, 6 horas de tiempo de reacción, un tiempo de contacto de 0.57 h⁻¹ y los productos de reacción se cuantificaron en un cromatógrafo FID.

Los resultados que se muestran en la tabla 3.5 son tomados a los 360 minutos de reacción durante este tiempo no se presentó producción de ligeros obteniendo el soporte Z1A conversiones de benceno hasta de un 70% aunque este solo presenta una selectividad a cumeno del 5%.

El soporte Z3S presenta una conversión significativa además de mayor selectividad a cumeno, ya que de un 44% de conversión a benceno un 61% es cumeno y el 39% son productos pesados. El soporte ZS con un 38% de conversión y una selectividad del 65% a cumeno.

El sólido menos favorecido con una conversión de 10%, fue el Z3A con una selectividad del 100% a cumeno.

Los sólidos sulfatados con ácido sulfúrico presentan menor conversión al ir aumentando la concentración del cerio aunque la selectividad hacia cumeno va aumentando.

Tabla 3.6 Conversión y selectividad obtenida en la reacción de alquilación de benceno con propileno (250°C).

Soporte	%X _B	%Selectividad a Cumeno	% Selectividad a Pesados
ZA	28	55	45
Z1A	70	5	95
Z2A	26	40	60
Z3A	10	100	0
ZS	38	65	35
Z1S	14	67	33
Z2S	18	94	6
Z3S	44	61	39

3.6.1 Perfil de Actividad catalítica de los soportes en la transformación del benceno.

En las Figuras 3.45 y 3.46 se puede observar el perfil de los soportes variando la concentración del cerio sulfatados con ácido sulfúrico y sulfato de amonio respectivamente.

Los soportes mixtos sulfatados con ácido sulfúrico son los que mejor conversión presentan los primeros 30 minutos de reacción (Z1A y Z2A) con una conversión alrededor del 95% teniendo un decremento a una hora de reacción con una conversión del 40%. El soporte Z2A sufre una estabilización aproximadamente con una conversión del 30%, a diferencia del sólido Z1A que presenta un incremento como el inicial (95%) llegando a la estabilización en un 60% de conversión de benceno.

El soporte que solo presentó una distribución de sitios ácidos de fuerza ácida fuerte Z3A tuvo la menor conversión, además de que es el que tuvo la fase fluorita del cerio observando inestabilidad hacia la fase tetragonal de la circonia que es la que se necesita para tener un buen desempeño en la actividad catalítica.

El soporte Z3S fue el que mejor comportamiento presentó en actividad catalítica con una conversión del 44%, estabilizándose alrededor de ésta después de los 30 minutos de reacción ya que inicialmente tuvo una conversión del 92%. También es importante mencionar que este soporte contiene 30% concentración de cerio estando presente solo la fase tetragonal en su DRX, y los tres tipos de sitios ácidos de fuerza ácida, además por FTIR presentó deshidroxilación casi total. Confirmando con estos dos comportamientos que la fuente de sulfato es importante ya que lo único diferente en estos dos soportes es la fuente del agente sulfatante.

En general los materiales sulfatados con sulfato de amonio variando la concentración de cerio mostraron una conversión en incremento al ir aumentando la concentración del cerio y una mejor estabilidad manteniendo esta conversión en el transcurso de toda la reacción. A diferencia de los sulfatados con ácido sulfúrico ya que estos presentan un comportamiento diferente a mayor concentración de cerio menor actividad catalítica.

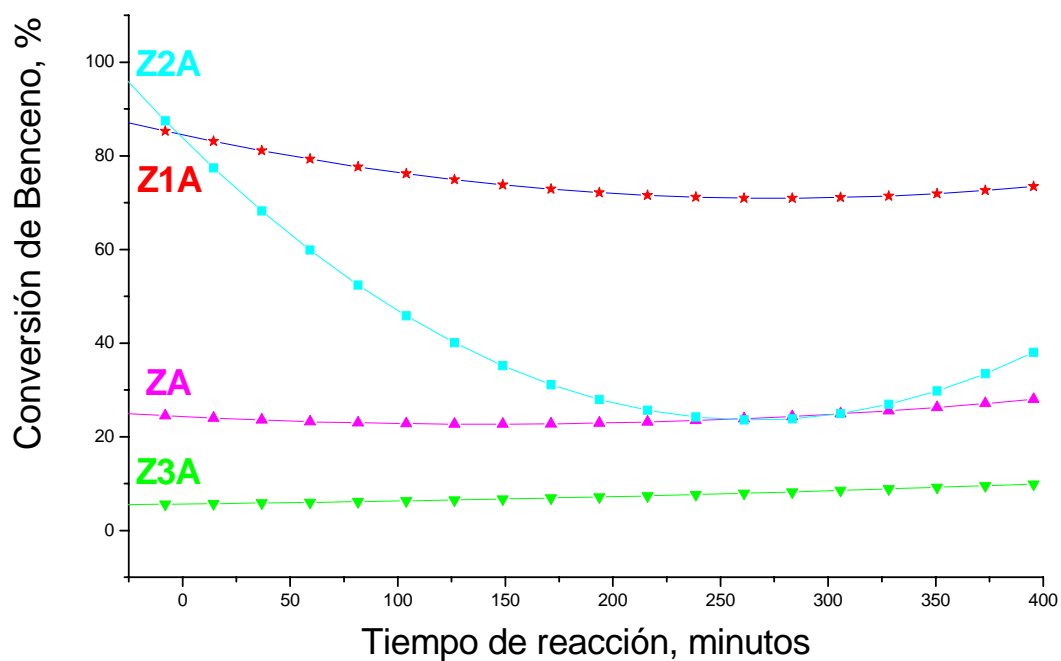


Figura 3.45 Perfil de la actividad catalítica del ZrO_2-SO_4 con H_2SO_4 variando en 10,20 y 30% la concentración de CeO_2 .

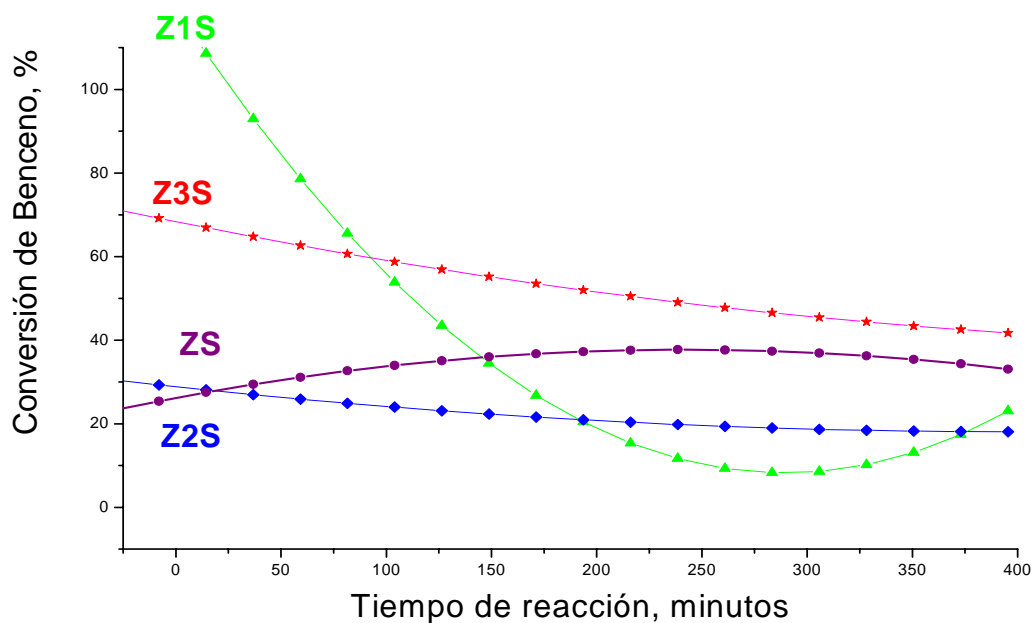


Figura 3.46. Perfil de la actividad catalítica del ZrO_2-SO_4 con $(NH_4)_2SO_4$, variando en 10, 20 y 30% concentración de CeO_2 .

CONCLUSIONES

La sulfatación con ácido sulfúrico estabilizó la fase tetragonal del óxido de circonio así también con la incorporación del cerio a la circonia sulfatada.

Las propiedades texturales del óxido de circonio se ven favorecidas con la incorporación del ión sulfato con los dos tipos de fuentes. El efecto que provocó la concentración del cerio en las propiedades texturales fue una disminución del área específica de los óxidos mixtos siendo más pronunciada cuando se usó como fuente de iones sulfatados al ácido sulfúrico. En cuanto al diámetro de poro no hubo una tendencia muy clara, aunque los soportes mantuvieron sus características de mesoporosidad al permanecer sus poros en el intervalo de los 40-500 Å.

Se confirmó el alto grado de acidez que presentó el óxido de circonio sulfatado al mismo tiempo que con los soportes sulfatados, utilizando como fuente sulfato de amonio fue significativo el valor de la acidez, en comparación al soporte original.

La modificación por sulfatación del óxido de circonio y la adición de cerio favorece la acidez en todos los casos. La acidez total de los soportes sulfatados con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fue mejor que los sulfatados con H_2SO_4 .

La incorporación del CeO_2 en la $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ produce un efecto negativo que repercutió sobre la fuerza ácida del material al disminuir esta conforme aumenta la concentración de CeO_2 . Se observó que al utilizar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ conlleva a sitios de acidez moderada en comparación con H_2SO_4 provocando una acidez más fuerte.

La fuente de iones sulfatos ácido sulfúrico y el mayor contenido de CeO_2 (30% en peso) en la circonia promovieron la distribución de la población de sitios ácidos de fuerza ácida fuerte.

La presencia del ión sulfato en el óxido de circonio sulfatado mediante la presencia de la banda correspondiente a éste, como también el óxido de cerio con su banda característica por FTIR.

Con 30% de CeO_2 se logró casi la total deshidroxilación de los óxidos mixtos sulfatados con las dos fuentes de sulfato.

La actividad catalítica y selectividad hacia cumeno se vieron favorecidas por el soporte Z3S con un contenido de CeO_2 del 30% en peso nominal, coincidiendo con las pruebas de caracterización siendo éstas las más sobresalientes.

Una distribución de sitios ácidos uniformes fue importante en la reacción de alquilación ya que el soporte Z3S que tuvo el mejor comportamiento y fue el que presentó en su distribución de la población de sitios ácidos, acidez de fuerza débil, intermedia y fuerte. A diferencia del soporte Z3A que solo presentó una distribución de sitios de fuerza ácida fuerte, ya que este fue el menos favorecido en la reacción. Se confirmó que la fase tetragonal es sinónimo de actividad y es necesaria en este tipo de reacción.

En general, este trabajo es una aportación a la investigación de mas materiales como soportes sólidos enfocados a procesos de reformulación de gasolina específicamente a reacciones de alquilación con la finalidad de mejorar los procesos actuales haciéndolos más eficientes y menos severos, además de contribuir al mejoramiento del medio ambiente.

Bibliografía

1. Rogelio A. A, Giotto, M. V., Rocha, J. Urquieta – González E. A. “MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves, síntesis and characterization” *Materials Research*. Vol. 2. No.3, 173-179, (1999).
2. Alcaráz, J.C., Hernández M., Rosas, A.,”NH³-TPD en resinas de intercambio iónico” *Revista del IMIQ*, año XXXIX, Vol. 11-12, 10-13, (1998)
3. Guevara, M. L., García, R. G., Robles, S., Sandoval, R.G. y Domínguez, J.M. (1998). Síntesis y caracterización de Al₂O₃-ZrO₂ / (SO₄)₂. *Memorias de II Simposium Internacional de Investigación Química en la Frontera*, Pp.90, Tijuana, B. C., México.
4. Hernández, J. L., Meléndez, J., Sandoval, R. G., Castillo, A., García, R. y Domínguez, J.M. (1997). Synthesis and catalytic properties of Zr and Ti-Al. Metal oxides prepared by sol-gel methods. *Proceedings of the 15th Meeting of North America*, Pp. 207, Chicago, E.U.A.
5. López Tessy y Romero A., “El Proceso de síntesis sol-gel”. *Contactos* 6, 69-76 (1992)
6. J. L. Hernández-López, J. Meléndez - Hernández, G. Sandoval-Robles, A. Castillo Mares, R. García Alamilla and J: M: Dominguez.”*Síntesis and Catalytic Properties of Zr and Ti-Al Metal oxides Prepared by sol-gel Methods*”. *Memorias del Congreso Internacional de Catálisis*. Chicago. P84,(1997)
7. Arata, K.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1980, 56, 299.
8. Thomas, C.L. *Ind. Eng. Chem.* 1949, 2564, 41.
9. Tanabe, K.; Mirono, M.; Ono, Y.; Hatori, H. "New Solids Acids and Bases. Their Catalytic properties." Elsevier, 1989.
10. Arata, Kazushi. *Advan. Cat.* 1990, 37, 165.
11. E.Rocchini,A.Trovarelli et al.,*J. Catal.*, 194 (2000) 461-47.
12. Bosch P. Schifter L. La zeolita, una piedra que hierve, F.C. E., 19-21,1997.
13. George T. Austin *Manual de procesos químicos en la industria*1ra. Edición Editorial Mc. Graw Hill, tomo III 1988, 857.
14. PEMEX, *El petróleo*, Gerencia de información y relaciones públicas de Petróleos Mexicanos, Mexico, 1985
15. Wingrove A. S., Caret R. L., *Química Orgánica*, Editorial Harla, 1984, 639-644.

16. Rodríguez, L. M., Alcaráz, J., Hernandez, M., Taarit, Y. B., Vrinat, M. “Alkilation of benzene with propylene catalized by fluorined alumina” *Applied Catálisis A: General* 169, 15 – 27, (1998).
17. Carlo Perego, Patricia Ingallina, “Recent advances in the industrial alkyltion of aromatics: new catalysts and new processes”, *Catalysis Today* 73 (2002) 3-22.
18. P.T. Barrer, G.J. Thompson, R. R. Herber, t. Imai, US patent 4, 774, 377 to UOP (1988).
19. Chemistry. McMillan Publishing Company, 5ta. Edición. Estados Unidos, 1974.
20. The Merck Index. Merck & Co., Inc., 12va. Edición. Estados Unidos, 1996.
21. De Angelis, A., Amarilli, S., Berti, D., Montanari, L., Perego., C. “Alkyltion of benzene catalizad by supported heteropolyacids”. *Ournal of molecular catalysis A: Chemical* 146, 37 – 44, (1999).
22. *Hydrocarbon Process*. No. 66 (6), 57, 1987.
23. Leonarda, M., Storaro, L., Pellegrini G., Piovesan, L., Ganzerla, R., “Solid acid catalysts from cáliz, part 3: Benzene Alkyltion with Ethylene catalyzed by Aluminium and Aluminium gallium pillared bentonites”. *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 145, 237 – 244, (1999).
24. Ref: A.Kumar, S.K. Gupta y B. Kumar. *Polymer*. Vol.23, 1929 - 1936, (1982).
25. Jesús, Blanco., R. Linarte, *Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales* 1ra. Edición, Editorial Trillas, México(1976), 15.
26. F.J: Tzompantzi M.Tesis de licenciatura universidad Autonoma de Puebla (1989)
27. Aguilar R. G. G. Salomones B. J. *Fundamentos de Catálisis*, Editorial Alfahomega. Primera edición, 2002, 27-29.
28. T. López. Tesis de doctorado en ciencias UAMI (1989).
29. De Maio, D. Naglari, A; *Chem. Eng.*29 126(1968)
30. Applications and preparations of zirconia and stabilized zirconia powders Stanford Materials Corporation, Aliso Viejo, California, USA.
31. Tomonori K., Takashi A., Shigeru /Y., “Periodic density functional study of superacidity of sulfated zirconia”. *J. of Catal.* 177 (2002) 289 – 298.
32. Hino M., Arata., *Aplied Catal.*, 18, 101-104,(1990).

-
33. Ward A. D. and Ko I.EDmond. "One-Step Síntesis and Characterization of Zirconia Sulfate Aerogels as Solid Superacids. *J. Of Cat.*150, 18-33,(1994)
 34. E. Rocchini, A. Trovarelli et al. *J. Catal.*, 194 (2000) 461-478
 35. Ralph H. Petrucci California State Collage, San Bernardino,Quimica general,cap. 19, 437.
 36. Manual del CRC de la quimica y fisica de la Sociedad Química Americana.
 37. A. Trovarelli, et al.,*J. Alloys Compd.* 323/324 (2001) 584.
 38. T. Tsuziki, P. G. Mc Cormick, *J. Am Ceram. Soc.* 84 (2001) 1453.
 39. R. Srinivasan, B. H. Davis, O. B. Cavin and C. R. Hubbard, "Crystallization and Phase Trasformation Process in Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[5].1217-1222 (1992).
 40. R.C. Garvie, "Ocurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect",*J. Phys. Chem.*, 69, 214-220 (1991).
 41. D. M. Pasquevich, F. Lovey and A. Caneiro, "Structural and Microstructural Changes in Zirconia in Dilute Chlorine AtmosPhere", *J.Am. Ceram.*, 72, 1664-1668 (1989).
 42. M.I. Osendi J. Moya, C.Serna and J. Soria,"Metastability of Tetragonal Zirconia Powders" *j. Am. Ceram. Soc.*, 68 [3],135-139 (1985)
 43. Holm V. C. F. G. C. Bailey. US Patent 3, 032, 599 (1962) to Phillips Petroleum.
 44. Hino M, Arata K., *J. Chem. Soc., Commun.* (1988) 1259.
 45. Tanabe K., T. Yamaguchi. *Cataysis Today* 20 (1994) 185.
 46. Moterra C., Cerrato G., Pinna F., and Signoretto M. "Crystal Phase, Spectral Features and Catalytic Activity of Suolfate-Doped Zirconia Systems". *J. Of Catal.* 157 (1995) 109-123.
 47. Huang Yin-Yan, Zhao Bi-Ying, Xie You-Chang. "Preparation of zirconia-based acid catalysts from zirconia aerogel of tetragonal phase". *Appl. Cat. A: General* 172, 327-331 (1988).
 48. Barteau, M. A., J., Idriss, H., Diagne, C., Hindermann, J.P., *J. Catal.* 155 (1995) 219.
 49. Farcasiu Dan, Qi Li Jing, Cameron Stephen. "Preparation of sulfated Zirconia catalysts with improved control of sulfur content. II. Efect of sulfur content on physical properties and catalytic activity". *Appl. Cat. A: general* 154, 173-184, (1997).

-
50. J. Guzmán. L., H. Pérez. P., J. Trejo. G., T. Viveros. G. Efecto del método de preparación en las propiedades de los óxidos mixtos de Zr – Ti. *Revista mexicana de ingeniería química* vol. 1 (2002) 29 – 36.
51. B. Zhong., Q. Luo, J. Zeng, Q. Wang, Ranliao *Huaxue Xuebao* 22(2)(1994) 145 see CA 121:164779d
52. Guevara, M. L., García, R. G., Robles, S., Sandoval, R.G. y Domínguez, J.M. (1998). Síntesis y caracterización de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 / (\text{SO}_4)_2$. *Memorias de II Simposium Internacional de Investigación Química en la Frontera*, Pp.90, Tijuana, B. C., México.
53. Ward, A.D. y Ko, I. E. (1994). One step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aero gels as solid super acids. *Journal of Catalysis* 150, 18-33.
54. Hernández E. J. M., López G. T., Castillo M. A., García A. R., Silva. R. R. “Efecto de la adición de iones sulfato en las propiedades texturales, ácidas y de actividad catalítica de la ZrO_2 ”. Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Área : Ing. Ambiental Modalidad: Cartel
55. Castro L. P., Montes C. C. Síntesis y caracterización de los catalizadores Fe- ZrO_2 y Cu- ZrO_2 revista facultad de ingeniería N° 27 dic. 2002 universidad de Antioquia.
56. C. Ramos G., G. Sandoval. R., J. M. Dominguez. E., R. García. A. y J. A. Melo. B. Evaluación catalítica de arcillas sulfónicas en alquilación de isoparafinas con C_4 olefinas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 2 (2003) 9-14
57. M. Gómez R. Tesis Maestría, Estudio de las propiedades catalíticas del ácido 12-Tungstosforico soportado en MCM-41 y -48 para la obtención del cumeno mediante la alquilación del benceno con propileno. ITCM (2005)
58. E. N. S. Muchillo, T. C. Porfirio, S. K. Tadokoro, J.F.Q. Rey. Rocha, M. C. Steit, R. Muccillo. Propiedades físicas del óxido de cerio preparado por técnica de solución y conductividad eléctrica en función de la presión parcial del oxígeno en cerámicas sintetizadas. *Revista Cerámica* 51 (2005) 157-162.
59. J. L. González Z. Modificación de las propiedades ácidas de MCM-41 para la alquilación de aromáticos. Tesis Maestría en Ciencias de Ingeniería Química ITCM (2002).

-
60. G. Sandoval F. “Síntesis y Caracterización de un catalizador Superácido a partir del estudio de la Hidrólisis de Sales de Circonio”. Tesis Maestría en Ciencias ITCM (1988).
 61. M.de L. Guevara F. “Soportes catalíticos a base de óxidos mixtos de alúmina y zirconio por la adición de iones WOX”. Tesis Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química (2005).
 62. Klein, L. C. Ann. Rev. Mat. Sci. 15 (1985) 693.
 63. J. Livage; J. Solid State Chem. 64,322 (1986)
 64. Samsonov, G.v De., The Oxide Handbook, IFI/Plenum,N.Y. 1982 p.23
 65. D. C. Bradley; Nature. 182 1211 (1958)
 66. Ulrich, D. R. J. Non Cryst. Solids, 100 (1988) 176.
 67. H.Dislich;Angew.Chem. Int.Ed.Engl.;10,(6) 363 (1971)
 68. D.P.Partiow and B.E.Yoldas;J. Non-Cryst. Solids.46,153 (1984).
 69. G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, J. Non-Cryst. Solids.29,41(1978).
 70. Brinker, C. j. j. Non Cryst. Solids, 100 (1988) 31
 71. S.P.Mukeherjee; J.Non-Cryst. Solids.;63, 35(1984).
 72. Willard, Merritt, Dean, Seattle Metodos Instrumentales de Análisis Ed. C. E. C. S. A segunda impresión junio de 1988. cap. 20., 629-639.
 73. Willard, Merritt, Dean, Seattle Metodos Instrumentales de Análisis Ed. C. E. C. S. A segunda impresión junio de 1988. cap. 9., 267.
 74. Smith J. M., Ingeniería de cinética química, Ed. C.E.C.S.A., 1998, 351-362.
 75. Domínguez E., Bosh P., Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores, Series Científicas del IMP, México 18-27 (1986).
 76. Azaroff, L. V., Elements of X-Ray Crystallography; Mc Graw Hill Book Company; New York, 1968.
 77. IR Tutor, Charles B. Abrams, PERKIN HELMER.
 78. Willard, Merritt, Dean, Seattle Metodos Instrumentales de Análisis Ed. C. E. C. S. A segunda impresión junio de 1988. cap. 7., 207-239.
 79. Aguayo P. J. (1992), Catálisis Heterogénea, Preparación y Caracterización de Catalizadores, 87-103.

-
80. Rouffiagnac E., Guzmán O., Técnicas Experimentales de Análisis, (1988).
 81. Manual del usuario del equipo Autosorb-1, Quantachome (1988).
 82. Ruby Cid, Gina Pecchi. "Potenciometric Method for Determining the Number and Relative Strength of Acid Sites in Colored Catalysts". *App. Catal.*, 14 (1985) 15-21.
 83. Maciver D. S., Tobin H. H and Barth R. T. (a963), *J.Catal.*, 2, 485.
 84. Sedran U. A. and Fogoli N. S., (1985), *Applied Catalysis*, 19, 317.
 85. Navarrete Bolaños J., (1996), Tesis Doctoral, Propiedades ácidas de óxidos mixtos($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$), preparados por el metodo sol-gel UAM.
 86. M.C. Barrera M.Viniegra, J. Escobar y J.A. de los Reyes. Control de las propiedades texturales de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel Efecto de parámetros de síntesis, *Rev.Soc.Quim. Méx.* 2002
 87. Wang, J. A.; Valenzuela, M. A.; Salmones, J.; Vázquez, A.; García Ruiz, A.; Bokhimi, X. *cat, Today* 2001, 68, 21-30.
 88. López T., M. Asomoza Y R. Gómez. "A Thermal study of the $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel system" *Thermochemica Acta* 223 (1993) 233-240.
 89. D. G. Barton, S. L. Soled, G. A. Fuentes, E. Iglesia, *J. Catal* 181 (1999), 57 E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, 11th Int. Congress on Catalysis-40 th Anniversary, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, vol. 101, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 533.
 90. C. Mortera, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto. "Crystal Phase, Spectral Features, and Catalytic Activity of Sulfate-Doped Zirconia Systems". *J. of Cat.* 157, 109-123 (1995).
 91. M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul, G. Cerrato and C. Morterra. "Platinum promoted zirconia-sulfate catalysts: one-pot preparation, physical properties and catalytic activity" *Catal. Letters* 36, 129-133, (1996).
 92. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, 31 (1978).
 93. T. López, R. Gómez, J. Mendez-Vivar and A. Campero, *Latin American Research*, 20, 167-172 (1990).
 94. T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. García-Figueroa and R. Gómez, *J. Catal.*, 138, 463 (1992).
 95. R. S. Hiratsuka, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli, *J. Noncryst. Solids*, 76, 121 (1990).
 96. J. Sanchez Tesis maestría en ciencias de ingeniería química UAM-Iztapalapa.

97. Frederic Babor, Gisele Coudurier, and Jacques C. Vedrine, *J. Catal.* 152, 341-349 (1995).
98. Lin Dong, Yuhai Hu, Fei Xu, Din Lu, Bin Xu, Zheng Hu, and Yi Chen A Study on the Surface Properties of Ceria-Supported Tungsten and Copper Oxides. Nanjing University, China copyright 1999 American Chemical Society.
99. G.Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli.

Trabajos derivados de este tema de tesis

Efecto del catalizador de hidrólisis en las propiedades texturales y ácidas de la ZrO_2
17° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México A.C. 2005.

Efecto de la fuente de iones sulfato en las propiedades texturales, ácidas y actividad catalítica de la $ZrO_2-SO_4^{-2}-CeO_2$
Congreso Academia Mexicana de Catálisis A.C.2005.

Síntesis y caracterización de $ZrSO_4 - CeO_2$: efecto de la concentración de Ce
IV Encuentro de Investigadores de la división de Estudios de Posgrado e Investigación en Ingeniería Química 2005.

Efecto de la fuente del cerio en circonias sulfatadas sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas.
XXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química 2006.

Propiedades texturales y ácidas de $ZrO_2-SO_4^{-2}-CeO_2$ sulfatados.
18° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México A.C. 2006.

Efecto del cerio en las propiedades estructurales, texturales, ácidas y actividad catalítica de la $ZrO_2-SO_4^{-2} - CeO_2$.
XX SICAT – Simposio Ibero-Americano de Catálisis (enviado) 2006.