



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**ESTUDIOS DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS
LIGERAS USANDO ÓXIDOS DE CIRCONIO
MODIFICADOS CON BORO**

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Ing. José Luis Reta Pardo

Asesor (es) de Tesis:

**Dr. Ricardo García Alamilla
Dr. José Guillermo Sandoval Robles**



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**ESTUDIOS DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LIGERAS
USANDO ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON BORO**

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Ing. José Luis Reta Pardo

Asesor (es) de Tesis:

**Dr. Ricardo García Alamilla
Dr. José Guillermo Sandoval Robles**

Miembros del Jurado:

Presidente	Dr. Ricardo García Alamilla	I.T.C.M.
Secretario	Dr. José Guillermo Sandoval Robles	I.T.C.M.
1er. Vocal	Dra. Rebeca Silva Rodrigo	I.T.C.M.
2do. Vocal	Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar	I.T.C.M.

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tamps., a 10 de Octubre de 2009

OFICIO No.: U1.806/09
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. JOSÉ LUIS RETA PARDO
PRESENTE

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

"ESTUDIOS DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS LIGERAS USANDO ÓXIDO DE CIRCONIO MODIFICADOS CON BORO"

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"

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN

c.p. Archivo

MYGHC 'HE' AS 'aygc'



S.E.P.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
I.T.C.M.

"2009, Año de la Reforma Liberal"

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 otras 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 no 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 tenga 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, muchos 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 colaboraré 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, José Luis y Martha quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo: Amor, comprensión y apoyo incondicional. En gran parte le dedico este trabajo a mi madre Martha, Siempre alentándome en cada etapa de mi formación (primaria, secundaria, bachillerato, profesional, maestría y principalmente como ser humano con buenos valores), le doy gracias a Dios por haberme dado los mejores padres.

A mis hermanos (as), Jessica Elizabeth, Francisco Javier y Brenda Berenice por estar siempre a mi lado, alentarme y apoyarme en todos mis sueños y por su cariño sincero.

A mi abuelita Delfina †, Por que en mis recuerdos siempre tengo presente tu amor incondicional, tu fuerza y valentía para afrontar la vida y fuiste, eres y serás un ejemplo a seguir en mi vida, una persona humilde, sencilla, respetuosa y con buenos valores.

Agradezco

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, por haberme brindado el espacio y el apoyo para el desarrollo de este proyecto de tesis.

Al Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico otorgado a través de la beca No. 201562.

A mi jurado: Dr. Ricardo García Alamilla, Dr. José Guillermo Sandoval Robles, Dra. Rebeca Silva Rodrigo y al Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar por haberme ayudado con sus ideas, comentarios y consejos.

Al Ing. Eduardo Martínez Cossío y al Ing. M. D. Citlalli Flores Sánchez por brindarme su amistad, buenos consejos y alentarme a la culminación de dicho proyecto.

A cada uno de mis grandes amigos (as): Esmeralda Lizbeth Cruz Domínguez, Mayda Lam Maldonado, Brenda Alejandra Torres, Fabiola Erika Lugo del Angel, Karla Martínez Juárez, Elizabeth Hernández, Armando Edgardo Barrón, Juan José Cervantes, Juan Carlos, Víctor Reyes y Hainan por brindarme su amistad sincera y desinteresada. Espero el destino nos de la oportunidad de volvernos a reunir algún día.

A todos mis amigos (as) que se estarán presentes en mi exámen de grado para la obtención a maestro en ciencias en Ingeniería Química, que me brindan desinteresadamente su amistad y siempre han creído en mi habilidad profesional y personal.

ÍNDICE

	Página
Resumen	
Abstract	
Capítulo I.	
1. Introducción	1
1.1. Bibliografía	3
Capítulo II.	
2. Antecedentes	
2.1. Generalidades	5
2.2. Isomerización de parafinas	6
2.2.1. Termodinámica del proceso	7
2.2.2. Mecanismo y cinética del proceso de isomerización	7
2.2.3. Isomerización de <i>n</i> -hexano	9
2.3. Catalizadores Heterogéneos	10
2.4. Características de una gasolina	12
2.4.1. Índice de anticascabeleo	12
2.4.2. Sensibilidad	14
2.4.3. Octanaje de las gasolinas	14
2.4.4. Uso de aditivos para el mejoramiento del octanaje	15
2.5. Óxido de circonio	16
2.6. Boro	18
2.6.1. Efectos del boro sobre la salud	18
2.6.2. Efectos ambientales del boro	19
2.7. Deshidratación de etanol	20
2.8. Método Sol-Gel	21
2.8.1. Las ventajas del método sol-gel	25
2.9. Estudios del óxido de circonio y sobre la deshidratación de etanol	26
2.10 Bibliografía	34

Capítulo III.

3. Metodología Experimental	39
3.1. Reactivos	40
3.2. Síntesis de ZrO ₂	40
3.3. Síntesis de ZrO ₂ -BO ₃ ³⁻	41
3.4. Síntesis de catalizadores a base de óxidos de circonio	44
3.5. Consideraciones acerca de los postratamientos	45
3.6. Técnicas de caracterización	46
3.6.1. Análisis térmico	47
3.6.2. Difracción de rayos X	48
3.6.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	49
3.6.4. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	49
3.6.5. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	50
3.6.6. Deshidratación de alcoholes	51
3.6.6.1. Descripción del sistema de reacción de deshidratación de alcoholes	51
3.6.6.2. Deshidratación catalítica de etanol	52
3.6.7. Actividad catalítica	53
3.7. Bibliografía	55

Capítulo IV

4. Resultados y discusión	57
4.1. Análisis térmico TGA y DTA	57
4.2. Difracción de rayos X (DRX)	59
4.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	62
4.4. Fisisorción de Nitrógeno (BET)	64
4.4.1. Isotermas de adsorción-desorción	65
4.4.1.1. Óxido de circonio	65
4.4.1.2. Óxidos de circonios modificados con boro	66
4.4.2. Distribución de diámetro de poro	70

4.4.2.1. Óxido de circonio	70
4.4.2.2. Óxidos de circonios modificados con boro	71
4.5. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	73
4.6. Actividad catalítica	75
4.6.1. Deshidratación catalítica de etanol	75
4.6.2. Isomerización de <i>n</i> -hexano	79
4.7. Bibliografía	85
Capítulo V	
5. Conclusiones	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
2.1	Pasos involucrados en una reacción de isomerización	8
2.2	Reacción de isomerización de n-hexano	9
2.3	Fórmula del isooctano	13
2.4	Estructuras cristalinas de la ZrO_2	17
2.5	Formación del gel a partir de la solución coloidal	22
2.6	Etapas del método Sol-Gel	24
3.1	Metodología aplicada en la investigación	39
3.2	Diagrama de síntesis de ZrO_2	42
3.3	Diagrama de síntesis de $ZrO_2-BO_3^{3-}$	43
3.4	Diagrama de síntesis del catalizador	45
3.5	Diagrama simplificado de la microplanta para la deshidratación de alcoholes.	52
4.1	Curva TGA de la transformación del $Zr(OH)_4$ de temperatura ambiente a $900\text{ }^\circ\text{C}$.	58
4.2	Curva DTA de la transformación del $Zr(OH)_4$ a ZrO_2 .	58
4.3	Patrones de difracción de rayos X del ZrO_2 puro y modificado con boro.	60
4.4	Espectros de FT-IR del ZrO_2 puro y modificados con boro.	63
4.5	Isoterma de adsorción-desorción del ZrO_2 .	66
4.6	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB10.	67
4.7	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB15.	68
4.8	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB20.	69
4.9	Distribución del diámetro de poro de ZrO_2	70
4.10	Distribución del diámetro de poro del ZB10.	71
4.11	Distribución del diámetro de poro de ZB15.	72
4.12	Distribución del diámetro de poro de ZB20.	72
4.13	Perfil de neutralización de centros ácidos de ZrO_2 y $ZrO_2-BO_3^{3-}$.	73
4.14	Comparación de la máxima fuerza ácida entre la ZrO_2 y los óxidos de	74

	circonios modificados con iones boro.	
4.15	Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión en la deshidratación de etanol con ZrO_2 y materiales modificados con ácido bórico.	76
4.16	Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de <i>n</i> -hexano por Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20, 250 °C, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Número de octano de hidrocarburos puros.	14
3.1	Descripción de los reactivos utilizados en la síntesis de los soportes	40
3.2	Nomenclatura de los óxidos de circonio sintetizados	41
3.3	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados	44
4.1	Transformaciones del $Zr(OH)_4$ asociadas con la temperatura	59
4.2	Información cristalográfica de los óxidos de circonio sintetizados	61
4.3	Propiedades texturales del óxido de circonio puro y modificados con boro.	65
4.4	Propiedades ácidas de la ZrO_2 y $ZrO_2-BO_3^{3-}$ evaluados por titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.	75
4.5	Distribución de productos obtenidos en la deshidratación de etanol. 60 min de reacción presión atmosférica, $WHSV = 16h^{-1}$ con relación molar $N_2/C_2H_6O = 3.87$	77
4.6	Actividad catalítica de los catalizadores Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20, evaluados en isomerización de <i>n</i> -hexano por 180 min a 250 °C, presión atmosférica, relación de $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$	80
4.7	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada por el material Pt/ZB10, 250°C, 185 min de reacción, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.	81
4.8	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada	82

	por el material Pt/ZB15, 250 °C, 180 min de reacción, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.	
	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada	
4.9	por el material Pt/ZB20, 250 °C, 180 min de reacción, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.	82
	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada	
4.10	por el material Pt/ZB20, 225°C, 185 minutos de reacción, presión atmosférica, $4.5 h^{-1}$	83
	Distribución de productos durante la isomerización de <i>n</i> -hexano catalizada	
4.11	por el material Pt/ZB20, 300°C, 180 minutos de reacción, presión atmosférica.	84

RESUMEN

En la última década, las legislaciones ambientales han hecho que las industrias no solo piensen en qué procesos son los económicamente más viables, sino también en cuáles son los más factibles en el cuidado del medio ambiente. Actualmente, las principales fuerzas impulsoras que afectan la industria de refinación son: la mayor demanda de combustibles, la necesidad de procesar crudos más pesados, la búsqueda de mayores niveles de rentabilidad, una cada vez mas exigente reglamentación ambiental, la necesidad de producir combustibles cada vez mas limpios, la incertidumbre sobre nueva tecnología automotriz que utilice combustible libres de carbono, y la presión social para reducir la emisión de CO₂ que aparentemente influye en el cambio climático mundial. Sin embargo, el agotamiento de las fuentes y la baja calidad del petróleo han obligado al uso de fracciones pesadas del crudo para satisfacer las necesidades de la vida moderna.

Una de las actuales líneas de investigación y posible alternativa a la demanda de combustibles ecológicos se enfoca al mejoramiento de los procesos de isomerización de parafinas ligeras, empleando materiales catalíticos más activos, selectivos y resistentes a las condiciones de operación. La isomerización de parafinas ligeras es una de las reacciones mas deseadas en la reformación catalítica de nafta para producir gasolina de alto número de octano. Los isómeros ramificados tienen la propiedad de mejorar el número de octano de las gasolinas. Al mezclar estos isómeros con productos de alquiladoras se obtienen gasolinas balanceadas, mejorando las características antidetonantes y de rendimiento del combustible.

En este trabajo se estudió el comportamiento de la incorporación del ion BO₃³⁻ a diferentes concentraciones en el óxido de circonio y se evaluó la actividad catalítica en reacciones de deshidratación de etanol y en la isomerización de *n*-hexano. El hidróxido de circonio se sintetizó por el método sol-gel usando precursores como el *n*-butóxido de circonio y 1-butanol, manteniendo un pH = 8 durante la síntesis. El Zr(OH)₄ sintetizado fue posteriormente impregnado con 10 (ZB10), 15(ZB15) y 20(ZB20) % en peso de ácido bórico. Los soportes boratados fueron calcinados a 600 °C, después fueron impregnados con 0.5 % peso de Pt, por

medio de la técnica de humedad incipiente y calcinados a 500 °C, obteniéndose así los catalizadores ha emplearse en la isomerización de *n*-hexano.

Los soportes fueron caracterizados por las técnicas de análisis térmico (TGA-DTA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FT-IR), adsorción física de N₂ (BET) y titulación potenciométrica con *n*-butilamina. La deshidratación catalítica fue evaluada en la conversión de etanol a etileno, importante materia prima usado en la industria petroquímica para la obtención de muchos polímeros que son de gran interés en la vida moderna. Los catalizadores también fueron analizados catalíticamente en la isomerización de *n*-hexano, reacción importante que mejora el octanaje de las gasolinas.

De los resultados obtenidos se observó por análisis térmico que la estabilidad térmica del Zr(OH)₄ se presentó alrededor de los 500 °C, manteniéndose constante la pérdida de peso. Los difractogramas de DRX indican que los tres materiales presentan la fase tetragonal. Por espectroscopía infrarroja se aprecia que los iones [BO₃]³⁻ permanecen enlazados a la superficie del ZrO₂. Los resultados de la adsorción física de N₂ muestran que la adición de iones boro modifica las propiedades al ZrO₂, aumentando su acidez e incrementando el área específica, lo cual es atractivo para las reacciones demandantes de acidez. Este dopante además de modificar la acidez, retarda la sinterización.

Los resultados de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina muestran que la acidez del óxido de circonio modificado con boro se incrementó en comparación al ZrO₂. Los soportes promovidos con ácido bórico fueron más activos en la deshidratación de etanol en comparación con la ZrO₂. La muestra ZB20 alcanzó una conversión del 94% de etanol y un 95% de selectividad hacia etileno a 400 °C. Para la reacción de isomerización de *n*-hexano el Pt/ZB10 presentó mejor conversión en comparación a los otros materiales acidificados, debido a la presencia de poros micro-mesoporosos, aunque el Pt/ZB20 obtuvo mejor selectividad hacia el 2MP y 3MP, debido a su alta concentración de acidez en comparación a los otros soportes acidificados.

ABSTRACT

In the last decade, the environmental legislations have done that the industries not only think what processes are economically more viable, but also in which they are the most feasible in the care of the environment. Nowadays, the principal forces that affect the industry of refining are: the major demand of fuel oil, the need to process crude oil heavier, the search of major levels of profitability, one increasingly demanding environmental regulation, the need to produce fuel oil increasingly clean. Nevertheless, the depletion of the sources and the low quality of the fuel have forced to the use of heavy fractions of the crude oil to satisfy the needs of the modern life.

One of the lines of investigation current and possible alternative to the demand of ecological fuel oil focuses on the improvement of the processes of paraffin isomerization, using more active catalytic materials, selective and resistant to the operation conditions. The paraffin isomerization is one of the reactions wished in the catalytic reformation of naphtha to produce fuel oil of high number of octane. The branched out isomerics have the property of improving the number of octane of the fuels.

In this work there was studied the behavior of the incorporation of the borate ion to different concentrations in the zirconium oxide and the activity was evaluated in reactions of catalytic dehydration of ethanol and in the *n*-hexane isomerization. The zirconium hydroxide was synthesized by the sol-gel method using as precursors zirconium *n*-butoxide and 1-butanol of a pH = 8. The Zr(OH)₄ synthesized was impregnated with 10 (ZB10), 15 (ZB15) and 20 (ZB20) % wt borate ions. The supports were calcined to 600 °C, later they were impregnated by 0.5 % wt Pt, by means of the skill of incipient dampness and calcined to 500 °C.

The supports were characterized by TGA-DTA, X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FT - IR), physical adsorption of N₂ (BET) and potentiometric titration using *n*-butylamine. The catalytic dehydration was evaluated in the conversion of ethanol to ethylene, important raw material used in the petrochemical industry for the obtaining of many

polymers that are of great interest in the modern life. The catalysts also were analyzed in the *n*-hexane isomerization, important reaction that improves the octane of the fuels oil.

The results showed by thermal analysis that the thermal stability of the $\text{Zr}(\text{OH})_4$ was presented about the 500 °C, being kept constant the loss of weight. XRD patterns of the zirconium modified with borate ions showed the tetragonal phase. Infrared spectra showed that the $[\text{BO}_3]^{3-}$ ions remained firmly attached to the ZrO_2 surface. The results of the physical adsorption of N_2 showed that the addition of borate ions modified the properties to the ZrO_2 , increasing the acidity and the specific area, which is attractive for the reactions plaintiffs of acidity.

The results of the potentiometric titration showed that the zirconium oxides modified with borate ions increased the acidity in comparison with the pure ZrO_2 . The supports promoted with boric acid were more active in the catalytic dehydration of ethanol in comparison with the ZrO_2 . In the sample ZB20 was achieved 94% conversion of ethanol and its selectivity towards ethylene was 95 % at 400 °C. By the reaction of *n*-hexane isomerization the Pt/ZB10 presented best conversion in comparison to other materials modifies with borate ions, due to the presence of pores micre - mesoporosos, though the Pt/ZB20 obtained better selectivity towards 2MP and 3MP, due to high concentration of acidity in comparison to other supports modified with borate ions.

CAPITULO I

1. Introducción

Los catalizadores juegan un importante papel dentro de la industria del petróleo, ya que contribuyen a aumentar el rendimiento de productos valiosos, a cumplir con las especificaciones de calidad de productos impuestas por las instancias ambientales y a disminuir los consumos de energía de las unidades industriales, contribuyendo con todo esto a aumentar los márgenes de rentabilidad de complejos petroquímicos y de refinerías que se interesan por obtener gasolinas con alto octanaje, debido a los requerimientos para el buen funcionamiento de los motores de automóviles actualmente [1.1].

En los últimos años, el desarrollo de nuevos materiales ha sido un amplio foco de investigación. La síntesis de nuevos catalizadores para la industria química ha tenido su origen en un interés por poseer materiales avanzados más efectivos o con un mejor desempeño, además de que sean económicamente más rentables. Desde principios del siglo XX, la industria química ha modificado sus procesos para incluir catalizadores los cuales han permitido tener procesos más efectivos y rápidos, cabe mencionar que en la actualidad más del 90 % de los procesos químicos en el mundo emplean catalizadores de una forma u otra y la reacción de isomerización ha ido demandando catalizadores cada vez más eficientes.

La isomerización de parafinas ligeras es cada vez más importante en los procesos de producción de gasolinas limpias con alto número de octano [1.2]. Los isómeros ramificados tienen la propiedad de mejorar el número de octano de las gasolinas. Al mezclar estos isómeros con productos de alquiladoras se obtienen gasolinas balanceadas, mejorando las características antidetonantes y de rendimiento del combustible.

De acuerdo con esto, es necesario implementar procesos que permitan la obtención de isoparafinas [1.3]. Estos procesos utilizan catalizadores ácidos, como son los siguientes: AlCl_3 , el más importante y utilizado a nivel industrial para isomerizar C_5 y C_6 , los que son activados con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, bromuro de aluminio,

ácido fluorhídrico y trifluoruro de boro. Todos ellos se utilizan en fase líquida, lo que origina graves problemas de manejo y transporte, debido a su toxicidad y la corrosión que provocan en tuberías y tanques de almacenamiento. Por todo lo anterior se pretende reemplazarlos por catalizadores también ácidos pero en fase sólida [1.4].

Recientemente se han incrementado los estudios sobre procesos que permiten la transformación de hidrocarburos lineales con bajo número de octano en moléculas ramificadas que poseen un mayor octanaje. La isomerización de naftas ligeras es una reacción que más interés ha despertado ya que cubre con estas expectativas.

Se han reportado varios estudios acerca de la isomerización de parafinas ligeras, en los cuales se ha puesto énfasis en la síntesis y actividad catalítica empleando diversos catalizadores, obteniéndose resultados alentadores con el empleo de circonias tungstadas por Hino y Arata [1.5] y sulfatadas por Hernández y col., [1.4] los cuales han mostrado tener características superácidas y ser un prototipo para reacciones demandantes de acidez, como son la isomerización, desintegración catalítica, hidrogenación de hidrocarburos, etc.

Cortez y col., reportaron la preparación de circonias dopadas con iones borato encontrando que es un material con alta actividad catalítica debido a la existencia de sitios ácidos medios y fuertes [1.6]; Silva y col., obtuvieron un comportamiento similar en circonias sulfatadas [1.7].

La circonia presenta propiedades ácidas, básicas, reductoras, y de oxidación, aunque tiene la desventaja de tener un área específica pobre; la adición de iones (sulfatos o fluoruros) a la misma, modifica sus propiedades, aumentando su acidez y convirtiéndola en un material superácido, es decir, con una acidez superior al ácido sulfúrico, lo cual es atractivo para las reacciones demandantes de acidez [1.8].

Los óxidos de circonio (ZrO_2), han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que la circonia es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a

que esta presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes. Sin embargo, una de las desventajas de la ZrO_2 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 la circonia puede incrementar su acidez convirtiéndola en un sólido superácido. Los sólidos superácidos, como la circonia promovida con sulfato son usados como catalizadores en la isomerización de alcanos.

En el presente trabajo se sintetizó el óxido de circonio por el método sol-gel, modificando la acidez con la incorporación del ión BO_3^{3-} usando como agente al ácido bórico, estudiando el efecto de la variación de la concentración del ión borato en las propiedades texturales, estructurales así como la acidez de estos materiales, con la finalidad de obtener un catalizador sólido ácido, que permita llevar a cabo reacciones demandantes de fuerza ácida como la reacción de isomerización de parafinas ligeras. Las técnicas de caracterización utilizadas en la presente investigación fueron: Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción Física de Nitrógeno (BET), Titulación Potenciométrica con n-butilamina y Deshidratación de Etanol.

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de la caracterización fisicoquímica de los óxidos de circonio modificados con boro con el objeto de conocer su estructura, morfología, grado de acidez y evaluar su funcionalidad catalítica en la reacción de isomerización de parafinas ligeras y en la reacción de deshidratación catalítica de etanol.

1.1. Bibliografía

[1.1] O. Bermúdez Mendizábal, *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos*, **6-8**, (2002) 163-165.

[1.2] P. Govind Menon, Rudy P. de Pauw, and Gilbert F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. **18**, No. 2, (1979) 110-116.

[1.3] Domínguez J. M., Mantilla A., Ferrat., Chow S., Bermúdez O., Sánchez R. M. “Nuevas tendencias en procesos de alquilación para la obtención de gasolinas de alto número de octano”. Publicaciones del IMP (1996).

[1.4] J. M. Hernández Enríquez, “Isomerización del *n*-pentano con catalizadores a base de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ y Pt/CeO₂/ZrO₂-SO₄²⁻”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2003).

[1.5] Hino M; Arata K; Appl. Catálisis A: Gen; Elsevier (1998), **169**, 151-155.

[1.6] L. A. Cortez Lajas, J. M. Hernández Enríquez, A. Castillo Mares, J. L. Rivera Armenta, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano y R. García Alamilla. “Isomerización de *n*-pentano mediante óxidos de circonia dopados con ión borato”. ITCM, Tamps. AMIDIQ, Mayo. (2006). 321-327.

[1.7] Silva, R., Hernández, J. M., Castillo, A., Melo, J. A., García, R., Picquart, M., y López, T. “Effect of CeO₂ on the textural and acid properties of ZrO₂-SO₄²⁻”. Catalysis Today (2005) 107-108, 838-843.

[1.8] Corma A., Chemical Review, (1995), 95, 559-614.

CAPITULO II

2. Antecedentes

2.1. Generalidades

En las últimas tres décadas, los esfuerzos por controlar el daño ambiental a causa de la mala combustión de hidrocarburos en las gasolinas, se han convertido en algo sumamente complejo y no del todo exitoso. Hoy en día, sabemos que los aromáticos son más difíciles de quemar que otros compuestos, y además, presumiblemente, son cancerígenos.

La tendencia mundial es la protección ambiental, es decir, aplicar procesos catalíticos más eficientes para mejorar la calidad de las gasolinas. De aquí que los estudios de desarrollo de catalizadores sigan evolucionando constantemente; tal es el caso de procesos de refinación como la alquilación e isomerización, en la cual se han presentado cambios trascendentales como la sustitución de catalizadores líquidos por catalizadores sólidos ácidos, proporcionando con esto mejor aprovechamiento de los recursos naturales, mayor estabilidad en los productos, menor impacto a nuestro ambiente y resistentes a las condiciones de operación [2.1].

Una alternativa para satisfacer la gran demanda de gasolina mundialmente se encuentra en el proceso de *isomerización de parafinas lineales* de bajo peso molecular, como el pentano, hexano y heptano, este proceso es de los más económicos que se conocen y se utilizan para elevar el número de octano mediante el arreglo de la estructura molecular de las parafinas normales a sus isómeros de alto octanaje.

En los procesos modernos donde se lleva a cabo la reacción de isomerización se emplean catalizadores sólidos ácidos como el cloruro de aluminio, los cuales sustituyeron a los catalizadores ácidos líquidos (HF, H₂SO₄, HCl, etc.). Debido a la utilización de catalizadores sólidos ácidos, se ha tenido una creciente importancia comercial, y concretamente se están realizando numerosas investigaciones acerca de los materiales catalíticos empleados en estos procesos, con la finalidad de lograr un aprovechamiento óptimo e integral de sus propiedades catalíticas [2.2].

2.2. Isomerización de parafinas

Los procesos de refinación del petróleo se han caracterizado por la introducción de nuevas técnicas orientadas a satisfacer las exigencias de calidad y de tipo ambiental en dichos procesos, así como de los productos refinados. Si la demanda de gasolinas de número de octano elevado sigue creciendo, será necesario utilizar procesos complementarios de tratamiento que conduzcan a la producción de isoparafinas, para producir gasolinas de alto octano libre de aromáticos, principalmente mediante reacciones de isomerización y alquilación catalíticas [2.3].

La isomerización de hidrocarburos está definida como el reordenamiento de la configuración molecular sin que exista ningún cambio en su peso molecular.

La isomerización de parafinas dentro de los procesos de reformación, es uno de los métodos para obtener carburantes de mayor calidad, junto con los procesos de desintegración catalítica y alquilación. Ambas se complementan, permitiendo obtener gasolinas supercarburantes.

A medida que aumenta la demanda del número de octano, aumenta la incorporación de las fracciones ligeras con bajo número de octano, haciendo más difícil la obtención de una gasolina que cumpla con las especificaciones.

La importancia del uso de las isoparafinas, radica en que al utilizarse en lugar de sus isómeros lineales, ocasiona un notable incremento en el número de octano de las mezclas.

El mecanismo de reacción para la isomerización de parafinas, está basado en la formación de iones carbonio intermediarios y generalmente ocurren también reacciones secundarias con los mismos intermediarios, como por ejemplo, la desproporción y la desintegración, que producen carbón y alquitrán, los cuales desactivan a los catalizadores. Estas reacciones secundarias son inhibidas por el hidrógeno a presión [2.4].

2.2.1. Termodinámica del proceso

La reacción de isomerización es exotérmica siendo desfavorable un aumento en la temperatura lo que hace que la conversión de equilibrio termodinámico disminuya. Cuando la composición química es idéntica para los reactantes como para los productos, los valores energéticos son muy cercanos. Debido a esto, el efecto térmico de la reacción de isomerización es bastante pequeño teniendo valores entre -1 y -5 Kcal/mol para pentanos y hexanos [2.5].

2.2.2. Mecanismo y cinética del proceso de isomerización

Los procesos de isomerización de HC's se efectúan con dos tipos de catalizadores:

1. Catalizadores ácidos del tipo Friedel-Crafts
2. Catalizadores bifuncionales que contienen centros ácidos así como centros de actividad hidrogenante-deshidrogenante: Pt/Al₂O₃ o Pt/Al₂O₃-SiO₂ al cual se le añade cloruro de hidrógeno para activarlo.

El mecanismo de reacción es específico para el tipo de catalizador utilizado aunque en ambos casos, se forma un ión carbonio el cual sufrirá de un reagrupamiento intramolecular. De los catalizadores del tipo de Friedel y Crafts, el más usado es el AlCl₃ activado con HCl. Es de aceptación general que la isomerización tiene lugar en la superficie de esos catalizadores mediante la formación de pequeñas cantidades de ión carbonio, el cual juega un papel en la propagación teniendo lugar la reacción en cadena por la interacción del ión carbonio y una nueva molécula. Para la formación inicial del ión carbonio existen dos hipótesis:

1. El ión carbonio se forma por la extracción de un hidruro de la molécula hidrocarbúrica con lo cual el átomo de aluminio completa su octeto.

2. El ión carbonio se forma debido a la presencia en la materia prima de trazas de halogenuros de alquilo, olefinas u oxígeno.

En lo que se refiere a la isomerización efectuada con catalizadores bifuncionales (hidroisomerización), se ha llegado a la conclusión que esta reacción tiene lugar por la aparición de un intermediario, la olefina, que se isomeriza sobre los centros ácidos según el siguiente esquema:

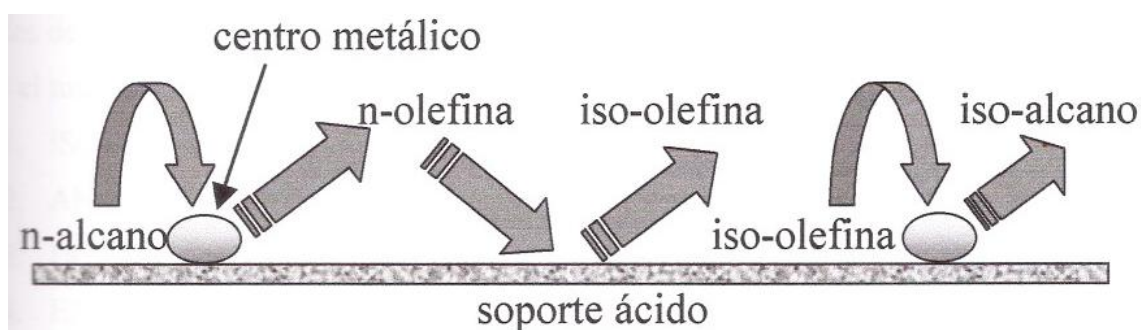


Figura 2.1. Pasos involucrados en una reacción de isomerización [2.5].

El proceso de isomerización se realiza en presencia de hidrógeno el cual participa en la hidrogenación de la iso-olefina intermedia, asegurándose de esta manera la formación del producto final y evitándose el aumento en la concentración de la olefina en la zona de reacción, la cual produciría reacciones indeseables de descomposición y formación de coque, bloqueando así la superficie activa.

La reacción de isomerización, como se mencionó anteriormente, se produce por un mecanismo catalizado por materiales ácidos que involucren la formación de un ión carbónico; además, esta reacción se acompaña de reacciones secundarias con los mismos intermediarios. Por ejemplo, desproporción y desintegración, reacciones secundarias que van acompañadas de la producción de coque y de productos alquitranados que desactiva a los catalizadores.

2.2.3 Isomerización de n-hexano.

La isomerización de *n*-hexano puede conducir a la formación de los siguientes isómeros (figura 2.2).

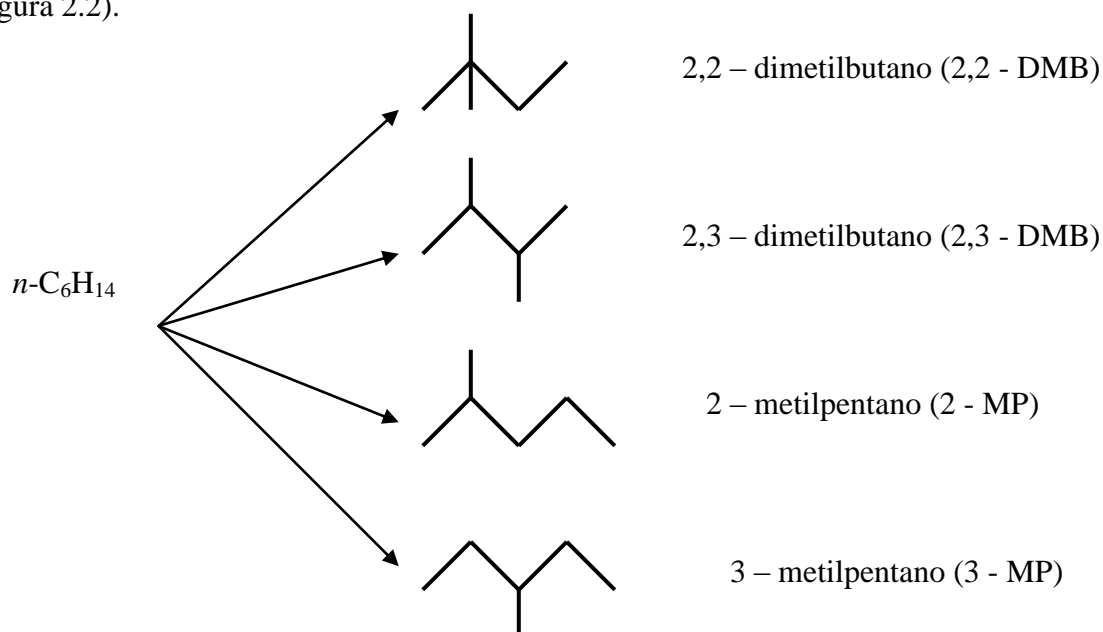
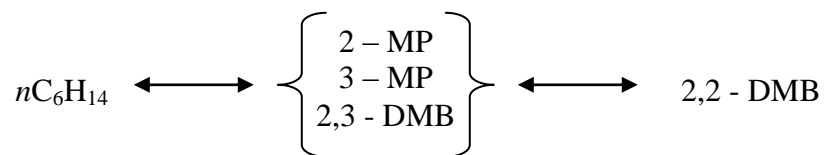


Figura 2.2 Reacción de isomerización de n-hexano [2.4].

Las reacciones de isomerización de *n*-pentano y de *n*-hexano son ligeramente exotérmicas y en consecuencia, son equilibradas y resultan desfavorecidas al aumentar la temperatura [2.4, 2.6]. De acuerdo a la literatura, la isomerización de *n*-hexano ocurre de la siguiente manera:



La presión a la cual se lleve a cabo la reacción es importante, por ejemplo, el 2,2 -DMB puede formarse a presión atmosférica como producto primario, mientras que el 2,3 - DMB puede formarse como producto secundario bajo alta presión.

La isomerización es actualmente llevada a cabo usando catalizadores a base de Pt soportado en alúmina clorada. Sin embargo, de ello resultan dos grandes problemas: a) el impacto ambiental negativo relacionado con la recuperación de ácidos agresivos y corrosivos, b) la necesidad continúa de suministrar compuestos clorados a los reactivos en el curso de la reacción [2.7].

Por otro lado, el proceso de alquilación presenta problemas del uso de catalizadores ácidos en fase líquida, que son particularmente peligrosos y corrosivos (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4) ocasionando principalmente un impacto ambiental negativo. Además, también se presenta el problema de la separación del catalizador de la corriente de productos y la producción de residuos contaminantes, específicamente aceites solubles en ácidos. En lo económico, se presentan altos costos por manejo, corrosión y mantenimiento de las instalaciones, que junto con las normas ambientales, restringen cada vez más el uso de este tipo de catalizadores.

2.3. 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 [2.8].

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 [2.8].

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 mas 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 [2.9].

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 actividad en el contacto de los componentes activos y la fase gaseosa [2.9].

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. Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son:

- 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 [2.9].

2.4. Características de una gasolina

2.4.1. Índice de anticascabeleo

En primera instancia la gasolina se clasifica, de acuerdo con el índice de anticascabeleo, que es la medida del octano. El cascabeleo (golpeteo), se origina por la dirección opuesta de dos frentes de llama: el debido a la explosión anticipada del combustible, por encontrarse a elevada temperatura, y el que produce la bujía. Como resultado de la dirección opuesta de ambos frentes se producen las vibraciones. La medida de la actividad del combustible para resistir la autoignición bajo un incremento de presión, es el octano.

La eficiencia de un automóvil encendido por una chispa, se relaciona con la relación de compresión. Cualquier "detonación" causada por el carburante destruirá rápidamente los elementos mecánicos del motor. Thomas Midgley, descubrió que las detonaciones se debían al aumento brusco de la presión una vez que se llevaba a cabo la ignición [2.10].

Dos parafinas de propiedades físicas similares fueron escogidas, una el heptano normal, es decir el hidrocarburo lineal de 7 átomos de carbono con sus correspondientes hidrógenos que, además, provoca muchas detonaciones, tiene el menor índice de octano que es 0. El que mayor índice de octano presenta, de estos dos, es el llamado isooctano que químicamente hablando es el 2,2,4, trimetilpentano, es decir, el hidrocarburo de 8 carbonos ramificado y cuya formula se ilustra a continuación y que resultaba ser una sustancia de muy baja resistencia al cascabeleo:

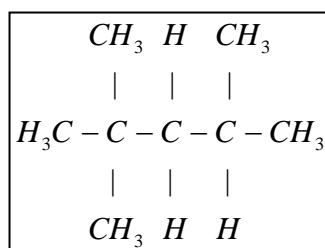


Figura 2.3. Fórmula del isooctano

El número de octano de un carburante RON y MON, iniciales de *Research Octane Number* (número de octano de investigación), y *Motor Octane Number* (número de octano de motor), es el porcentaje en volumen de isooctano que está mezclado con el heptano lineal y que muestra las mismas propiedades antidetonantes que un carburante que prueba medidas en la maquina bajo condiciones controladas. En general, el RON, grosso modo, correlaciona la habilidad antidetonante del motor conducido a baja velocidad. Si el RON es muy bajo, se darán cascabeleos y detonaciones al apagar el motor. Mientras que el MON relaciona la capacidad antidetonante del auto cuando está sujeto a altas velocidades y en condiciones severas de manejo.

$$\text{Índice de anticascabeleo} = \frac{1}{2} (RON + MON)$$

El RON es de 8 a 10 números mayor que el MON, así la gasolina de 87 octanos tiene un MON de 82 y un RON de 92.

2.4.2. Sensibilidad

El valor resultante de restar el RON del MON se llama sensibilidad. Para dos carburantes del mismo RON, una gasolina con mayor sensibilidad tendrá un MON menor. Lo que representa este valor, es la capacidad de las gasolinas para soportar cambios en la severidad de las condiciones de operación de la maquina, en término de capacidad antidetonante [2.10].

2.4.3. Octanaje de las gasolinas

Hace 50 años se llegó a descubrir que, de todos los compuestos que forman la gasolina, el heptano normal es el que provoca la peor detonación. Por tanto, se le asignó el valor de cero en la escala correspondiente. Los compuestos que detonaban menos eran de 8 átomos de carbono, formando una cadena ramificada llamada iso octano. Se le dio el valor de 100, y así nacieron los índices de octanos u octanaje de las gasolinas.

Belloum (1991), publicó una lista con el número de octano de varios hidrocarburos puros, misma que se muestra en la Tabla 2.1. En la que se muestra el RON y MON de cada uno de estos hidrocarburos [2.11].

Tabla 2.1.

Número de octano de hidrocarburos puros [2.11]

<i>Hidrocarburo</i>	<i>Índice de octano</i>		<i>Hidrocarburo</i>	<i>Índice de octano</i>	
	<i>RON</i>	<i>MON</i>		<i>RON</i>	<i>MON</i>
Isobutano	100	99	2,3 dimetil pentano	91.1	89
n-butano	94	89.1	2,4 dimetil pentano	83.1	82
Isopentano	92.3	90.3	3,3 dimetil pentano	80.8	84
n-pentano	61.7	61.3	2 metil hexano	42.4	45
2,2 dimetil butano	91.8	93.4	3 metil hexano	52	55.8
2,3 dimetil butano	100.5	94.3	3 etil pentano	65	69.3
2 metil pentano	73.4	73.5	2,2,3 trimetil butano	112.1	101
3 metil pentano	74.5	74.3	n-heptano	0	0
n-hexano	24.8	26	Benceno	108	98
2,2 dimetil pentano	92.8	93			

2.4.4. Uso de aditivos para el mejoramiento del octanaje

Cuando aparece el automóvil, surge paralelamente el cascabeleo de los coches. La solución a este problema se centró en buscar aditivos que pudieran añadirse a la gasolina o la querosina y previnieran la destrucción mecánica del auto. Originalmente, el yodo fue el mejor antidetonante disponible, pero desde el punto de vista operativo no era práctica su adición y por lo tanto se dejó en el olvido. En 1919 apareció la anilina demostrando mejores propiedades antidetonantes que el propio yodo.

Thomas Midgley Jr. junto con otros investigadores encontraron en 1922 que el platino, la plata y el plomo evitaban las reacciones que generaban el cascabeleo. El TEP (tetraetilo de plomo) compuesto fue otro que conseguía elevar el octanaje [2.12].

Desde 1925 se inicio una campaña para saber si el uso del aditivo era nocivo, la investigación se suspendió pero se reinició en 1926. Entonces era claro que debía irse eliminando el plomo de la gasolina debido a su toxicidad, el refinamiento requiere de mayor energía para obtener el mismo octanaje. Otro de los aditivos más famosos de los 50's, fue el MMT (metilciclopentadienil tricarbonil manganeso); ha sido empleado en varios países del mundo e inicialmente en mezcla con el plomo, pero se puede emplear en bajas concentraciones debido a que presenta el carburante problemas de estabilidad. Otros aditivos se fabrican a base de hierro y níquel asociados con moléculas orgánicas [2.10].

El uso de aditivos oxigenados en la gasolina, como los alcoholes, comenzó en los años veinte cuando se descubrió su cualidad de elevar el octano en los carburantes entonces disponibles. Desde el punto de vista económico, los compuestos oxigenados han tenido un papel importante en estabilizar los precios del mercado del petróleo. Más recientemente los beneficios de los productos oxigenados al reducir las emisiones contaminantes de monóxido de carbono y los hidrocarburos han hecho que en muchos países se haga obligatorio añadir un mínimo de ellos a la gasolina [2.10].

La mayoría de los aditivos oxigenados son alcoholes o éteres y contienen de uno a seis átomos de carbono. De los alcoholes, y añadidos en concentraciones superiores a 1 o 2%, los más usados son metanol, etanol, isopropanol, ter-butanol y mezclas de alcoholes con uno a cinco carbonos. De los éteres, los más empleados son: el metil-terbutílico (MTBE), el cual es tal vez el principal debido a su facilidad de mezclados con los hidrocarburos de la gasolina, usualmente se añade entre 6 y 10% en volumen y no es tan sensible al agua como los alcoholes. El éter etil-teramílico (EMTA) y el éter etil-terbutílico (EETB) se añaden hasta un 17% en volumen a la gasolina y su adición provoca que la presión de vapor se vea disminuida [2.12].

De lo anterior podemos concluir que los oxigenados tienen altos valores de octano. Hay que hacer notar que la adición de estos compuestos a las gasolinas se hace con el propósito de eliminar las emisiones tóxicas aunque no las reduce todas. Solo son eficientes si se modifica cuidadosamente la formulación, de lo contrario su efecto puede incrementar emisiones nocivas. Añadir oxigenados a los automóviles sin un buen control de la relación carburante / aire, en la que se produce menos monóxido de carbono (CO), un producto tóxico [2.10].

2.5. Óxido de circonio

El dióxido de circonio, es un óxido con alta resistencia a la corrosión razón por lo cual se ha empleado para la fabricación de cerámica, pigmentos, y sensores de oxígeno; además de su uso como catalizador para varias reacciones, ya sea como óxido simple u óxido combinado en los que se han obtenido interesantes resultados debido a sus propiedades ácidas y básicas [2.13].

La circonia presenta propiedades ácidas, básicas, reductoras, y de oxidación, aunque tiene la desventaja de tener un área específica pobre; la adición de iones (sulfatos o fluoruros) a la misma, modifica sus propiedades, aumentando su acidez y convirtiéndola en un material superácido, es decir, con una acidez superior al ácido sulfúrico, lo cual es atractivo para las reacciones demandantes de acidez [2.14].

La circonia presenta tres diferentes tipos de cristalinidad: La monoclinica (M) que es estable a temperaturas menores de 1100 °C, tetragonal (T) estable entre 1100 y 1900 °C y cúbica (C) estable alrededor de 1900°C. No obstante, las formas T y C pueden ser generadas y mantenidas a temperatura mucho más bajas a las mencionadas [2.15].

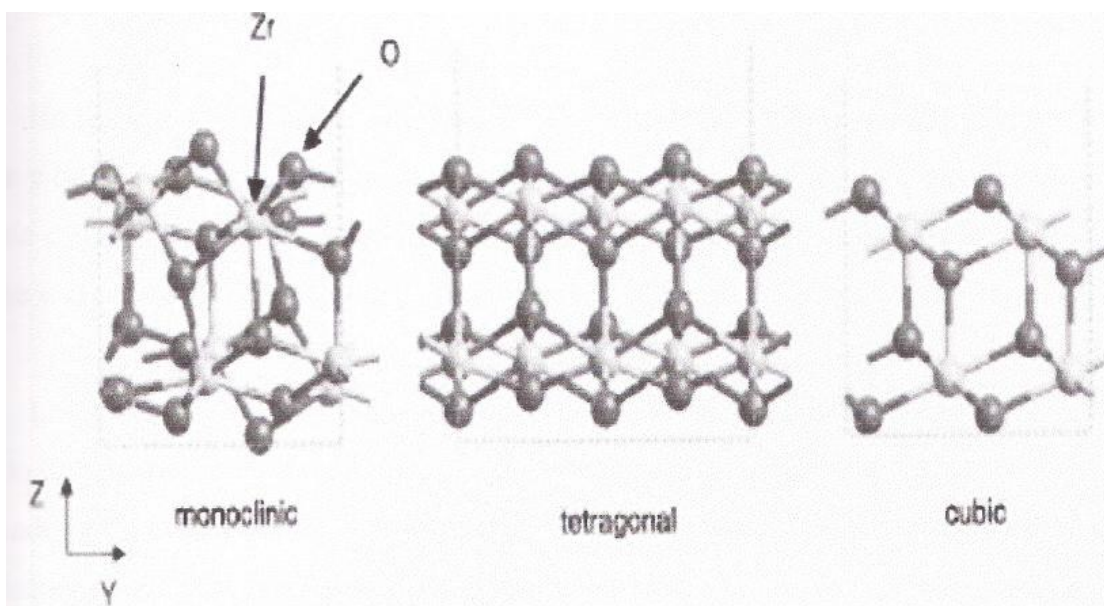


Figura 2.4 Estructuras cristalinas de la ZrO₂ [2.16].

Los óxidos de circonio (ZrO₂), han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que la circonia es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que esta presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes. Sin embargo, una de las desventajas de la ZrO₂ 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 la circonia puede incrementar su acidez convirtiéndola en un sólido superácido. Los sólidos superácidos, como la circonia promovida con sulfato son usados como catalizadores en la isomerización de alcanos.

La importancia de la circonia sulfatada radica en su gran versatilidad para ser utilizada como catalizador en diversos tipos de reacción de importancia industrial, por mencionar

algunas: isomerización de parafinas ligeras, conversión de metanol a hidrocarburos, alquilación, acilación, esterificación, eterificación, condensación, nitración, ciclización, hidratación-deshidratación, carbonilación, oligomerización, reacciones Fischer-Tropsch, reacciones de desintegración catalítica e hidrodeshintegración catalítica, oxidación de metano, etc.

2.6. Boro

Es un elemento metaloide, semiconductor, trivalente que existe abundantemente en el mineral bórax. Hay dos alótropos del boro; el boro amorfo es un polvo marrón, pero el boro metálico es negro. El boro es un elemento con vacantes electrónicas en el orbital p; por ello presenta una acusada apetencia de electrones, de modo que sus compuestos se comportan a menudo como **ácidos de Lewis**, reaccionando con rapidez con sustancias ricas en electrones. Entre las características ópticas de este elemento, se incluye la transmisión de radiación infrarroja. A temperatura ambiente, su conductividad eléctrica es pequeña, pero es buen conductor de la electricidad a alta temperatura.

El Boro en su estado puro no es tóxico, pero el ácido bórico y los boranos si lo son, (borano: hidruro del boro, es un gas incoloro que se utiliza en la obtención del boro puro).

2.6.1. Efectos del Boro sobre la salud

El Boro ocurre de forma natural en el medioambiente debido a que es liberado al aire, suelo y agua a través de los procesos de erosión. Este puede también aparecer en el agua subterránea en muy pequeñas cantidades. Los humanos utilizan Boro en las industrias del vidrio pero la liberación de Boro por los humanos es más pequeña que las concentraciones liberadas por procesos naturales de erosión.

Las plantas absorben Boro del suelo y a través del consumo de plantas por los animales este termina en las cadenas alimenticias. El Boro ha sido encontrado en los tejidos animales pero este no parece ser que se acumule.

Cuando los animales absorben grandes cantidades de Boro en un periodo de tiempo corto a través de la comida o el agua los órganos reproductivos masculinos serán afectados. Cuando los animales son expuestos al Boro durante el embarazo sus descendientes pueden sufrir defectos de nacimiento y fallos en el desarrollo. Además, los animales sufren irritación de nariz cuando respiran Boro.

2.6.2. Efectos ambientales del Boro

Los humanos pueden ser expuestos al Boro a través de las frutas y vegetales, el agua, aire y el consumo de productos.

Comer peces o carne no incrementará la concentración de Boro en nuestros cuerpos, el Boro no se acumula en los tejidos animales. La exposición al Boro a través del aire y del agua no es muy frecuente que ocurra, pero el riesgo de exposición al polvo de Boro en el lugar de trabajo existe.

Las exposiciones al Boro pueden también ocurrir al consumir productos como cosméticos y productos para lavar.

Cuando los humanos consumen grandes cantidades de comida que contiene Boro, la concentración de Boro en sus cuerpos puede aumentar a niveles que causan problemas de salud. El Boro puede infectar el estómago, hígado, riñones y cerebro y puede eventualmente llevar a la muerte. Cuando la exposición es con pequeñas cantidades de Boro tiene lugar la irritación de la nariz, garganta y ojos.

El **ácido bórico** es un compuesto químico, levemente ácido. Es usado como antiséptico, insecticida, retardador de la llamarada, en las centrales nucleares para controlar la velocidad de fisión del uranio, y como un precursor de otros compuestos químicos. Existe en la forma de cristales incoloros o como un polvo blanco. Se disuelve en agua. Cuando se presenta como mineral se denomina sasolita.

El ácido bórico es sumamente tóxico cuando se administra internamente y nunca debe aplicarse en heridas abiertas. Cuando el ácido bórico entra en el organismo, puede causar náuseas, vómitos, diarrea, dermatitis, daño renal, colapso circulatorio agudo e incluso la muerte. En el pasado, el ácido bórico se usaba como tratamiento tópico para niños con dermatitis de pañal.

2.7 Deshidratación de etanol

Muchos alcoholes pueden ser creados por fermentación de frutas o granos con levadura, pero solamente el etanol es producido comercialmente de esta manera, principalmente como combustible y como bebida. Otros alcoholes son generalmente producidos como derivados sintéticos del gas natural o del petróleo.

La *deshidratación de alcoholes* es el proceso químico que consiste en la conversión de un alcohol en un alqueno por proceso de eliminación. Para realizar este procedimiento se utiliza un ácido mineral para extraer el grupo hidroxilo (OH) desde el alcohol, generando una carga positiva en el carbono del cual fue extraído el OH el cual tiene una interacción electrónica con los electrones más cercanos (por defecto, electrones de un hidrógeno en el caso de no tener otro sustituyente) que forman un doble enlace en remplazo. Por esto, la deshidratación de alcohol es útil, puesto que fácilmente convierte a un alcohol en un alqueno. Un ejemplo simple es la síntesis del etileno por deshidratación del etanol.

El etileno es una materia prima importante en la industria química ya que se utiliza para la obtención de gran variedad de compuestos esenciales para la vida moderna. El etileno se produce principalmente por la vía petroquímica [2.17], pero debido a que las reservas de petróleo cada vez son menores, el desarrollo de rutas alternativas para preparar etileno sigue siendo de gran interés [2.18, 2.19].

La deshidratación catalítica heterogénea de etanol para producir etileno se ha estudiado con diferentes catalizadores. Algunos trabajos y patentes reportan la alúmina como uno de los materiales de mejor desempeño para esta reacción [2.18, 2.19]. Sin embargo, cuando se usa

alúmina se suelen requerir altas temperaturas y el material se desactiva por la formación de coque.

La deshidratación de etanol se ha usado como reacción prueba para determinar la acidez y establecer las características intrínsecas de los catalizadores. Diferentes factores influyen la conversión y la distribución de productos en la deshidratación catalítica de etanol. Se acepta que los catalizadores de naturaleza ácida son selectivos hacia los productos de deshidratación, es decir, el etileno y el dietil éter; mientras que los de naturaleza básica tienden a ser selectivos hacia la deshidrogenación formando acetaldehído. Para los ácidos a baja temperatura se suele favorecer la formación de dietil éter, en tanto que a temperaturas altas se produce el etileno como producto principal [2.20, 2.21].

2.8. Método Sol-Gel

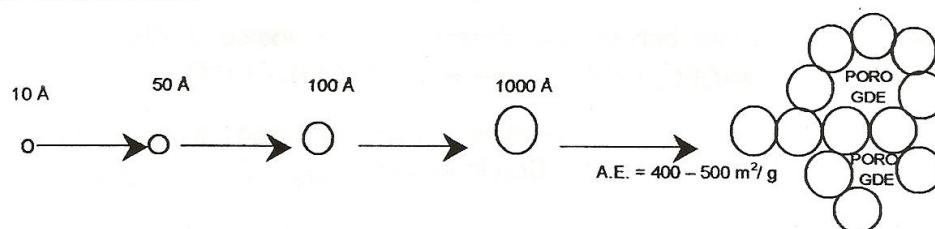
El proceso sol-gel es un método de síntesis de materiales (cerámicas, vidrios, catalizadores y soportes catalíticos) que ofrece numerosas ventajas frente a otros métodos tradicionales ya que promueven mayor homogeneidad del sólido obtenido, mayor área superficial, distribución más estrecha del tamaño de partícula y de poro, etc. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. La técnica sol-gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades. El método sol-gel ha sido reconocido por su versatilidad, y permite un control en la textura, la composición, homogeneidad y propiedades estructurales del sólido final (Brinker y *col.*, 1990) [2.22].

En general, el método sol-gel consiste en las siguientes etapas: *hidrólisis* (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas; el sol puede prepararse en medio ácido (pH = 3-6); básico (pH = 8-12) o neutro (pH = 7). La segunda etapa del sol-gel es la *condensación* de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a

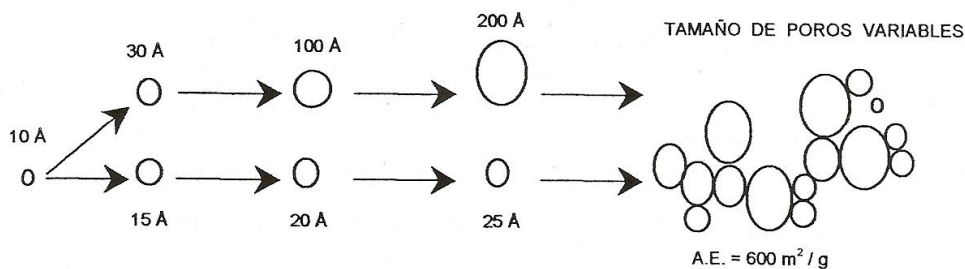
temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico. Cuando se prepara en un medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoniaco) tiene un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente [2.5].

Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande) con un área específica entre 400-500 m²/g (figura 2.5 a). Si la reacción se llevo a cabo a pH = 7, el tamaño de partícula en el sol es variable y existen partículas desde 15 hasta 200 Å, por lo tanto, cuando el gel se forme tendrá poros grandes y pequeños, se dice entonces que la distribución de diámetro de poro no es uniforme, (figura 2.5 b). Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula, tanto en el sol como en el gel, será muy uniforme, esto variará de 10 a 30 Å, aproximadamente; los materiales obtenidos serán microporosos (diámetro de poro pequeño) con una muy alta área específica (950 m²/g), (figura 2.5 c) [2.23].

a) **MEDIO BÁSICO**



b) **MEDIO NEUTRO**



c) **MEDIO ÁCIDO**

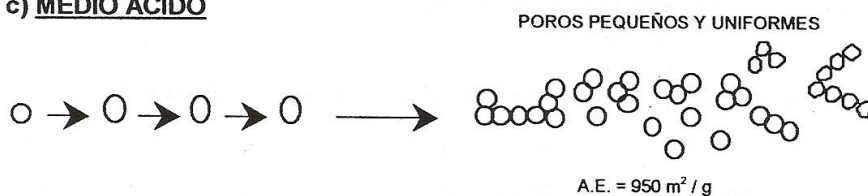


Figura 2.5 Formación del gel a partir de la solución coloidal [2.23]

El proceso de síntesis vía sol-gel consiste en lo siguiente:

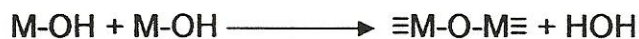
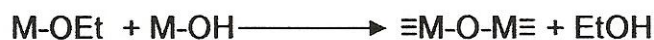
Preparación del gel.- En esta etapa los reactivos (alcóxidos), se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente. En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen 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 o propanol como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles [2.9].

En la reacción de polimerización los grupos intermedios alcoxi ($-M-OEt$) y los grupos hidroxilo ($-M-OH$) reaccionan para formar $\equiv M-O-M \equiv$, esta etapa determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades [2.5, 2.22]. Las reacciones llevadas a cabo son las siguientes:

Hidrólisis



Condensación



La condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar por un lado, a la precipitación y, por otro, a la formación del gel.

Preparación del sol.- Existen dos vías básicas: 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 [2.9].

Gelificación.- Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (clusters), 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 (figura 2.6).

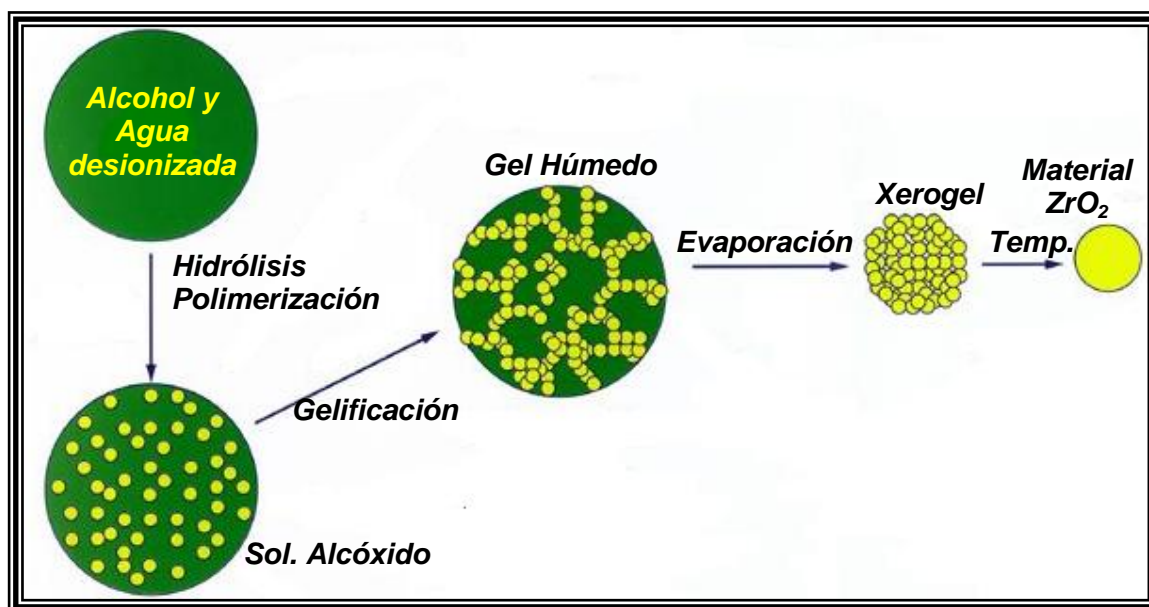


Figura 2.6 Etapas del método Sol-Gel

Etapa de postgelación.- Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel. 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. Posteriormente, este sólido se trata térmicamente a temperaturas de 200° C hasta 900° C, durante este lapso de tiempo el gel se hace más denso para finalmente formar un vidrio.

Fases cristalinas de la circonia se presentan arriba de 1170 °C (Clough, 1985), pero utilizando el método sol-gel, es posible encontrar las transformaciones de fase de la circonia a temperaturas menores a 600 °C. Zhaoqi Zhan (1997) reportó fases cristalinas de circonia por el método sol-gel, obtenida de *n*-propóxido de circonio calcinada de los 400 °C a los 900 °C. Hizo una comparación entre estos materiales y reporto que a 400 °C y 500 °C el material se encuentra poco cristalino y por encima de los 700 °C el material se mostraba frágil [2.5].

2.8.1. Las ventajas del método sol-gel

En virtud de lo anterior, las ventajas que presenta este método se resumen como sigue:

- ✓ Los precursores (alcóxidos metálicos) son fáciles de purificar.
- ✓ Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una solución homogénea.
- ✓ Es fácil introducir nuevos elementos en la red.
- ✓ Permite el control químico desde el inicio de la reacción.
- ✓ Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- ✓ La densificación de los sólidos inorgánicos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- ✓ La viscosidad del producto puede ser controlada.
- ✓ Existe una alta pureza en el material final.
- ✓ Es posible la preparación de vidrios de composición novedosa.
- ✓ Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos.

- ✓ El área específica del material puede ser modificada; dependiendo de las condiciones de reacción varía desde 30 hasta 1200 m²/g.
- ✓ Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie.
- ✓ La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como su estructura, pueden controlarse desde la primera etapa mediante la adición de promotores de hidrólisis (ácidos y bases) y agentes complejantes (acetilacetona, hexilen glicol) [2.6].

2.9. Estudios del óxido de circonio y sobre la deshidratación de etanol.

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 [2.24, 2.25].

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.

La sulfatación de circonia es un proceso de acidificación de sólidos que fue reportado por primera vez en 1962 por Holm y Bailey [2.26], así como estudios posteriores muy extensos realizados por Hino y Arata [2.27] desde 1979 y otros grupos de investigadores donde destacan el efecto de la adición de grupos sulfatos a óxidos metálicos tales como Fe₂O₃, TiO₂ y ZrO₂ obteniendo sólidos con propiedades superácidas, es decir, cuya fuerza ácida es superior a la acidez del H₂SO₄ al 100 % (H₀ = -11.9).

También Tanabe y col. [2.28] 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. A continuación se presenta un resumen de los estudios realizados al óxido de circonio y sobre la deshidratación de etanol de acuerdo al año de la realización de la investigación.

Yamaguchi y Tanabe, (1986), estudiaron las propiedades de diversos óxidos tratados con el ión SO_4^{2-} , concluyendo que la variación de la acidez de los catalizadores es función de las condiciones de preparación de los óxidos metálicos y del contenido del ión sulfato [2.29]. El efecto del precursor sulfonante sobre las propiedades físicas y texturales del catalizador es un tema actual de estudio debido a que se ha encontrado que éste inhibe la sinterización y decrece el área específica de la circonia bajo condiciones de calentamiento. El tipo de acidez presente en la circonia promovida con iones sulfatos fue estudiado usando inicialmente la adsorción de piridina, surgiendo algunos reportes conflictivos sobre el tipo de acidez, Lewis o Brønsted, sin embargo se ha demostrado la presencia de ambos tipos [2.30, 2.31].

Ward y col., (1994), estudiaron la isomerización de *n*-butano sobre aerogel de circonia sulfatada, la síntesis fue a partir del *n*-propóxido de circonio en solución alcohólica y mezclado en HNO_3 . Los iones sulfato fueron introducidos en un solo paso. Ellos establecieron que **a)** al aumentar el contenido del sulfato se provoca un retardo en el proceso de cristalización, además que el contenido del sulfato, requiere de temperaturas más elevadas para formar un soporte cristalino y **b)** la cristalización expulsa el sulfato a la superficie del soporte permitiendo al sulfato transformar un sitio activo a especies activadas. También establecieron que las temperaturas óptimas de calcinación están entre 400 y 500 °C, encontrando además una fase tetragonal. El área específica se encuentra en un intervalo de 135 a 155 m^2/g , variando con el contenido del ión sulfato después de la calcinación. También concretaron que el método de preparación es importante, ya que los cambios en el método pueden afectar el tipo de acidez y que la temperatura de activación sea la óptima para que el material sea cristalino [2.32].

Monterra y col., (1994), presentaron un estudio de la isomerización de butano catalizada por el sistema ZrO_2/SO_4 , en el cual describen la síntesis del material y la evaluación catalítica. El $Zr(OH)_4$ fue preparado por el método de sol-gel, a partir del propóxido de circonio mezclado con una solución de alcohol-agua y HNO_3 , misma que agitaron, añejaron el material y secaron a 150 °C. Posteriormente para la sulfatación el hidróxido fue suspendido en solución acuosa de $(NH_4)_2SO_4$ y calcinado por 3 h a una $T \geq 420$ °C; después el gel obtenido se evaporó

lentamente, secó y finalmente se calcinó a un intervalo de $400 \leq T \leq 650$ °C por 3 h en atmósfera de aire. Los reportes de DRX muestran picos en 30, 50, 60 de la escala de 2θ , mismos que muestran que la fase es tetragonal. La reacción fue corrida a una $T = 150$ °C a una velocidad espacial de 200 h^{-1} . Ellos coinciden con Ward en que las condiciones de preparación empleadas son cruciales en la determinación de las propiedades catalíticas del sistema ZrO_2/SO_4 . Además de que la actividad catalítica es más alta cuando la temperatura de calcinación es a 550 °C. Finalmente, dijeron que el área específica es máxima cuando hay acidez fuerte Lewis, mientras que es mínima cuando hay acidez Bronsted [2.33].

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 H_2SO_4 , en el cual una cantidad predeterminada de H_2SO_4 1N se adicionó sin filtración o decantación, después se procedió a secar y calcinar el material por 5h a 610 °C [2.34].

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 3ml 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 solo en la fase tetragonal, mientras los sólidos con mayor contenido de azufre (>5%S) cristalizan en la fase 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 [2.34].

Yadav y col., (1999), estudiaron a la zirconia modificada con diferentes ácidos minerales como el ácido fosfórico para dar zirconia fosfatada (P-ZrO₂) y ácido bórico para obtener zirconias boratadas (B-ZrO₂). Los resultados muestran que la adición de los iones boratos

(BO_3^{3-}) y fosfatos (PO_4^{3-}) alteran significativamente las propiedades de la zirconia. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) muestran que hay una fase diferente entre la zirconia pura y la zirconia tratada con ácido, también existe un cambio en el tamaño de partícula [2.35].

La zirconia pura se transforma de una fase tetragonal a una fase monoclinica por arriba de la temperatura de calcinación de 600 °C, con un tamaño de cristal 204.8 Å, mientras que para las muestras acidificadas con iones borato y fosfato presentan ambas fases la tetragonal y la monoclinica teniendo pequeños tamaños de cristal en comparación con la zirconia pura; para la muestra P-ZrO₂ su tamaño de cristal es 137.2 Å y para la muestra B-ZrO₂ su tamaño de cristal es 13.5 Å. En el espectro FT-IR se observa un pico en la región 1200 cm⁻¹ en las muestras tratadas con ácido, la zirconia pura no mostró ninguna banda en esta región. Para ser mas específico esta banda tiene un pico máximo en 1057 y 1072 cm⁻¹ característicos a los enlaces fósforo-oxígeno (P-O) y boro-oxígeno (B-O), correspondientes a los iones fosfatos y boratos respectivamente [2.35].

J. C. Yori y col., (1999), evaluaron la isomerización de parafinas ligeras en catalizadores de MoO₃/ZrO₂, en donde el molibdeno fue usado como una alternativa del sulfato en dicha reacción. Ya que los iones del molibdeno tiene el efecto similar a los iones sulfato, tungstato y fosfato, modificando las propiedades de la ZrO₂. Los catalizadores promovidos con Mo no mostraron alguna actividad para la isomerización del *n*-C₄, probablemente al encarecimiento de los sitios ácidos con suficiente fuerza. De acuerdo a los resultados se concluyo que para la isomerización del *n*-C₇, la actividad catalítica depende del contenido de Mo en los catalizadores, estructura cristalina de los soportes y de los oxoaniones de molibdeno presente en la superficie del catalizador [2.36].

Chang-Lin Chen y col., (2001), estudiaron el comportamiento catalítico de la alumina promovido con zirconia sulfatada soportadas en silica pura mesoporosa (MCM-41 y SBA-15) en isomerización de *n*-butano. Los catalizadores fueron preparados por impregnación directa del metal sulfato dentro de los materiales MCM- 41 y SBA-15, siguiendo por estado sólido

dispersión y descomposición térmica. La interpretación de los difractogramas de DRX y las isotermas de adsorción de nitrógeno mostró que la estructura de los materiales resultantes conserva poros bien ordenados, aún con la presencia del ZrO_2 [2.37].

Los resultados de caracterización indicaron que el promotor de zirconia sulfatada obtuvo mejor dispersión en la superficie interna de los materiales mesoporosos. Los soportes de estructura mesoporosa permiten una alta dispersión de la zirconia sulfatada presentando la fase tetragonal, el cual es la fase activa catalíticamente en isomerización de parafinas ligeras. La alta eficiencia de los catalizadores promovidos con alumina es atribuido a la retención de especies de sulfuro en la superficie de los catalizadores. Los estudios catalíticos en isomerización de *n*-butano mostraron que la actividad es fuertemente dependiente de la temperatura de calcinación. La temperatura de calcinación óptima es alrededor de 720 °C. La temperatura de reacción tuvo gran influencia en el comportamiento de la reacción. Hay una temperatura de reacción óptima de 230 °C. Sin embargo, se encontró que a temperaturas bajas de reacción, se podría reducir la velocidad para presentar actividad catalítica [2.37].

Ambos SZA/MCM-41 (zirconia sulfatada soportada en MCM-41) y SZA/SBA-15 (zirconia sulfatada soportada en SBA-15) tienen mayor actividad catalítica en comparación con la SZA/SiO₂. La principal razón es que los materiales mesoporosos ayudan a tener una mejor dispersión de la ZrO_2 sulfatada tetragonal y previene la transformación de la ZrO_2 sulfatada tetragonal a la ZrO_2 sulfatada monoclinica [2.37].

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 zirconia sulfatada, condujo a una mayor estabilización de las especies sulfato en dicho soporte, especialmente bajo condiciones oxidantes [2.38].

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. Encontrando que el mejor método de sulfatación fue in situ con H_2SO_4 conc., siendo un 20% en peso la concentración óptima del ión SO_4 [2.5].

Agudelo y col., (2005), estudiaron la deshidratación catalítica de etanol a etileno en fase gaseosa sobre HMOR (Si/Al = 6.5), HZSM-5 (Si/Al = 29), Cu-HZSM-5 (Si/Al = 98) y Fe-HZSM-5 (Si/Al = 151); a presión atmosférica y en un intervalo de temperaturas entre 120-300 °C. Los catalizadores soportados en HZSM-5 fueron activos a temperaturas por encima de 260 °C, obteniéndose conversiones superiores al 60%. El etileno fue el producto predominante en la deshidratación. La presencia de cobre en la zeolita HZSM-5 incrementó levemente la actividad catalítica a alta temperatura, mientras que con la adición de hierro la conversión de etanol disminuyó. La zeolita HMOR fue activa a temperaturas menores de 200 °C, pero se desactivó rápidamente a 240 °C debido a la formación de coque. No obstante, el material se recupera por tratamiento de la muestra desactivada en condiciones oxidantes [2.39].

García y col., (2005), realizaron un estudio sobre la isomerización de *n*-pentano sobre Pt/H-mordenita y Pt-Re/H-mordenita- Al_2O_3 . En este estudio la mordenita sódica se modificó con HNO_3 6M para remover sodio y aluminio de la estructura de la zeolita. La mordenita se usó como soporte de catalizadores. También se mezcló con alúmina para preparar catalizadores bimetalicos. Estos se evaluaron en la isomerización de *n*-pentano a 250 °C, 60 horas de reacción y presión atmosférica con el propósito de analizar el efecto de la desactivación en los materiales [2.40].

En donde la desactivación completa de los catalizadores se promovió por un incremento en la temperatura de la reacción arriba de 400 °C. La regeneración de los catalizadores usados se llevo a cabo en atmósfera de aire a 600 °C por 8 horas. Estos recuperaron parcialmente su actividad, sin embargo la selectividad al isopentano se ve afectada ya que no se logran recuperar los niveles del catalizador fresco, lo anterior debido, probablemente a la pérdida de acidez a causa del tratamiento de regeneración [2.40].

Fuentes Ramírez y col., (2006), realizaron la síntesis de circonia por dos procesos (sol-gel y coprecipitación) y sulfatadas con ácido sulfúrico. Los materiales fueron caracterizados antes y después de la sulfatación por DRX, adsorción de N_2 y deshidratación de isopropanol. Los difractogramas de RX sugieren que los materiales sulfatados fueron sulfato de circonio tetrahidratado, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, obtenido por sol-gel y sulfato óxido de circonio, $ZrOSO_4$ por coprecipitación. Con estos materiales, la deshidratación de isopropanol fue estudiada ya que es una reacción comúnmente aplicada para probar la actividad de catalizadores ácidos. Se pudo detectar que el $ZrOSO_4$ presentó la mayor conversión de isopropanol [2.41].

Se confirmó la presencia de fases cristalinas de circonia sintetizada por sol-gel y por coprecipitación, siendo la circonia preparada por sol-gel, la que muestra picos más agudos propios de material cristalino y con reflexiones correspondientes a las fases monoclinica y tetragonal [2.41].

En el estudio de su actividad en la deshidratación de isopropanol, se encontró que los materiales $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y $ZrOSO_4$ presentan propiedades de superáridos debido a que existe una mayor rapidez de transformación del isopropanol en relación con el H_2SO_4 puro. Se observó que el $ZrOSO_4$ es quien deshidrata mejor al isopropanol, debido esto a que al interaccionar la circonia con el ácido sulfúrico y que es éste material el que tiene menos disminución de área superficial y presenta una ampliación en el volumen de poro y en el diámetro predominante [2.41].

Xiao-Rong Chen y col., (2006), reportan la isomerización de *n*-pentano sobre Al o Ga promovido con circonia tungstada (WZ) en presencia de H_2 . La actividad catalítica fue significativamente mejorada con la adición de Al o Ga a la WZ (AWZ o GWZ). Se encontró que ambos catalizadores AWZ y GWZ presentan altas actividades en la isomerización de *n*-pentano: conversiones alrededor del 70% y selectividades a iso-pentano alrededor de 92% a 215 °C. Estos catalizadores exhibieron excelente estabilidad y no presentaron desactivación durante 1000 h en operación. El catalizador promotor WZ es un catalizador ácido mezclado con óxido sólido sin la presencia de un metal noble. El promotor WZ fue caracterizado por

espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microcalorimetría de adsorción de NH_3 y espectroscopía de fotoelectrón X-ray (XPS). La notable en la actividad y selectividad para la isomerización de *n*-pentano es de acuerdo al mejoramiento de los sitios ácidos y propiedades redox en el promotor WZ [2.42].

Cortez y col., (2006), realizaron un estudio en donde sintetizaron hidróxido de circonio puro y modificado con un 15% de iones borato. Ambos se calcinaron en atmósfera dinámica de aire durante 3 h a 400, 500, 600 °C [2.6].

Los soportes se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno, espectroscopía infrarroja, titulación potenciométrica con *n*-butilamina y deshidratación del 2-propanol. Después de la calcinación los soportes se impregnaron con 0.5% peso de platino y se probaron en isomerización de *n*-pentano a presión atmosférica. La acidez de la ZrO_2 se vio favorecida con la incorporación del ión borato a la estructura de la misma. Este dopante, además de modificar la acidez, retardó la sinterización del material obteniéndose áreas específicas de hasta $117 \text{ m}^2/\text{g}$ superando cuatro veces el área obtenida por una ZrO_2 pura calcinada a 600 °C. Todos los catalizadores mostraron actividad en la isomerización de *n*-pentano. La máxima conversión de *n*-pentano (22%) se alcanzó con un catalizador calcinado a 600 °C, el cual, además de estar boratado, desarrolló la estructura tetragonal de la circonia.

Existen algunos trabajos reportados en la literatura de la modificación de la circonia con ácido bórico (Yadav y Nair, 1999 y Cortez y col, 2006), éstos se enfocan más a la caracterización físicoquímica del material, dejando abierta la posibilidad para estudiar este tipo de materiales en reacciones de isomerización de parafinas ligeras y en reacciones de deshidratación de etanol.

Por lo anterior, en este trabajo se propone realizar la síntesis de óxido de circonio por el método sol-gel modificando la acidez del mismo con la incorporación del 10, 15 y 20% wt de ión borato (BO_3^{3-}) a 600 °C de calcinación, estudiando las propiedades físicoquímicas de los

soportes, el efecto de la actividad catalítica del ZrO_2 boratado en reacciones de isomerización de parafinas ligeras y en la deshidratación de etanol.

2.10 Bibliografía

[2.1] Schifter I., Lopez Salinas E., Libro de la ciencia para todos “*Usos y abusos de las gasolinas*”, SEP, FCE, CONACYT, 159 (1998) 56-101.

[2.2] M. R. Aragón Silva, Tesis “*Síntesis y caracterización de circonia promovida con Wox*”. ITCM. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Cd. Madero, Tamps. (2003).

[2.3] Andarás Holló y Jenó Hancsók. “*Skeletal Isomerization of n-hexane over Platinum-Loades H-Mordenite*”. Hung J. of Ind. Chem. Veszprém.25 (1997). 153-155.

[2.4] J. Hancsók, G. Gardos, and J. Perger. “*Isomerization of paraffine hydrocarbons at low temperature*”. Hung J. of Ind. Chem. Veszprém.15 (1987). 309-316.

[2.5] J. M. Hernández, Tesis “*Isomerización del n-pentano con catalizadores a base de $Pt/ZrO_2 - SO_4^{2-}$ y $Pt/CeO_2/ZrO_2 - SO_4^{2-}$* “. ITCM. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Cd. Madero, Tamps. (2003).

[2.6] L. A. Cortez, Tesis “*Isomerización de parafinas ligeras, usando ZrO_2 dopadas con diferentes agentes ácidos*”. ITCM. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Cd. Madero, Tamps. (2008).

[2.7] Fang Ren Chen, Gisele Coudurier, Jean Francois Joly y Jacques C. Vedrine., Journal of Catalysis 143 (1993) 616-626.

[2.8] Jesús, Blanco., R. Linarte, “*Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales*”, 1ra. Edición, Editorial Trillas, México (1976) 15.

-
-
- [2.9] F. E. Lugo del Ángel, Tesis “Alquilación de benceno con propileno con $ZrO_2-SO_4^{2-}-CeO_2$: Efecto de la concentración de Ce”. ITCM. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Cd. Madero, Tamps. (2006).
- [2.10] Schiffer I., López Salinas E., Libro de la ciencia para todos “Usos y abusos de la gasolina”. Fondo de Cultura Económica, México, D.F. 1998.
- [2.11] Belloum M., Traves Ch., Bournonville J. P., Revue de L’institut Français du Pétrole, 46, No. 1, (1991) 84-107.
- [2.12] Navarro O., Libro “Catálisis y Petroquímica”, Ed. Cromocolor S.A. de C.V, (1997) 111-121.
- [2.13] Yamaguchi T., Catalysis Today, Elsevier (1994), 20, 199-218.
- [2.14] Corma A., Chemical Review, (1995), 95, 559-614.
- [2.15] Comelli R. A., Vera C. R., Parera J. M., Latin American Appl. Research, (1994), 24, 227-234.
- [2.16] Tomonori K., Takashi A., Shigeru Y., “Periodic density functional study of superacidity of sulfated zirconia “. Journal of Catal. 177 (2002), 289-298.
- [2.17] Le Van Mao, R.; Nguyen, T. H.; Mclaughlin, G. P., “The Bioethanol to Ethylene (B. E. T. E.) process”, Applied Catalysis, Vol. 48 (1989) 265-277.
- [2.18] Winter, O.; Eng, M., “Make ethylene from ethanol”, Hydrocarbon Processing, Nov., (1976) 125-133.

-
-
- [2.19] Tsao, U.; Reilly, J. W., “*Dehydrate ethanol to ethylene*”, Hydrocarbon Processing, Feb., (1978) 133-136.
- [2.20] Shinohara, Y. et al., “*A computational chemical investigation of the dehydration and dehydrogenation of ethanol on oxide catalysts*”, Journal of Chemical Software, Vol. 4, No. 3 (1997) 89.
- [2.21] Shinohara, Y. et al., “*Study of the interaction of ethanol with the Bronsted and Lewis acid sites on metal oxide surfaces using the DV-Xa method*”, Journal of Chemical Software, Vol. 4, No. 41 (1997) 1-12.
- [2.22] Brinker, C. J. J. Non Cryst. Solids, 100 (1988), 31.
- [2.23] López Tessy y Romero A., Contactos 6, Pág. 69-76, (1992).
- [2.24] R. Srinivasan, B. H. Davis, O. B. Cavin and C. R. Hubbard, “*Crystallization and phase transformation process in zirconia*”, J. Am. Ceram. Soc., 75[5] (1992) 1217-1222.
- [2.25] R. C. Garvie, “*Ocurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect*”, J. Phys. Chem., 69 (1991) 214-220.
- [2.26] Holm V. C. F. G. C. Bailey. US Patent 3, 032, 599 (1962) to Phillips Petroleum.
- [2.27] Hino M, Arata K., J. Chem. Soc., Commun. (1998) 1259.
- [2.28] Tanabe K., T. Yamaguchi. Catalysis Today 20 (1994) 185.
- [2.29] Yamaguchi T., Tanabe K., Mat. Chem. and phys. 16 (1986) 67-77.
- [2.30] R. Shon and H. W. Kim, J. Mol. Catal. 52 (1989) 361.
-
-

[2.31] Srinivasan R., Taulbee D., and Davis, BH., *Catal. Lett.* 9 (1991) 1.

[2.32] Ward D. A., Ko E. I., *Journal Catalysis* 150 (1994) 18-33.

[2.33] Monterra C., Cerrato G. Pinna F. Sigoretto M., Strukul G., *Journal Catalysis*, 149 (1994) 181-188.

[2.34] Farcasiu Dan, Qi Li Jing, Cameron Stephen. “*Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content*”. II. “*Effect of sulfur content on physical properties and catalytic activity*”. *Appl. Cat. A: general* 154 (1997) 173-184.

[2.35] Yadav Ganapati D., Fair Jayesh J., “*Microporous and mesoporous materials*” 33 (1999) 1-48.

[2.36] J. C. Yori., C. L. Pieck and J. M. Parera, “*Alkane isomerization on MoO₃/ZrO₂ catalysts*”. *Catalysis Letters* 64 (2000) 141-146.

[2.37] Chang-Lin Chen, Tao Li, Soofin Cheng, Nanping Xu y Chung-Yuan Mou, “*Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isomerization*”, *Catalysis Letters*, 78 (2002) 223-229.

[2.38] Castro L. P., Montes C. C. “*Síntesis y caracterización de los catalizadores Fe-ZrO₂ y Cu-ZrO₂*”, revista facultad de ingeniería No. 27 dic. 2002 universidad de Antioquia.

[2.39] J. L. Agudelo, C. Montes de C., “*Deshidratación catalítica de etanol a etileno sobre HMOR y HZSM-5 modificada con hierro y cobre*”, *Revista Ingeniería e Investigación*, 25 (2005) 22-26.

[2.40] R. García Alamilla, C. E. Ramos Galván, G. Sandoval Robles, J. A. Melo Banda y L. A. García Serrano. “*Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-Mordenita y Pt-Re/H-Mordenita-Al₂O₃.*”. ITCM, Tamps. AMIDIQ. Octubre. (2005). 253-260.

[2.41] R. Fuentes- Ramírez, F. J. Romero-Ledesma, M. Martínez-Rosales y J. Romero, “*Deshidratación de isopropanol con circonia superácida*”, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 (2006) 79-83.

[2.42] Xiao-Rong Chen, Yu-Qiao Du, Chang-Lin Chen, Nan-Ping Xu y Chung-Yuan Mou, “*Highly active and stable n-pentane isomerization catalysts without noble metal containing: Al- or Ga-promoted tungstated zirconia*”, Catalysis Letters, 111 (2006) 187-193 .

CAPITULO III

3. Metodología Experimental

Como se menciona anteriormente, en el presente trabajo se sintetizó óxido de circonio modificado con boro (10, 15 y 20 % peso de iones borato) con la finalidad de estudiar el efecto de la concentración del boro en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Para cumplir con este objetivo, se desarrollaron las siguientes etapas experimentales (Figura 3.1) [3.1].

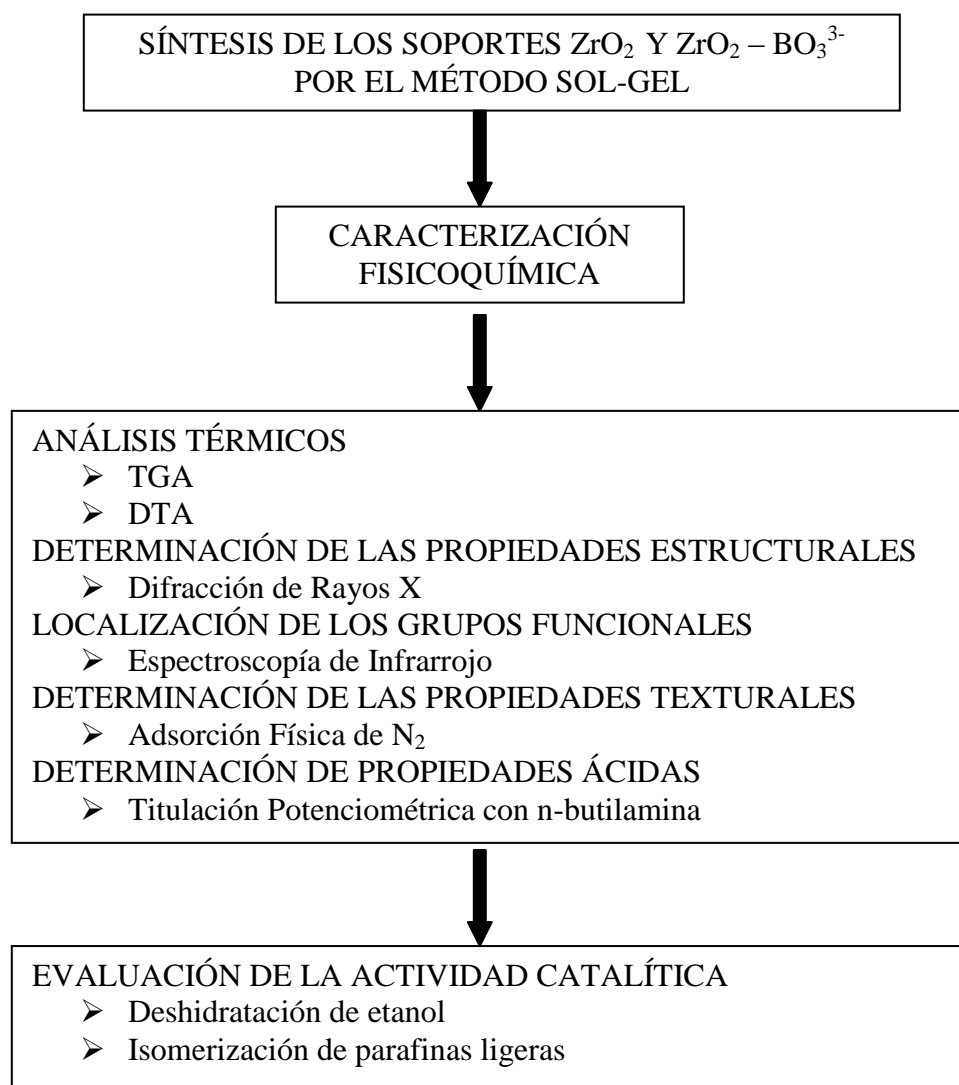


Figura 3.1 Metodología aplicada en la investigación

3.1. Reactivos

En la Tabla 3.1 se presentan los reactivos que se emplearon para la síntesis de los soportes y sus especificaciones.

Tabla 3.1
Descripción de los reactivos utilizados en la síntesis de los soportes

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
n-butóxido de circonio IV	$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Aldrich	80% en peso en solución de 1-butanol
1-butanol	$[CH_3(CH_2)_2OH]$	Aldrich	99.9%
Ácido bórico	H_3BO_3	Aldrich	99.9%
Agua desionizada	H_2O	Laboratorio Catálisis	99.9%

3.2. Síntesis de ZrO_2

El hidróxido de circonio se preparó por el método sol-gel, las relaciones molares utilizadas para la síntesis de todos los materiales fueron: Alcohol/Alcóxido de 12 y Agua/Alcóxido de 8. Inicialmente se homogenizó una mezcla de n-butóxido de circonio IV y $\frac{3}{4}$ partes del total del 1-butanol necesario para la síntesis.

La hidrólisis se realizó con la $\frac{1}{4}$ parte del alcohol restante y agua, la mezcla se adiciono por goteo lento manteniendo el medio de síntesis con agitación constante y $70^\circ C$ de temperatura, manteniendo un $pH = 8$ durante la síntesis, la reacción de hidrólisis tomó 2 horas. El gel obtenido se añejó por 72 h. El hidrogel obtenido se secó a $100^\circ C$ por 24 h. El hidróxido de circonio recuperado se calcinó en atmósfera dinámica de aire (40ml/min) a $600^\circ C$ durante 3h, utilizando una velocidad de calentamiento de $3^\circ C/min$ [3.2].

3.3. Síntesis de $ZrO_2 - BO_3^{3-}$

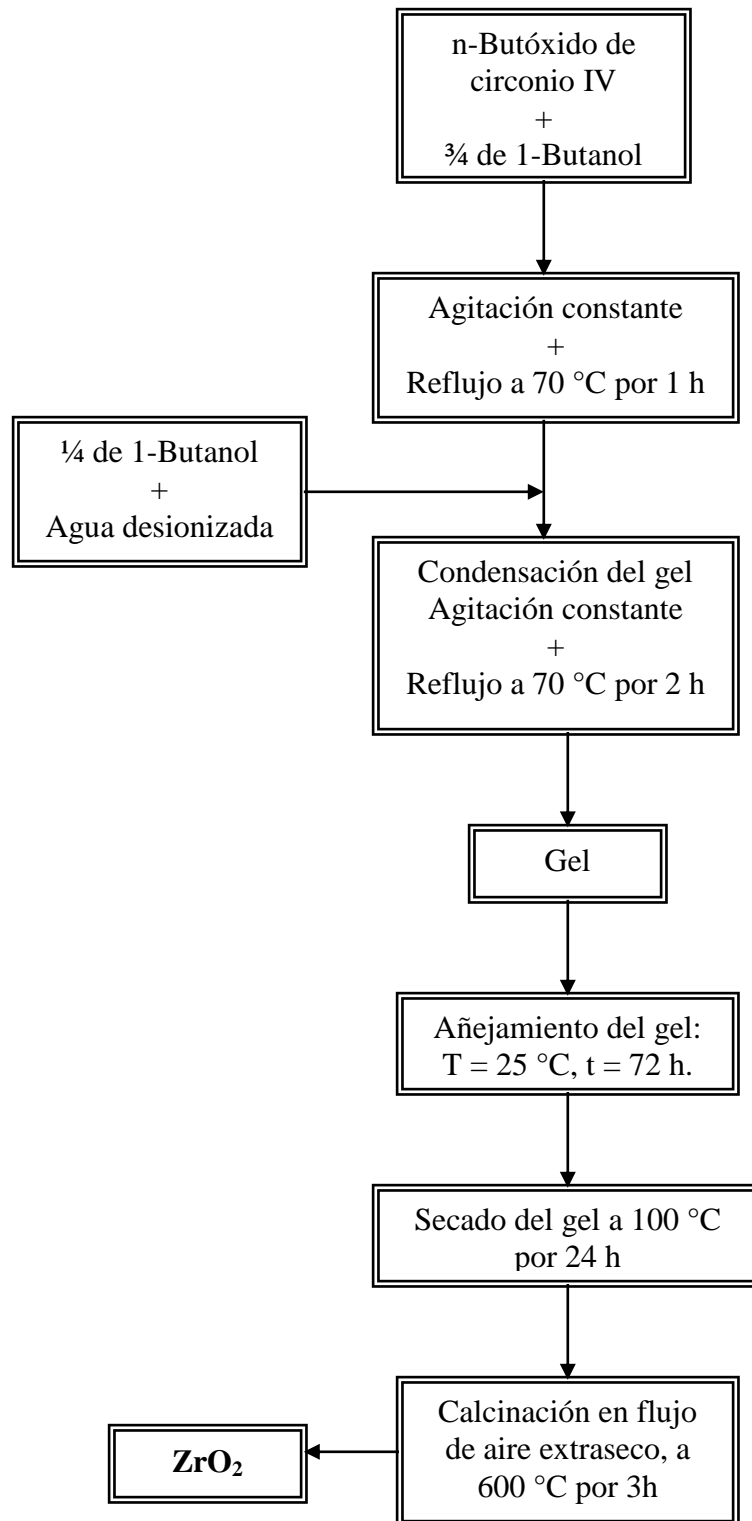
La impregnación del $Zr(OH)_4$ con el agente ácido se llevo a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, adicionando la cantidad necesaria de agente acidificante para obtener un 10, 15 y 20 % peso de iones boro usando como fuente iones borato del ácido bórico. Los hidróxidos modificados se secaron a $100^\circ C$ por 24 h y posteriormente se calcinaron en atmósfera dinámica de aire a $600^\circ C$ durante 3h [3.2].

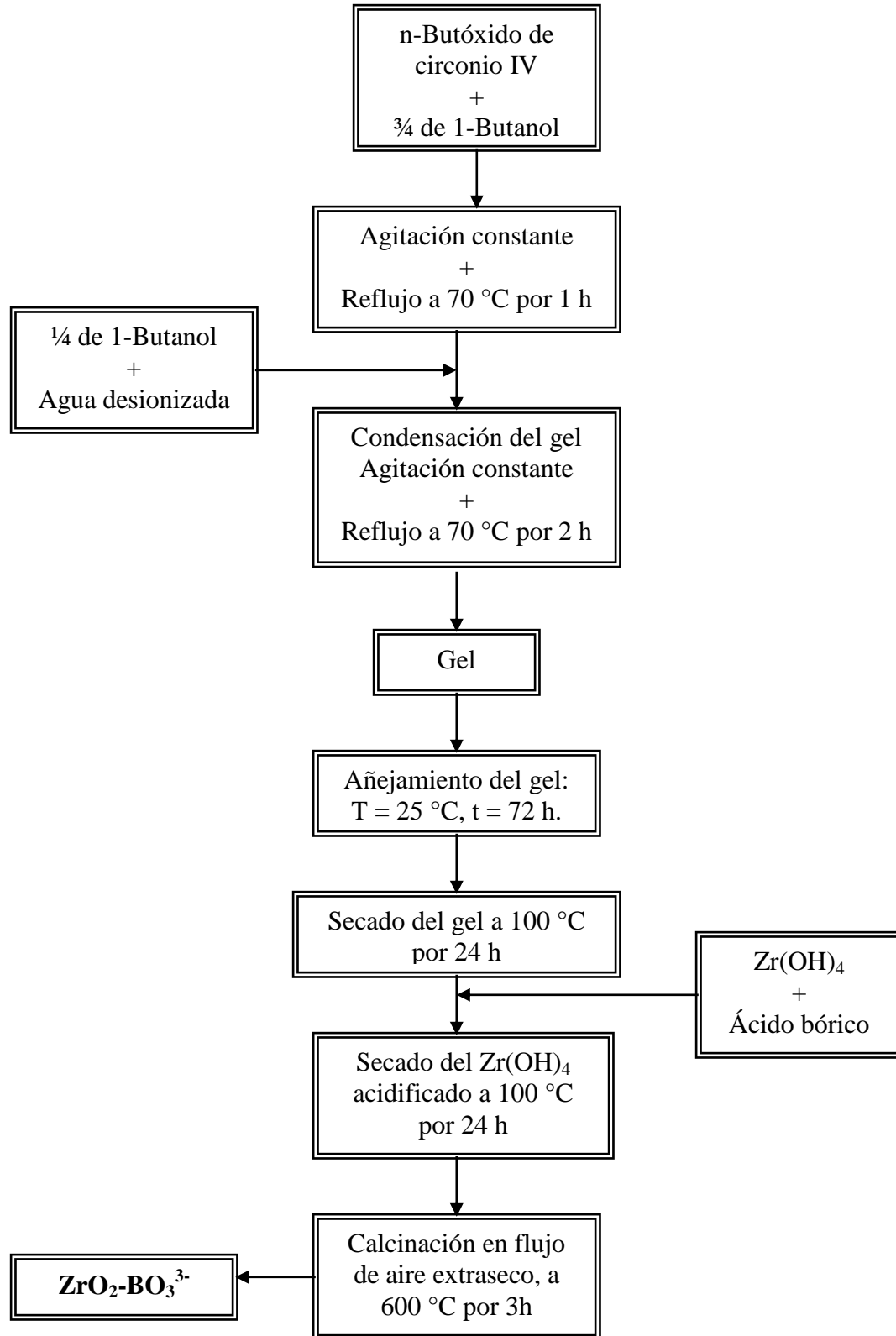
Tomando la temperatura de calcinación y el agente acido como referencia, se desprende la nomenclatura citada en la tabla 3.2.

Tabla 3.2
Nomenclatura de los óxidos de circonio sintetizados.

Soporte	Procurador de iones borato	% de impregnación del agente ácido	Temperatura de Calcinación ($^\circ C$)
ZrO_2	-----	-----	600
ZB10	H_3BO_3	10	600
ZB15	H_3BO_3	15	600
ZB20	H_3BO_3	20	600

Las figuras 3.2 y 3.3 ilustran el proceso de síntesis del óxido de circonio y el óxido de circonio modificados con boro paso a paso.

Figura 3.2 Diagrama de síntesis de ZrO_2 .

Figura 3.3 Diagrama de síntesis de $\text{ZrO}_2\text{-BO}_3^{3-}$.

3.4. Síntesis de catalizadores a base de óxidos de circonio

Para evaluar su fuerza ácida y comportamiento catalítico, los materiales se probaron en la isomerización de parafinas ligeras, para lo cual, los soportes se impregnaron con un metal de carácter hidrogenante-deshidrogenante como el platino (Pt). La impregnación del soporte catalítico con el metal se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, utilizando diamino-dinitrito de platino (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$); Aldrich, 3.4% en peso, solución en hidróxido de amonio [3.3].

Las cantidades de la solución precursora para la impregnación del metal, se establecieron para depositar sobre la superficie del soporte un porcentaje teórico de Pt de 0.5% peso. Después de la impregnación, los materiales se secaron a 100°C por 6 h y se calcinaron en atmósfera dinámica de aire a 500°C (40ml/min) durante 3 h, utilizando una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La tabla 3.3 hace referencia a la nomenclatura designada para los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.3
Nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Procurador de iones borato	% de impregnación del agente ácido	Temperatura de Calcinación ($^\circ\text{C}$)
Pt/ZrO ₂	-----	-----	500
Pt/ZB10	H ₃ BO ₃	10	500
Pt/ZB15	H ₃ BO ₃	15	500
Pt/ZB20	H ₃ BO ₃	20	500

La figura 3.4 ilustra el proceso de síntesis de los catalizadores con base en óxidos de circonio y óxidos de circonio modificados con boro.

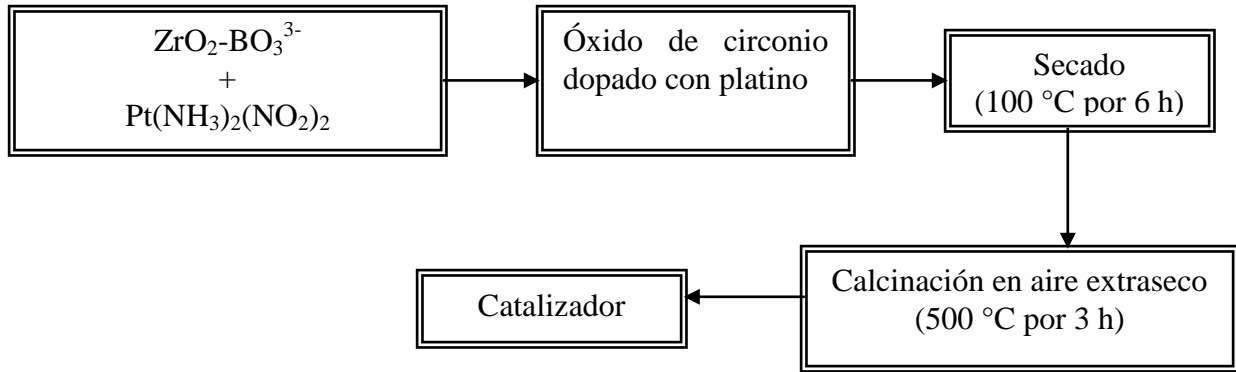


Figura 3.4 Diagrama de síntesis del catalizador

3.5. Consideraciones acerca de los postratamientos

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 son removidos. Generalmente la etapa de secado, es realizada a temperaturas mayores a la de 100 °C.

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

La remoción de la materia orgánica (alcóxidos residuales, alcoholes pesados y éteres productos de reacciones colaterales durante el proceso de síntesis), se lleva a cabo a temperaturas superiores de 200 °C. La calcinación es una de las etapas de activación del catalizador. Ya que tanto las condiciones de calcinación como las de reducción: temperatura, tiempo de tratamiento y el tipo de atmósfera, determinan en alguna forma el tamaño de partícula promedio, el área superficial, el área metálica, el estado químico del metal y su dispersión [3.3].

Refiriéndonos a la atmósfera de calcinación, se sugiere que para este tipo de materiales se use una atmósfera oxidante para obtener polvos blancos, la atmósfera oxidante ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. Todos los materiales deben de 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 la temperatura a una cercana a la ambiente; ya que puede presentarse el riesgo de colapsamiento de la estructura del material [3.3].

3.6. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son de gran importancia dentro del campo de la catálisis, ya que conocer las características que poseen los materiales permite entender el porque de su comportamiento en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y relacionarlas posteriormente con la actividad catalítica, en nuestro caso la evaluación propuesta fueron las reacciones de deshidratación de etanol e isomerización de parafinas ligeras.

Existe un gran número de técnicas de caracterización, sin embargo, en el presente trabajo solo algunas de ellas fueron posible llevar a cabo, en el caso del hidróxido de circonio sintetizado $[Zr(OH)_4]$ se caracterizó mediante el análisis térmico en un equipo TA Instruments STD 2960, la muestra se analizó en flujo de aire extraseco (10 ml/min) a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/min$, en el intervalo de temperaturas de 25 a $900^{\circ}C$. Con la finalidad de entender la serie de procesos físicos y químicos que ocurren durante su transformación a ZrO_2 .

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de $0-70^{\circ}$ en la escala 2θ . La espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBR como aglutinante (2% en peso).

Los soportes también fueron analizados mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, con el fin de evaluar la acidez así como determinar la máxima fuerza ácida del material. La deshidratación catalítica de etanol se realizó en un reactor tubular de vidrio durante una hora, a una presión atmosférica y un WHSV = 16h^{-1} , utilizando 100 mg de soporte y una relación $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3.87$. También los catalizadores fueron evaluados en la reacción de isomerización de parafinas ligeras. A continuación se describen brevemente las técnicas que se utilizaron en este trabajo.

3.6.1. Análisis térmico

Este tipo de análisis permite determinar los cambios físicos y químicos de los materiales sólidos sintetizados en función de la temperatura aplicada bajo una atmósfera de gas controlada.

El análisis termogravimétrico (TGA), consiste en someter los sólidos a velocidad ascendente de calentamiento, registrando la pérdida de peso del material en función de la temperatura [3.2].

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando la muestra se somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. En principio, la técnica es cualitativa e indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso.

Los materiales preparados por el método sol-gel en forma de gel seco, contienen agua y radicales OH tanto en la superficie como aglomerados en su estructura interna, lo cual requiere de un tratamiento térmico para eliminarlos, ocasionando pérdidas de peso, así como cambios estructurales por la combustión de la materia orgánica residual. Para este análisis, se utilizó un equipo TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA

3.6.2. Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X nos permitió caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro promedio de los cristales. Esta técnica se aplica tanto al análisis cualitativo como cuantitativo, identificando con esto los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material.

Tradicionalmente, el estudio de la estructura de sólidos suele llevarse a cabo mediante técnicas de rayos X, la cual determina parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas.

El principio en el cual está basada la técnica es que los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas, originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. La difracción de rayos X es actualmente, la técnica experimental más eficaz de que se dispone para conocer la estructura y la microestructura de los sólidos.

Esta técnica se utiliza ampliamente en catálisis y permite conocer las fases estructurales y el grado de cristalinidad de los sólidos. Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados en este trabajo, se obtuvieron mediante un Difractómetro de Rayos X marca Bruker AXS D8 Advance el cual utilizó radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), un monocromador de grafito en el haz secundario y se empleó 0.5 g de muestra.

La preparación de la muestra comprende la trituration de la misma hasta obtener un polvo fino homogéneo el cual es colocado en el porta muestra del equipo, esto previo al análisis en el Difractómetro, donde se somete al haz de rayos X para medir su dispersión. Las muestras se analizaron con rotación y una velocidad constante de barrido entre los ángulos 0° y 70° en la escala de 2θ .

El software del equipo cuenta con un banco de datos de la 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 en cada material.

3.6.3. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

La finalidad de las aplicaciones de espectroscopía infrarroja es la determinación de los grupos funcionales que contiene una determinada muestra, debido a que cada compuesto tiene ciertas vibraciones características, a partir del estudio de los espectros de absorción en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} ; la radiación en el infrarrojo medio, (que corresponde a las frecuencias vibracionales de moléculas). Cuando una molécula absorbe luz infrarroja comienza a vibrar.

Esta técnica se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra y KBr como aglutinante (90% en peso), utilizando un número de barridos de 14 y una resolución de 4cm^{-1}

3.6.4. Fisisorción de Nitrógeno (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 gaseosa que no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas mediciones está basada en el

fenómeno de adsorción y ha dado lugar el método ideado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET).

La propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido (o líquido). Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido (o líquido), sea mayor en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido (o líquido). Este fenómeno universal y espontáneo ha recibido el nombre de adsorción.

La intensidad con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas ha originado que se clasifique el fenómeno adsorptivo en adsorción física y adsorción química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida; esta fuerza debido a su debilidad, permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Sin embargo, en la adsorción química las fuerzas de interacción son más intensa y localizadas, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que se le interviene algunas de las moléculas del sólido. Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan solo por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aun este procedimiento puede ser insuficiente [3.4].

La fisisorción de nitrógeno para determinar el área específica y las propiedades texturales de los materiales, se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350°C con el propósito de eliminar la humedad y posibles impurezas retenidas físicamente en la superficie del sólido.

3.6.5. Titulación Potenciométrica con n-butilamina

La técnica de titulación potenciométrica es un método reportado inicialmente por Goldstein y modificado por Cid y Pecchi [3.5]. Esta técnica es útil para conocer la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sólidos, así como el número total de sitios en función del

volumen gastado por el agente titulante (n-butilamina). Esta molécula básica es adecuada para titular sitios ácidos superficiales de intensidad media fuerte [3.6].

Para la realización de esta técnica se pesaron 100 mg de muestra, la cual previamente se secó en una estufa a 120°C por 24 h. El material 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, simultáneamente se adicionaron 0.2 ml de la solución titulada de n-butilamina (NBTA) 0.025 M. El sistema se dejó en agitación durante 3 horas. Al término de este tiempo, se tomó la lectura del pH y del potencial eléctrico que corresponde a la máxima fuerza ácida de la muestra (M.F.A), esto con la ayuda de un potenciómetro digital JENWAY modelo 3310. Enseguida se inició la titulación de la muestra y cada dos minutos se adicionaron 0.2ml de agente titulante, al mismo tiempo, se tomó la lectura del pH y potencial eléctrico.

Mediante el mismo procedimiento se siguió titulado hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. La masa del sólido y la cantidad de agente titulante utilizada para alcanzar el equilibrio, dependen de la acidez del material analizado.

La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse acorde con la escala reportada por Pizzio y col.: $M.F.A > 100$ mV (sitios ácidos muy fuertes), $0 < M.F.A. < 100$ mV (sitios ácidos fuertes), $-100 < M.F.A. < 0$ mV (sitios ácidos débiles) y $M.F.A. < -100$ (sitios ácidos muy débiles) [3.7].

3.6.6. Deshidratación de alcoholes

3.6.6.1. Descripción del sistema de reacción de deshidratación de alcoholes.

Las pruebas se realizaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y a flujo continuo (Figura 3.5). El sistema consta esencialmente de: una *sección de saturación del reactivo*, constituida por un saturador de vidrio (suspendido dentro de un baño térmico), el

cual permite manipular la cantidad de reactivo que se introduce al reactor mediante el control de su presión de vapor (la cual es función de la temperatura a la que se encuentra el saturador). La temperatura del saturador se mantiene constante, mediante la recirculación de etilenglicol, el cual previamente es enfriado a la temperatura deseada mediante un sistema de refrigeración; una *sección de reacción*, en la que el componente principal es un reactor tubular tipo “U” de vidrio pyrex, que posee un filtro poroso que sirve como soporte al catalizador. El reactor se encuentra alojado en un horno de calentamiento con control de temperatura; además del reactor, esta sección cuenta con líneas y válvulas de control de flujo conectadas a la *sección de análisis de los productos*, que consta de un cromatógrafo de gases marca Varian, modelo 3300, con detector de ionización de flama, conectado en línea y provisto de una columna, la cual presenta diferentes especificaciones dependiendo del tipo de reacción. Un integrador Spectra Physics 500 traduce la información proveniente del cromatógrafo [3.8].

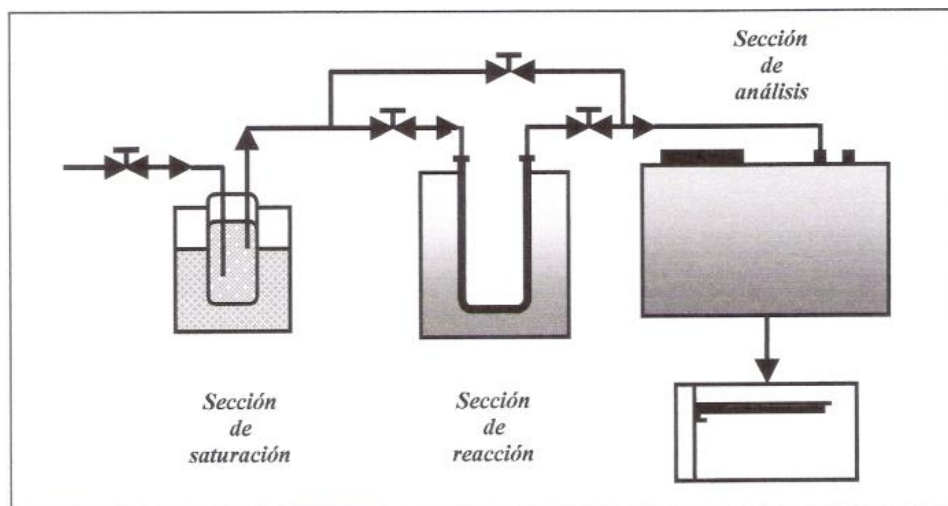


Figura 3.5 Diagrama simplificado de la microplanta para la deshidratación de alcoholes.

3.6.6.2. Deshidratación Catalítica de Etanol

La deshidratación de etanol se ha usado como reacción prueba para determinar la acidez y establecer las características intrínsecas de los catalizadores (Shinohara et al., 1997a [3.9]; Shinohara et al., 1997b [3.10]; Lin y Ko, 2000 [3.11]).

Diferentes factores influyen la conversión y la distribución de productos en la deshidratación catalítica de etanol. Se acepta que los catalizadores de naturaleza ácida son selectivos hacia los productos de deshidratación, es decir, el etileno y el dietil éter; mientras que los de naturaleza básica tienden a ser selectivos hacia la deshidrogenación formando acetaldehído [3.9]. En los catalizadores ácidos, a baja temperatura de reacción se suele favorecer la formación de dietil éter, en tanto que a temperaturas altas se produce el etileno como producto principal. Se hace énfasis en el efecto de la temperatura de reacción, con miras a desarrollar un catalizador para la producción de etileno que opere a condiciones moderadas.

La evaluación de la deshidratación catalítica de etanol empleando los soportes acidificados, se realizaron en una microplanta de laboratorio, esta fue llevada a cabo durante una hora, a una presión atmosférica y un $WHSV = 16h^{-1}$, utilizando 100 mg de soporte y una relación $N_2/C_2H_6O = 3.87$

El análisis de los productos de la reacción de deshidratación de etanol se efectuó en línea acoplando la instalación de microactividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada Porapak QS 80/100 Chromosorb de 3 m de longitud.

Gas de arrastre en la columna	N_2
Flujo de gas de arrastre	20 ml/min
Temperatura de la columna	165 °C
Temperatura del inyector	200 °C
Temperatura del detector	200 °C

3.6.7. Actividad Catalítica

Un parámetro importante para distinguir la habilidad de los catalizadores en un proceso es indiscutiblemente la *actividad catalítica*, la cual es una expresión con la que podemos referirnos a la eficiencia de los materiales, por ejemplo: ¿Qué hacen?, ¿Cuándo se usan? y

¿Cuánto miden?. De tal manera, que la actividad de un catalizador representa la velocidad a la cual procede la reacción, para fomentar el equilibrio químico [3.12]. Para que la *actividad catalítica* cumpla su compromiso de “mejorar” una reacción química, es necesario seleccionar los componentes químicos correctos, y encontrar un buen acceso a los sitios activos; es decir en los sectores donde la reacción toma lugar. Esto es, la actividad de un sólido catalítico, depende de la actividad catalítica por unidad de superficie y la magnitud de la superficie disponible a la molécula reaccionante. La actividad ha sido usada como una medida de acidez y fuerza ácida [3.13].

La reacción de isomerización de n-hexano se llevo a cabo durante 3 h en un reactor tubular de lecho fijo operando a 250°C, presión atmosférica, relación de $H_2/C_6 = 6$. El catalizador, previo a la reacción, se redujo durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a 350 °C. El análisis de los productos de reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de microactividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con 23% SP-1700 sobre 80/100 Chromosorb de 6 m de longitud.

Gas de arrastre en la columna	N ₂
Flujo de gas de arrastre	30 ml/min
Temperatura de la columna	50 °C
Temperatura del inyector	200 °C
Temperatura del detector	200 °C

El tiempo de retención de los compuestos y sus respectivas áreas fueron registrados en los cromatogramas obtenidos en cada análisis, con los cuales se obtiene información valiosa de actividad y selectividad de la reacción.

3.7. Bibliografía

[3.1] F. E. Lugo Del Ángel, “Alquilación de benceno con propileno con $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}\text{-CeO}_2$: efecto de la concentración de Ce”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2006).

[3.2] L. A. Cortez Lajas, J. M. Hernández Enríquez, A. Castillo Mares, J. L. Rivera Armenta, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano y R. García Alamilla. “Isomerización de n-pentano mediante óxidos de circonia dopados con ión borato”. ITCM, Tamps. AMIDIQ, Mayo. (2006). 321-327.

[3.3] J. M. Hernández Enríquez, “Síntesis y Caracterización de ZrO_2 dopada con agentes ácidos aplicadas en reacciones de isomerización de parafinas ligeras”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2007).

[3.4] J. Jiménez Ponce, Tesis de maestría, ITCM, 2002.

[3.5] 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.

[3.6] Domínguez J. M., *Appl. Catal. A.* 197, (2000) 119-130.

[3.7] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 233-239.

[3.8] J. M. Hernández Enríquez., “Isomerización del n-pentano con catalizadores a base de $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ y $\text{Pt/CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2003).

[3.9] Shinohara, Y, “A computational chemical investigation of the dehydration and dehydrogenation of ethanol on oxide catalysts”, *Journal of Chemical Software*, **Vol. 4**, No. 3, 1997, pp. 89.

[3.10] Shinohara, Y, “Study of the interaction of ethanol with the Bronsted and Lewis acid sites on metal oxide surfaces using the DV-Xa method”, Journal of Chemical Software, **Vol. 4**, No. 41, 1997, pp. 1-12.

[3.11] Lin, H.; Ko, A., “Alcohol dehydration over ZSM-5 type zeolita, montmorillonite clay and pillared montmorillonite”, Journal of Chinese Chemical Society, **Vol. 47**, 2000, pp. 509-518.

[3.12] Szabó Z. G., Kallo D. “Contact catálisis”, Elsevier, **1** (1976) 311-313 y 424-426.

[3.13] M. R. Aragón Silva., “Síntesis y caracterización de circonia promovida con WOx”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2003).

CAPÍTULO IV

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los soportes de ZrO_2 puro y acidificados con diferentes porcentajes de boro, así como la aplicación de estos catalizadores en la reacción de deshidratación de etanol e isomerización de parafinas ligeras.

4.1 Análisis térmicos TGA y DTA

El hidróxido de circonio $[Zr(OH)_4]$ sintetizado por el método sol-gel se estudio mediante esta técnica de caracterización, para poder entender la serie de procesos físicos y químicos que ocurren durante su transformación a óxidos de circonio (ZrO_2). Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran el análisis térmico gravimétrico y diferencial respectivamente del $Zr(OH)_4$.

El comportamiento térmico del $Zr(OH)_4$ muestra tres diferentes etapas de pérdidas de peso (Figura 4.1) en función de la temperatura. Las dos primeras etapas se registraron a temperatura ambiente y $200^\circ C$ y corresponden a la eliminación de agua adsorbida físicamente y a la evaporación de alcohol ocluido del sólido [4.1]. Las pérdidas de peso se registraron en el perfil DTA como un cambio endotérmico centrado a los $50^\circ C$ lo que confirma el proceso de evacuación de humedad y alcohol de la estructura del sólido. La pérdida de peso observables a $200^\circ C$ y $400^\circ C$ están relacionada con dos procesos de diferente naturaleza, el primero es atribuido a la combustión de la materia orgánica residual, proceso que se registró en el perfil del DTA como dos cambios exotérmicos localizados a $270^\circ C$ y $298^\circ C$ [4.1- 4.3]. El cambio que se produce alrededor de $400-450^\circ C$ se explica como la transformación de la fase hidróxido $Zr(OH)_4$ a ZrO_2 , etapa que involucra algunas etapas de eliminación de agua estructural, así como pérdida de grupos hidróxilo terminales [4.4 - 4.7].

Las transformaciones del hidróxido de circonio en función de la temperatura de calcinación condujeron una pérdida global de peso de un 34 %.

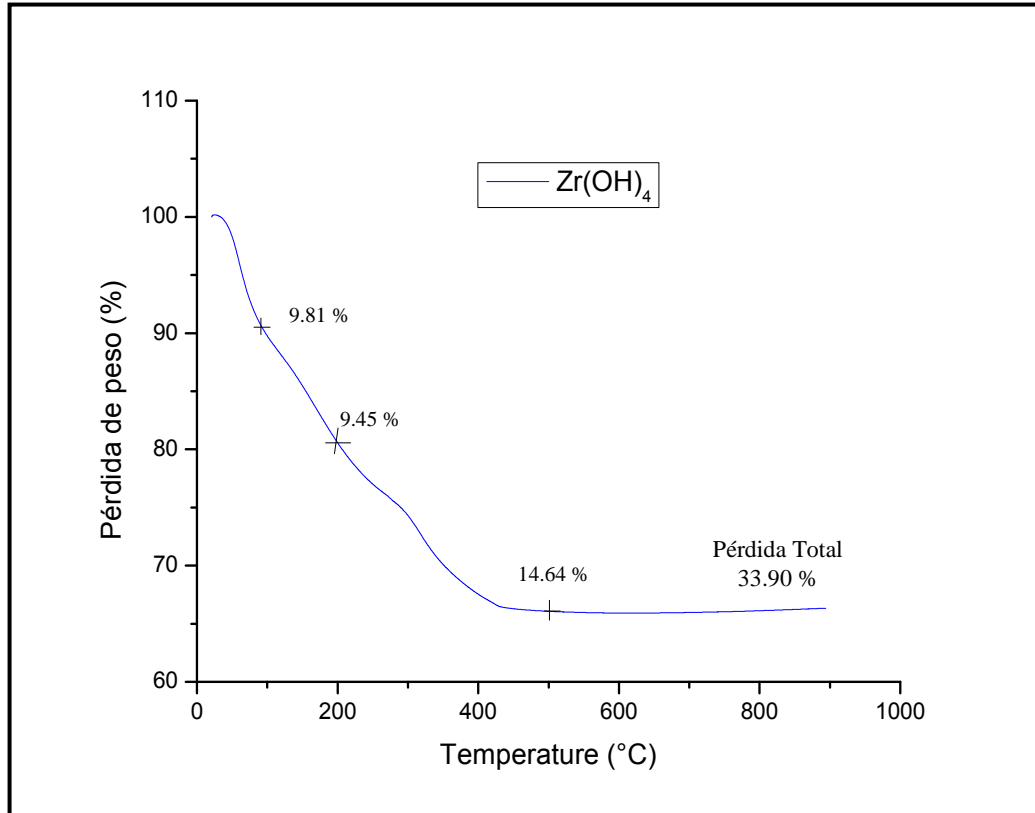


Figura 4.1 Curva TGA de la transformación del Zr(OH)_4 de temperatura ambiente a 900 °C.

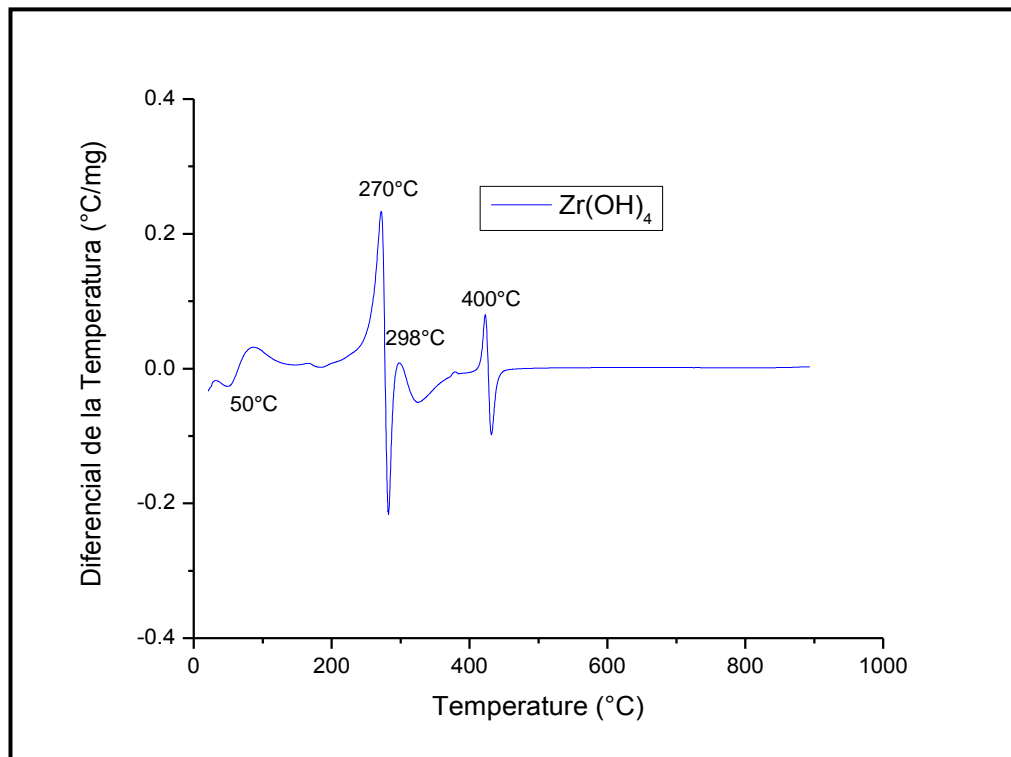


Figura 4.2 Curva DTA de la transformación del Zr(OH)_4 a ZrO_2 .

En la tabla 4.1 se resumen los procesos físicos-químicos que ocurren en el hidróxido de circonio en función de la temperatura.

Tabla 4.1
Transformaciones del $Zr(OH)_4$ asociadas con la temperatura

Técnica	Temperatura (°C)	Proceso Térmico
TGA	30 – 200	Desorción de agua superficial y solventes ocluidos en la red (residuos de alcohol y evaporación de disolventes).
	200 – 500	Combustión de materia orgánica residual.
DTA	30 – 150	Endoterma de evaporación de disolventes.
	200 – 350	Cambios exotérmicos localizados a 270°C y 298°C indican la combustión de residuos orgánicos.
	350 - 500	Transformación del $Zr(OH)_4$ a ZrO_2 y el arreglo cristalino del ZrO_2 amorfo a fase tetragonal. Etapa que involucra la desorción de agua estructural y pérdidas de grupos hidróxilo terminales.

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X revelan una importante diferencia en el estado de cristalinidad de los sólidos por efecto de la temperatura de calcinación. En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de ZrO_2 y $ZrO_2-BO_3^{3-}$ modificadas con 10, 15 y 20 % en peso de iones borato. En el óxido de circonio puro co-existen la estructura monoclinica identificada por las líneas de difracción 24.6°, 28.3° y 31.5° y la estructura tetragonal identificada por sus picos de difracción característicos a 30.28°, 35.28°, 50.42°, 60° y 63° en la escala 2θ [4.8]. El óxido de circonio que se impregnó con iones borato (ZB10, ZB15 y ZB20) presentan únicamente la estructura tetragonal del óxido de circonio cuyas líneas de difracción se registraron a 30.28°, 35.28°, 50.42°, 60° y 63° en la escala de 2θ [4.8 – 4.11].

En los soportes ZB15 y ZB20 se observa un pico localizado a 28° (en la escala 2θ) atribuible a la estructura de la sassolite- H_3BO_3 -Triclínico, esto indica la presencia de cristales de ácido bórico en la superficie de los catalizadores. En el caso del material ZB10 no se observó la presencia de este pico de difracción debido probablemente al bajo porcentaje del ión borato que permitió una buena dispersión del boro en la superficie del soporte [4.12].

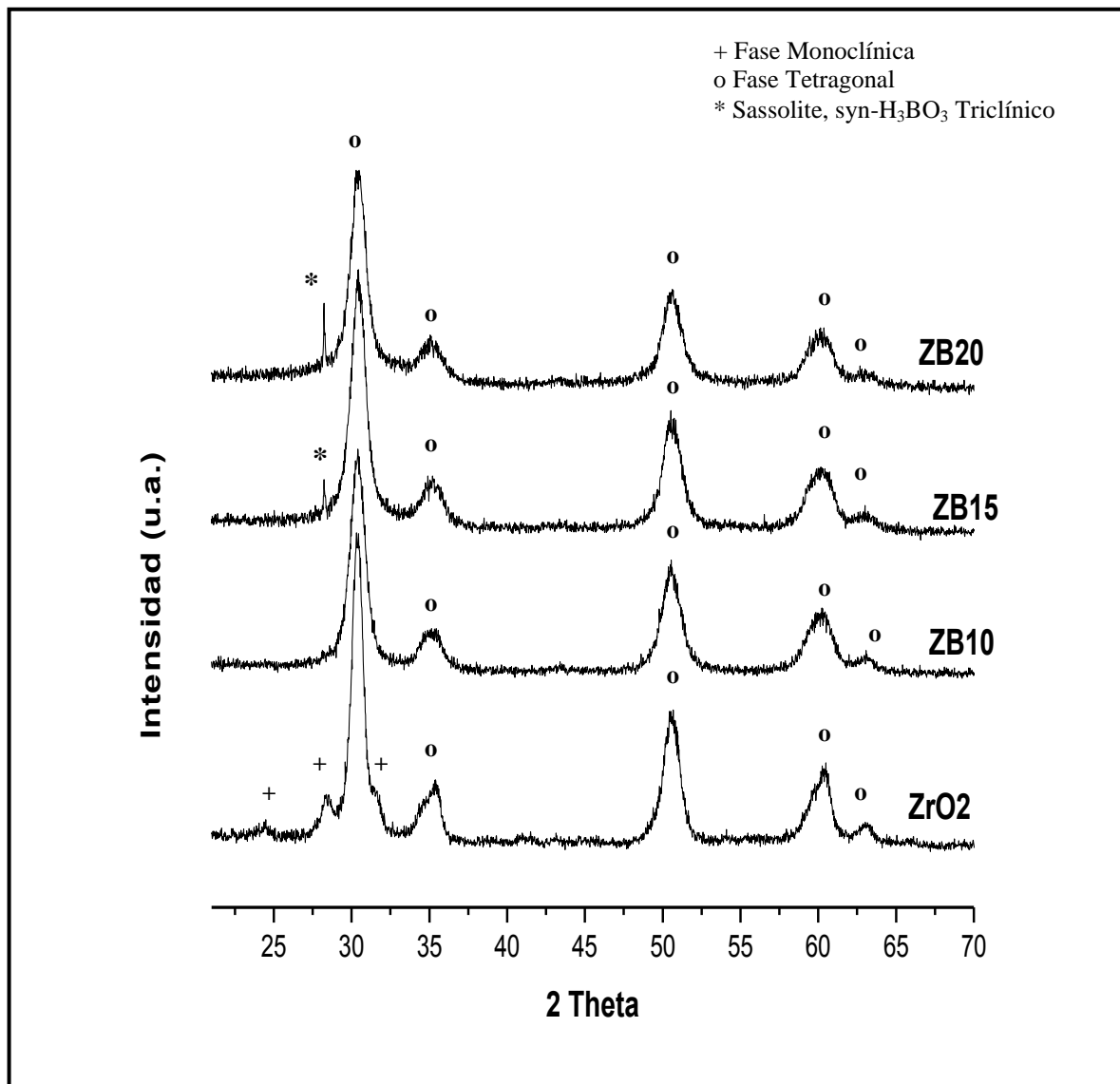


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos X del ZrO_2 puro y modificado con boro.

En la Tabla 4.2 se reportan el tamaño de cristalito del óxido de circonio puro y de los materiales modificados con boro. Los soportes de óxido de circonio modificados, ZB10, ZB15 y ZB20 son materiales mono-cristalinos. El tamaño de cristal obtenidos para estos materiales estuvieron alrededor de los 80 Å, mientras que el óxido de circonio puro se tiene cristalitas de alrededor de 103 Å lo que los sitúa entre los materiales nanocristalinos, la reducción en el tamaño del cristalito fue consecuencia de la adición del ión borato el cual tiene una fuerte interacción con el hidróxido de circonio incrementando su resistencia térmica e impidió el crecimiento del cristal. Otro efecto del ión borato sobre las propiedades estructurales del óxido de circonio consistió en la estabilización de la estructura tetragonal [4.9, 4.10].

El tamaño del cristal se determinó mediante la ecuación de Scherrer, en donde 0.9 es una constante característica de partículas esféricas, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación, B es la relación del ancho de pico medido a su altura media.

$$\tau = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

Tabla 4.2
Información cristalográfica de los óxidos de circonio sintetizados

Material	Tamaño de cristal (Å)	Fase cristalina
ZrO ₂	103	Monoclínica
		Tetragonal
ZB10	74	Tetragonal
ZB15	79	Tetragonal
ZB20	77	Tetragonal

4.3 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Los análisis de FTIR realizados confirman la discusión de los resultados obtenidos en los estudios de difracción de rayos X. La zona comprendida entre 2000–1600 cm^{-1} nos da información relevante sobre los grupos OH presentes en los soportes. Otra región de relevancia esta comprendida entre 1600-1000 cm^{-1} región en la que se presentan las vibraciones de flexión de los iones BO_3^{3-} y la zona entre 800–500 cm^{-1} muestra las bandas características del ZrO_2 conocida como la región de huellas dactilares [4.13].

En la Figura 4.4 se reportan los espectros de infrarrojo del ZrO_2 puro y las circonias modificadas con boro ($\text{ZrO}_2 - \text{BO}_3^{3-}$) calcinadas a 600°C. Comparando los espectros de las circonas modificadas ZB10, ZB15 y ZB20 con el espectro del ZrO_2 (Z600), pueden observarse una serie de amplias bandas entre 1500 y 850 cm^{-1} correspondientes a las circonias boratadas mientras en el espectro de la circonia pura únicamente muestra la existencia de bandas centradas entre de 750 a 500 cm^{-1} las cuales son reportadas para este tipo de materiales [4.14, 4.15]. Los mínimos acentuados alrededor de 1403-1375 y 1193 cm^{-1} corresponden a los iones BO_3^{3-} .

Las bandas correspondientes al ZrO_2 puro se ven afectadas con la incorporación de los iones boro disminuyendo su intensidad. Los análisis de infrarrojo muestran bandas correspondientes a la vibración de flexión del δ -OH situadas en 1630 cm^{-1} atribuidas a agua fisisorbida en el material u ocluída en el gel seco [4.16, 4.17]. También se debe a la presencia de alcoholes residuales y a grupos -OH asignados a los iones Zr^{+4} superficiales, aunque a temperaturas mayores de 200°C se ha reportado que la mayor parte del agua de hidratación superficial es removida, llevándose a cabo la deshidroxilación de las muestras, sin embargo se ha reportado que permanecen un gran número de grupos hidroxilo aún en materiales calcinados a 600°C [4.11, 4.16].

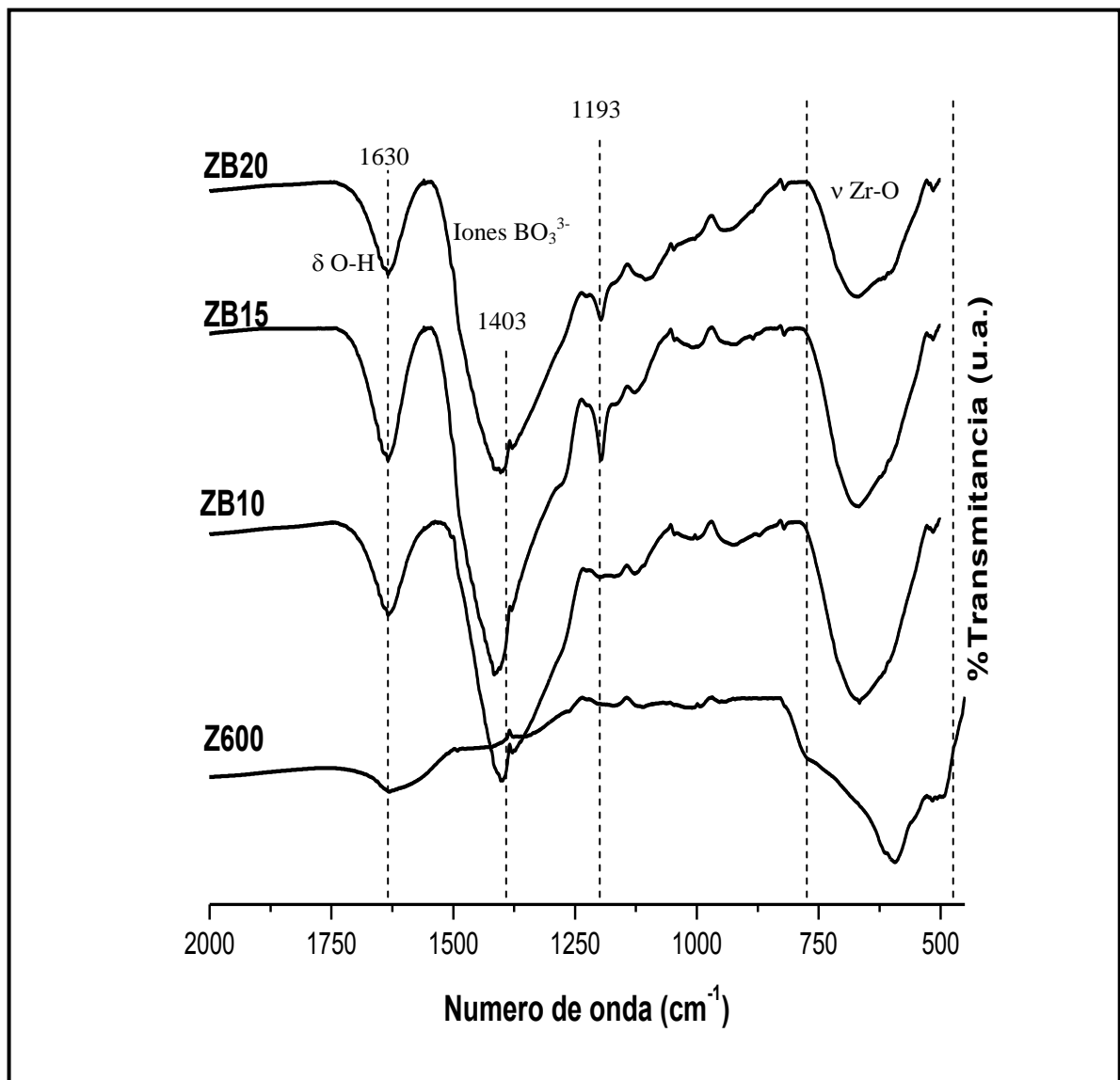


Figura 4.4 Espectros de FT-IR del ZrO_2 puro y modificados con boro.

Pequeños hombros en la región de 1125 a 1000 cm^{-1} característicos de estiramientos C-O-C y C-O, identifican la posible formación de un éter, el cual se genera durante la formación de gel. La calcinación de este tipo de materiales en atmósfera oxidante contribuye a la combustión de la materia orgánica remanente en el sólido, disminuyendo la presencia de este tipo de compuestos, aún así, su existencia se registraron como leves flexiones en esta región [4.16].

4.4 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales como: el área específica, volumen de poro y diámetro de poro del óxido de circonio puro y los modificados con boro se reportan en la tabla 4.3. En la literatura se ha reportado que la principal desventaja del ZrO_2 para su uso como soporte o catalizador es su baja área específica y que ésta es promovida por las altas temperatura de calcinación que se requieren para obtener las fases cristalinas activas y que ocasionan fuertes problemas de sinterización [4.16].

Los resultados de adsorción física de nitrógeno muestran claramente que la introducción de iones borato en la estructura de la circonia conduce a un incremento en el área específica de los materiales respecto al área del ZrO_2 puro. Altas cargas de boro causan la reducción del área específica, sin embargo, el área del material modificado es mayor a la del ZrO_2 puro. La introducción del boro produce un efecto positivo sobre el área específica debido a que promueve mayor resistencia térmica que evita la sinterización de la superficie y el crecimiento del tamaño del cristalito.

Respecto al volumen del poro, se observa un aumento gradual en este parámetro en la circonia modificada con el ión borato. El diámetro del poro es mayor en el ZrO_2 puro en comparación con ZB10 y menor con respecto a los materiales ZB15 y ZB20. Los valores obtenidos para diámetro de poro de ZrO_2 , ZB10, ZB15, ZB20 se encuentran dentro del rango reportado para materiales mesoporosos [4.18-4.19].

La tabla 4.3 reporta las propiedades texturales del óxido de circonio puro y modificado con boro.

Tabla 4.3

Propiedades texturales del óxido de circonio puro y modificados con boro.

Soporte	Área específica (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (Å)
ZrO₂	12	0.019	62
ZB10	89	0.083	37
ZB15	70	0.18	101
ZB20	54	0.21	154

4.4.1. Isotermas de adsorción-desorción

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

4.4.1.1. Óxido de circonio puro ZrO₂

La isoterma adsorción-desorción de nitrógeno resultante del análisis del ZrO₂ se observa en la figura 4.5 los datos se ajustan a una isoterma del tipo III, con histéresis tipo H3, característica de materiales con poros con tamaño y forma no uniforme [4.20].

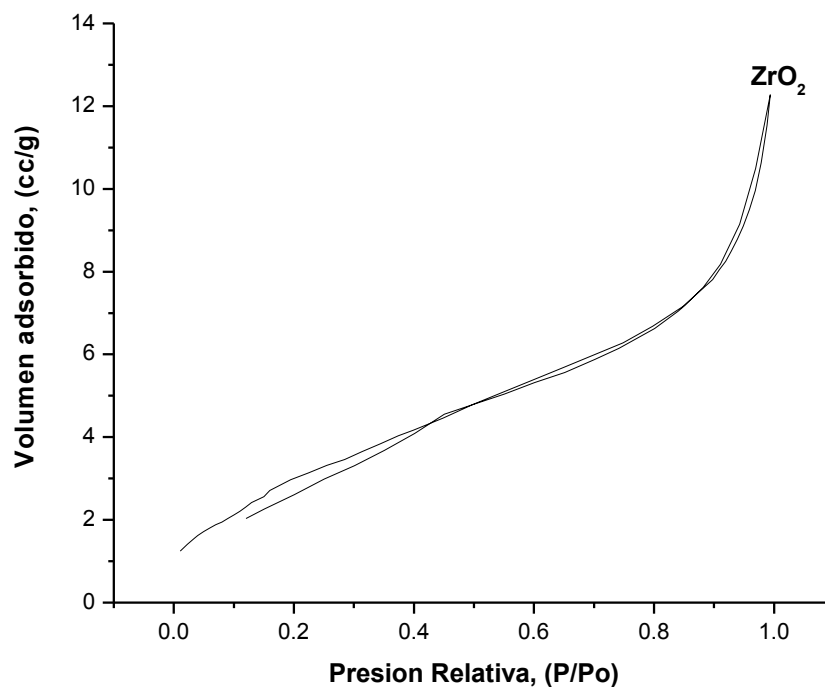


Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción del ZrO₂.

4.4.1.2. Óxidos de circonio modificados con boro

En general los óxidos de circonio modificados con boro presentaron isothermas de adsorción del tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer-Deming-Teller, con variaciones o corrimientos en el punto de convergencia del ciclo de histéresis; generalmente este tipo de isoterma se presenta en sólidos mesoporosos (figura 4.6, 4.7 y 4.8) [4.21, 4.22, 4.23].

Las muestras ZB10 presento un ciclo de histéresis tipo H1, la cual es característica de poros con tamaño y forma uniforme, mientras los materiales ZB15 y ZB20 presentaron un

amplio ciclo de histéresis del tipo H4, característica de materiales con poros con tamaño y forma uniforme característica de materiales mesoporosos [4.21].

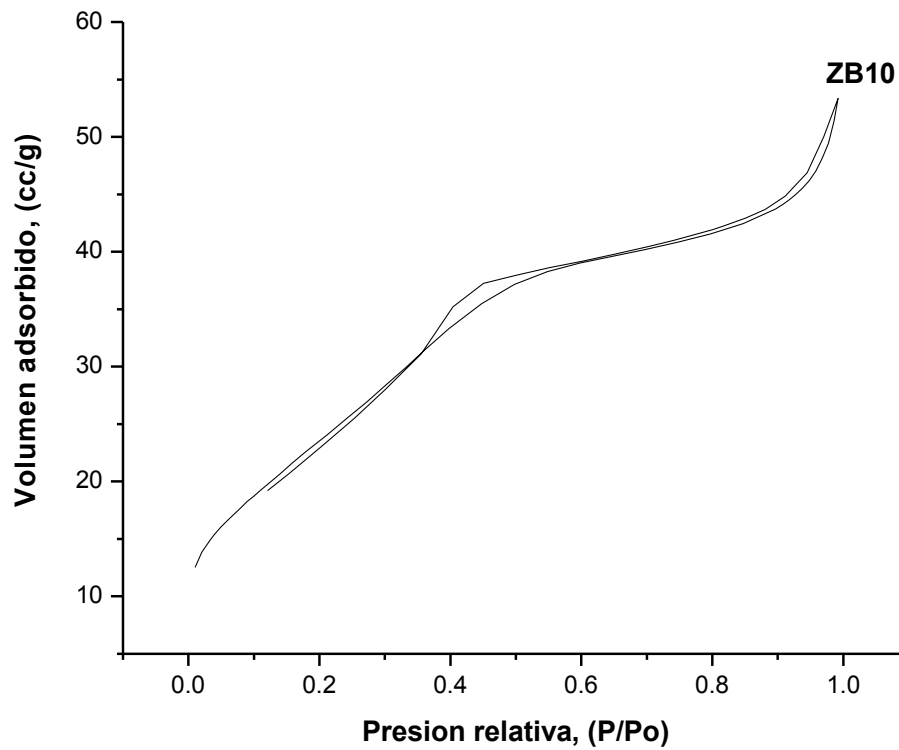


Figura 4.6 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB10.

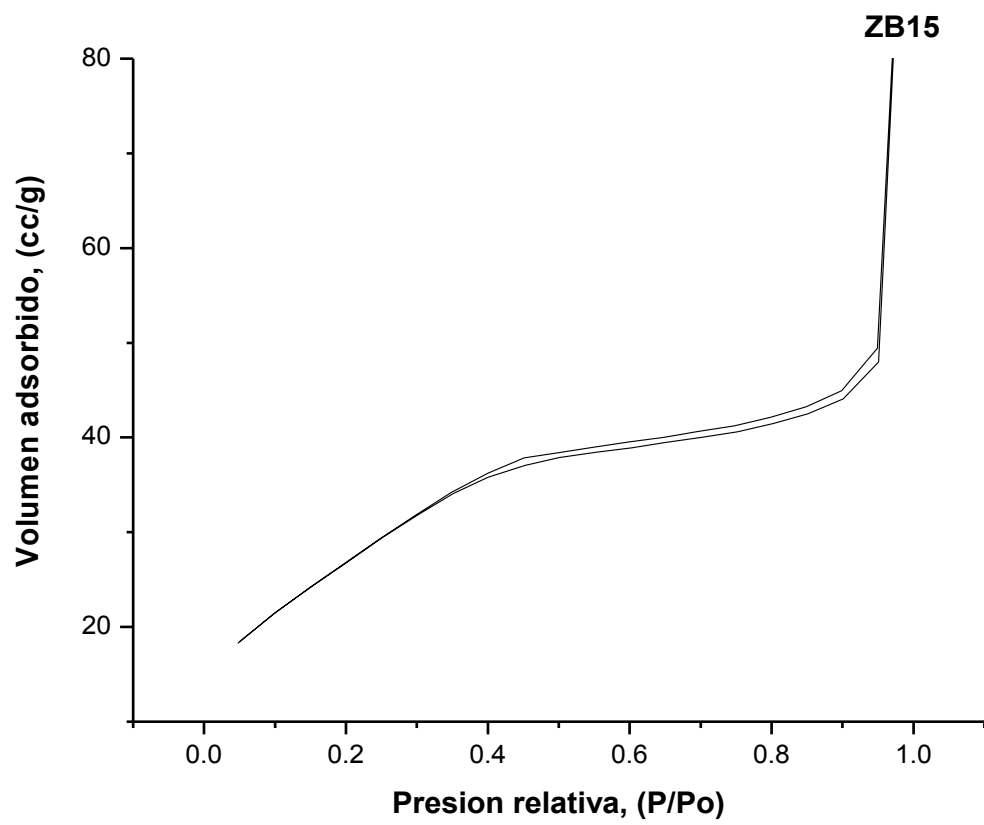


Figura 4.7 Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB15

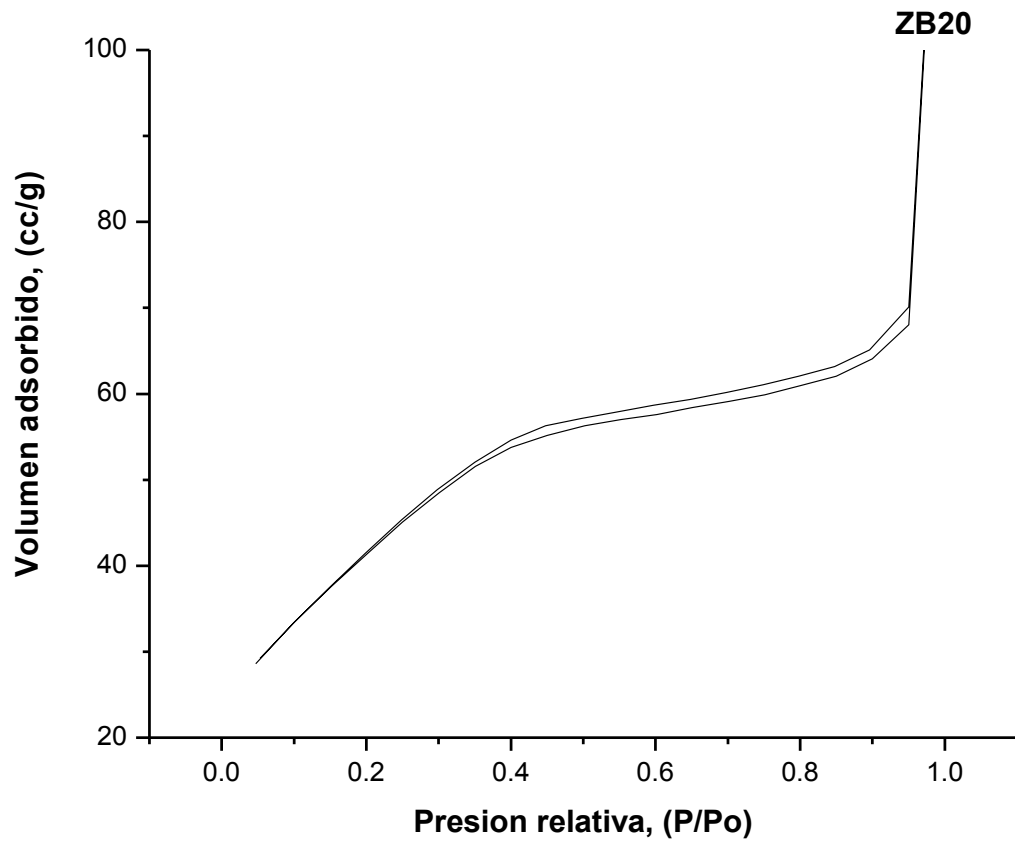


Figura 4.8 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del material ZB20

4.4.2. Distribución de diámetro de poro.

Cuantificar la distribución del tamaño de los poros de un sólido es de vital importancia debido a que en la estructura porosa se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. Por tal motivo es necesario conocer si los poros son del tamaño adecuado que permitan a las moléculas de los reactantes transitar en los poros y aprovechar totalmente el área del material [4.13].

4.4.2.1. Óxido de circonio

La distribución del tamaño de poro en el material ZrO_2 indica que el material es mesoporoso (figura 4.9); lo cual esta en correspondencia con su isoterma de adsorción.

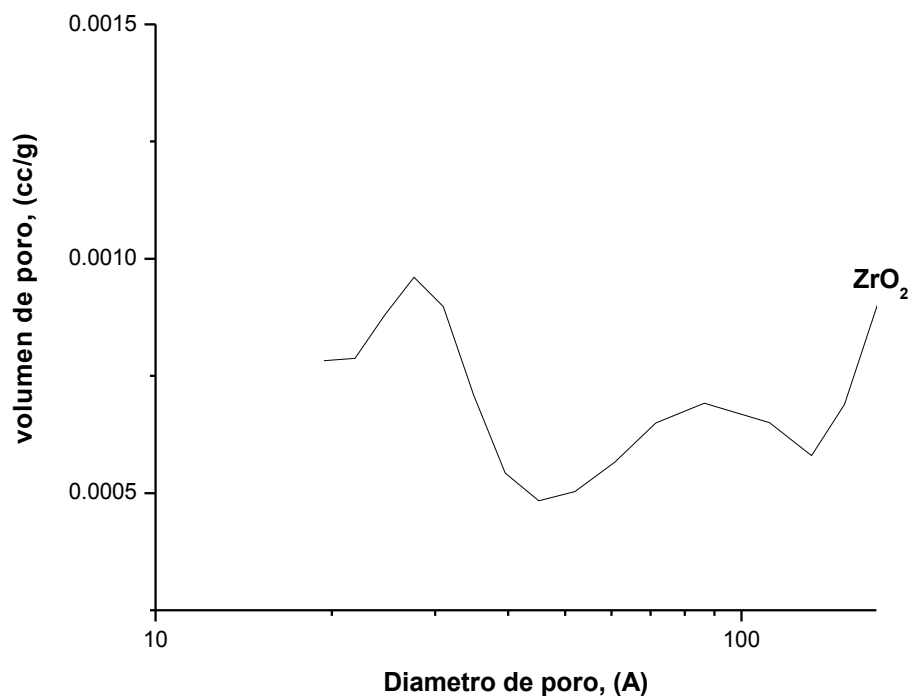


Figura 4.9 Distribución del diámetro de poro de ZrO_2

En la figura 4.9 se observa una distribución bi-modal en tamaño de poro, un alto porcentaje de poros tienen diámetros entre 20-40 Å los cuales son clasificados como microporos, segunda sección concentra poros entre 60 y 120 Å.

4.4.2.2. Óxido de circonio modificado con boro.

En las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se reportan la distribución del tamaño de poro de los materiales ZB10, ZB15 y ZB20 respectivamente, en estos sólidos se observa una distribución unimodal con un pico bien definido localizado en el intervalo de los materiales mesoporosos; este comportamiento esta en correspondencia con sus isoterma de adsorción, misma que presentan tipo de histéresis H1 para el ZB10 y H4 para ZB15 y ZB20, característico de tamaño y forma de poro uniforme.

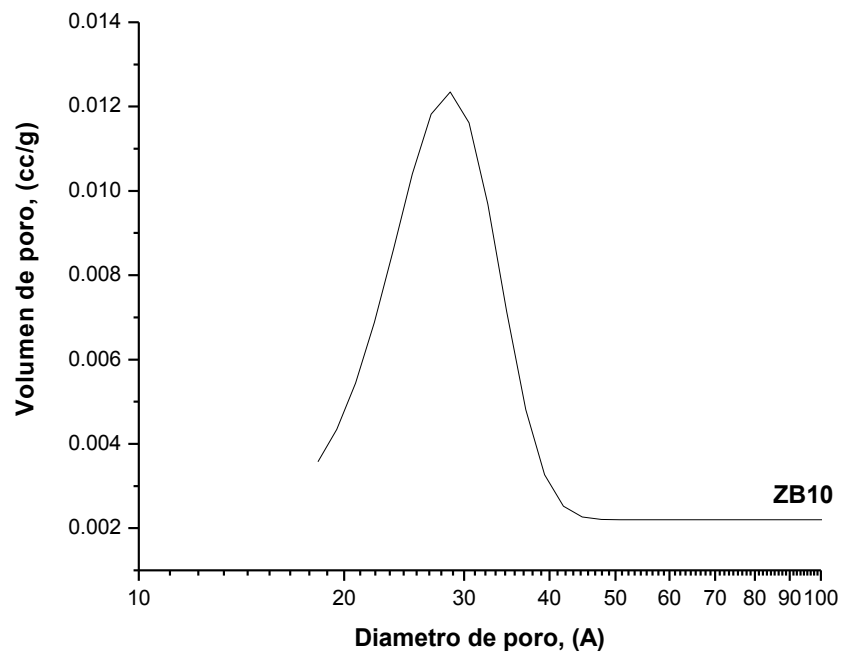


Figura 4.10 Distribución del diámetro de poro del ZB10.

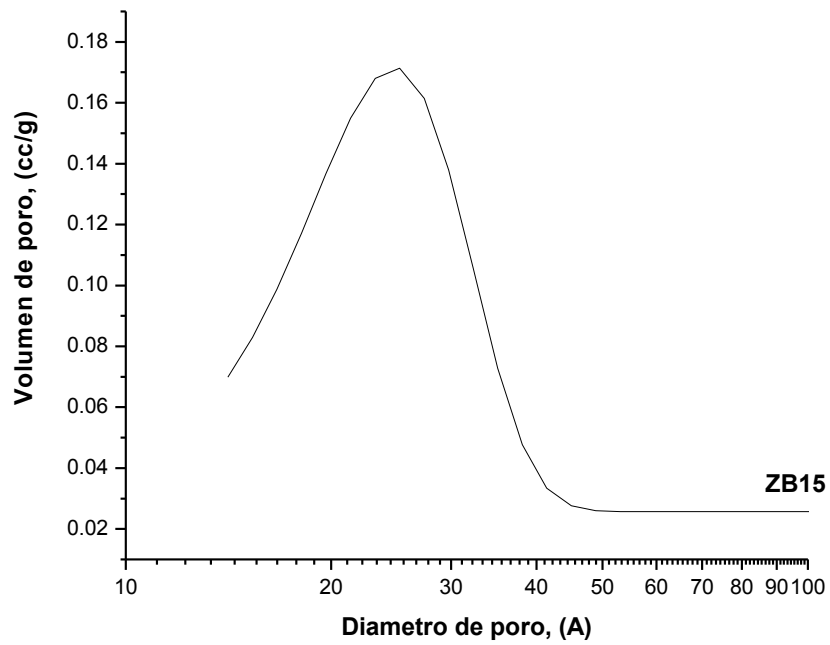


Figura 4.11 Distribución del diámetro de poro de ZB15

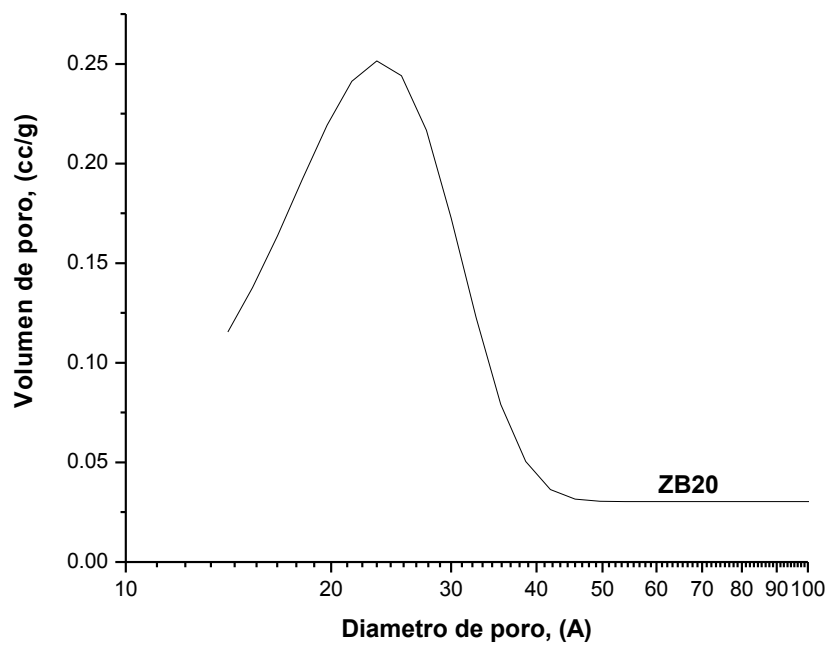


Figura 4.12 Distribución del diámetro de poro de ZB20

4.5 Titulación Potenciométrica con n-butilamina

En la Figura 4.13 se observa el perfil de neutralización de los sitios ácidos en la ZrO_2 y las circonias modificadas con iones boro. En esta figura se aprecia que la máxima fuerza ácida (M.F.A.), primer punto de la neutralización, tiene un valor de aproximadamente de -51 mV para ZrO_2 , de 77 mV para ZB10, de 188 mV para ZB15 y de 265 mV para ZB20 (Figura 4.14) y de acuerdo a la clasificación reportada para esta técnica el ZrO_2 tiene centros ácidos débiles y muy débiles [4.24].

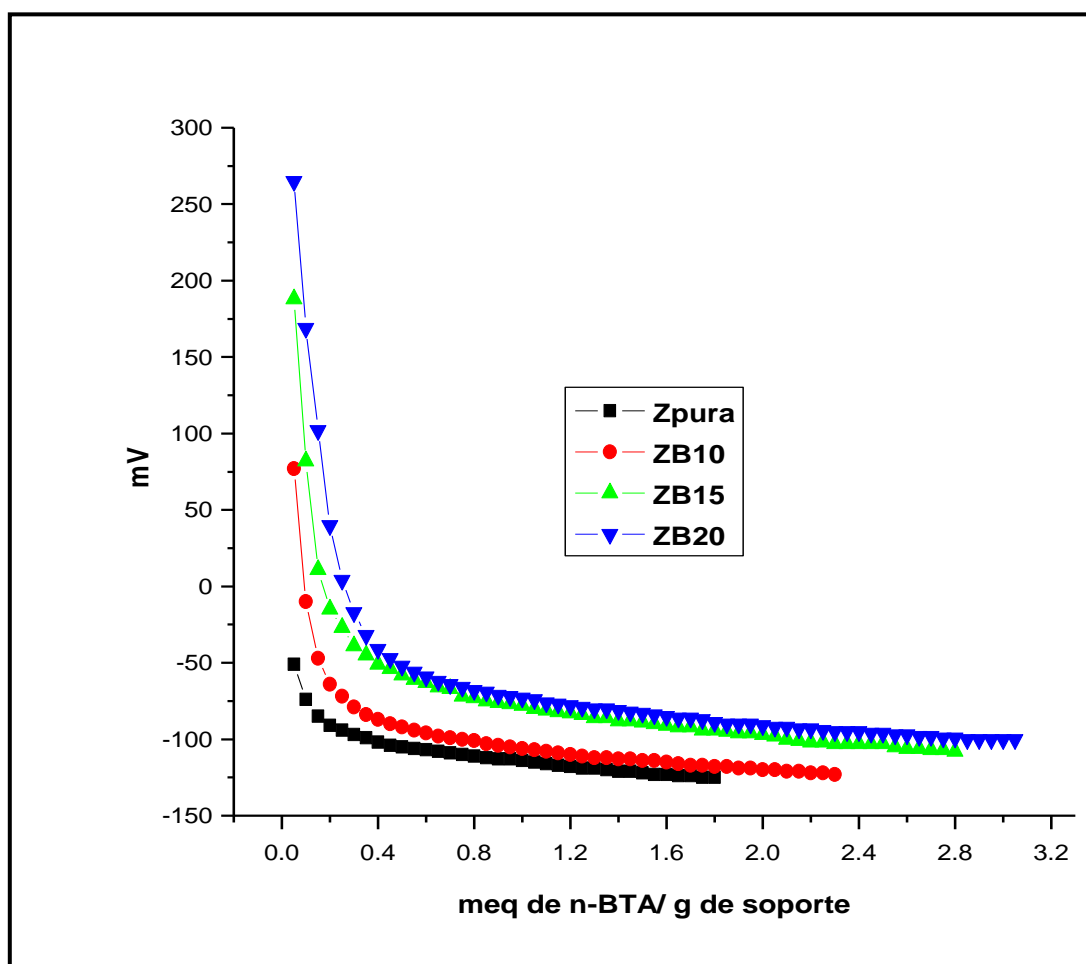


Figura 4.13 Perfil de neutralización de centros ácidos de ZrO_2 y $ZrO_2-BO_3^{3-}$.

De acuerdo con el perfil de neutralización de los centros ácidos, en el material ZB10 se puede asumir que tiene centros ácidos fuertes, aunque en muy baja concentración; la mayoría de los centros ácidos en este material son de carácter débil. En los materiales ZB15 y ZB20 se observan la existencia de centros ácidos muy fuertes y fuertes en mayor proporción en comparación con los sitios débiles, aunque se aprecia mayor cantidad de acidez en la ZB20 en comparación con la ZB15.

Estos resultados indican que la adición de iones borato causó la generación de nuevos centros ácidos en la circonia modificadas con boro siendo de carácter fuertes a muy fuertes e incrementan la concentración de éstos conforme se incrementa el contenido teórico de iones boro en dióxido de circonio. [4.24]. La figura 4.14 reporta una comparación de la fuerza ácida del óxido de circonio puro y los modificados con boro.

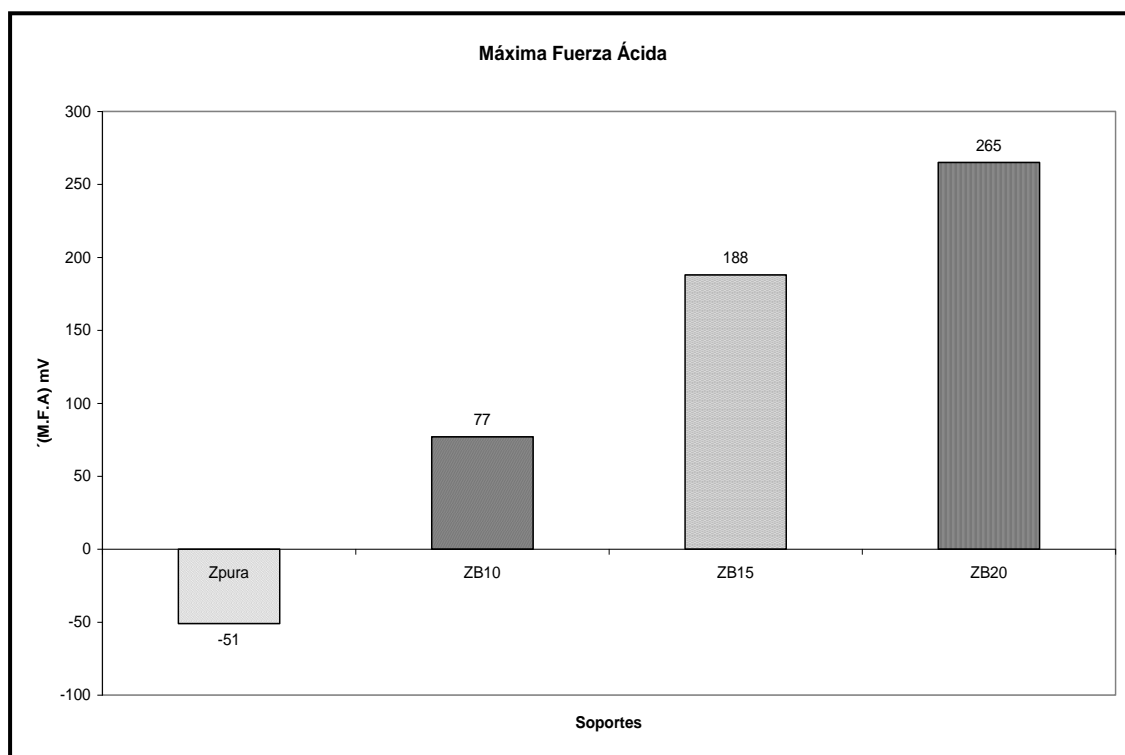


Figura 4.14 Comparación de la máxima fuerza ácida entre la ZrO_2 y los óxidos de circonios modificados con iones boro.

La Tabla 4.4 muestra que el ión BO_3^{3-} incrementó la máxima fuerza acida en los materiales modificados con ácido bórico, los cuales presentan valores para este parámetro positivos y en el caso de ZB15 y ZB20 incluso superiores a 100 mV, mientras que en el ZrO_2 únicamente se tienen lecturas por debajo de cero como máxima fuerza ácida. Por otra parte, la cantidad total de miliequivalentes de n-butilamina gastados por gramo de soporte (meq n-BTA/g) indican que la concentración de los centros ácidos también se modificó con la adición del ácido bórico.

Tabla 4.4

Propiedades ácidas de la ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-BO}_3^{3-}$ evaluados por titulación potenciométrica con n-butilamina.

Material	Máxima fuerza Ácida mV	Acidez Total (meq n-BTA/gr)
ZrO₂	-51	1.8
ZB10	77	2.3
ZB15	188	2.8
ZB20	265	3.1

4.6 Actividad Catalítica

4.6.1. Deshidratación Catalítica de Etanol

En la Figura 4.15 se presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión en la deshidratación de etanol con ZrO_2 puro y la circonia modificada con ácido bórico, observándose que la conversión del etanol aumento con el incremento de la temperatura de reacción y que los materiales modificados con ácido bórico presentan mayor actividad catalítica en comparación con el ZrO_2 .

De los resultados de deshidratación de etanol se observa que todos los materiales dopados con iones BO_3^{3-} promueven la deshidratación del etanol. Entre los productos se obtuvo éter etílico el cual se atribuye a bajas temperaturas de reacción y centros ácidos además de etileno el cual es un producto característicos de materiales con centros ácidos y temperaturas altas de reacción y en menor porcentaje que los compuestos anteriores se obtuvo acetaldehído, el cual es indicativo de la existencia de centros básicos [4.25].

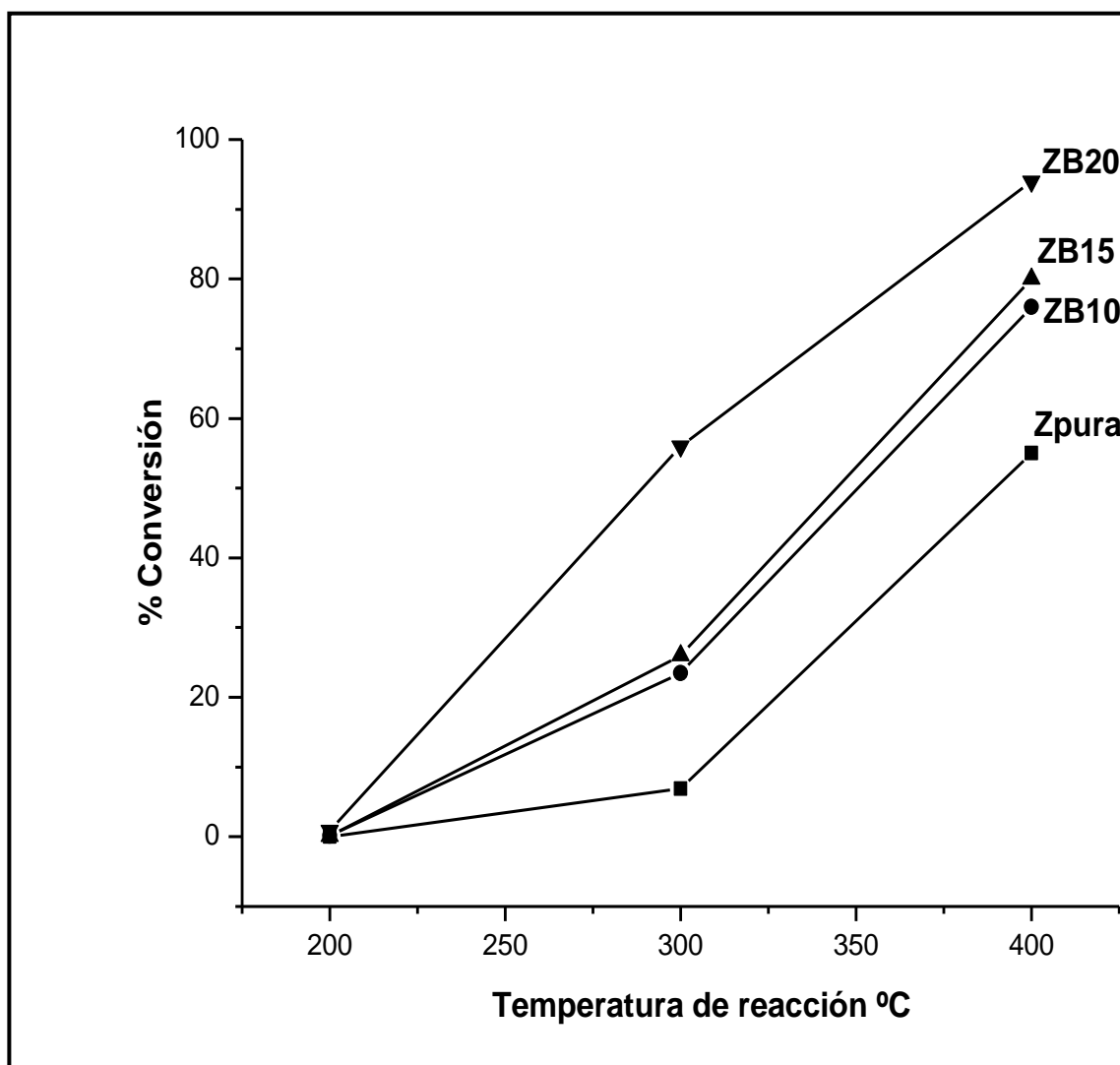


Figura 4.15 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión en la deshidratación de etanol con ZrO_2 y materiales modificados con ácido bórico.

El ZrO_2 presento menor actividad catalítica en la deshidratación de etanol en comparación con las circonias modificada con boro. De los resultados obtenidos podemos considerar que la incorporación del ión $[\text{BO}_3^{3-}]$ promovió un incremento en la actividad catalítica para la reacción de deshidratación de etanol debido a un efecto promotor de la acidez. Las circonias modificadas con iones boro, presentaron mayor actividad catalítica en comparación con ZrO_2 puro y se observo el aumento de la selectividad hacia el etileno en comparación con el éter etílico y acetaldehído al aumentar las temperaturas de reacción (Tabla 4.5).

Tabla 4.5

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación de etanol. 60 min de reacción presión atmosférica, $\text{WHSV} = 16\text{h}^{-1}$ con relación molar $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3.87$

Soporte	Temp. reacción (°C)	% Conv. De etanol	% Selectividad		
			Etileno	Éter etílico	Acetaldehído
ZrO₂	250	0.774	79.73	0	20.27
	300	6.94	90.69	2.14	7.17
	350	25.57	87.63	3.18	2.75
	400	55.27	91.50	0.89	1.91
ZB10	250	3.28	19.13	77.09	3.78
	300	23.52	43.62	52.61	3.77
	350	49.69	77.70	17.83	4.47
	400	76.08	89.76	2.91	2.22
ZB15	250	8.47	29.20	69.38	1.42
	300	25.58	77.10	21.21	1.69
	350	52.14	87.90	8.34	3.77
	400	79.93	89.20	4.27	3.50
ZB20	250	13.09	21.57	76.47	1.96
	300	56.54	58.57	39.29	2.14
	350	88.81	94.92	0.10	1.43
	400	94.02	95.04	0	0.76

La mayor actividad obtenida por los materiales ZB10, ZB15 y ZB20 en la reacción de deshidratación de etanol esta en proporción con la concentración de los centros ácidos presentes en estos materiales. La fuerza de los centros ácidos se incrementó con el contenido de los iones borato. En el ZrO_2 sólo fueron detectados sitios ácidos débiles (-51 mV), sin embargo con la introducción de los iones $[\text{BO}_3^{3-}]$, la fuerza de los centros ácidos se incrementó hasta 77 mV en el caso de ZB10 y de 265 mV para ZB20, estos valores identifican la presencia de centros ácidos fuertes [4.24].

Es evidente que la acidez juega un papel importante en la actividad del óxido de circonio evaluados en la deshidratación de etanol. El ZrO_2 tiene una concentración de centros ácidos de alrededor de 1.8 meq de n-bta/g, valor que se incrementó a 2.3, 2.8 y 3.1 meq de n-bta/g en materiales con 10, 15 y 20% peso de ion borato respectivamente. En el caso de la actividad en la deshidratación de etanol se observo que la conversión de etanol se incrementó de 0.8% con ZrO_2 a 3.2, 8.5 y 13% en las reacciones llevadas a cabo a 250°C coincidiendo este comportamiento con el incremento en la concentración de los centros ácidos.

Cuando la deshidratación catalítica de etanol se llevo a cabo a 400°C, se observo que la conversión de etanol se incrementó de 55% obtenido con ZrO_2 a 76, 80 y 94% para las ZB10, ZB15 y ZB20 respectivamente, coincidiendo nuevamente este comportamiento con el incremento en la concentración de los centros ácidos. El catalizador más activo fue ZB20 ya que presentó la más alta conversión del alcohol y mayor selectividad a etileno, 95%, es notable este comportamiento ya que este material es el que tiene la de menor área específica en comparación con la ZB10 y ZB15 siendo su diámetro de poro (154 Å) el mayor de la serie.

4.6.2. Isomerización de *n*-hexano

La reacción de isomerización del *n*-hexano usando Pt/ZrO₂ no procedió a las condiciones de reacción ensayadas, este comportamiento puede ser consecuencia de la baja área específica que tiene este material y por otra parte a la existencia únicamente de sitios ácidos de muy baja intensidad, siendo estos de acuerdo a la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de carácter muy débil.

Los resultados obtenidos durante la reacción de isomerización de *n*-hexano para los materiales Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20 calcinados a 500°C, muestran que la conversión es superior al 10% para Pt/ZB15 y Pt/ZB20. Para el catalizador Pt/ZB10 la conversión es de alrededor de 20% no mostrando desactivación después de 3 h de reacción (figura 4.16).

Como se ilustra en la tabla 4.6, con el material Pt/ZB10 se obtuvo la mayor conversión de *n*-hexano en comparación con el Pt/ZB15 y Pt/ZB20, este comportamiento puede ser atribuido a que este material tiene la mayor área superficial (89 m²/g) y menor diámetro promedio de poro de los tres materiales impregnados con ácido bórico.

En cuanto a la acidez de los materiales modificados con boro se observó en general que los soportes aumentaron su concentración de sitios ácidos debido a la presencia del ion borato y que adicionalmente la presencia de boro modificó el tamaño de cristalito obteniendo entre 74 – 79 Å, en el caso del catalizador Pt/ZB10 la mayor conversión pudo ser beneficiada por una mejor dispersión del boro y del platino, en caso del boro en los catalizadores Pt/ZB15 y ZB20 se registró por difracción de rayos X un pico característico de sassolite-H₃BO₃-Triclínico que podría indicar la existencia de aglomeraciones de este compuesto en la superficie de los catalizadores.

Tabla 4.6

Actividad catalítica de los catalizadores Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20, evaluados en isomerización de *n*-hexano por 180 min a 250 °C, presión atmosférica, relación de $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$

Materiales	Conversión de <i>n</i> -hexano (%)							
	10 min	35 min	60 min	85 min	110 min	135 min	160 min	185 min
Pt/ZB10	21.79	20.97	21.58	20.74	20.03	18.72	18.67	19.57
Pt/ZB15	10.94	10.68	10.39	9.86	10.56	10.00	9.85	10.33
Pt/ZB20	10.77	10.36	11.23	10.74	10.48	10.30	10.43	10.18

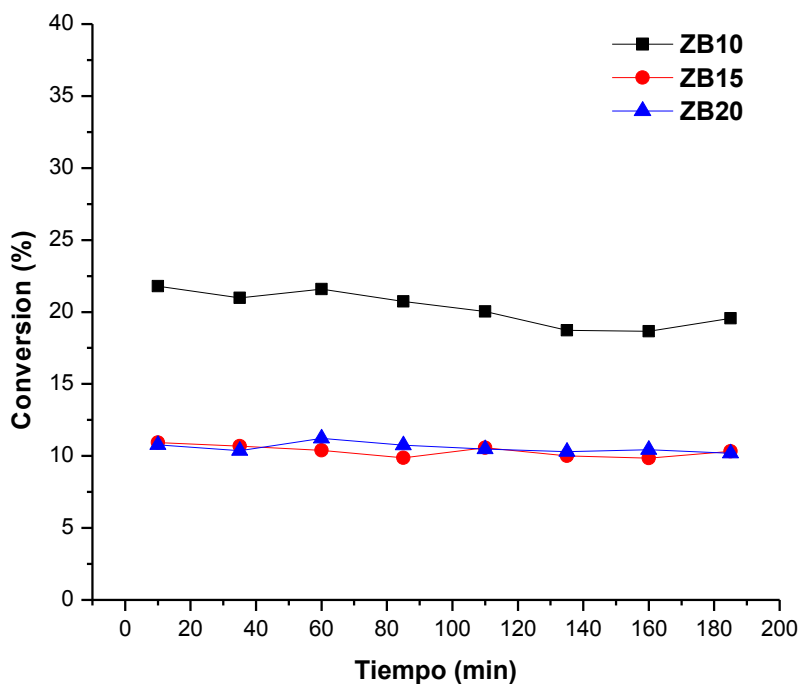


Figura 4.16 Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-hexano por Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20, 250 °C, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.

En la distribución de productos de la reacción de isomerización de *n*-hexano, con los tres catalizadores se obtuvieron principalmente 2-MP (2-metil, pentano) y 3-MP (3-metil, pentano) los cuales son productos deseables en este tipo reacciones debido a que estos mejoran el octanaje de las gasolinas [4.26], además se obtuvieron compuestos ligeros (< C₆) producto de la desintegración de la molécula de *n*-hexano u algún intermediario de la reacción.

Las selectividades hacia 2MP y 3MP se favoreció para los catalizadores Pt/ZB15 (figura 4.8) y Pt/ZB20 (figura 4.9) en comparación con la Pt/ZB10 (figura 4.7), esto se atribuye a que los soportes ZB15 y ZB20, presentan mayor concentración de sitios ácidos alrededor 2.8 y 3.1 meq de nbt/g respectivamente en comparación con la ZB10 que contiene 2.3 meq de nbt/g de ion borato, la acidez favoreció la obtención del 2MP y 3MP. Cabe destacar que estos productos se obtienen en menor proporción en comparación de los compuestos ligeros que se obtienen en mayor proporción. También se obtiene pentano como subproducto de la reacción de isomerización de *n*-hexano.

Tabla 4.7

Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB10, 250°C, 185 min de reacción, presión atmosférica, H₂/C₆ = 6 y WHSV = 4.5 h⁻¹.

Tiempo (min)	Selectividad (%)				Total (%) 2MP y 3MP
	<C ₆	C ₅	2MP	3MP	
10	64.29	17.91	11.02	6.77	17.79
35	64.24	18.71	10.48	6.57	17.05
60	64.81	19.19	9.85	6.15	16.00
85	64.76	19.21	9.9	6.12	16.02
110	64.64	19.57	9.71	6.08	15.79
135	64.56	19.80	9.5	6.14	15.64
160	64.82	20.11	9.27	5.81	15.08
185	64.48	19.86	9.59	6.08	15.67

Tabla 4.8

Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB15, 250 °C, 180 min de reacción, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.

Tiempo (min)	Selectividad (%)				Total (%) 2MP y 3MP
	<C ₆	C ₅	2MP	3MP	
10	62.48	14.54	13.74	9.25	22.99
35	61.89	14.95	13.62	9.54	23.16
60	62.7	15.4	12.66	9.24	21.90
85	62.47	15.35	13.09	9.1	22.19
110	61.87	15.24	13.37	9.52	22.89
135	63.15	15.02	12.85	8.98	21.83
160	62.98	15.35	12.66	9.02	21.68
185	63.41	15.36	12.33	8.9	21.23

Tabla 4.9

Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB20, 250 °C, 180 min de reacción, presión atmosférica, $H_2/C_6 = 6$ y $WHSV = 4.5 h^{-1}$.

Tiempo (min)	Selectividad (%)				Total (%) 2MP y 3MP
	<C ₆	C ₅	2MP	3MP	
10	60.08	14.86	14.49	10.57	25.06
35	62.13	15.61	13.14	9.11	22.25
60	61.9	15.82	13.11	9.17	22.28
85	61.09	16.06	13.2	9.65	22.85
110	61.21	16.67	12.81	9.31	22.12
135	61.66	15.8	12.92	9.62	22.54
160	61.14	16.25	13.09	9.52	22.61
185	61.51	16.38	12.84	9.27	22.11

Como se observo en las tablas anteriores, el material Pt/ZB20 presento ligeramente mayor selectividad hacia 2MP y 3MP en comparación a los demás catalizadores. La distribución de productos de la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB20 durante 180 minutos de reacción a presión atmosférica, usando 0.25 g de catalizador y 225 °C se observan en la Tabla 4.10.

Comparando los resultados de los productos obtenidos, se observa que al disminuir la temperatura de reacción de 250 °C a 225 °C, la conversión de *n*-hexano disminuyó de 10.1% a 3.4% a los 180 minutos de reacción. En la tabla 4.10, se muestra que al disminuir la conversión de *n*-hexano se incremento la selectividad hacia el 2MP y 3MP y se redujo la cantidad de productos de desintegración.

Tabla 4.10

Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB20, 225°C, 185 minutos de reacción, presión atmosférica, 4.5 h⁻¹

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)				Total (%) 2MP y 3MP
		<C ₆	iC ₅	2MP	3MP	
10	2.7	41.31	12.85	21.96	23.88	45.84
35	3.13	47.62	15.42	17.36	19.6	36.96
60	3.2	49.5	15.42	16.88	18.2	35.08
85	3.26	49.41	15.57	16.5	18.52	35.02
110	3.3	50.68	16.36	15.5	17.45	32.95
135	3.44	49.78	16.34	16.25	17.63	33.88
160	3.27	50.72	17.28	16.41	15.59	32.00
185	3.41	49.3	17.36	16.25	17.09	33.34

La tabla 4.11 reporta los resultados de la reacción de isomerización de *n*-hexano pero se redujo el flujo del reactante y se incremento la temperatura de reacción a 300°C.

Se observó que el incremento en la temperatura de reacción de 250°C a 300°C y la reducción del flujo de alimentación condujo a un incremento en la conversión de 10.1% a 23.4%, por otra parte, el mayor tiempo de contacto entre las moléculas mejoro la selectividad hacia 2 y 3 metilpentano.

Tabla 4.11

Distribución de productos durante la isomerización de *n*-hexano catalizada por el material Pt/ZB20, 300°C, 180 minutos de reacción, presión atmosférica.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)				Total (%) 2MP y 3MP
		<C ₆	C ₅	2MP	3MP	
10	30.09	44.2	10.62	26.79	18.31	45.10
35	24.80	43.7	9.37	27.28	19.6	46.88
60	25.60	41.0	11.68	28.5	18.31	46.81
85	25.67	41.3	11.31	28.34	19.02	47.36
110	27.33	46.4	9.72	25.81	18.06	43.87
135	27.81	47.4	9.03	26.64	16.85	43.49
160	26.71	47.5	12.4	23.35	16.74	40.09
185	23.48	40.0	12.09	28.05	19.91	47.96

4.7 Bibliografía

- [4.1] Y. Cao, J. Ch. Hu, Z. S. Hong, J. F. Deng, K. N. Fan, *Catal. Lett.*, 81 (2002) 107-112.
- [4.2] Y. Sun, L. Yuan, W. Wang, Ch. L. Chen, F. S. Xiao, *Catal. Lett.*, 87 (2003) 57-61.
- [4.3] Y. W. Suh, J. W. Lee, H. K. Rhee, *Catal. Lett.*, 90 (2003) 103-109.
- [4.4] J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García, X. Bokhimi, *Catal. Today*, 68 (2001) 21-30.
- [4.5] M. C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar y J. A. de los Reyes, *Revista de la Sociedad Química de México*, 46 (2002) 73-78.
- [4.6] F. Chen, K. Zhu, L. Huang, Y. Chen, F. Kooli, *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006) 10-18.
- [4.7] 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 (1998).
- [4.8] G. D. Yadav and J. J. Nair, *Microporous and Mesoporous Materials* 33 (1999) 1-48.
- [4.9] L. A. Cortez, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2006) 321-327.
- [4.10] J. M. Hernández, “*Síntesis y caracterización de ZrO₂ dopada con agentes ácidos aplicadas en reacciones de isomerización de parafinas ligeras*”. ITCM, 2007.
- [4.11] J. A. Moreno, G. Poncelet, *Appl. Catal. A*, 210 (2001) 151-164.
- [4.12] J. G. Hernández, T. López, R. Gómez, *XXII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, (2001) 135-136.

-
- [4.13] F. E. Lugo Del Ángel, “Alquilación de benceno con propileno con $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}\text{-CeO}_2$: efecto de la concentración de Ce”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamps., México; (2006).
- [4.14] F. Babou, G. Coudurier, C. Vedrine, *J. Catal.*, 152(1995)
- [4.15] L. A. Cortez L., J. M. Hernández E., G. Sandoval R., R. García A., J. L. Rivera A., L. A. García S., A. Castillo M., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (2006) 321.
- [4.16] J. M. Hernández E., L. A. Cortez L., R. García A., G. Sandoval R., J. L. Rivera A., L. A. García S., A. Castillo M., *AFINIDAD LXV* (2008) 534.
- [4.17] T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. García Figueroa y R. Gómez, *Journal Catal.*, 138 (1992) 463.
- [4.18] Dr. Kazuyuki Nakai, “*Characterization of catálisis by means of gas adsorption technique*”, BEL Japan, Inc. 2007.
- [4.19] Montoya, Tesis Doctoral, Pág. 67, 87.
- [4.20] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207 - 219.
- [4.21] B. Tyagi, M. K. Mishra, R. V. Jasra, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 52 – 57.
- [4.22] X. Yang, F. C. Jentoft, R. E. Jentoft, F. Girgsdies, T. Ressler, *Catal. Lett.*, 81 (2002) 25 -31.
- [4.23] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Appl. Catal.*, 174 (1998) 137 – 146.
- [4.24] L. R. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 233.
-

[4.25] J. L. Agudelo., C. Montes de C., Revista Ingeniería e Investigación, 25 (2005) 22 – 26.

[4.26] Guevara Franco M. L., Robles Andrade S., García Alamilla R., Robles Sandoval G., Domínguez Esquivel J. M., Elsevier, 65 (2001) 137 – 141.

[4.27] Santiesteban J. G., Calabro D. C., Chang C. D., Vartuli J. C., Fiebig T. J. and Bastian R. D., Journal of Catalysis 202 (2001) 25 – 33.

CAPITULO V

5. Conclusiones

- Las propiedades térmicas del óxido de circonio, están fuertemente condicionadas por fenómenos difusionales y de transferencia de masa que tienen lugar cuando estos materiales se someten a tratamientos térmicos. Los cambios físicos y químicos más importantes ocurridos al $Zr(OH)_4$ se presentaron en el intervalo de temperaturas registrado entre 50-400 °C. También se observó que la estabilidad térmica se presentó alrededor de los 500 °C, manteniéndose constante la pérdida de peso.
- Los resultados mostraron un efecto positivo en las propiedades fisicoquímicas de los soportes catalíticos después de la impregnación del $Zr(OH)_4$ con el H_3BO_3 . Los óxidos de circonio modificados con ácido bórico permanecen térmicamente estables después de la calcinación. Se observó que el ión borato permanece fuertemente enlazado a la superficie del ZrO_2 inhibiendo el crecimiento de la partícula, retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica en los soportes calcinados a 600 °C.
- Comparando los espectros de las circonas acidificadas (ZB10, ZB15 y ZB20) con el espectro de la Z600, se observan bandas de absorción en la región comprendida entre 1500 y 850 cm^{-1} correspondientes a las circonias acidificadas (iones BO_3^{3-}) en comparación con el espectro de lairconia pura, el cual muestra bandas en la región de 750 a 500 cm^{-1} (correspondientes al óxido de circonio). Los mínimos acentuados alrededor de 1403, 1375 y 1193 cm^{-1} corresponden al grupo funcional BO_3^{3-} .
- La ZrO_2 , ZB10, ZB15, ZB20 se pueden clasificar como materiales mesoporosos. Las muestras modificadas con boro que tienen mayor área específica son las que tienen menor cantidad de boro. Con el aumento del agente dopante el área específica disminuye y el tamaño de cristal se mantiene aproximadamente entre 74-79 Å, esto es debido al cambio estructural que ocurre durante el proceso de cristalización de amorfo a cristalino y al

proceso de sinterización causado por efectos térmicos. Los materiales modificados con boro presentan una distribución unimodal con un pico bien definido localizado en el intervalo de los materiales mesoporosos, característico de tamaño y forma de poro uniforme.

- La adición de los iones BO_3^{3-} aumento la acidez del ZrO_2 , observándose la presencia de sitios ácidos muy fuertes y fuertes en mayor proporción en los soportes ZB15 y ZB20. El material ZB10 presento sitios ácidos fuertes y débiles. El ZrO_2 posee únicamente sitios ácidos débiles y muy débiles.
- En resumen la mayor actividad catalítica de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-BO}_3^{3-}$ en la reacción de deshidratación de etanol está en proporción a la concentración de los sitios ácidos presentes en estos materiales, es importante recalcar que la fuerza de los sitios ácidos se incrementó con el contenido de los iones borato. En la ZrO_2 fueron detectados sitios ácidos débiles (-51 mV), sin embargo con la introducción de los iones $[\text{BO}_3^{3-}]$, la fuerza de los sitios ácidos fue de 77 mV en el caso de ZB10 y de 265 mV para ZB20, estos valores identifican la presencia de sitios ácidos fuertes.
- Es evidente que la acidez juega un papel importante en la actividad del óxido de circonio evaluados en la deshidratación de etanol. La ZrO_2 tiene una concentración de sitios ácidos alrededor de 1.8 meq de n-bta/g, este valor se incrementó a 2.3, 2.8 y 3.1 meq de n-bta/g en materiales con 10, 15 y 20% de ion borato respectivamente. En el caso de la actividad en la deshidratación de etanol se observó que la conversión de etanol se incrementó de 0.8% con la ZrO_2 a 3.2, 8.5 y 13% en las reacciones llevadas a cabo a 250°C coincidiendo este comportamiento con el incremento en la concentración de los sitios ácidos.
- Cuando la deshidratación catalítica de etanol se llevo a cabo a 400°C, se observó que la conversión de etanol se incrementó de 55% con la ZrO_2 a 76, 80 y 94% para las ZB10, ZB15 y ZB20 respectivamente, coincidiendo este comportamiento con el incremento en la concentración de los sitios ácidos, siendo la ZB20 la que presenta mejor conversión y

selectividad hacia etileno del 95%, este soporte catalítico es la de menor área específica en comparación con la ZB10 y ZB15, pero dando mayor diámetro de poro (154 Å) lo cual nos indica que el diámetro de poro que presenta es el adecuado para permitir que las moléculas del etanol lleguen hacia el interior del mismo, teniendo este la presencia de mesoporos en su morfología y mayor volumen de poro ($0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$) por lo que este material es capaz de aceptar mayor cantidad del reactante en comparación de la ZB10 y ZB15. Además la interacción del ion BO_3^{3-} con la superficie de la ZrO_2 inhibió la sinterización del material, lo que promueve valores altos de área específica cuatro veces superiores al área obtenida en una ZrO_2 , retardando la aparición de la fase monoclinica, por lo cual los soportes acidificados solo presentan la fase tetragonal.

- En la isomerización de *n*-hexano los materiales Pt/ZB10, Pt/ZB15 y Pt/ZB20 calcinados a 500°C , mostraron conversiones superiores al 10% para Pt/ZB15 y Pt/ZB20. Para el Pt/ZB10 se obtuvieron conversiones alrededor del 20% no mostrando desactivación del catalizador después de 3 h de reacción. La mayor conversión la presento el Pt/ZB10 en comparación a los otros catalizadores acidificados, debido a la presencia de poros micro-mesoporosos en el catalizador, los cuales son indicativos de buena actividad catalítica en la reacción de isomerización del *n*-hexano. También se atribuye a que el ZB10 tuvo mejor dispersión de los iones boro en la superficie del material en comparación con ZB15 y ZB20, los cuales presentaron un pico característico de la sassolite- H_3BO_3 -Triclínico en los difractogramas DRX.
- Con el catalizador Pt/ZB20 en la reacción de isomerización de *n*-hexano, se observó que al disminuir la temperatura de reacción de 250°C a 225°C , la conversión disminuyó de 10.18% a 3.41% a las 3 h de reacción respectivamente. Al disminuir la conversión, se incremento su selectividad hacia el 2MP y 3MP comprobando así que a mayor temperatura de reacción (250°C) está se orienta hacia la desintegración catalítica de la molécula de *n*-hexano dando lugar a la presencia de moléculas ligeras de $\text{C}_3 - \text{C}_5$ en mayor proporción que el 2MP y 3MP.

Trabajos derivados de este tema de tesis

Síntesis y caracterización de óxidos de circonio promovidos con ácido tungstosforico y ácido bórico

Simposio Nacional de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental 2007
Aguascalientes, Ags., 18 – 21 de Septiembre de 2007

Preparación de óxido de circonio mediante el método sol – gel

1er. Encuentro de Investigadores de Posgrado
Cd. Madero, Tamps., 05 de Diciembre de 2007

Deshidratación catalítica de etanol con circonia promovida con ácido bórico

20° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México
Cd. Madero, Tamps., 22 y 23 de Mayo de 2008

Preparation of zirconium oxides modified with borate ions tested in catalytic dehydration of ethanol

Sociedad Mexicana de Materiales A. C.
XVII International Materials Research Congress
Symposium 6 “Materials Characterization”
Cancún, México., August 2008

Publicación: Revista Mexicana de Física Vol. 55 No. 1 pp. 98-101 (2009)

Evaluación de acidez en ZrO_2 modificados con boro

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales
28th Annual Meeting “International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum”
Veracruz, Veracruz, 29/Septiembre – 03/Octubre de 2008