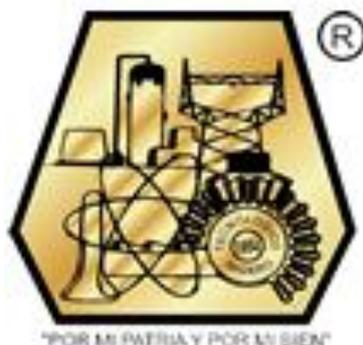


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



***“EFECTO DE LA ADICIÓN DE  $\text{La}_2\text{O}_3$  EN  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  COMO  
CATALIZADORES EN LA ISOMERIZACIÓN DE  $n\text{-HEXANO}$ ”***

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

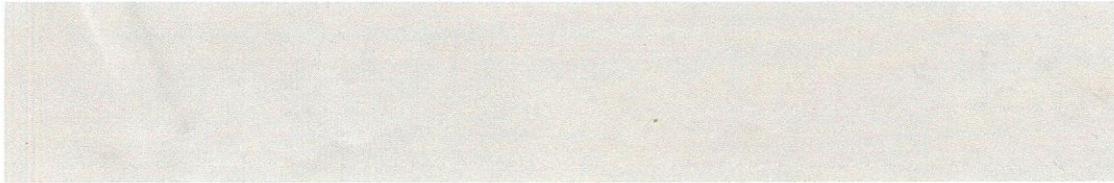
PRESENTA:

**ING. CARLOS GUILLERMO ZAMORA RAMÍREZ**

**G09070006**

DIRECTORA DE TESIS:

**DRA. REBECA SILVA RODRIGO**



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

SECRETARÍA DE  
 EDUCACIÓN PÚBLICA

Cd. Madero, Tam., a **02 de Marzo de 2012.**

OFICIO No.: U1.167/12  
 AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
 DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
 ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESION  
 DE TESIS

**C. ING. CARLOS GUILLERMO ZAMORA RAMÍREZ  
 PRESENTE**

Me es grato comunicarle 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:

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE  $La_2O_3$  EN  $ZrO_2-SO_4$  COMO CATALIZADORES EN LA ISOMERIZACIÓN DE n-HEXANO”**

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**



**S.E.P.**  
**DIVISION DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E**  
**INVESTIGACION**  
**ITCM**

c.c.p.- Minuta  
 Archivo

MYCHC 'RCAC' aygo



## INDICE

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	1
<b>Abstract</b>	3
<b>Introducción</b>	5
<b>Objetivo general</b>	6
<b>Objetivos específicos</b>	6
<b>Capítulo 1</b>	
<b>1. Fundamento teórico</b>	8
1.1 Isomerización	8
1.2 La isomerización de C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	10
1.3 La isomerización esquelética	10
1.4 Óxido de circonio	12
1.4 .1 Aplicaciones del óxido de circonio	16
1.5 Circonia sulfatada	17
1.5.1 Investigaciones con circonia sulfatada	18
1.6 Óxido de lantano	19
1.6.1 Investigaciones previas del óxido de lantano	20
1.8 Método sol-gel	22
<b>Capítulo 2</b>	
<b>2. Metodología Experimental</b>	24
2.1 Preparación de los soportes	25
2.1.1 Materiales	25
2.1.2 Preparación de la ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>	25
2.1.3 Nomenclatura	31
2.1.4 Preparación del catalizador	31
2.2 Técnicas de caracterización.	33
2.2.1 Difracción de rayos X	33
2.2.1.1 Procedimiento de análisis	34
2.2.2 Fisorción de nitrógeno	34
2.2.2.1 Procedimiento de fisorción de nitrógeno	35

2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo.	36
2.2.3.1 Preparación de la muestra.	37
2.2.3.2 Procedimiento para uso del FTIR	37
2.2.3.3 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier	38
2.2.4 Termodesorción de piridina por espectroscopia de infrarrojo	38
2.2.4.1 Procedimiento utilizado en Termodesorción de piridina	39
2.2.5 Deshidratación de alcoholes	40
2.2.5.1 Procedimiento para la deshidratación del 2-propanol	40
2.2.6 Actividad catalítica	42
2.2.7 Velocidad de reacción	46
2.2.8 Ley de la velocidad	46
<b>Capítulo 3</b>	
<b>3. Resultados y discusión</b>	48
3.1 Difracción de rayos X	48
3.2 Propiedades texturales	51
3.2.1 Isotherma de adsorción – desorción	53
3.2.2 Distribución de diámetro de poro	55
3.3 Espectroscopía de infrarrojo	57
3.4 Deshidratación de 2-propanol	60
3.5 Termodesorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo	62
3.6 Actividad catalítica	68
<b>Conclusiones</b>	72
<b>Bibliografía</b>	75

## Índice de figuras

No. de figura	página
2.1 Diagrama de metodología	24
2.2 Diagrama de síntesis del óxido de circonio	28
2.3 Diagrama de síntesis del óxido de circonio sulfatado	29
2.4 Diagrama de síntesis del óxido mixto	30
2.5 Diagrama de síntesis del catalizador	32
3.1 Patrón de difracción de la circonia pura y sulfatada	48
3.2 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ] con 3% de lantano.	49
3.3 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ] con 5% de lantano.	50
3.4 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ] con 10% de lantano.	51
3.5 Isotermas de adsorción – desorción de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> .	54
3.6 Isotermas de adsorción – desorción de Pt / [La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ]	55
3.7 Distribución de diámetro de poro de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> .	56
3.8 Distribución de diámetro de poro de los catalizadores	57
3.9 Circonia sulfatada calcinada y sin calcinar	58
3.10 Espectros infrarrojos de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> (soporte calcinado).	59
3.11 Espectros infrarrojos de Pt / [ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ].	60
3.12. Espectro FTIR con termodesorción de piridina del óxido de circonia	63
3.13. Espectro FTIR con termodesorción de piridina de la circonia sulfatada.	64
3.14. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL3	65
3.15. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL5	65
3.16. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL10	66

## Índice de tablas

No. de tabla	página
2.1 Rampa y velocidad de calentamiento	26
2.2 Nomenclatura de los soportes preparados	31
2.3 Condiciones de operación para la reacción de deshidratación de 2 propanol.	42
2.4 Condiciones de operación para la reacción de isomerización	45
3.1 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores	52
3.2 Conversión y selectividad de los soportes y catalizadores	61
3.3. Sitios Bronsted (B), Lewis (L) y totales en los soportes $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$	67
3.4. Acidez superficial del $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ determinada mediante FTIR con termodesorción de piridina a $200^\circ\text{C}$	68
3.5. Acidez superficial de los soportes $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ determinada mediante FTIR con termodesorción de piridina a $200^\circ\text{C}$	68
3.6 Selectividad y conversión de los catalizadores	69
3.7 Concentración y selectividad de la Pt-Cpura, Pt-CAS, Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10.	70
3.8 Número de ROM de los compuestos de la isomerización de n-heptano	71
3.9 Cálculo de la velocidad de reacción para Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10.	71

## RESUMEN

El presente trabajo muestra una serie de óxidos mixtos ( $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ), que se estudiaron para establecer el efecto de la adición del óxido de lantano en la circonia sulfatada usando como fuente el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los soportes se sintetizaron mediante el método sol-gel. La sulfatación de los sólidos se llevó a cabo in situ, manteniendo constante la cantidad del ión sulfato en 20% en peso. Se varió el contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en 3, 5 y 10% en peso. Los soportes se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), termodesorción de piridina por espectroscopia infrarroja (FTIR) y deshidratación de 2-propanol. La actividad catalítica de los óxidos mixtos se evaluó en la isomerización del n-heptano (por razones ajenas al proceso de isomerización, se cambió el reactante n-hexano por n-heptano) a  $250^\circ\text{C}$  y presión atmosférica. Se sintetizaron los catalizadores mediante la impregnación de los soportes con una cantidad de 0.3% en peso de platino mediante el método de humedad incipiente, utilizando como fuente de platino el Diaminodinitro platino II. La adición del ión sulfato promueve la formación de la fase tetragonal de la circonia, el cual es indicativo de una buena actividad catalítica. La incorporación del grupo sulfato, así como la adición de óxido de lantano a la circonia, promueve un aumento en el área específica del óxido de circonia. Los soportes obtenidos se encuentran en la clasificación de materiales mesoporosos, las isotermas de adsorción –desorción obtenidos por la fisisorción de nitrógeno son del tipo II, con histéresis del tipo III. En la reacción de 2-propanol, para las muestras sulfatadas, la acidez del material se vio favorecida por la incorporación del ión sulfato y la adición del óxido de lantano, obteniéndose sitios ácidos fuertes debido a la producción de propileno y nula producción de éter-di-isopropílico por la no aparición de sitios ácidos medios. Los óxidos mixtos mostraron sitios ácidos Bronsted y Lewis con predominios de sitios Lewis de fuerza elevada. Los catalizadores Pt-CASL3, Pt-CASL5 Y Pt-CASL10 presentaron selectividades del orden de 69 a 67 %, y presentando conversiones del orden de 30 y 31 %, hacia los

isómeros 2 metilpentano (RON=73.4), 3 metilpentano (RON=84), 2,2 dimetilbutano (RON=91.8) y 2,3 dimetilbutano (RON=101), donde los catalizadores obtenidos dan una selectividad del 2 metilpentano de 46 a 48% y del 3 metilpentano una selectividad de 30 a 31%. Del 2,2 dimetilbutano y del 2,3 dimetilbutano se obtiene una selectividad muy baja, en el orden de 7 al 12%. El catalizador que da mejores resultados de selectividad es el Pt-CASL3.

## ABSTRACT

In the present work, a series of mixed oxides ( $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ), was studied in order to establish the effect of the addition of lanthanum oxide on sulphated ceria. Supports were synthesized by the sol-gel method. The content of  $\text{La}_2\text{O}_3$  (3, 5 y 10 wt %) was varied. The solid were sulphated "in situ", maintaining the content of the sulphate ion in 20 wt%. All supports were characterized by X ray diffraction, nitrogen physisorption, infrared spectroscopy, pyridine adsorption by infrared spectroscopy technique and 2-propanol dehydration. Catalytic activity of mixed oxides was tested in the n-heptane isomerization (for reasons different from the process of isomerization, change the n-hexane reactante by n-heptane) at 250°C and atmospheric pressure. To synthesize the catalysts the support ( $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ) was impregnated with an amount of 0.3 wt% of platinum by wetness incipient method, using as platinum source diaminodinitre platinum II. The addition of the sulphate ion showed that it promotes the formation of the tetragonal phase of ceria which is a good signal of a good catalytic activity. The incorporation of the sulphate groups as well as the addition of lanthanum oxide promotes an increase in the specific area of ceria oxide. The supports are within the classification of the mesoporous materials, the isotherms of the materials obtained by  $\text{N}_2$  physisorption were type II and their hysteresis of the type III. The acidity of the material was favored by the incorporation of the sulphate ion. The addition of lanthanum oxide increases this acidity generating sites of high acidity due to the of propylene in the reaction of 2-propanol. All the samples exhibited the presence of Bronsted and Lewis sites with predominance of Lewis sites of high strength in the mixed oxide. The catalysts Pt-CASL3, CASL5 and CASL10 presented selectivity in the order of 69.59, 68.48 and 67.67%, and a conversion of 29.71, 30.90 and 31.49%, toward the isomeric products: 2-methylpentane (RON=73.4), 3-methylpentane (RON=84), 2, 2-dimethylbutane (RON=91.8) and 2, 3-dimethylbutane (RON=101), where the catalysts that was obtained, gave a selectivity of 2-methylpentane of 46 to 48% and 3-methylpentane

with a selectivity of 30 to 31%. From 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane were obtained a poor selectivity, in the order of 7 to 12%. The catalyst that gives better results of selectivity is Pt-CASL3.

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, se está trabajando en la mejora de los procesos de producción de gasolinas ecológicas con la finalidad de disminuir y si es posible, eliminar los efectos dañinos de los gases de invernadero [1]. Esta iniciativa tiene origen en los países de primer mundo, que comenzaron a regular el contenido de ciertos componentes en los combustibles y en ciertos casos hasta prohibirlos con la finalidad de disminuir el impacto en el medio ambiente. Se han implementado nuevas regulaciones para los combustibles, y esto ha generado cambios en los procesos de refinación para obtener producto con los nuevos parámetros de calidad. Dadas las propiedades ácidas que tiene el óxido de circonia, este material es óptimo como soporte catalítico heterogéneo, presentando una excelente aplicación para la isomerización de parafinas ligeras.

La reacción de isomerización de parafinas ligeras, reacción que será estudiada en este trabajo de investigación, es una reacción deseada para la producción de gasolinas de alto número de octano. Una de las características de los isómeros ramificados es que mejoran el número de octano de las gasolinas. Al mezclar las gasolinas de isomerización con las gasolinas que son producto de alquilación, se obtienen gasolinas balanceadas, mejorando las características antidetonantes. La isomerización de parafinas ligeras, es una reacción que demanda una acidez fuerte, por lo cual la importancia del presente trabajo de investigación.

El método de preparación afectará las propiedades fisicoquímicas del catalizador, así como las condiciones de síntesis y la temperatura de calcinación del catalizador. El método sol – gel, es el método por el cual se obtienen  $ZrO_2$  de alta pureza y excelente homogeneidad. La síntesis de  $ZrO_2$  requiere la obtención previa de un hidroxigel, que es posteriormente calcinado para obtener un óxido, el cual cristalizará en un sistema tetragonal o monoclinico, dependiendo del tiempo, atmósfera y la temperatura de calcinación. La presencia de la fase tetragonal en la

ZrO<sub>2</sub>, para algunos autores como Steven X. Song y colaboradores, es indicativo de actividad catalítica.

En la búsqueda de materiales sólidos ácidos que permitan una aplicación sobre la reacción de isomerización de parafinas ligeras, se propone la síntesis de Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> por el método sol-gel, dopado con el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proponiendo una variación de 3,5 y 10 % en peso del óxido de lantano para diferenciar el efecto que causaría en las propiedades del material catalítico obtenido. El objetivo de desarrollar un catalizador sólido ácido, es que éste pueda responder a las demandas ácidas de la reacción de isomerización de parafinas ligeras a bajas temperaturas, que presenten resistencia a la desactivación catalítica por pérdida de sitios ácidos y que sea selectivo hacia los productos de interés que son los isómeros de mayor octanaje.

A continuación se describen los objetivos generales y específicos del presente trabajo de investigación. Aclarando que la reacción de isomerización por cuestiones técnicas se cambió de n-hexano a n-heptano, por disponibilidad de esta en su momento de las pruebas experimentales.

### **Objetivo General.**

Evaluar catalizadores de Pt/ [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>] en la isomerización de n-heptano. Estudiar el efecto de la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la circonia sulfatada después de sintetizarla, para definir su contribución en la estabilidad y actividad de los catalizadores, una vez que se incorpora la fase activa "Platino" (Pt).

### **Objetivos Específicos.**

- Sintetizar circonia y circonia sulfatada (sulfatación in situ) por el método sol-gel.
- Sintetizar los óxidos mixtos por el método sol-gel variando la concentración del óxido de lantano (concentración de óxido de lantano = 3, 5 y 10 % en peso).

- Impregnar los óxidos mixtos con 0.3% en peso de platino por el método de humedad incipiente.
- Caracterizar los óxidos mixtos, así como a los catalizadores por las técnicas de caracterización: DRX, fisisorción de nitrógeno, FTIR, deshidratación de 2-propanol, adsorción de piridina por FTIR.
- Realizar las pruebas catalíticas en la isomerización de n-heptano.

## CAPITULO 1

### 1. Fundamento teórico.

Con la demanda de combustibles ecológicos con un número de octano mayor, ha surgido la necesidad de obtener mejores catalizadores para los procesos de isomerización. La  $ZrO_2$  ha demostrado ser activa para este tipo de procesos, ya que al sulfatarla adquiere un carácter de súper ácido. Es un soporte interesante en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido y por su naturaleza de su gran densidad de sitios ácidos fuertes. Por otra parte, la combinación o uso de tierras raras en la  $ZrO_2$  sulfatada, en el presente estudio, el óxido de lantano puede mejorar las propiedades del catalizador proporcionando estabilidad catalítica.

#### 1.1 Isomerización

Se define como isomerización el proceso químico mediante el cual una molécula se transforma en otra que posee los mismos átomos pero dispuestos de forma distinta [2]. De este modo, se dice que la primera molécula es un isómero de la segunda y viceversa. En algunos casos y para algunas moléculas, la isomerización puede suceder espontáneamente. De hecho, algunos isómeros poseen aproximadamente la misma energía de enlace, lo que conduce a que se presenten en cantidades más o menos iguales que se interconvierten entre sí. La diferencia de energía existente entre dos isómeros se denomina energía de isomerización [3, 4].

En los últimos años la isomerización de nafta ligera ha adquirido una importancia mayor para cumplir con las nuevas especificaciones en gasolina, ya que constituye una de las vías más atractivas para reducir el contenido en benceno. Los catalizadores comerciales actuales son de dos tipos [5,6]:

1. Catalizador con base en alúmina clorada, es el catalizador más activo que existe para isomerización de parafinas  $C_5-C_6$ .

2. Otros catalizadores comerciales son los zeolíticos, que son menos activos que los de alúmina clorada, ya que operan a temperaturas más altas.

La isomerización de parafinas ligeras es importante para la producción de combustibles limpios y alto número de octano, ya que las iso-parafinas tienen un número de octano superior a las parafinas normales. La reacción se lleva a cabo en un medio ácido y termodinámicamente se favorece a bajas temperaturas. La isomerización de parafinas normales  $C_4$  a  $C_7$  es una reacción de equilibrio y está acompañada de una baja exotérmica, ya que el abatimiento de la temperatura favorece la ramificación. Es por eso que las bajas temperaturas son ventajosas para la isomerización de alcanos, porque se ve favorecido un equilibrio de los productos ramificados. Los catalizadores típicos de la isomerización de alcanos son ácidos, y los únicos activos para bajas temperaturas son ácidos extremadamente fuertes.

Las reacciones de isomerización a nivel comercial son promovidas por catalizadores de platino dentro de los cuales se encuentran Pt/alúmina clorada y Pt/H-mordenita, sin embargo presenta algunos problemas como: la desactivación causada por el azufre y el agua, así como corrosión ligada a la presencia de cloro en el catalizador Pt/alúmina. Además de que son muy reactivos y pueden llevar a cabo reacciones laterales, como la desintegración que puede llevar a la formación de coque, el cual disminuye el tiempo de vida del catalizador.

La búsqueda de un catalizador que permita efectuar la isomerización con buena actividad y no presente un problema de desactivación ha conducido a un gran número de estudios principalmente en el desarrollo de materiales catalíticos entre ellos se pueden citar las circonias sulfatadas, circonia promovida con tungsteno y zeolitas. La habilidad de la circonia sulfatada para isomerizar n-butanos a bajas temperaturas predispone un camino hacia una producción de combustibles de alta calidad y amigables con el medio ambiente con la ayuda de catalizadores heterogéneos [7].

## 1.2 La isomerización de C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>

Al igual que en el caso de la reformación catalítica, la unidad de isomerización utiliza para su operación catalizadores bifuncionales del tipo Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. Industrialmente el proceso ISO-C<sub>5</sub> opera entre 383 – 443 ° K (110 – 170 ° C), 3100 K Pascal (32 kg/cm<sup>2</sup>) de presión de operación, relaciones molares H<sub>2</sub>/HC entre 0.5 – 1.0 mol/mol y LHSV de 1-2 h<sup>-1</sup>, la condiciones en el proceso favorecen principalmente las reacciones de isomerización del n-pentano a i-pentano y del n-hexano hacia la formación del 2,2-dimetilbutano. Otras reacciones importantes son: a) La isomerización de los naftenos, la cual favorece la formación del metilciclopentano a partir de los ciclohexanos presentes en la carga; b) Hidrodesintegración de los anillos nafténicos que conduce a la formación de parafinas, las cuales posteriormente se isomerizan; y c) Saturación del benceno hacia ciclohexano, el cual puede ser posteriormente hidrodesintegrado e isomerizado. La gasolina de la planta de isomerización resulta ser más barata que aquella obtenida en los procesos de reformación catalítica de naftas [8].

## 1.3 La isomerización esquelética.

La isomerización esquelética de parafinas puede ser catalizada solamente por ácidos fuertes. La primera generación de catalizadores de isomerización estuvo constituida por los catalizadores de Friedel – Crafts, halogenuros de Al, por ejemplo Cl<sub>3</sub>Al, donde la capacidad para isomerizar el n-hexano y el n-octano ha sido demostrada desde 1933. Estos catalizadores de Friedel – Crafts presentaban una actividad elevada a temperaturas comprendidas entre 80 y 100° C pero eran sensibles a las impurezas y generaban una corrosión importante en las instalaciones. La puesta en marcha de catalizadores llamados de segunda generación, Pt sobre alúmina, permitió disminuir los problemas de corrosión, de minimizar la sensibilidad al envenenamiento y de este modo se aumentó sensiblemente la duración del catalizador. No obstante, operaban a altas temperaturas, 350 a 500 ° C, lo que lleva

a una limitación termodinámica de la conversión. Esto condujo al desarrollo de catalizadores bifuncionales de la tercera generación, Pt sobre alúmina clorada, que se caracterizan por una acidez creciente, permitiendo operar a una temperatura que es prácticamente equivalente a la de los catalizadores de Friedel – Crafts. A esta generación pertenecen la mayoría de las plantas operando en el mundo actualmente, siendo el proceso Penex de la UOP (Universal Oil Products Co.), las unidades construidas. Otra innovación la constituyeron los catalizadores zeolíticos que presentan una menor sensibilidad a venenos aunque muestran menor actividad y selectividad. La última generación la constituyen los catalizadores superácidos constituidos por óxidos metálicos de elementos de transición promovidos con oxoaniones ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ ) con Pt para evitar su desactivación. El catalizador basado en  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  constituye la base del proceso Par-Isom de la UOP mientras  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  es el catalizador del proceso EMICT de Exxon. Las ventajas de la isomerización frente al reformado son un mayor rendimiento a isoparafinas debido a la menor temperatura de operación (factor termodinámico) y menores pérdidas por desintegración. Los datos indican que la tecnología de superácidos ha superado a la de zeolitas ácidas. Los superácidos pueden operar a menor temperatura y logran una mayor selectividad a isómeros. La principal desventaja de  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  (SZ) es la posibilidad de que el catalizador se degrade totalmente por pérdida de azufre. Esto puede ocurrir en una excursión de temperatura y especialmente si esta ocurre en presencia de  $\text{H}_2$  [9].

La circonia sulfatada ha tenido una excepcional actividad catalítica junto con una gran tolerancia al agua. Los procesos de isomerización de la nafta ligera fue operado en 1996 con un catalizador,  $\text{Pt-SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ , desarrollado por Cosmo Oil Co., Ltd. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd y UOP LLC. La isomerización de la nafta ligera consiste principalmente en la conversión de n-pentano y n-hexano a la correspondiente ramificación de los alcanos. A pesar que la circonia sulfatada muestra alta actividad en el estado inicial de la reacción, la desactivación catalítica ocurre rápidamente [10].

Ya que la circonia sulfatada es altamente ácida, este material posee alta actividad catalítica y no es corrosivo. Sin embargo, este sólido ácido fácilmente favorece a una rápida desactivación, en parte por la formación de coque y posiblemente por la pérdida de azufre. Los catalizadores sulfatados y con platino incrementan la actividad y selectividad para la isomerización de parafinas lineales e inhiben una desactivación rápida, además que la activación de estos materiales con  $H_2$  incrementa el tiempo de vida de este tipo de catalizador [11].

#### 1.4 Óxido de circonio

El óxido de circonio se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos minerales, los más importantes son: Badeleyita ( $ZrO_2$ ) y Zircón ( $ZrSiO_4$ ), principales fuentes de obtención de la circonita. El Zircón, aunque necesita un tratamiento mayor, es mucho más utilizado como materia prima para obtener circonita que la Badeleyita, debido a que el Zircón es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre.

En el laboratorio, se puede obtener el  $ZrO_2$  por combinación directa de los elementos o por calentamiento del  $ZrCl_4$  con agua seguido de deshidratación. El  $ZrO_2$  se presenta en tres estructuras cristalinas diferentes: Monoclínica (Badeleyita) que se da a temperatura ambiente, es la más común, Tetragonal y Cúbica. A continuación se describen las estructuras cristalinas.

*Fase monoclínica:* Es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170-1200 °C. Los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al eje "z" y separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno en un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano. El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano al que está

coordinado triangularmente que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano al que se coordina tetraédricamente.

*Fase tetragonal:* Es una fase estable a temperaturas que oscilan entre 1170-1200 a 2370 °C. Posee una estructura donde cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita.

*Fase cúbica:* Es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2370 °C hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a 2680 °C. Tiene una estructura donde cada ión de  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno esta coordinado tetraédricamente con cuatro iones de  $Zr^{4+}$ , similar a una estructura fluorita con los iones de  $Zr^{4+}$  formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una red cúbica simple.

El paso de la estructura tetragonal a la monoclinica, por enfriamiento, es muy rápido y provoca un incremento del volumen de la red de un 3 a un 5%, lo que provoca graves fracturas en el material. Esto hace que la circonita pura sea inútil para aplicaciones mecánicas o estructurales, sin embargo, dopando el material se puede conseguir que los cambios estructurales al enfriarse se realicen o se eliminen por completo, manteniendo la estructura. Como aditivos se emplean el CaO, MgO y  $Y_2O_3$ , a partir de los cuales se consiguen cerámicas de Zirconia con propiedades asombrosas y que hacen de este material un elemento importante en muchas aplicaciones que se describirán a continuación.

### *Propiedades*

- Alta temperatura de fusión
- Resistente
- Alta tenacidad

- Baja conductividad térmica
- Elevada dureza
- Resistencia a la corrosión química
- Masa molecular: 123.218 g/mol
- Densidad: 5.8 g/cm<sup>3</sup>
- Insoluble en agua
- Soluble en HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl (calientes)
- Índice de refracción: 2.13
- Muy refractario

### *Aplicaciones*

La aplicación principal, dadas sus características, es en el campo de las cerámicas. El ZrO<sub>2</sub> es uno de los materiales cerámicos más estudiados y se emplea generalmente dopado con otros óxidos con los que consigue estabilizar su estructura y mejorar sus propiedades mecánicas y de conductividad, además de hacerlo más resistente a la corrosión. Dependiendo de la cantidad de aditivos utilizados, la historia térmica y el tamaño de grano del ZrO<sub>2</sub> se puede obtener una amplia gama de materiales cerámicos a partir de la circonita pura. Los materiales cerámicos se pueden clasificar con base de circonita en tres tipos, en función de la distribución de la fase tetragonal. A continuación se describen.

*Circonia parcialmente estabilizada*, PSZ (partially stabilized zirconia). Esta se obtiene cuando la cantidad de dopante no es suficiente para la estabilización completa de la fase cúbica. La fase de ZrO<sub>2</sub> tetragonal se encuentra como precipitados de aproximadamente 100 nm embebidos en una matriz de ZrO<sub>2</sub> cúbica de tamaño de grano comprendido entre 40 y 70 μm. consistente en una mezcla de fases tetragonal

y/o cúbica o monoclínica. La ventaja de este material es doble, por un lado, la existencia de otras fases disminuye el coeficiente de dilatación térmica asociado al cambio de volumen de la transformación tetragonal-monoclínica con lo que se disminuye la posible degradación del material asociado a dicha transformación, y por otro lado los precipitados en fase tetragonal aumentan la tendencia del material. La producción de estos materiales se realiza por medio de la sinterización de polvos muy finos de alta pureza ( $\approx 1\mu\text{m}$ ). La sinterización se realiza a altas temperaturas con un enfriamiento rápido, obteniéndose un proceso de nucleación homogénea.

*Circonia totalmente tetragonal*, TZP (En inglés las siglas significan Tetragonal Zirconia Polycrystal): La microestructura está formada por granos de simetría tetragonal. La obtención de esta circonia en fase completamente tetragonal ha sido un gran reto en la mejora de las propiedades mecánicas de este material. Se caracterizan por ser densas, con tamaño de grano pequeño y por su alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de fractura de 600 a 700 MPa, por ellos son materiales de gran aplicación industrial como materiales resistentes al desgaste y a cortes. Las circonias TZP más utilizadas son las estabilizadas con Itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) (Y-TZP) y cerio ( $\text{CeO}_3$ ) (Ce-TZP), obteniéndose una estructura de granos tetragonales de pequeño tamaño. La Y-TZP tiene una alta resistencia a la fractura y valores de tenacidad relativamente altos, mientras que los Ce-TZP presenta una tenacidad mucho mas alta debido a su mayor transformación, pero su resistencia a la fractura es considerablemente inferior a las Y-TZP. Por ello, el Y-TZP es muy utilizado en diversas aplicaciones y a la vez muy estudiado para conseguir mejor la tenacidad de fractura.

*Circonia completamente estabilizada*, FSZ (En inglés las siglas significan Fully Stabilised Zirconia): Cuando la cantidad de dopante es suficiente, se obtienen cerámicas con un 100 % de fase cúbica. La alta conductividad iónica, consecuencia del elevado número de vacantes de oxígeno que suponen las elevadas cantidades de dopantes, hace que entre sus aplicaciones más destacadas se encuentren: sensores de oxígeno, conductores electrónicos, células eléctricas, etc. También cabe

destacar su extendido uso en joyería. El  $ZrO_2$  es muy empleado en el campo de la odontología [12].

Debido a las diversas propiedades que presenta el óxido de circonia, es un material avanzado con una gran variedad de usos y aplicaciones. Entre las principales aplicaciones están la electrónica, componentes cerámicos, pigmentos, capas de barreras térmicas y como material catalítico.

#### **1.4 .1 Aplicaciones del óxido de circonio**

Dadas las propiedades ácidas del  $ZrO_2$ , se ha propuesto como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos, con aplicaciones múltiples en reacciones orgánicas como esterificación, hidrogenación de olefinas, ácidos carboxílicos aromáticos e isomerización de parafinas ligeras. La isomerización de parafinas lineales es de gran importancia para la industria de transformación del petróleo, en especial es parte del proceso de reformación catalítica de nafta, ya que mediante esta reacción es posible producir gasolina de alto número de octano. Los isómeros ramificados obtenidos a partir de moléculas lineales mejoran sensiblemente el número de octano de las gasolinas. Estas moléculas altamente ramificadas se mezclan con el producto del proceso de alquilación y se obtiene gasolina de muy alta calidad, en cuanto a características antidetonantes y rendimiento del combustible. La isomerización de parafinas ligeras es una reacción demandante de acidez, por esta situación es de suma importancia el estudio de las propiedades ácidas de los soportes empleados para la preparación de los catalizadores usados en esta reacción. Por otra parte, las propiedades fisicoquímicas de un catalizador son afectadas por el método de preparación, condiciones de síntesis y temperatura de calcinación. Una ruta para la obtención de  $ZrO_2$  es vía precipitación, aunque el método sol-gel permite preparar materiales con alta pureza y homogeneidad con propiedades finales controladas. La síntesis de  $ZrO_2$  precisa de la obtención previa de un hidroxigel, cuya posterior calcinación conducirá al óxido, que puede cristalizar en el sistema tetragonal o

monoclínico dependiendo del tiempo, atmósfera, y sobre todo la temperatura a la cual se trate térmicamente. Algunos estudios reportan que la fase tetragonal del  $ZrO_2$  es la más activa catalíticamente [13].

## **1.5 Circonia sulfatada**

La circonia sulfatada ha atraído la atención en las últimas dos décadas porque se considera un sólido ácido amigable con el medio ambiente y además presenta alta actividad catalítica en la isomerización de alcanos a temperaturas relativamente bajas [14, 15]. Además se ha modificado con especies sulfatantes siendo la circonia sulfatada un material catalítico sólido ácido que exhibe una alta actividad en el proceso de isomerización de n-butanos a bajas temperaturas.

Los catalizadores ácidos sólidos juegan un rol importante en reacciones de la industria petrolera. Un ejemplo de esto es la circonia sulfatada, la cual después de un tratamiento térmico presenta características de superácido, por lo cual genera posibilidades de ser utilizada como catalizador en reacciones de isomerización y alquilación, así como en diversas reacciones de química fina. La circonia sulfatada puede catalizar una gran variedad de reacciones. Los ácidos fuertes están definidos como ácidos que son más fuertes que el ácido sulfúrico al 100% en el caso de ácidos de Bronsted y más fuertes que el  $AlCl_3$  anhidro en el caso de ácidos de Lewis. Los catalizadores superácidos pueden traer beneficios de los cuales se incluye la habilidad de disminuir la temperatura de reacción y formar intermediarios de reacción no observados con catalizadores líquidos convencionales. También puede evitar problemas que presenta los catalizadores líquidos y estos son: separación de la corriente del producto, la corrosión del sistema de reacción y del impacto ambiental asociado con desechos peligrosos. También se ha reportado que las propiedades ácidas y catalíticas de la circonia sulfatada depende de un número grande de variables, entre la que se encuentra el procedimiento de sulfatación, el contenido de sulfato, la concentración del agente sulfatante, y la temperatura de la

activación del catalizador. También el uso de metales alcalinos, puede modificar la actividad catalítica de la circonia sulfatada [10].

### **1.5.1 Investigaciones con circonia sulfatada**

*Zhang y colaboradores*, realizaron estudios de infrarrojo con adsorción de piridina en Platino con circonia sulfatada. La adsorción de piridina en circonia sulfatada ( $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ ) provee evidencia de bandas infrarrojas características de sitios ácidos Bronsted y Lewis. Muestras tratadas a 100 °C retienen agua y tiene una alta fracción de acidez Bronsted, que cuando las muestras son tratadas a 400 °C. La fracción de sitios ácidos Bronsted observados para  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  es la misma en presencia o ausencia del soporte de Pt. Basado en la adsorción de piridina, la exposición al hidrógeno gaseoso a 100 o 150 °C no significa alterar la fracción de sitios ácidos Bronsted seguido de una exposición al hidrogeno [11].

*Ponzi y colaboradores*, estudiaron la isomerización de  $\alpha$ -pineno, influencia de la concentración de hierro en óxido de circonio sulfatado. Catalizadores de óxido de circonio sulfatado (SZ) conteniendo una cantidad constante de manganeso son promovidos con cantidades variables de hierro (SFMZ). Tales materiales se estudiaron para la obtención de canfeno a partir de  $\alpha$ -pineno y se caracterizó mediante las técnicas de: difracción de rayos X (DRX), medida de área superficial (BET), espectroscopia de infrarrojo y la reacción de transformación de 2-propanol para caracterizar los sitios ácidos. La adición de Fe en la preparación de los catalizadores, incrementará la actividad para la transformación de  $\alpha$ -pineno, en el rango de baja concentración de hierro. Los resultados en la reacción de deshidratación de 2-propanol, reveló que la acidez disminuye con el incremento en el contenido de hierro. Estos resultados indican que el cambio de la actividad está asociada con la acidez de los catalizadores [12].

*Acosta y colaboradores*, estudiaron la hidroisomerización del benceno y n-heptano con catalizadores de Pt soportado en  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ . Caracterizándolos por fisisorción de  $\text{N}_2$  (área BET), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarrojo de piridina adsorbida. El área BET de la  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  dio como resultado la mitad del área de la  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  y 0.6 veces del área de la  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ . Todos estos sólidos mostraron acidez Bronsted, acidez Lewis y se observó circonia tetragonal. La  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  mostró un poco más del doble de la acidez Bronsted que del  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ , mostrando hasta 5 veces menos acidez Bronsted que la  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . El anión  $\text{PO}_4^{3-}$  disminuyó la cristalinidad de la circonia y le confirió menor acidez Bronsted que los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{WO}_x$ . La hidroisomerización del benceno no se logró con ningún de los catalizadores. Solo el 40% de conversión a ciclohexano se obtuvo cuando la alimentación del reactor con 15% de benceno y 85% de ciclohexano a 400 °C. Las selectividades a isómeros a partir de n-heptano en el caso de la  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  fue de 85% con una conversión de 44% a 250 °C, en el caso del  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  fue de 36% con una conversión del 20% y por último, la  $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$  fue de 90% con una conversión del 4% [19].

*Hernández y colaboradores*, realizaron un estudio del efecto de distintos porcentajes en peso (7.5, 15 y 20) del ion sulfato a la estructura de la  $\text{ZrO}_2$  mediante el método sol-gel, con diferentes métodos de sulfatación. Encontrando que el mejor método de sulfatación fue in situ, siendo un 20% en peso la concentración óptima del ión  $\text{SO}_4$  [20]

## 1.6 Óxido de lantano

El óxido de lantano es de aspecto blanco, insoluble en agua, moderadamente soluble en ácidos minerales fuertes, con estabilidad energéticamente higroscópica [21]. El óxido de lantano, es también llamado Lanthana, de alta pureza (99.99% a 99.999%), se aplica en la fabricación de vidrios ópticos especiales para mejorar la resistencia a los álcalis de vidrio, también en para lámparas fluorescentes. El bajo grado de óxido

de lantano, es ampliamente utilizado en la cerámica y como catalizador de la FCC (desintegración catalítica fluidizada), además también como materia prima para la producción de metal de lantano [22].

El lantano en forma de óxido, es uno de los estabilizantes térmicos de la alúmina más eficaces, pues mejora la resistencia a la pérdida de área superficial de los catalizadores a altas temperaturas. También presenta efectos promotores sobre algunas reacciones, en las que actúa como reserva de óxido nítrico y suministro de hidrógeno [23].

El lantano se oxida rápidamente en presencia de aire, ardiendo a una temperatura de 450 °C y así formar el óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). La adición de tierras raras puede mejorar las propiedades de los catalizadores proporcionando estabilidad catalítica y disminuir el consumo de metales preciosos.

Las tierras raras como el lantano son elementos que tienen un rol importante en la modificación de algunos catalizadores, que proporcionan estabilidad y actividad en reacciones de desintegración, es por eso que se ha utilizado como óxidos mixtos [24].

### **1.6.1 Investigaciones previas del óxido de lantano**

*Cruz y colaboradores*, realizaron trabajo de investigación en una serie de óxidos mixtos ( $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ), para establecer el efecto de la fuente del ión sulfato ( $\text{SO}_4$ ), y el efecto de la adición del óxido de lantano en la circonia sulfatada. Los soportes fueron sintetizados mediante el método sol-gel variando el contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en 2, 3, 5 y 10 % en peso. La sulfatación de los sólidos se realizó in situ manteniendo constante la cantidad del ión sulfato en 20% en peso. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante la impregnación del soporte ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ ) con una cantidad de 0.3% peso de platino mediante el método de humedad incipiente, utilizando como fuente de platino, el diaminodinitro platino II. Los soportes y los catalizadores se

caracterizaron por medio de la difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido, termodesorción de piridina por espectroscopía infrarroja y en la deshidratación de 2- propanol. La actividad catalítica de los óxidos mixtos fue evaluada por medio de la reacción de isomerización de n-hexano a una temperatura de 250 °C y presión atmosférica [25].

*Hoang y colaboradores*, realizaron estudios de lantano – circonia soportada en óxido de cromo y cromo magnesio, la mezcla de óxidos como catalizador fueron estudiados en la reacción de deshidrociclización de n-octano y caracterizado por temperatura programada de desorción de NH<sub>3</sub>, temperatura programada de reducción, XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) y DRIFTS (espectroscopía de reflectancia difusa). El Mg libre como catalizador muestra alta actividad pero sufre una rápida desactivación debido a la formación de coque. La adición de Mg decrece la actividad inicial del soporte óxido de cromo y retarda su desactivación [26].

*Yan – Jin Ren y colaboradores*, estudiaron el efecto de la adición de lantano y niobio para la reducción de olefinas para gasolinas de FCC. El desarrollo de un noble aditivo que sea excelente con capacidad para la reducción de olefinas de gasolinas de FCC sin pérdidas en el número de octano. La actividad catalítica de los aditivos para la reducción de olefinas de gasolinas de FCC han sido determinados en un reactor de lecho fijo y la influencia por la relación Mg/Al, la modificación con La y Nb presenta una mejoría en el funcionamiento del aditivo. Los resultados indicaron que la adición con la relación Mg/Al de 1.0 posee una alta actividad debido a la formación de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MgO. La actividad de los aditivos modificados de La y Nb muestran una actividad del aditivo con 4-5 % en peso de La, fue de 34% [27].

*Lugo y colaboradores*, realizaron estudios de catalizadores bifuncionales (Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>), (Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-BaO) en la isomerización de n-hexano y n-heptano. Los catalizadores de platino fueron soportados en

irconias sulfatadas, y sintetizados mediante el método sol-gel, utilizando ácido sulfúrico como agente sulfatante, y así manteniendo constante la cantidad del ión sulfato en 20% en peso. De igual manera se estudio el efecto de la adición de óxido de cerio, bario y lantano en 2, 3, 5 y 10% en peso. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante el análisis térmicos (TGA-DTA), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), deshidratación de 2-propanol, adsorción de piridina analizada por espectroscopía de infrarrojo, determinación de azufre mediante la técnica ASTM-D4552, microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopia RAMAN y espectroscopia de absorción atómica (AA). Los resultados obtenidos indicaron que la adición de los dopantes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{BaO}$ , actúan como promotores texturales y químicos. De acuerdo a los resultados obtenidos, la selectividad a mayor concentración de óxido de cerio, lantano o bario en las reacciones de isomerización de n-hexano y n-heptano no desarrollaron forma alguna de coque y los productos son más selectivos a productos de interés de mayor número de octano [28].

### **1.8 Método sol-gel**

El proceso sol-gel permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma sencilla. Por este método se pueden obtener materiales que por los métodos tradicionales serian muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), y que podrían correr el riesgo de contaminarlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas y los compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel, abren muchas posibilidades para sus aplicaciones. Ejemplo, la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc. [29]

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales con características especiales en su composición y propiedades. La utilidad de este método radica en que necesita

menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión [30]. El proceso sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado añejamiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de añejamiento, por lo general aún tiene solvente y agua en el material, y el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, y al final se obtiene el material deseado con sus características y propiedades intactas [31].

## CAPITULO 2

### 2. Metodología Experimental

El trabajo de investigación se encuentra dividido en tres etapas:

- 1.- La síntesis de un material con base en  $ZrO_2$  modificada por la presencia de iones de  $SO_4^{-2}$  con el objetivo de sintetizar un material ácido capaz de llevar a cabo la reacción de isomerización de alcanos.
- 2.- La síntesis de óxidos mixtos con base en  $La_2O_3/ZrO_2-SO_4^{-2}$  con el fin de estudiar el efecto de la incorporación del  $La_2O_3$  sobre las propiedades de la  $ZrO_2-SO_4^{-2}$ .
- 3.- La prueba catalítica del catalizador en la reacción de isomerización de n-heptano.

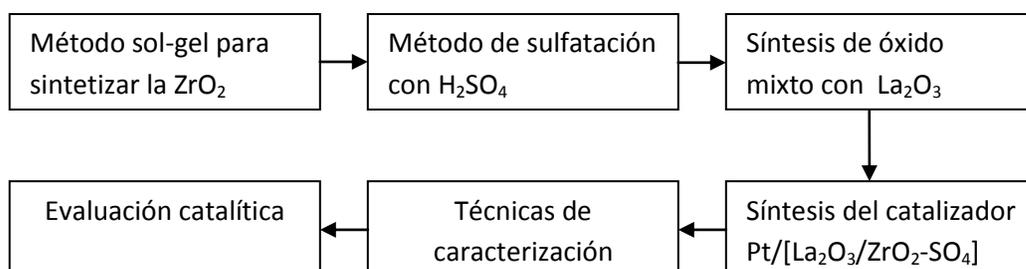


Fig. 2.1 Diagrama general de metodología.

En la primera etapa del trabajo de investigación, se sintetizó la  $ZrO_2$  por medio del método sol-gel. Posteriormente se sulfató con  $H_2SO_4$  1N con 20% en peso del ión sulfato. Después se sintetizó el óxido mixto con la incorporación de  $La_2O_3$  para obtener la concentración de lantano en 3, 5 y 10% en peso. Enseguida se sintetizaron los catalizadores impregnados con platino (Pt) en 0.3 % en peso. Por

otro lado, los catalizadores y soportes se caracterizaron por la técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Análisis de área específica mediante el método (BET), deshidratación de 2-propanol, adsorción de piridina y la reacción de isomerización de n-heptano para probar la actividad y selectividad catalítica del catalizador.

## **2.1 Preparación de los soporte**

### **2.1.1 Materiales**

Para la síntesis de la circonia sulfatada se emplearon los siguientes reactivos: Se hizo uso del Butóxido de circonio IV ( $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$ ) como precursor, de marca Aldrich con un 80% en peso en solución de 1-Butanol y como disolvente, el alcohol terbutílico ( $(CH_3)_3COH$ ) de marca Baker al 99.6% de pureza, así como el nitrato de lantano hidratado ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) como fuente de lantano, marca Aldrich con un 99.9% de pureza. Por último se empleó el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) de marca Monterrey al 99.9%, para sulfatar el óxido de circonio

### **2.1.2 Preparación de la $ZrO_2-SO_4$**

Mediante el método sol-gel, se sintetizaron los soportes manteniendo las relaciones molares en la síntesis de los materiales, las cuales fueron agua /alcohol = 8 y alcohol/alcóxido = 12. La sulfatación del óxido de circonio se realizó con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado, usando el método de sulfatación “in situ” para alcanzar un 20% en peso del ión sulfato. Además se varió el porcentaje del óxido de lantano en el soporte en 3, 5 y 10 % en peso.

Los pasos para realizar la síntesis se desarrollaron de la manera siguiente: se preparó la cámara inerte dejando pasar  $N_2$  gas, como flujo de barrido para evitar que el Butóxido reaccione con la humedad del medio ambiente. Una vez finalizado el

barrido para eliminar la humedad, se procede a pesar la cantidad necesaria de Butóxido y  $\frac{3}{4}$  partes del peso total del alcohol terbutílico a ser utilizado en la síntesis. Ambas sustancias son mezcladas en un matraz de tres bocas, manteniendo la agitación por una hora, a una temperatura de 70 °C.

El gel que se obtuvo se mantuvo durante 2 horas en reflujo y agitación a una temperatura de 70 °C. Se llevo a cabo lo condensación del gel. Posteriormente se realizó la sulfatación adicionando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y manteniendo la agitación constante. El gel obtenido se secó a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se secó en una estufa por 24 horas a una temperatura 120 °C.

Finalmente, se llevo acabo la calcinación con flujo de aire extraseco a 40 ml/min y una rampa de calentamiento de 3 °C/min, manejando los intervalos de calentamiento como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Rampa y velocidad de calentamiento

Rampa de calentamiento	Velocidad de calentamiento
100 ° C por 30 min.	3 ° C / min.
200 ° C por 1 hora	
600 ° C por 3 horas	

Para sintetizar el óxido mixto se pesaron 3 g de circonia sulfatada, se adicionó nitrato de lantano III hexahidratado para 3, 5 y 10% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mezcla se coloco en un baño maría (rota vapor) por dos horas y se llevo a una temperatura de 100 °C y a vacío. Al termino del tiempo de dos horas, se dejo enfriar y se añejó la mezcla por 24 horas, posteriormente se seco la muestra a una temperatura de 120 °C por 24 horas.

Después se calcino el óxido mixto en flujo de aire a 600 °C, para obtener  $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ .

A continuación en las figuras 2.2, 2.3 y 2.4 se presentan los diagramas de bloques que muestran la preparación del óxido de circonia, la circonia sulfatada y la circonia sulfatada modificada con óxido de lantano. Es importante mencionar cual es la diferencia de este trabajo de investigación con otros anteriores. Se preparó primero la circonia sulfatada, una vez obtenida se procedió a impregnarla con nitrato de lantano III hexahidratado para obtener el óxido mixto  $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  y así asegurar la formación de ambos óxidos.

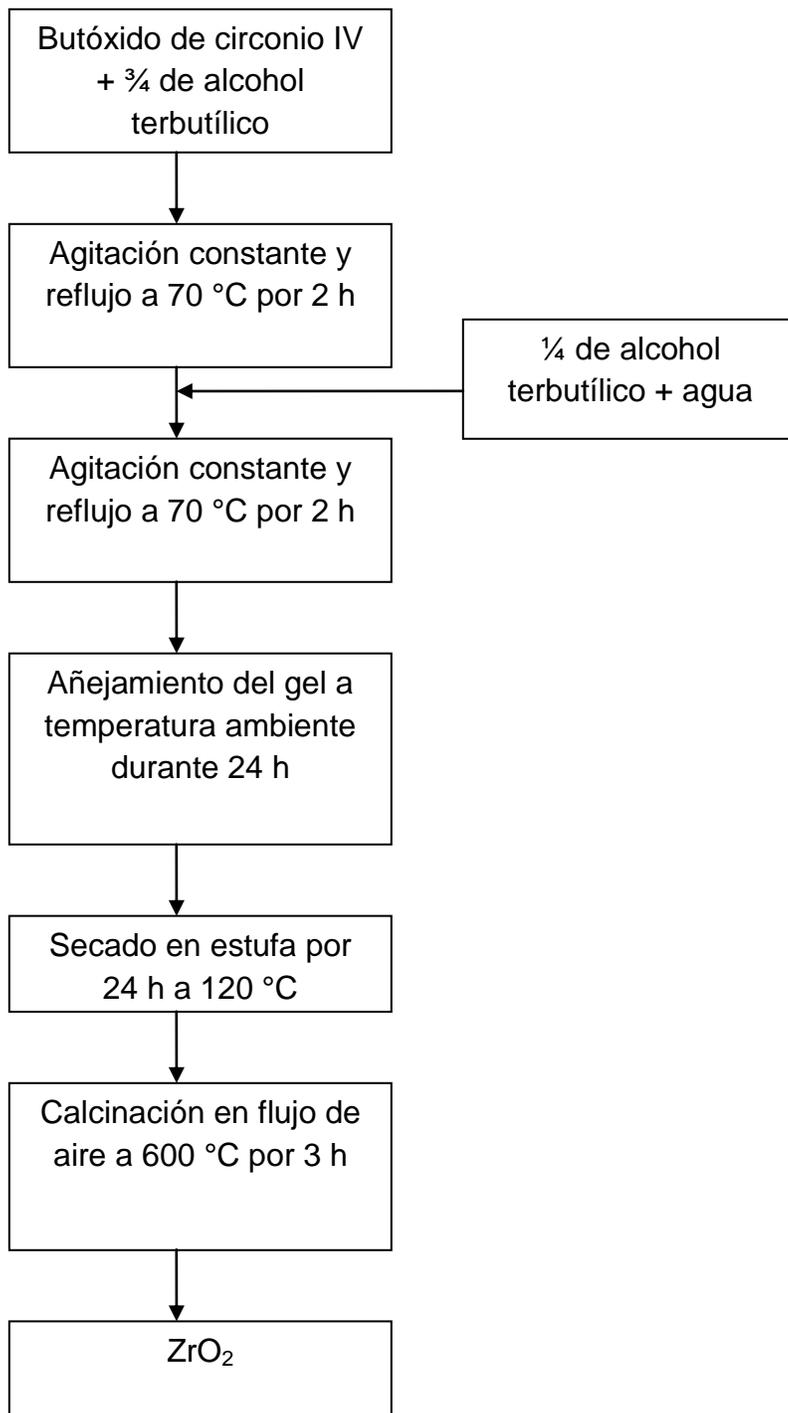


Figura 2.2. Diagrama de síntesis del óxido de circonio

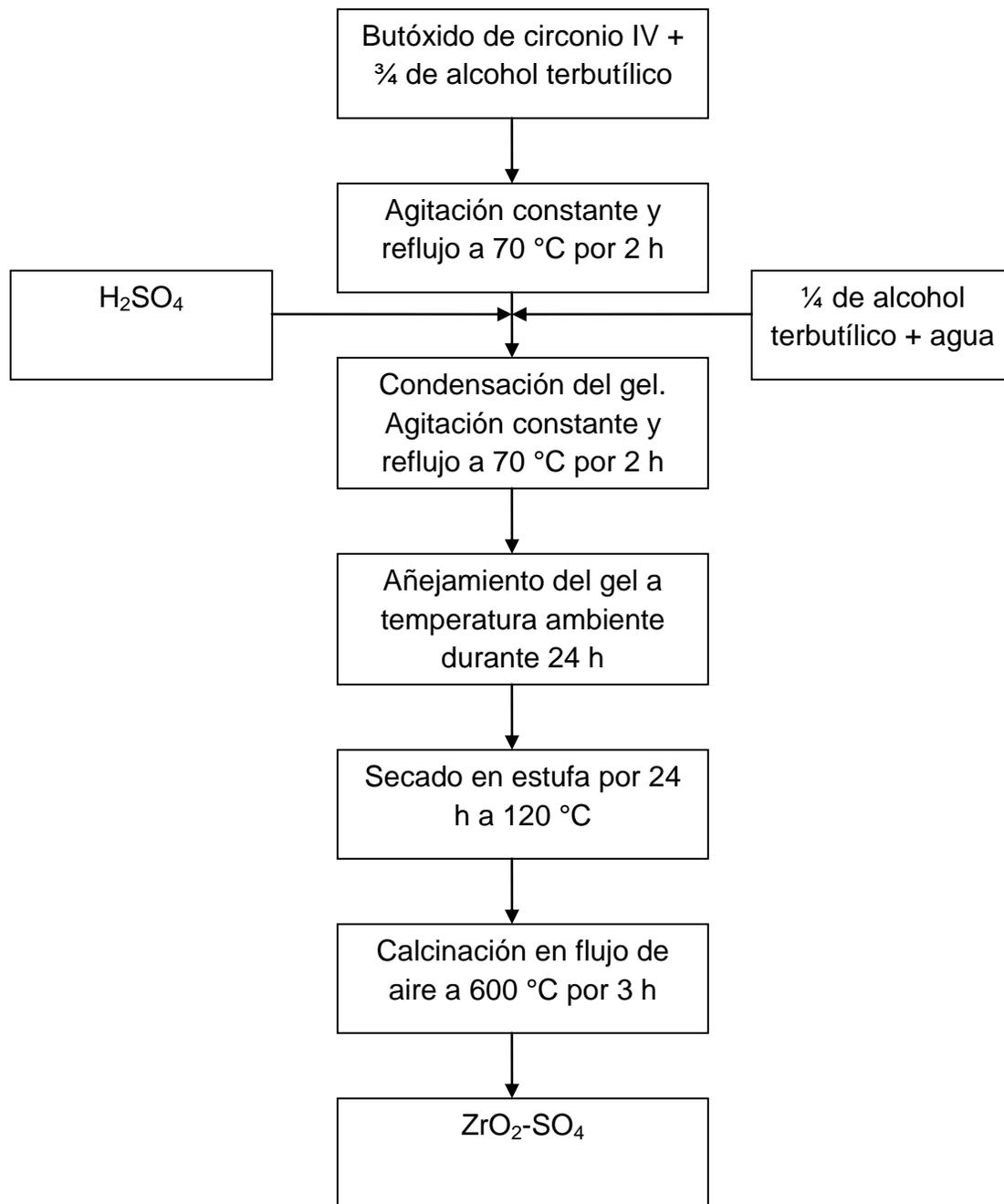


Figura 2.3. Diagrama de síntesis del óxido de circonio sulfatado.

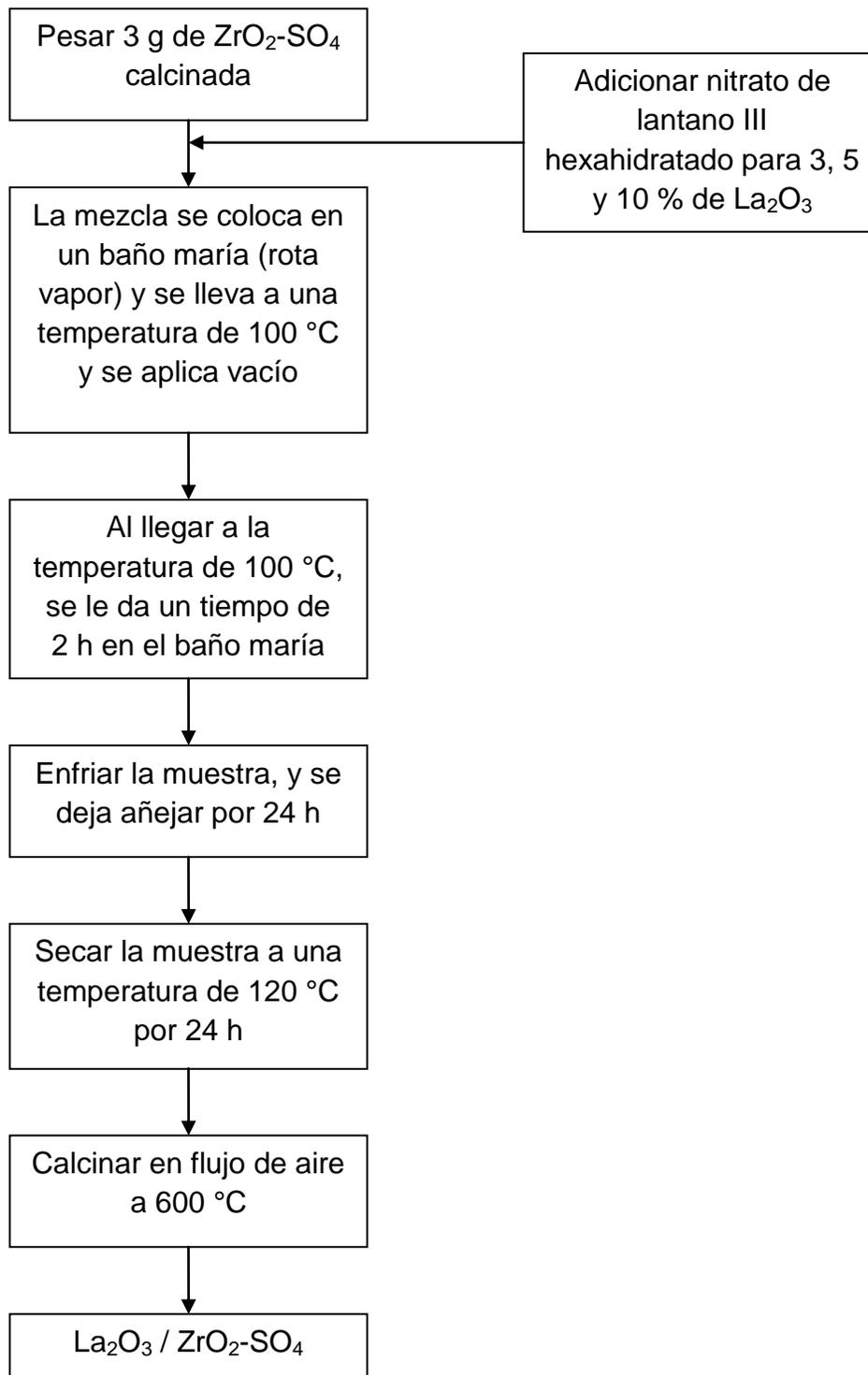


Figura 2.4 Diagrama de síntesis del óxido mixto.

### 2.1.3 Nomenclatura

La tabla 2.1 muestra la nomenclatura de los soportes, ya que son el producto de la variación de los porcentajes en peso del óxido de lantano, así como la fuente de ión sulfato ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que se usó para todos los sólidos y se mantuvo en 20 % en peso en cada material.

Tabla 2.2 Nomenclatura de los soportes preparados.

Clave	% en peso de $\text{La}_2\text{O}_3$
Cpura	-
CAS	-
CASL3	3
CASL5	5
CASL10	10

C= óxido de circonio AS= Ácido sulfúrico L= Lantano

### 2.1.4 Preparación del catalizador

Se impregnó con Platino 0.3% en peso los materiales preparados para evaluar su actividad catalítica en la reacción de isomerización de n-heptano [32-33]. Esto consistió en poner en contacto  $\text{La}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  con una solución que contenga iones del metal activo (Pt), desarrollándose mediante el procedimiento siguiente:

1. Pesar 2 g de soporte calcinado.

2. Pesar la cantidad en volumen de diaminodinitro platino II, necesario para obtener el 0.3% en peso de platino, para impregnar la superficie del catalizador, así como ácido nítrico y agua, colocando en un matraz de 3 bocas, conteniendo un sistema de reflujo. La solución se deja en agitación hasta que alcance la temperatura de 60 °C para posteriormente ir agregando poco a poco el soporte. La agitación se mantuvo durante 2 horas a temperatura constante.
3. Finalmente se secó el catalizador en una estufa, a una temperatura de 110 °C y posteriormente se calcinó en una atmosfera de aire extraseco con un flujo de 40 ml/min a 500 °C durante 3 horas, empleando una rampa de calentamiento de 3 °C/min. En la figura 2.5, se describe el proceso de impregnación con Pt.

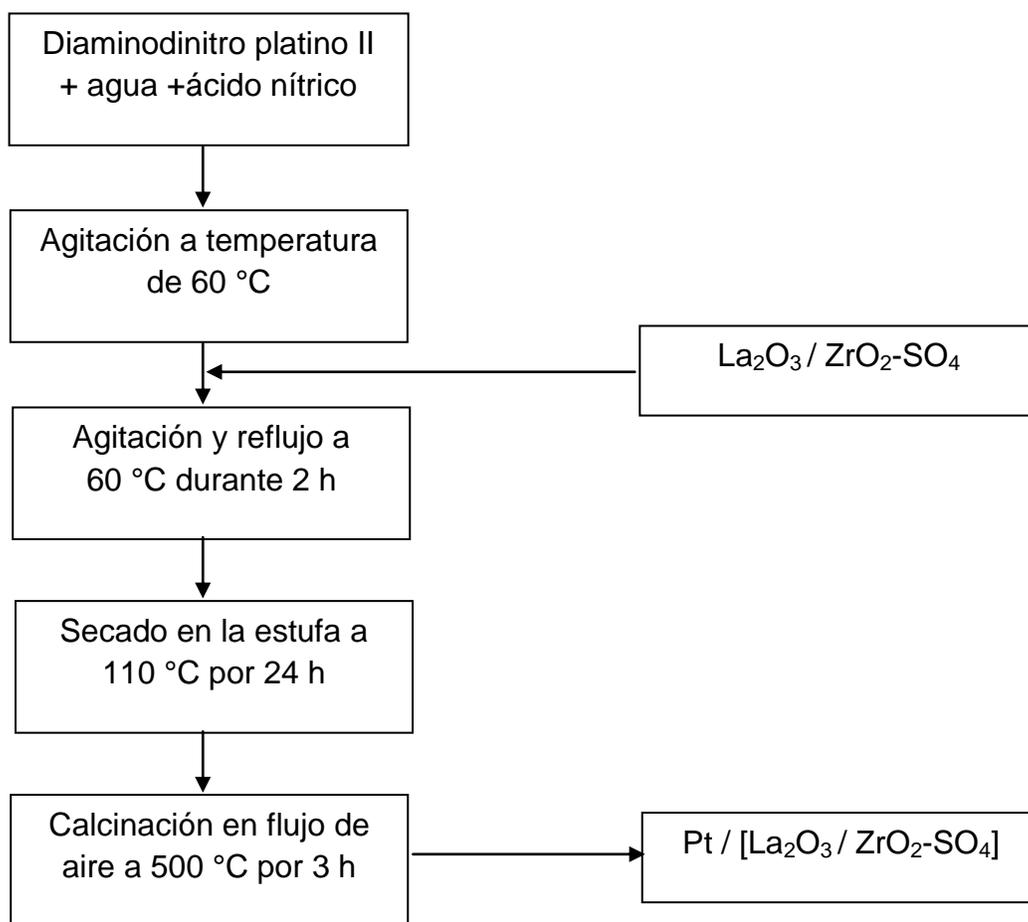


Figura 2.5. Diagrama de síntesis del catalizador.

## **2.2 Técnicas de caracterización.**

La importancia de la caracterización de los materiales catalíticos muestra las principales propiedades y su comportamiento catalítico. Las técnicas de caracterización de sólidos han sido, una de las herramientas más importantes con que cuentan los investigadores de diversas áreas, tales como catálisis, electroquímica y polímeros. En el área de catálisis constituye una parte integral en cualquier tipo de investigación que pretenda tener trascendencia científica. También, la caracterización de sólidos es de mucha importancia en actividades industriales, tales como la manufactura de los catalizadores (donde el control de las etapas de preparación necesita el estudio de los precursores catalíticos sucesivos), el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación, y a la activación, reactivación y regeneración de catalizadores [34]. Las técnicas empleadas de caracterización en este trabajo de investigación, son las siguientes: difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo, absorción de piridina por espectroscopia de infrarrojo, deshidratación de 2-propanol así como determinación de la actividad del catalizador en la reacción de isomerización de n-heptano.

### **2.2.1 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X, es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

La difracción de rayos en una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagrama de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

### **2.2.1.1 Procedimiento de análisis**

Mediante la técnica de difracción de rayos X, se analizaron los soportes de la forma siguiente. Se utilizó un difractómetro de marca Bruker AXS, modelo D8, equipado con cátodo de rayos X de  $\text{Cu K}\alpha_1$  (1.5406 Å) que opera a 35kV y 25 mA.

Previamente la muestra fue triturada hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Colocándose un gramo del soporte para cada análisis, se coloca en el porta muestras del difractómetro para iniciar su análisis. Las muestras se corrieron en un intervalo de 10 a 70 ° de la escala de  $2\theta$  con una velocidad de barrido de 60 °/h.

Los difractogramas obtenidos de las muestras sulfatadas se compararon con los patrones JCPDS (Join Committee of Power diffractions Standards) con la finalidad de determinar las fases presentes.

### **2.2.2 Fisisorción de nitrógeno**

La superficie específica total de un sólido es la suma de la superficie externa más la superficie interna formada por las paredes de los poros, hendiduras y cavidades del

material poroso. La medida de esta área se basa en la fisisorción de un gas sobre el sólido con una monocapa de adsorbato [35].

Las propiedades texturales, áreas específica ( $A_s$ ) volumen de poro ( $V_p$ ), diámetro de poro ( $D_p$ ), de los soportes y catalizadores, se determinaron mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), donde se utilizó nitrógeno como adsorbato.

En la caracterización de la porosidad de los materiales se utilizaron las técnicas de determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro y así clasificar la porosidad del material en microporos (tamaño  $< 2\text{nm}$ ), mesoporos ( $2\text{ nm} < \text{tamaño} < 50\text{ nm}$ ) y finalmente macroporos (tamaño  $> 50\text{ nm}$ ).

La importancia de la isoterma de adsorción se debe a que se puede entender la estructura física del material y así conocer su porosidad. La curva de adsorción está formada por la medición de volúmenes conocidos de nitrógeno en la superficie del material y medidos a la presión de equilibrio.

Una isoterma de adsorción muestra como la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante y es el volumen del gas adsorbido contra su presión relativa. Con la isoterma de adsorción se puede conocer algunas características del sólido, ya que de la forma de la isoterma depende la textura del sólido poroso y de acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) existen 6 tipos.

### **2.2.2.1 Procedimiento de Fisisorción de nitrógeno**

La superficie específica de la circonia pura, circonia sulfatada y de los óxidos mixtos, fue medida desde isotermas de adsorción de nitrógeno a  $77\text{ °K}$  usando el método BET.

La muestra se sometió a un pretratamiento con temperatura por espacio de 24 h, con la finalidad de eliminar la humedad y posibles impurezas retenidas físicamente en la

superficie del sólido. Posteriormente, la muestra se coloca en una celda tipo U de vidrio. Para determinar el área, la muestra es sometida a un vacío que realiza el sistema para evacuar la humedad presente en el material. Enseguida se realiza la saturación de la muestra con  $N_2$  (40 ml/min) a través de pulsos para la medición del volumen total adsorbido. Primeramente está la determinación de la isoterma de adsorción que es el volumen de nitrógeno adsorbido contra su presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura del sólido poroso y de acuerdo a la IUPAC pueden existir 6 tipos de isotermas, pero solamente 4 de estos son encontrados frecuentemente en la caracterización de catalizadores. Los parámetros texturales adicionales que se pueden determinar son: volumen total de poro y diámetro promedio de poro.

### **2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo.**

La espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante la luz infrarroja [36].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Las vibraciones de tensión son simétricas y antisimétricas, y vibraciones de flexión, balanceo en plano, tijereteo en plano, aleteo fuera del plano y torsión fuera del plano.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies biatómicas homonucleares

como O<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, es posible obtener información acerca de los grupos funcionales que componen dicha sustancia.

La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm<sup>-1</sup>) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

### **2.2.3.1 Preparación de la muestra.**

Las muestras sólidas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada (por lo general bromuro de potasio). Esta mezcla se tritura y se prensa con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida, pero esto no puede lograrse sin un equipo adecuado (por ejemplo, una prensa hidráulica) al igual que el cloruro de sodio, el bromuro de potasio no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán del analito.

### **2.2.3.2 Procedimiento para uso del FTIR**

Un haz de luz infrarroja es generado y dividido en dos rayos. Uno pasa por la muestra, el otro por una referencia que suele ser la sustancia en la que está disuelta

o mezclada la muestra. Ambos haces se reflejan de vuelta al detector, pero primero pasan a través del separador, que alterna rápidamente cual de los dos rayos entra en el detector. Las dos señales se comparan y, a continuación, se registran los datos.

Hay dos razones por las que se utiliza una referencia:

- Evita que las fluctuaciones de energía eléctrica de la fuente afecten a los resultados finales, ya que tanto la muestra como la referencia se ven afectadas del mismo modo. Por esa misma razón, también impide la influencia de variaciones sobre el resultado final, debido al hecho de que la fuente no necesariamente emite la misma intensidad de luz para todas las longitudes de onda.
- Permite que los efectos del disolvente se anulen, porque la referencia es normalmente la forma pura del disolvente en el que se encuentra.

### **2.2.3.3 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier**

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz UV (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

### **2.2.4 Termodesorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo**

Las reacciones de isomerización requieren que exista un medio ácido para que se lleve a cabo la reacción. El método permite determinar cuantitativamente el número

de sitios ácidos Bronsted y Lewis, utilizando las bandas específicas generadas en el espectro IR cuando la piridina en fase vapor se adsorbe en una pastilla autosoportada del sólido que se va a analizar.

La espectroscopia infrarroja con Termodesorción de piridina es una valiosa herramienta para la caracterización de las propiedades ácidas de los sólidos catalíticos de manera cualitativa. La piridina es la molécula indicada para el estudio de la acidez Bronsted y Lewis en un sólido. La determinación de los sitios ácidos Bronsted y Lewis, requieren de la técnica de espectroscopía de infrarrojo. El uso de esta técnica requirió de una pastilla autosoportada, la cual es suspendida en una celda que permita el tratamiento de desgasificación y térmico.

#### **2.2.4.1 Procedimiento utilizado en Termodesorción de piridina**

El equipo utilizado para la determinación de los sitios ácidos en los soportes, fue un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier. Este equipo está conectado a un sistema de vacío y está acoplado a una celda de vidrio pyrex con ventanas de  $\text{CaF}_2$ .

Para la fabricación de las pastillas autosoportadas, primero se molió el soporte en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo y fino. Se vació el fino polvo en un dado y se cubre con un cubo, es llevado a una prensa para ser comprimido con una fuerza de 5 a 7 toneladas. Ya obtenida la pastilla, ésta se deposita en un soporte dentro de la celda. Se colocan las ventanas y se pone en funcionamiento el sistema de vacío y de refrigeración.

Una vez comprobado que no hay fugas, se procede a tomar los primeros espectros a temperatura ambiente, posteriormente se programa la temperatura de 400 °C, al llegar a esta temperatura se toma un espectro de nombre espectro de activación. Se dispuso a bajar la temperatura a 25 °C, y al llegar a la temperatura ambiente se cerró el vacío y se rompe el capilar que contiene la piridina, se toma un espectro con el

nombre de espectro de adsorción de piridina. Se pone en operación nuevamente la bomba de vacío, pasan 5 minutos y se toma un espectro, habiendo ocurrido ya la desorción de piridina a temperatura ambiente. Finalmente se programa el controlador de temperatura a 400 °C, tomando espectros infrarrojos de la desorción de piridina cada 100 °C.

### **2.2.5 Deshidratación de alcoholes**

Los resultados obtenidos de la reacción de deshidratación de 2-propanol, dan información acerca de la acidez del catalizador. En la reacción de 2-propanol están establecidas dos rutas: una hacia la deshidratación y otra hacia la deshidrogenación. En la deshidratación se observa la formación de propileno, éter diisopropílico, acetona y agua, la formación del propileno indica la presencia de sitios ácidos fuertes y el producto éter diisopropil está relacionado con la presencia de sitios débiles. Por otro lado, cuando se obtiene acetona, ésta indica la presencia de sitios básicos del catalizador. Por lo tanto, la selectividad hacia propileno y éter diisopropílico manifiestan la presencia de sitios ácidos.

#### **2.2.5.1 Procedimiento para la deshidratación del 2-propanol**

La reacción de deshidratación de 2-propanol se llevo acabo en una microplanta a presión atmosférica, conformada de las siguientes partes: un saturador de vidrio sumergido en un baño etilenglicol para poder controlar la temperatura de saturación, que es de 5 °C; reactor tubular tipo U, el cual se encuentra instalado en un horno vertical con control de temperatura; y finalmente la sección de análisis que consta de un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3400 FID provisto de una columna empacada Carbowax 1540 sobre Chromosorb de 1.5 m de longitud. El equipo de cromatografía está conectado a una computadora, la cual tienen un software que

muestra en pantalla los productos obtenidos durante la reacción de deshidratación del 2-propanol.

La reacción se llevara de la siguiente manera: se pesaron 50 miligramos de soporte, los cuales se trituraron hasta obtener un polvo uniforme para ser colocado en el lecho del reactor. El horno se pone en operación y se calienta hasta alcanzar la temperatura de 120 °C y al mismo tiempo se pone en operación el recircular que contiene el etilenglicol. Una vez alcanzadas las condiciones de operación, se deja pasar un flujo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min, el cual fue empleado como gas de arrastre y se hace burbujear en el saturador, el cual contiene 50 ml de 2-propanol. La reacción se siguió durante 80 min, inyectando la primera muestra a los 5 minutos de iniciada la reacción y las siguientes inyecciones se realizaron cada 20 min. En la tabla 2.3 se describen las condiciones de operación para la reacción de deshidratación de 2- propanol.

Tabla 2.3 Condiciones de operación para la reacción de deshidratación de 2 propanol.

<b>Condiciones de operación</b>	
Sección de alimentación	
Temperatura de saturación	5 °C
Gas y flujo de arrastre	N <sub>2</sub> 50 ml/min
Sección de reacción	
Temperatura de reacción	120 °C
Presión	1 atm
Sección de análisis	
Temperatura de inyección	200 °C
Temperatura de la columna	40 °C
Temperatura del detector	200 °C

### 2.2.6 Actividad catalítica

La reacción de isomerización de n-heptano se realizó en un reactor multicanal de lecho fijo [36]. Este sistema consiste en una sección de seis reactores y cada uno contiene 8 microreactores. Los seis reactores están conectados independientemente con seis cromatógrafos equipados de una columna capilar de 100 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y de 0.25 milímetros de espesor de film, y un detector de ionización de la llama sin elemento de calefactor (FID) para el análisis de productos. Los microreactores se cargan con 100 mg de catalizador diluidos con 200 mg de

carburo de silicio inerte. El tratamiento previo de los catalizadores se realizó “in situ” antes de la prueba de actividad y consistió en un programa de secado – reducción, secando las muestras a 260 °C por 2 h en un flujo de hidrógeno de 100 ml/min y para la reducción se utilizó una temperatura de 450 °C y un flujo de hidrógeno de 100 ml/min por 3 h. Se ajustó la relación de H<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>. La reacción se realizó a 180, 200 y 240 °C con una presión de 100 psia y WHSV de 3.7 h<sup>-1</sup> con una mezcla de 100 ml/min de H<sub>2</sub> y 0.4 ml de n-heptano que se alimentó con una bomba dosificadora. El objetivo de esta investigación es determinar el efecto que tiene el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la actividad y selectividad de los mismos. Se utilizó un catalizador comercial de referencia denominado Hysopar. Este es un catalizador para isomerización basado en zeolita mordenita promovido con platino (0.3 – 0.4% en peso) con tamaño de partícula de 1.5mm.

Las conversiones se obtuvieron por el método de normalización de áreas, y se basa en la fracción masa del reactivo que se considera igual a la fracción del área cromatográfica del reactivo a la salida del reactor donde la definición de conversión es:

$$X_A = (F_A^0 - F_A) / F_A^0 = (W_A^0 - W_A) / W_A^0 = 1 - (W_A / W_{TOT}) = 1 - (A_A / A_{TOT})$$

siendo

X<sub>A</sub> es la conversión del reactivo.

F<sub>A</sub><sup>0</sup> y F<sub>A</sub> son los flujos molares de reactivo a la entrada y a la salida del reactor.

W<sub>A</sub><sup>0</sup> y W<sub>A</sub> es el flujo másico a la entrada y a la salida del reactor.

W<sub>TOT</sub> es el flujo másico total a la salida del reactor.

A<sub>A</sub> es el área cromatográfica del reactivo.

A<sub>TOT</sub> es el área total de los hidrocarburos a la salida del reactor.

Con la ecuación  $r_i = F_{i0}X_i/m_c$ , se calcula la velocidad de reacción y se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador, donde  $F_{i0}$  es el flujo molar de n-heptano;  $X_i$  es la conversión del n-heptano y  $m_c$  es el peso del catalizador.

Se calcularon las selectividades de cada uno de los productos de isomerización de n-heptano, a partir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, mediante la siguiente relación:

$$\%S_{ei} = (\%C_i / \%C_T) * 100$$

$\%C_i$  = porcentaje de conversión del producto "i".

$\%C_T$  = porcentaje de conversión total.

$\%S_{ei}$  = porcentaje de selectividad.

En la tabla 2.4 se describen las condiciones de operación para la reacción de isomerización.

Tabla 2.4 Condiciones de operación para la reacción de isomerización.

<b>Condiciones de operación de la reacción de isomerización</b>	
Temperatura de secado	260 °C por 2 h
Temperatura de reducción	450 °C por 3 h
Gas y flujo de arrastre	H <sub>2</sub> 100 ml/min
Sección de reacción	
Temperatura de reacción	180, 200 y 240 °C
Presión	100 psia
Sección de análisis	
Temperatura de inyección	180, 200 y 240 °C
Temperatura de la columna	50 °C
Temperatura del detector	180, 200 y 240 °C

### 2.2.7 Velocidad de reacción.

La cinética química es el área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad con que ocurre una reacción química. La palabra cinética sugiere movimiento o cambio. Para este caso, cinética se refiere a la velocidad de reacción, que es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo.

Se sabe que cualquier reacción puede representarse por la ecuación general:



### 2.2.8 Ley de la velocidad

Se conoce que la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y que la constante de proporcionalidad  $k$  recibe el nombre de constante de velocidad. La ley de velocidad expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia. Para la reacción general:



La ley de velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = k [A]^x [B]^y \dots\dots\dots(1)$$

Donde  $x$  y  $y$  son números que se determinan experimentalmente. En general,  $x$  y  $y$  no son iguales a los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$ . cuando se conocen los valores de  $x$ ,  $y$ , y  $k$ , se puede utilizar la ecuación (1) para calcular la velocidad de la

reacción, dadas las concentraciones de A y B. [31] Para el presente trabajo el orden de la reacción es de 1.



La expresión de la velocidad de reacción para el presente trabajo de investigación, es: Velocidad =  $k[A]$

## CAPITULO 3

### 3. Resultados y análisis

En este capítulo se discutirán los resultados de la caracterización realizada a los soportes y catalizadores, así como la aplicación de estos sólidos catalíticos en las reacciones de isomerización de n-heptano.

#### 3.1 Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se presentan los difractogramas de la circonia pura (Cpura) y sulfatada (CAS), en el cuál se observa para la  $ZrO_2$  pura, la presencia de dos fases cristalinas, tetragonal en mayor proporción, que se localiza en los planos [111], [002], [200], [220], [311], [222] correspondientes a 30, 35, 50.4, 60.2 y 63° en la escala de  $2\theta$  y la monoclinica de Baddeleyite (\*) en menor proporción, localizada en 28, 32.5, 54, 56° en la escala de  $2\theta$ .

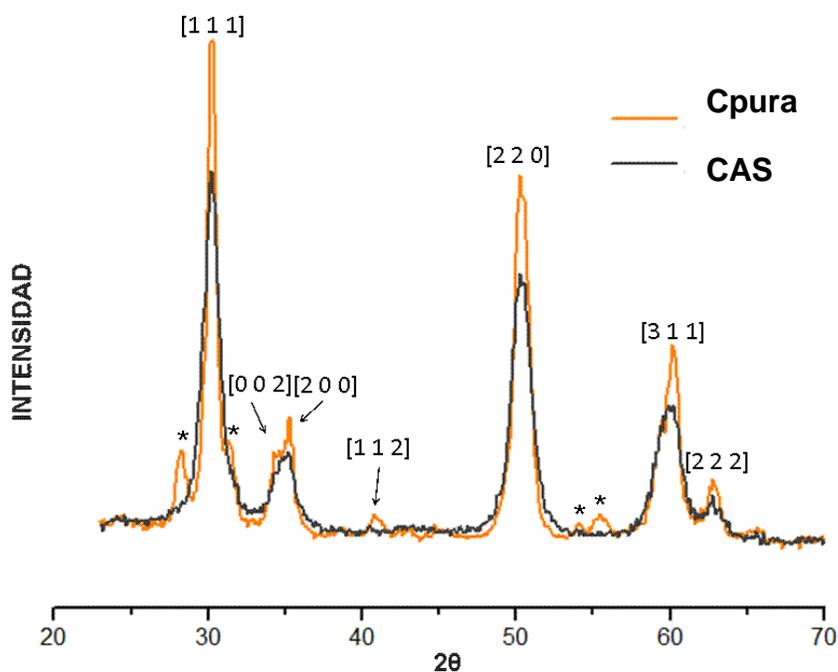


Fig. 3.1 Patrón de difracción de la circonia pura y sulfatada.

El óxido de circonio sulfatado (Fig. 3.1) muestra que la estructura cristalina del óxido de circonio fue afectado por la introducción del ión sulfato, obteniéndose únicamente la fase tetragonal, ya que la fase monoclinica tiende a desaparecer debido a la estabilización de la fase tetragonal.

En la figura 3.2, 3.3 y 3.4 se muestra el comportamiento del circonia sulfatada, impregnada con 3, 5 y 10 % de La y 0.3% de Pt. Como se aprecia, la circonia sulfatada se comporta en su fase tetragonal.

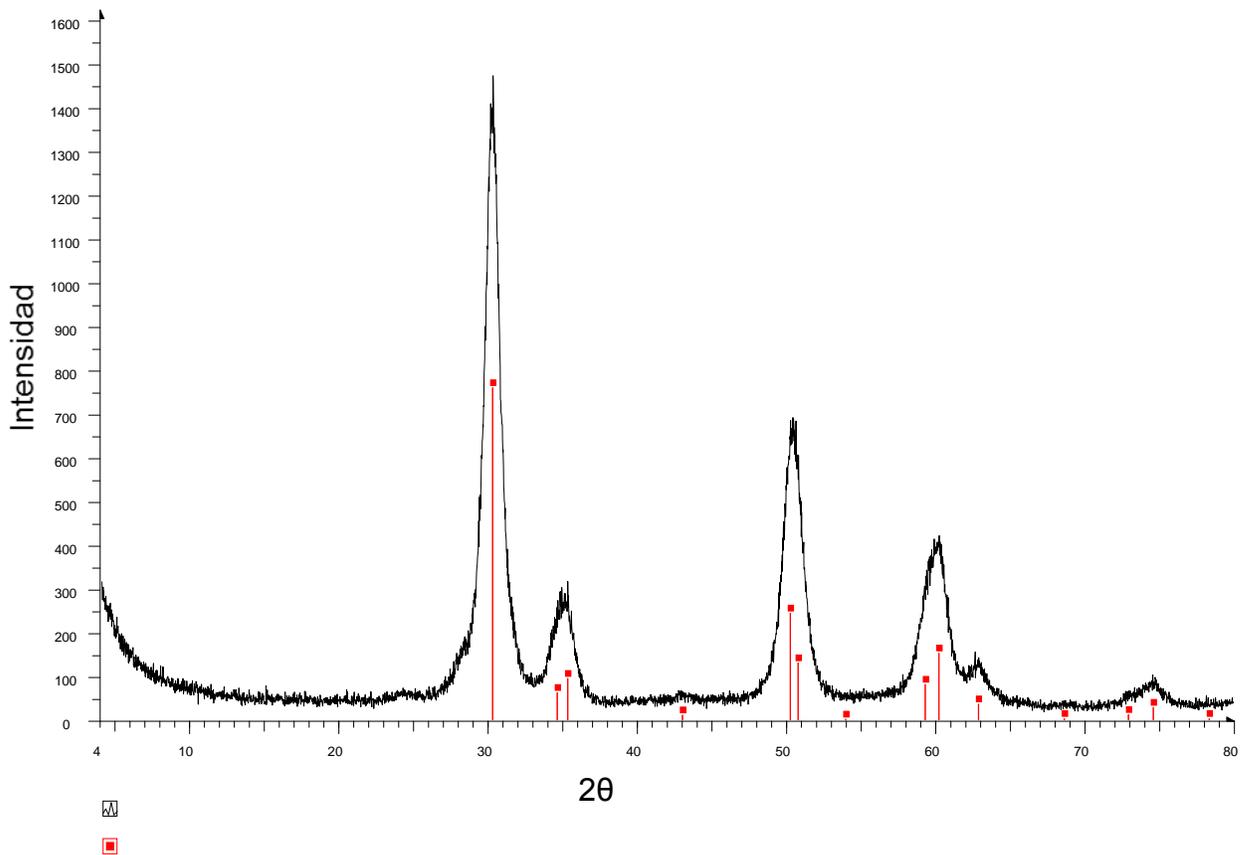


Fig. 3.2 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>] con 3% de La.

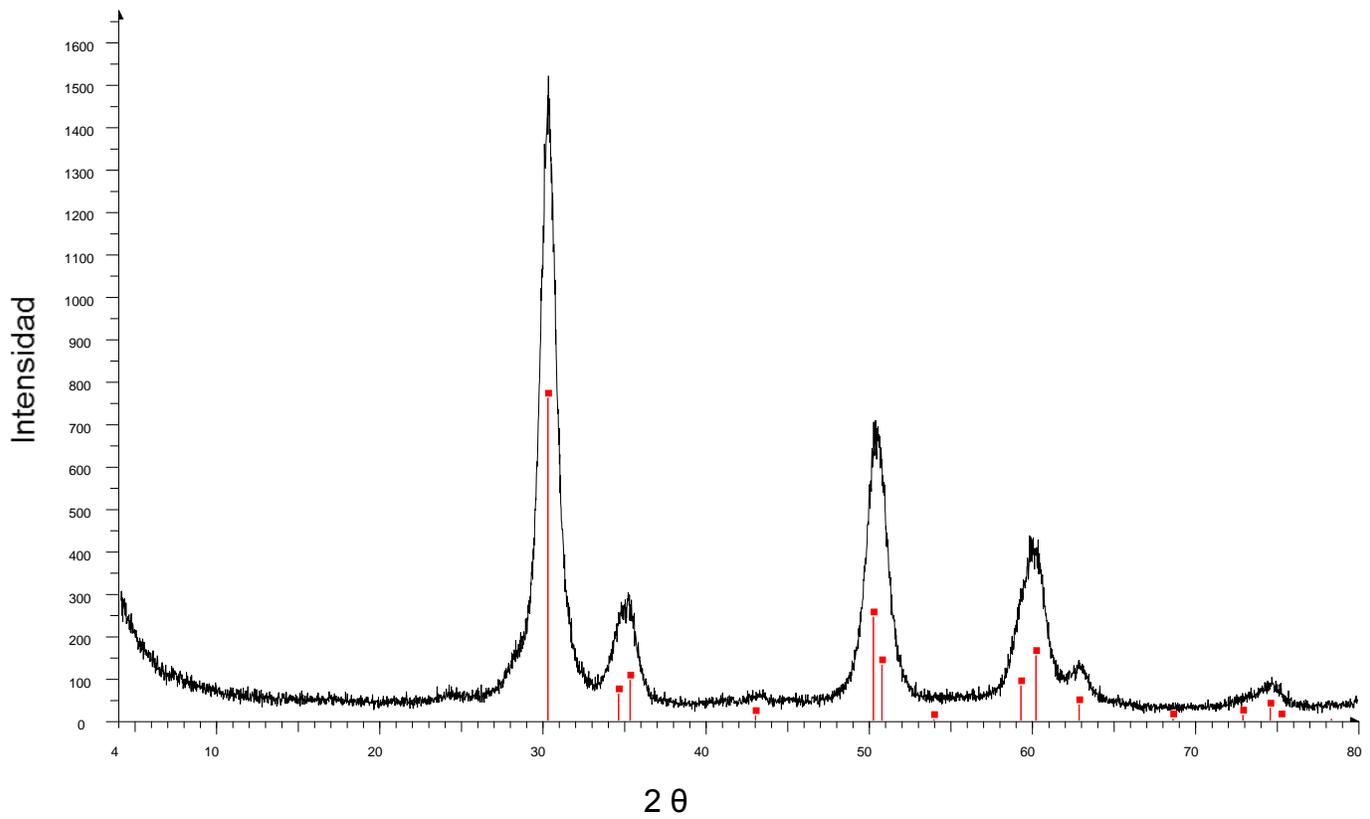


Fig. 3.3 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>]<sup>1a</sup> con 5% de La.

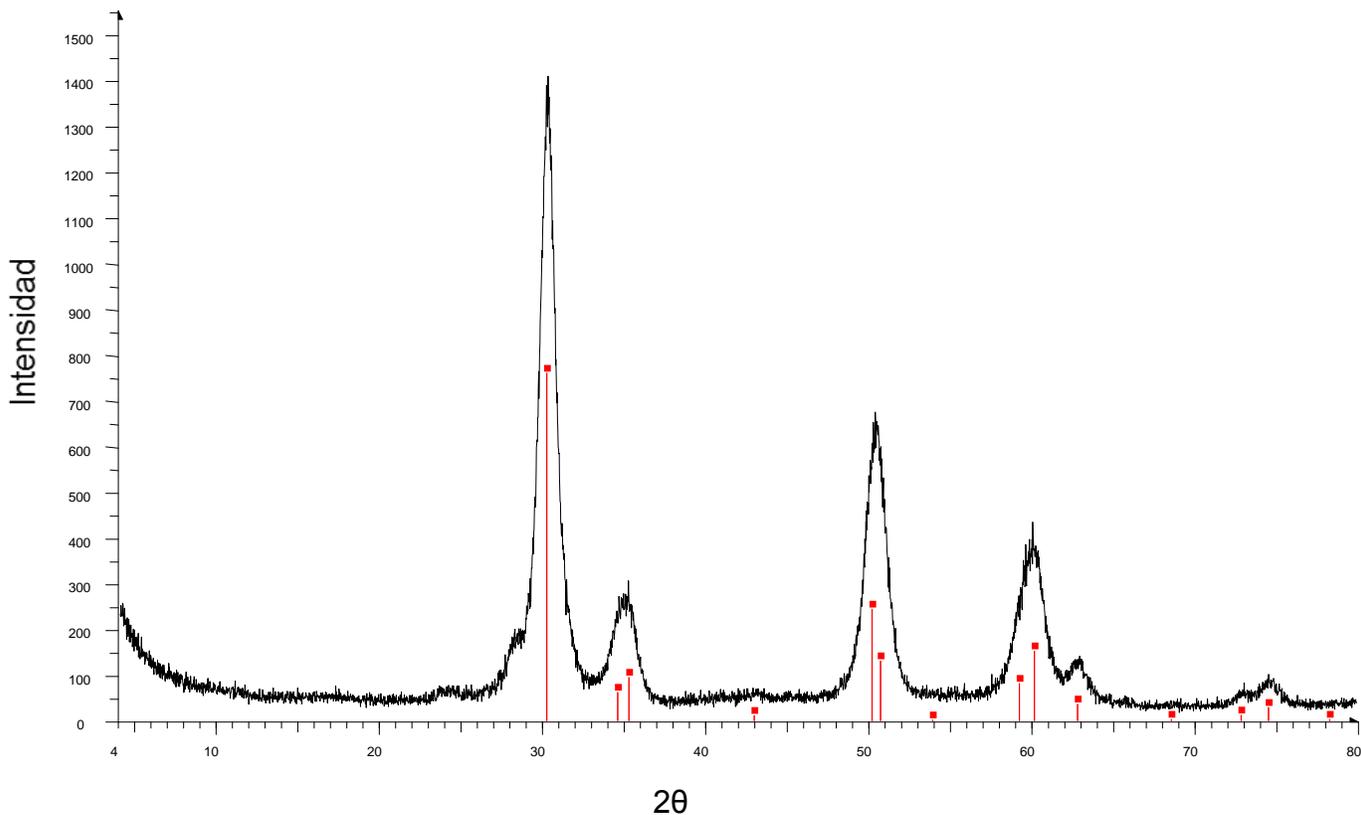


Fig. 3.4 Difractograma de 4° a 80° en la escala de 2θ de la Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>] con 10% de La.

### 3.2 Propiedades Texturales

La tabla 3.1 muestra las propiedades texturales de la circonia pura y sulfatadas, los óxidos mixtos, así como las de los catalizadores. Todos los materiales caen en un promedio de diámetro de poro que se encuentra dentro de la clasificación de materiales mesoporosos, según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

Como el óxido de circonio tiene baja estabilidad térmica, el área específica del ZrO<sub>2</sub> disminuye drásticamente con la temperatura de calcinación de 600 °C en flujo de aire. Por lo tanto, el agente dopante del ión sulfato que es el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mejora las

propiedades texturales del óxido de circonio y lo hace conveniente para reacciones en fase vapor involucrando pequeñas moléculas pero menos favorable para reacciones en fase líquida.

La adición de óxido de lantano a bajas concentraciones (3 y 5 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), favorece el área específica, sin embargo al incrementar el contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a 10 % en peso, el óxido mixto reduce el área específica.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

<b>Material</b>	<b><math>\text{La}_2\text{O}_3</math> (% peso)</b>	<b>As (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Vp (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b>Dp (Å)</b>
C	-	26	0.07	105
CAS	-	85	0.17	78
CASL3	3	131	0.26	75
CASL5	5	123	0.24	76
CASL10	10	104	0.20	74
Pt-CASL3	3	126	0.24	73
Pt-CASL5	5	116	0.24	78
Pt-CASL10	10	98	0.20	79

C=circonia AS= $\text{H}_2\text{SO}_4$  L=Lantano Pt = Platino

El soporte en el que se promovieron los valores altos de área específica, fue el CASL3, en comparación de la circonia pura.

En la tabla 3.1 se reportan las áreas específicas de los catalizadores con base en óxidos mixtos sulfatados Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>], observándose una disminución ligera en el área específica, en comparación con los soportes, por la adición de la fase activa (Pt).

### **3.2.1 Isotherma de adsorción - desorción**

La Fig. 3.5 presenta las isothermas de adsorción – desorción de los soportes ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales muestran isoterma del tipo II (característico de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón) y presentando histéresis del tipo 3 (característica de materiales con poros esferoidales, todos con un radio de cavidad circular pero con entradas de varios tamaños).

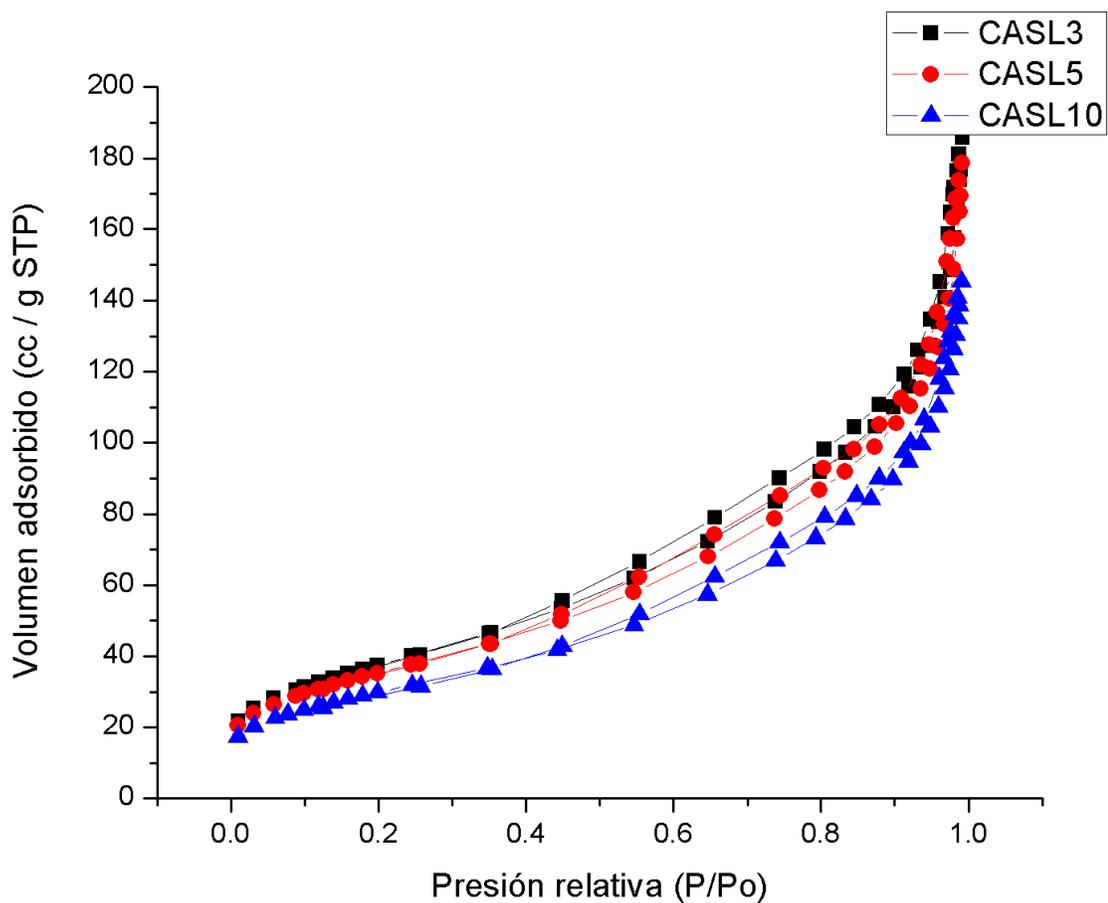


Fig. 3.5 Isothermas de adsorción – desorción de  $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ .

En la Fig. 3.6 se muestran las isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores, los cuales presentan un comportamiento similar a la de sus soportes correspondientes, ya que muestra isothermas del tipo II. La adición de Pt 0.3% en peso, no modifico la isoterma de adsorción.

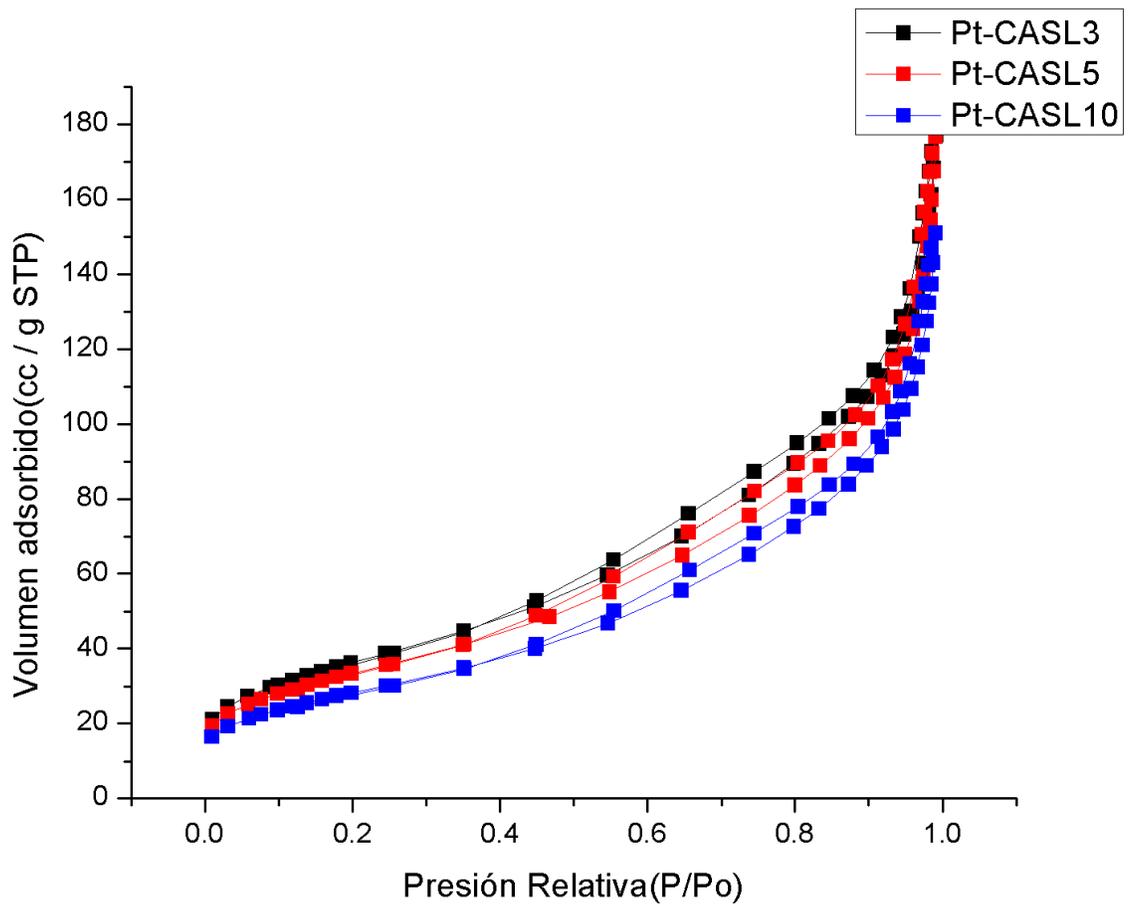


Fig. 3.6 Isothermas de adsorción – desorción de Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>]

### 3.2.2 Distribución de diámetro de poro

La Fig. 3.7 se observa la distribución de diámetro de poro de los óxidos mixtos sulfatados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, todos los soportes presentaron una distribución multimodal. Lo cual significa que los sólidos tienen varias formas de poro.

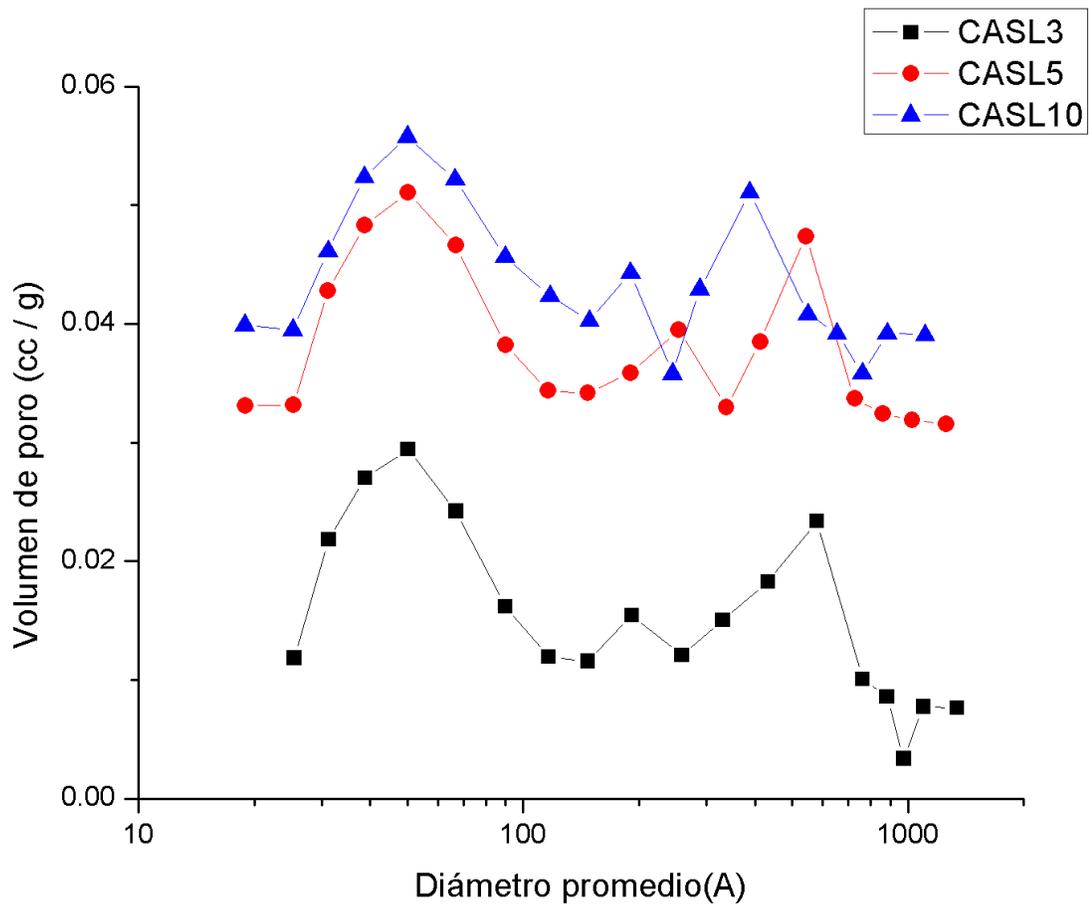


Fig. 3.7 Distribución de diámetro de poro de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ .

En la Fig. 3.8 se observa la distribución de diámetro de poro de los catalizadores impregnados con Pt al 0.3% en peso la cual también es multimodal. Los catalizadores presentan un decremento del 8 y 15% en su área específica (ver tabla 3.1) en el orden siguiente, Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10, pero en su orden inverso, es decir, Pt-CASL10, Pt-CASL5 y Pt-CASL3, se presenta un incremento del 1 y 6% en su diámetro de poro.

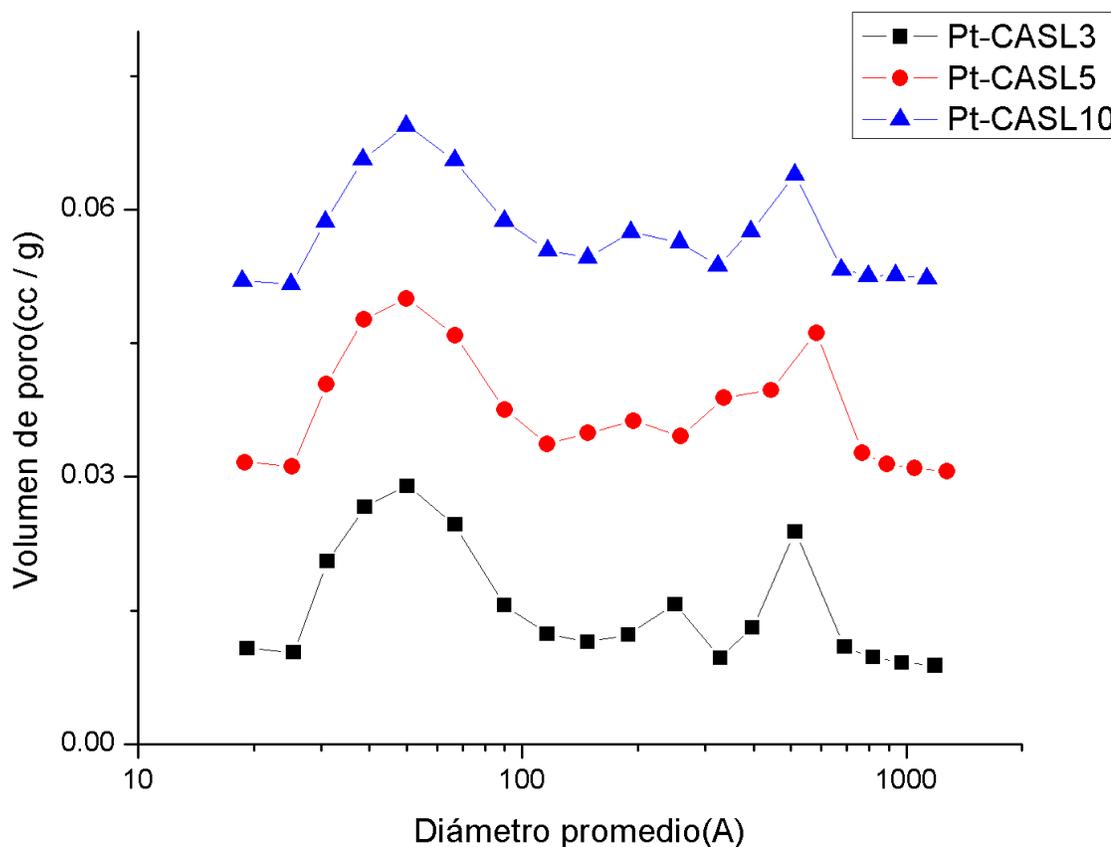


Fig. 3.8 Distribución de diámetro de poro de los catalizadores

### 3.3 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo se llevo a cabo en la región de los 400 a los 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopia se realizó para cada una de las muestras.

En la Fig. 3.9 se muestra el espectro infrarrojo de la circonia sulfatada sin calcinar y calcinada. Observándose la aparición de bandas a los 1224, 1143, 1059 y 994  $\text{cm}^{-1}$ ,

que corresponden al ión sulfato bidentado coordinado a  $Zr^{+}$ , teniendo la presencia de las bandas de absorción correspondientes al enlace M-O, atribuido al grupo  $ZrO_2$ .

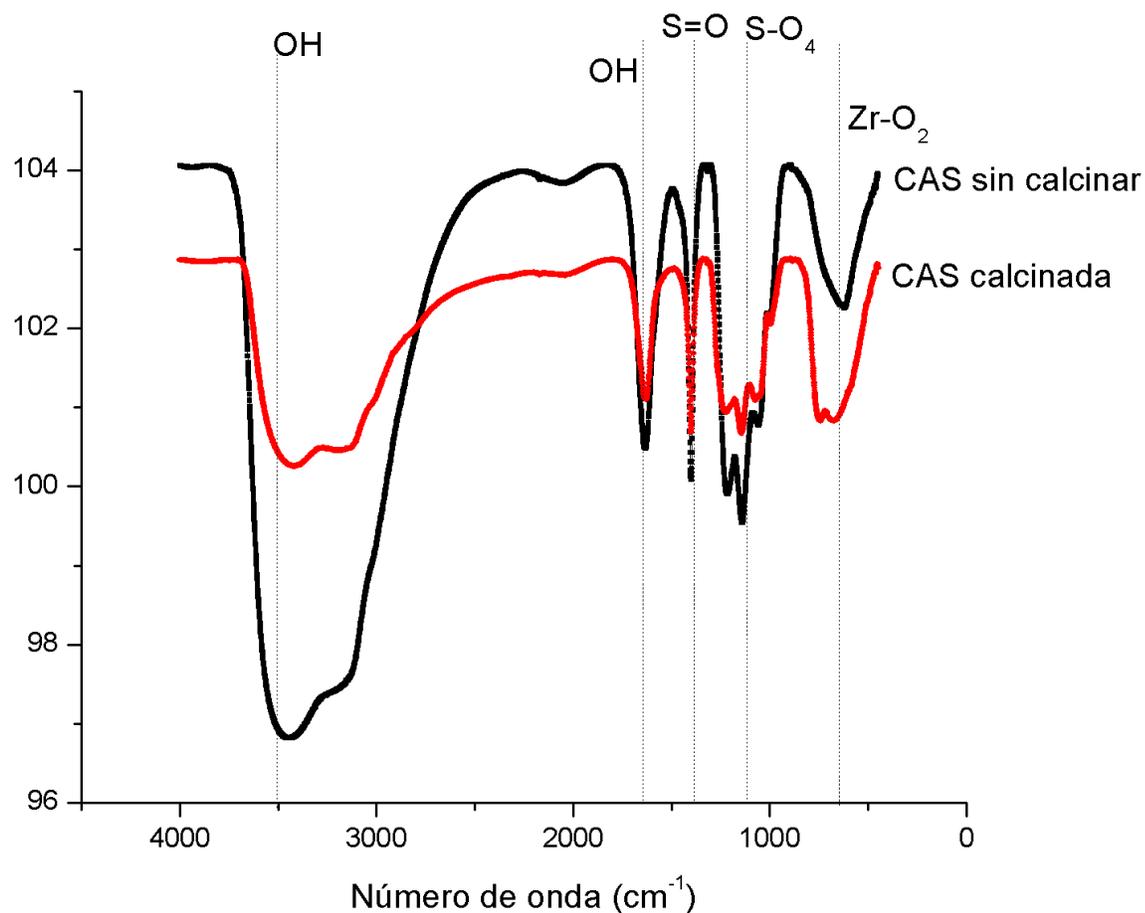


Fig. 3.9 Circonia sulfatada calcinada y sin calcinar.

También se observa la presencia a los  $1422\text{ cm}^{-1}$  de indicio de los iones sulfatos con estiramiento de vibraciones asimétricas del tipo S=O. Se observa la banda característica de los enlaces  $-OH$  a los  $3417\text{ cm}^{-1}$ , y reduciéndose la banda al ser calcinada la muestra.

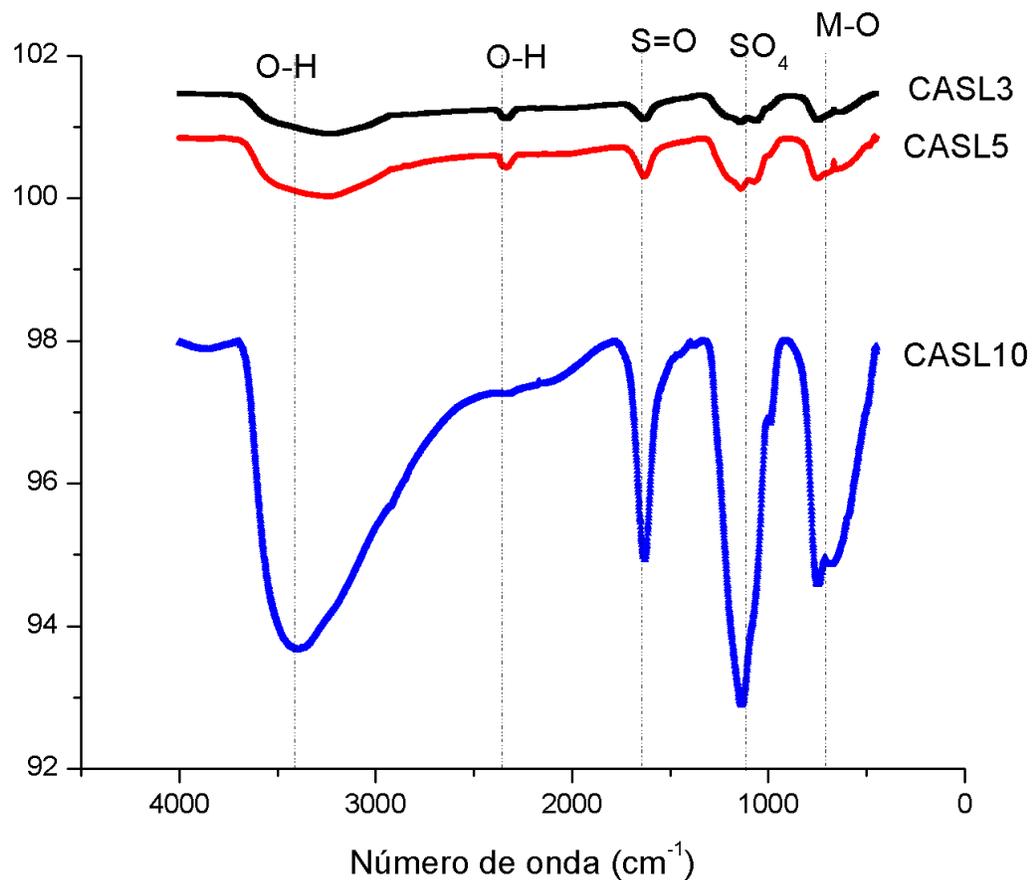


Fig. 3.10 Espectros infrarrojos de  $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  (soporte calcinado).

En la Fig. 3.10 y 3.11 se observa muy similar el comportamiento de los soportes y de los catalizadores. La adición de platino no hace cambio alguno. En cada uno de ellos se observa la banda entre los  $3297$  y  $1637 \text{ cm}^{-1}$  característico de los grupos OH. A los  $1470 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda atribuida al enlace N-O del nitrato iónico proveniente de la fuente de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Las bandas características de los grupos sulfatos aparecen a los  $1136 \text{ cm}^{-1}$  y a los  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento intenso correspondiente a las vibraciones asimétricas del S=O. En el intervalo de  $500$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes al enlace La-O, el cual no se puede apreciar claramente

debido a que se encuentra oculto por la presencia de la banda proveniente del  $ZrO_2$ , observándose una mayor intensidad en las bandas correspondientes al grupo  $SO_4$  por efecto de la incorporación del  $La_2O_3$ , en comparación con las muestras solo acidificadas [26].

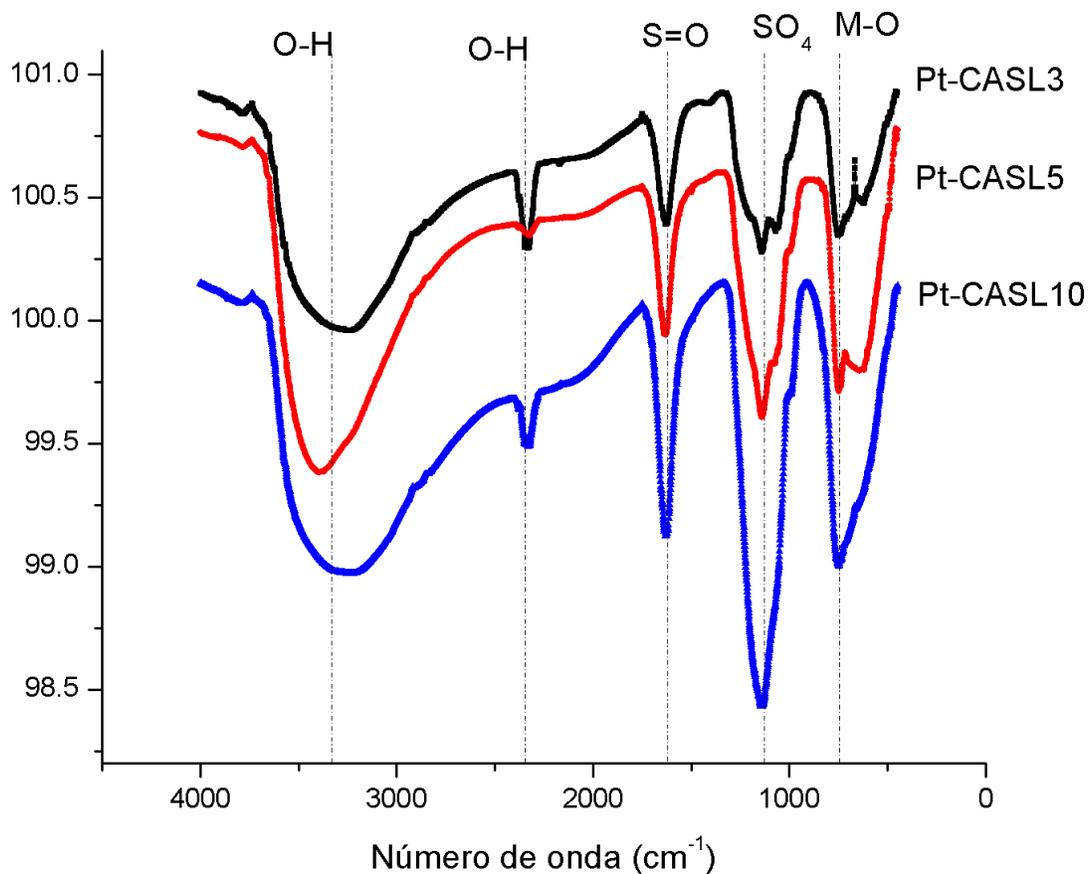


Fig. 3.11 Espectros infrarrojos de Pt / [  $La_2O_3 / ZrO_2-SO_4$  ].

### 3.4 Deshidratación de 2-propanol

En la tabla 3.2 se muestra la conversión y selectividad obtenida en la reacción de deshidratación de 2-propanol para el óxido de circonia, la circonia sulfatada, los

óxidos de circonio sulfatados modificados con óxido de lantano y los catalizadores (impregnados con Pt al 0.3% en peso).

Tabla 3.2 Conversión y selectividad de los soportes y catalizadores.

Material	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		Propileno	Éter di-isopropílico
Cpura	0.05	100	-
CAS	46.26	96.61	3.39
CASL3	10.04	100	-
CASL5	6.43	100	-
CASL10	1.1	100	-
Pt-CASL3	9.81	100	-
Pt-CASL10	3.31	100	-

T=150°C, P=1 atm, WHSV=2.33 h<sup>-1</sup>

Se observa que los materiales y catalizadores probados en la reacción de deshidratación, tienen naturaleza ácida, dirigiéndose solo hacia los productos de sitios ácidos como el propileno y éter di-isopropílico para el caso de la circonia pura y descartando los productos que indican la presencia de sitios básicos como es la acetona. Solo en la circonia sulfatada se obtuvo la presencia del éter di-isopropílico

como producto de reacción, el cual es un aditivo que incrementa el número de octano en la gasolina.

Se presentó en la circonia una baja conversión debido a que a bajas temperaturas no tienen la capacidad de deshidratar el 2-propanol, obteniendo como producto el propileno que indica la presencia de sitios ácidos fuertes. En el caso de la circonia sulfatada la conversión se incrementa notablemente, esto significa que la adición del agente sulfatante promueve la actividad en la reacción debido a la acidez que se adiciona al material. Al incorporar el óxido de lantano en la circonia sulfatada, tiene un efecto reductor de la fuerza ácida, esto es, que la conversión del 2-propanol disminuye en comparación de la circonia sulfatada.

La forma en que se sulfató la circonia e impregnó con lantano, da lugar a sitios ácidos fuertes por la obtención de propileno y la nula obtención de éter diisopropílico.

### **3.5 Termodesorción de piridina por espectroscopia de infrarrojo**

Los espectros se analizaron en la región asignada a las vibraciones del anillo aromático de la piridina que abarca de los 1700 a los 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras fueron corridas en un mapeo que se desarrolló de la temperatura ambiente a los 400°C.

La figura 3.12 corresponde al espectro FTIR con termodesorción de piridina del óxido de circonio, en el cual aproximadamente a los 1441  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda intensa y bien definida correspondiente a los enlaces de la piridina coordinada debido a la piridina quimisorbida sobre los sitios ácidos Lewis de carácter fuerte. A los 1485  $\text{cm}^{-1}$  se observa otra banda definida atribuida a las vibraciones del anillo piridinico que involucra dos tipos de sitios ácidos Lewis y Bronsted. Esta banda es característica de la acidez total del material. La banda correspondiente a los 1577  $\text{cm}^{-1}$  es representativa de acidez tipo Lewis de intensidad media correspondiente a los enlaces H-piridina. A los 1602  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra otra banda característica de la

acidez tipo Lewis de carácter fuerte. Por último a los  $1593\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una pequeña banda correspondiente a sitios Bronsted de intensidad media, los cuales desaparecen conforme aumenta la temperatura de desorción.

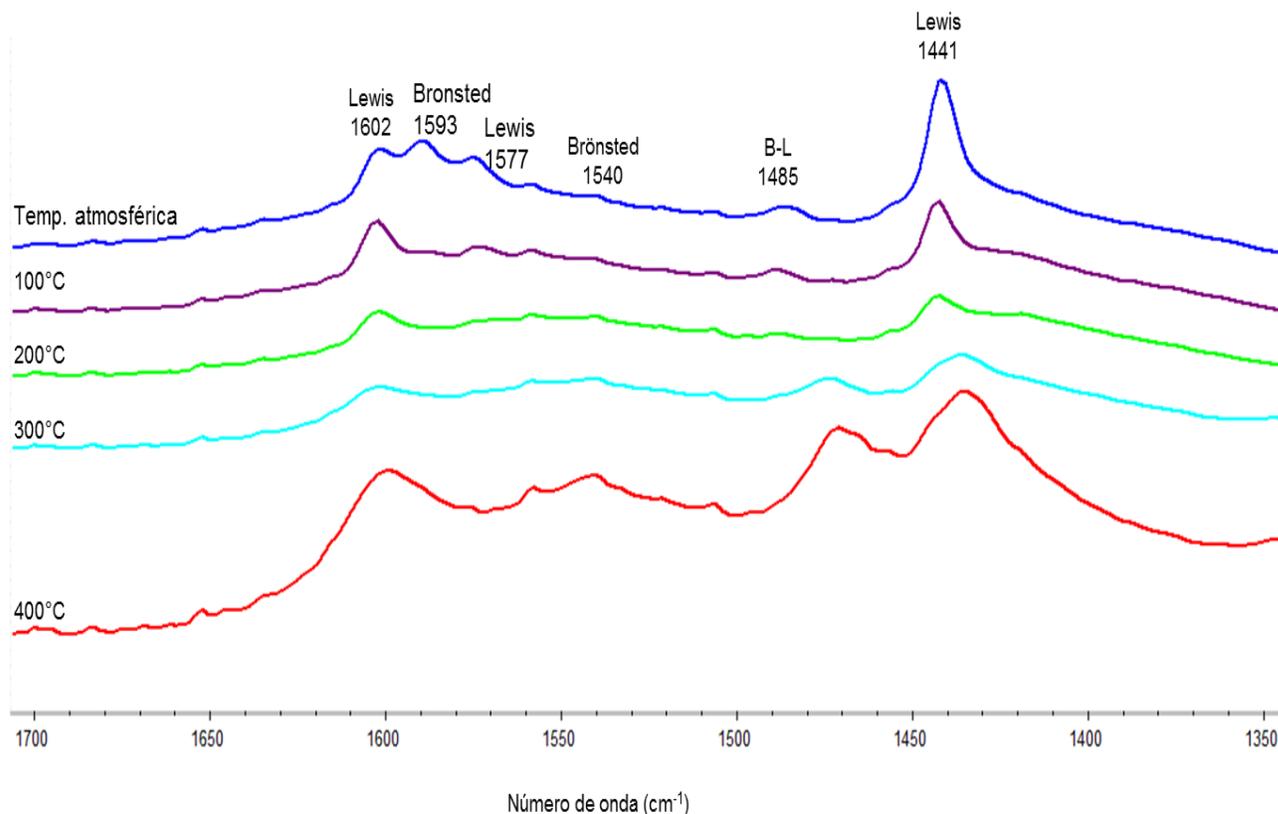


Figura 3.12. Espectro FTIR con termodesorción de piridina del óxido de circonia

El espectro infrarrojo correspondiente al óxido de circonio sulfatado se muestra en la figura 3.13, en el cual se observa la aparición de bandas a los  $1540$  y a los  $1637\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a la vibración del ión piridinio debido a la piridina quimisorbida por los sitios ácidos Bronsted de intensidad media y fuerte, respectivamente.

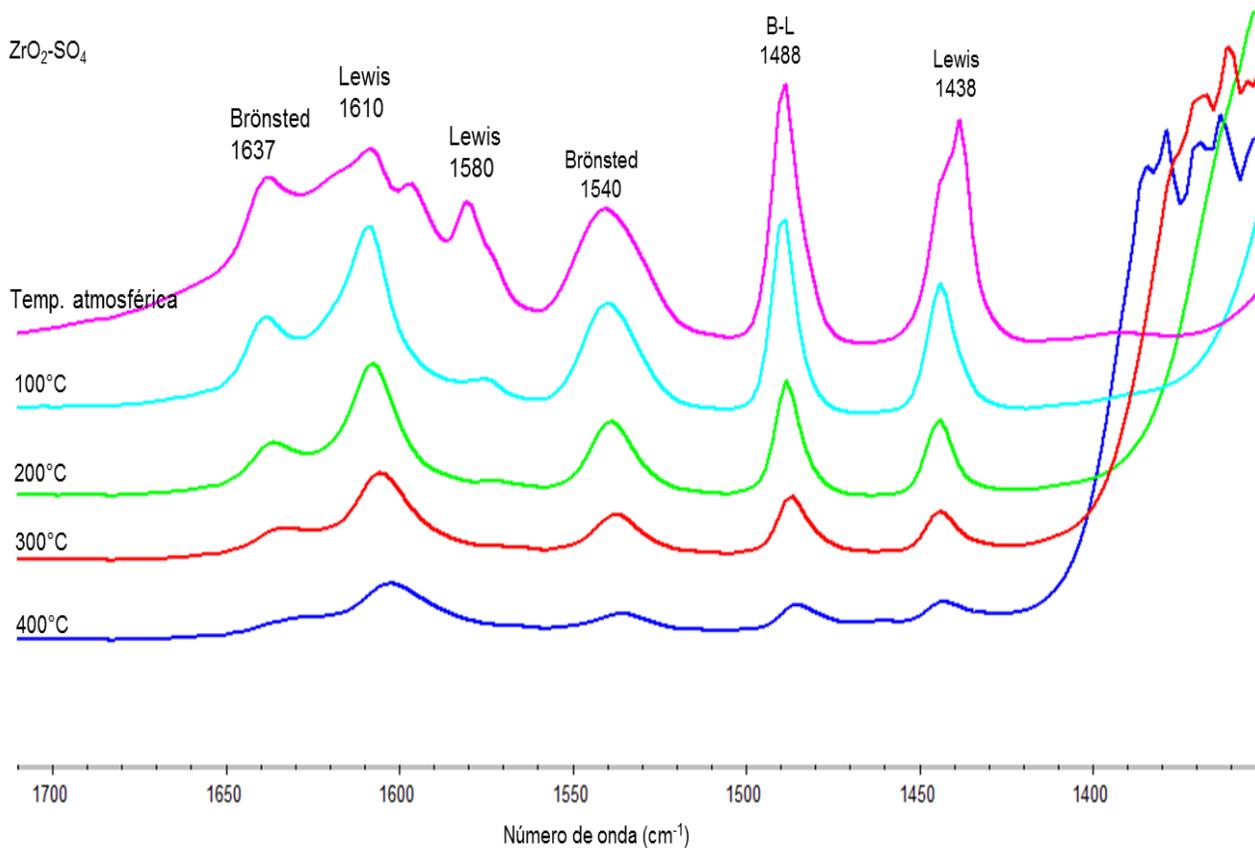


Figura 3.13. Espectro FTIR con termodesorción de piridina de la circonia sulfatada.

Los espectros de los soportes modificados con el óxido de lantano se observan en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16, en los cuales se aprecia que todos los soportes se comportan de igual manera y exhiben el mismo tipo de bandas a las diferentes temperaturas.

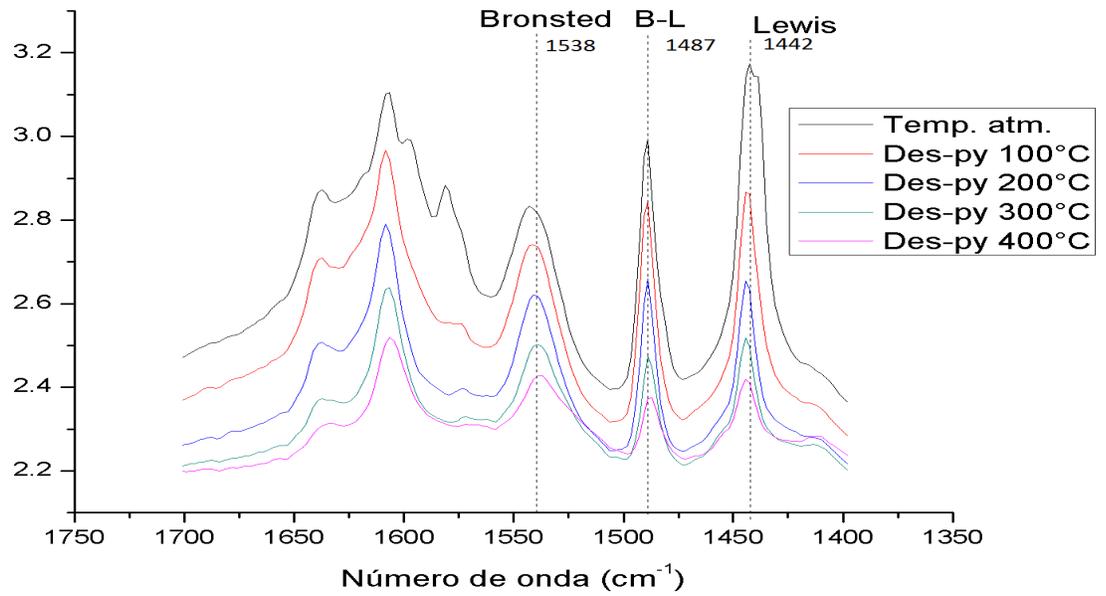


Figura 3.14. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL3

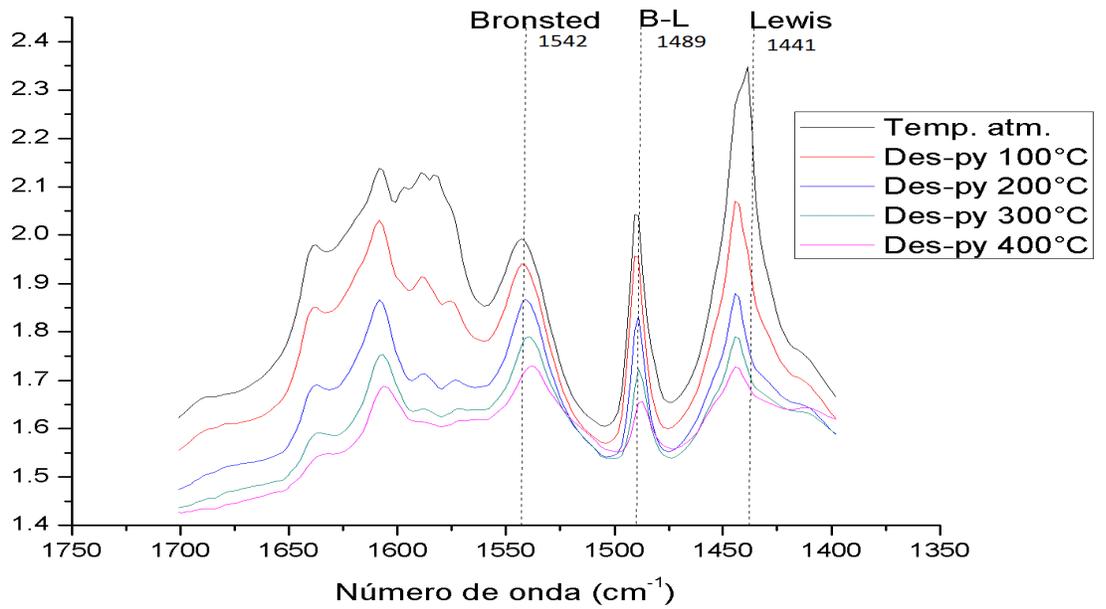


Figura 3.15. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL5

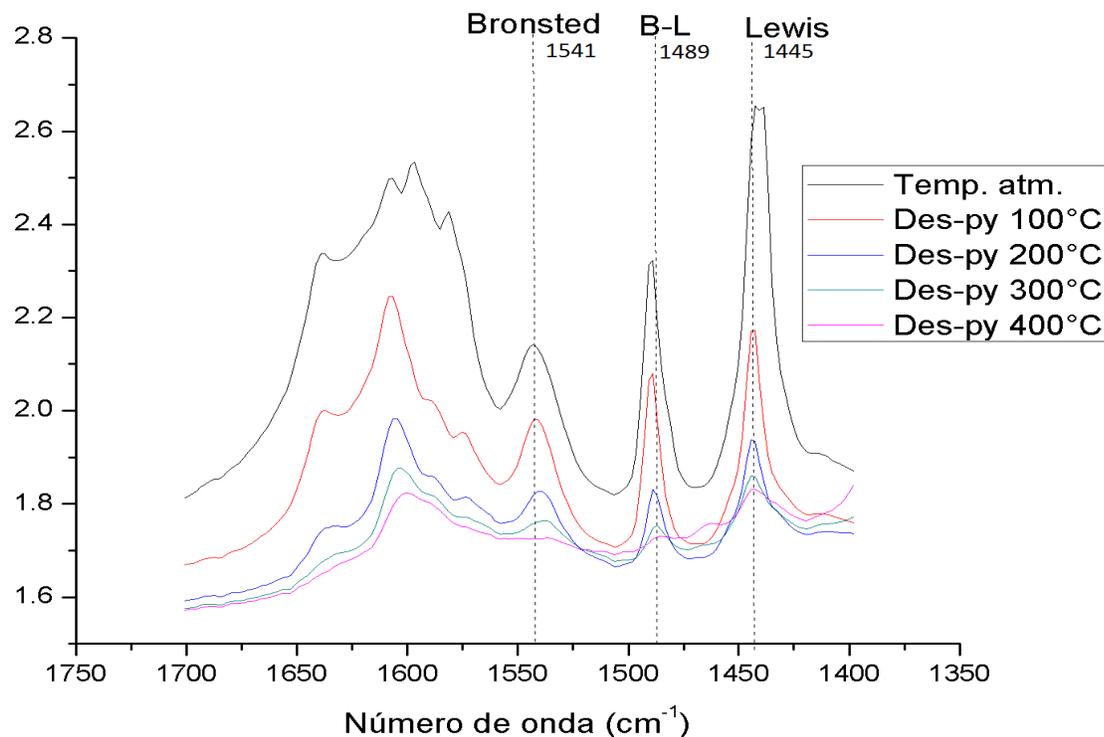


Figura 3.16. Espectros de FTIR con termodesorción de piridina de CASL10

La tabla 3.3 muestra los sitios ácidos Bronsted y Lewis presentes en los óxidos mixtos a diferentes temperaturas de desorción de piridina (25, 100, 200, 300 y 400°C), observando la disminución de los sitios ácidos al aumentar la temperatura de desorción para todos los soportes.

Tabla 3.3. Sitios Bronsted (B), Lewis (L) y totales en los soportes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>

Temperatura °C	B	L	T	B	L	T	B	L	T
	CASL3			CASL5			CASL10		
25	98	218	316	95	121	216	48	242	290
100	103	126	229	96	63	159	44	102	146
200	94	83	177	86	35	121	19	60	79
300	60	59	119	62	26	88	7	43	50
400	34	36	70	39	16	55	1	28	29

unidades son  $\mu\text{moles}$  de piridina/g

Las tablas 3.4 y 3.5 muestran los sitios ácidos Bronsted y Lewis presentes en los materiales obtenidos a temperatura de desorción de 200°C, esto se debe, que a 250°C se llevó la reacción de isomerización de n-heptano.

La influencia del óxido de lantano, se observa en el aumento de los sitios ácidos totales para los óxidos mixtos con contenido en 3, 5 y 10% en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con la circonia pura y la circonia sulfatada, determinadas mediante FTIR con termodesorción de piridina a 200°C.

La relación B/L, mencionada en las tablas 3.4 y 3.5, se debe a que la presencia simultánea de los dos sitios Bronsted y Lewis, es necesaria para la generación de la acidez y que además el cociente está correlacionado con la actividad catalítica, mostrando una máxima actividad cuando el cociente se acerca a 1.

Tabla 3.4. Acidez superficial del  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-SO_4$  determinada mediante FTIR con termodesorción de piridina a 200°C.

Material	Sitios Bronsted $\mu\text{moles}$ piridina/g	Sitios Lewis $\mu\text{moles}$ piridina/g	Sitios totales $\mu\text{moles}$ piridina/g	Relación B/L
Cpura	6	65	71	0.09
CAS	46	31	77	1.48

Tabla 3.5. Acidez superficial de los soportes  $La_2O_3 / ZrO_2-SO_4$  determinada mediante FTIR con termodesorción de piridina a 200°C.

Material	Sitios Bronsted $\mu\text{moles}$ piridina/g	Sitios Lewis $\mu\text{moles}$ piridina/g	Sitios totales $\mu\text{moles}$ piridina/g	Relación B/L
CASL3	94	83	177	1.13
CASL5	86	35	121	2.46
CASL10	19	60	79	0.32

### 3.6 Actividad catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica en la reacción de isomerización de n-heptano serán descritos a continuación. La reacción se llevo a cabo en las siguientes condiciones de operación: 180, 200 y 240 ° C y a presión de 100 psia, utilizando como gas de arrastre  $H_2$ . Previo a la reacción de isomerización se redujo el Pt durante 3 horas con flujo de  $H_2$  a una temperatura de 450 ° C. Como es sabido, la

reacción de isomerización se lleva en un medio ácido, de tal manera se procedió a evaluar la circonia pura, circonia sulfatada, CASL3, CASL5 y CASL10, todos impregnados con 0.3% en peso de Pt. La tabla 3.6 muestra la conversión de los catalizadores.

Tabla 3.6 Conversión de los catalizadores

	Conversión %
Pt-Cpura	1.13
Pt-CAS	84.19
Pt-CASL3	29.71
Pt-CASL5	30.90
Pt-CASL10	31.49

La Pt-Cpura tiene una selectividad elevada pero una pobre conversión, la adición del metal noble (Pt) le da estabilidad a la reacción y que cumpla la función hidro / deshidrogenante, pero se necesita una buena dispersión del metal y una fuente acida para llevar conversiones a bajas temperaturas. La adición de Pt le da la capacidad bifuncional que es necesaria en la reacción de isomerización. Cosa contraria con la Pt-CAS que tiene una selectividad baja y una conversión alta, aun con la presencia de un soporte ácido y la de P. Los catalizadores bifuncionales se caracterizan por tener una función ácida por el soporte y una función hidro / deshidrogenante, esto es, generado por el metal noble (Pt) disperso en el soporte. La alta conversión se atribuye a la existencia de más sitios Bronsted que están presentes en los materiales catalíticos. En cambio con los catalizadores Pt-CASL (3, 5 y 10 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) se tiene una selectividad moderada en forma decreciente y una conversión ascendente. En estos, los valores de las selectividades y conversiones son muy cercanos. La opción

de la Pt-CASL 5% es la que tiene en promedio un buen valor de selectividad y conversión, ya que es un punto intermedio y no un extremo hacia la mayor selectividad o conversión. La Pt-Cpura es más selectiva hacia productos de desintegración catalítica mientras que los catalizadores de óxidos mixtos sulfatados presentan la acidez adecuada para lograr catalizar la reacción de isomerización con conversiones y selectividades favorables hacia los productos de interés como son los dimetil butanos, 2 metil pentano y 3 metil pentano, ver tabla 3.7 de concentración y selectividad de la Pt-Cpura, Pt-CAS, Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10.

Tabla 3.7 Concentración y selectividad de la Pt-Cpura, Pt-CAS, Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10.

Compuestos	Pt-Cpura		Pt-CAS		Pt-CASL3		Pt-CASL5		Pt-CASL10	
	Conc.	Select.	Conc.	Select.	Conc.	Select.	Conc.	Select.	Conc.	Select.
ligeros	12.34%	12.48%	1.61%	10.15%	0.70%	0.99%	0.62%	0.89%	0.84%	1.23%
2,2-dimetilbutano	8.20%	8.29%	0.00%	0.00%	7.17%	10.20%	6.24%	9.03%	4.76%	6.95%
2,3-dimetilbutano	30.49%	30.84%	1.92%	12.15%	7.84%	11.16%	7.63%	11.04%	8.08%	12.00%
2-metilpentano	19.92%	20.15%	7.24%	45.80%	32.87%	46.76%	32.93%	47.66%	33.10%	48.30%
3-metilpentano	27.85%	28.17%	4.72%	29.85%	21.71%	30.89%	21.68%	31.38%	21.73%	31.52%
n-heptano	1.13%	0.00%	84.19%	0.00%	29.71%	0.00%	30.90%	0.00%	31.49%	0.00%
pesados	0.07%	0.07%	0.32%	2.05%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
Totales	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

La selectividad se puede atribuir a la incorporación del óxido de lantano el cual le da estabilidad y selectividad hacia los isómeros, debido a la disminución de la acidez por el efecto de la incorporación del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Los materiales no sufren desactivación y esto se atribuye a la adición del óxido de lantano y al Pt, es decir la presencia de metales de transición como el platino. Este lleva a cabo la supresión de la formación

de coque porque el metal tiene la función hidrogenante a través de la disociación del hidrógeno gaseoso manteniendo una actividad catalítica alta y mejorando la actividad. El Pt remueve el precursor de la formación del coque que se formaría y pudiera llegar a depositarse sobre la superficie del catalizador y es por ello que se tiene una actividad catalítica estable.

Tabla 3.8 Número de ROM de los compuestos de la isomerización de n-heptano

	RON
2,2-dimetilbutano	91.8
2,3-dimetilbutano	101
2-metilpentano	73.4
3-metilpentano	84
n-heptano	24.8

RON de los compuestos que se buscan con la isomerización

Se hicieron los cálculos para la velocidad de reacción de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.9 Resultados de la velocidad de reacción para Pt-CASL3, Pt-CASL5 y Pt-CASL10.

	<b>Pt-CASL3</b>	<b>Pt-CASL5</b>	<b>Pt-CASL10</b>
Velocidad de rxn	3.26	3.52	3.56

Unidades g de n-heptano / g de catalizador, rxn = reacción

## CONCLUSIONES

En el desempeño de la reacción de isomerización del n-heptano, el catalizador Pt-CASL3, demostró que con 3% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  es suficiente como contenido en este tipo de catalizadores, ya que su selectividad se orienta hacia el 2,2 dimetilbutano (RON=91.2), 2,3 dimetilbutano (RON=101), 2 metilpentano (RON=73.4) y 3 metilpentano (RON=84), mostrando que con el aumento de  $\text{La}_2\text{O}_3$  se obtiene los mismos resultados. Asimismo, el catalizador Pt-CASL3 mostró la mejor conversión y selectividad en la reacción de 2 propanol; también, la mayor acidez superficial del soporte CASL3 fue de 177  $\mu\text{moles}$  piridina/g (sitios totales).

La incorporación del ión sulfato tiene como objetivo estabilizar la fase cristalina (tetragonal) de la circonia, el cual es un indicador de buena actividad catalítica. Después de la adición del óxido de lantano al óxido de circonio sulfatado, los soportes presentaron fases cristalinas similares.

El área específica del óxido de circonio se incrementó por la adición del agente sulfatante, y eso es atribuido a que el ión sulfato inhibe la sinterización del material, previniendo una disminución del área específica. La incorporación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  aumentó el área específica comparada con el óxido de circonio sulfatado. Pero, al incrementar el contenido en peso del óxido de lantano, se observó una disminución del área específica. Los materiales catalíticos obtenidos se encuentran clasificados entre los materiales mesoporosos, ya que el diámetro de poro que presentan, está en el intervalo de 74 a 76 Å. Las isothermas de adsorción-desorción, así como la distribución del diámetro de poro, no se ven afectadas por la incorporación de la fase activa (platino), asimismo, se comporta de la misma forma los soportes, no teniendo variación en las cantidades de volumen adsorbido.

La adición del ión sulfato en el óxido de circonio favorece al incremento de la acidez, generando sitios de acidez fuerte. Los óxidos mixtos cumplen una función ácida, originando en la reacción de deshidratación de 2 propanol solo productos como el propileno, por su alta generación de sitios ácidos fuertes. Se obtuvieron conversiones

hacia el propileno de 10.04, 6.43 y 1.1 % para los soportes. La incorporación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  generó sitios ácidos fuertes, ya que se propicio la selectividad hacia el propileno. Se observó una disminución de la fuerza ácida, ya que la conversión del 2 propanol se redujo conforme aumentó el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Los materiales mostraron la presencia de sitios ácidos Bronsted y Lewis estando en mayor cantidad los sitios Lewis de alta fuerza en el óxido mixto. Los sitios ácidos Bronsted aumentaron al adicionarle el ión sulfato al óxido de circonio. Se observó como resultado de la adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , el aumento de los sitios ácidos Bronsted y Lewis para los catalizadores de 3, 5 y 10 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , valores mayores a los obtenidos por la circonia pura y sulfatada. Los sitios Bronsted y Lewis se correlacionaron con la relación B/L, observándose que siguieron un comportamiento catalítico óptimo al acercarse el cociente 1, en el caso de CASL3 y CASL5.

El material catalítico Pt-CASL3 obtuvo la conversión más alta. De acuerdo con la tabla 3.6 la conversión fue de 29.71%, presentando sitios ácidos Bronsted en mayor proporción de 94 y 83  $\mu\text{moles}$  de piridina/g de Lewis a una temperatura de 200°C. Así también se alcanzó un área específica de 126  $\text{m}^2/\text{g}$ , siendo la más alta, en comparación con el resto de los catalizadores estudiados en este trabajo de investigación.

Los catalizadores Pt / [ $\text{La}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ] no mostraron desactivación y esto se debió a la adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ya que mostraron una alta durabilidad y estabilidad en la reacción de isomerización. El  $\text{La}_2\text{O}_3$  disminuyó la acidez de fuerte a moderada y también la estabilidad. Se sugiere que el óxido de lantano causa el efecto de retener o anclar el ión sulfato en el soporte y con eso evita la degradación del catalizador por la pérdida de azufre.

La adición de platino con una adecuada dispersión en el soporte y la acidez, son un punto importante para la reacción de isomerización de n-heptano, ya que el metal proporciona estabilidad a la reacción y cumple la doble función de hidro/deshidrogenante, reduciendo la formación de coque sobre la superficie del catalizador. Los sitios ácidos son importantes porque en ellos se llevan a cabo la

reestructuración del ión carbonio sin exceder en la fuerza ácida, ya que originaria el rompimiento de las cadenas parafinicas, produciendo una mayor cantidad de productos ligeros.

Por el buen comportamiento catalítico y su alta selectividad hacia isómeros de n-heptano, los catalizadores Pt / [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>] sulfatados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, estudiados, sugieren ser una buena opción para usarse como catalizadores ácidos sólidos halógeno-libres, siendo amigables con el medio ambiente y contribuyendo a la producción de combustibles de alto número de octano.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Hartmut Weyda, Ernst Köhler. Modern refining concept-an update on naphtha isomerization to modern gasolina manufacture. *Catalysis Today* 81(2003) 51-55
2. G. C. Anderson, R. R. Rosin and M. A. Stine .M. J. Hunter . New solutions for light paraffin isomerization. UOP LLC 1-8 (2004)
3. Soo Y. Kim. James G. Goodwin, Jr. and Douglas Galloway. n-Butane isomerization on sulfated zirconia: isotopic transient kinetic analysis of reaction at the site level. *Catalysis Letters* 64 (2000) 1-8
4. Xiaobo Yang. Rolf E. Jentoft and Friederike C. Jentoft. n-Butane isomerization catalyzed by sulfated zirconia nanocrystals supported on silica or  $\gamma$ -alumina. *Catalysis Letters* Vol 106, Nos. 3-4, (2006)
5. Takao Kimura. Development of  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  Catalyst for isomerization of light naphtha. *Catalysis Today* 81 (2003) 57-63
6. Kiyoyuki Shimizu. Noriaki Kounami. Hiroyasu Wada. Tetuya Shishido. Hideshi Hattori. Isomerization of n-butane by sulfated zirconia: the effect of calcination temperature and characterization of its surface acidity. *Catalysis Letters* 54 (1998) 153-158
7. Esmeralda L. Cruz Domínguez. Tesis Maestría ITCM “Síntesis y caracterización de catalizadores de planito soportados en circonias sulfatadas modificadas con óxido de lantano para isomerización”, (2009) 12-15
8. L. M. Rodríguez O., S. Méndez M. ¿Reformar o isomerizar la fracción  $\text{C}_5\text{-C}_6$  de la nafta ligera? *Revista del IMIQ*. Año XLI. Vol. 7-8. Julio – Agosto 2000
9. V. M. Benitez, C. R. Vera, J. M. Grau, J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera. Conversión de benceno de corrientes parafinicas en reactores de

- isomerización conteniendo catalizadores Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 12 (2004) 234-257
10. Toshio Okuhara. Skeletal Isomerization of n-Heptane to Clean Gasoline. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47 , (1), 1-10 (2004)
  11. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds. *Catalysis Today* 81 (2003) 43-49
  12. J.M. Parera. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. *Catalysis Today*, 15 (1992) 481-490
  13. Tomonori K., Takashi A., Shigeru Y., Periodic density functional study of superacidity of sulfated zirconia. *Journal of Catalysis* (2002).
  14. X. Yang. F. C. Jentoft. R. E. Jentoft. F. Girgsdies, and T. Ressler. Sulfated zirconia with ordered mesopores as an active catalyst for n-butane isomerization. *Catalysis Letters* Vol.81, No.1-2 (2002)
  15. T. Lei, J.S. Xu, W. M. Ilua, Y. Tang and Z. Gao. High-activity catalyst of SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/ZrO<sub>2</sub> supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for n-butane isomerization. *Catalysis Letters* 61 (1999) 213-218
  16. Chunjie Zhang, Raul Miranda and Burtron H. Davis. Platinum-sulfated-zirconia. Infrared study of adsorbed pyridine. *Catalysis Letters* 29 (1994) 349-359.
  17. Esther Ponzi, Omar Masini, Nora Comelli, Liliana Grzona, Alfredo Carruscull y Marta Ponzi, Isomerización de α-pineno. Influencia de la concentración de hierro en oxido de circonio sulfatado. *Boletín de la sociedad Chilena de Química*. Vol.44. No 3 (1999).
  18. N. M. Acosta, J. L. Rodríguez, H. Armendáriz, J. L. Contreras, J. Navarrete, A. Vázquez, B. Zeifert, G. A. Fuentes, R. Luna P., J. Salmenes. Efecto de los aniones SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, WO<sub>x</sub> sobre la ZrO<sub>2</sub> como catalizadores de hidroisomerización de benceno y n-heptano. XXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Vol. 2. 125

19. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219
20. Hernández E. J. M., Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, "Isomerización del n-pentano con catalizadores a base de Pt / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> y Pt / ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>". (2003)
21. Mole Peter. Sulfated zirconia-A catalyst for isomerization reactions. *Speciality Chemicals*. (1992)
22. R. Fuentes Ramírez , F. J. Romero Ledesma , M. Martínez Rosales y J. Romero. Deshidratación de isopropanol con circonia superácida. *Revista mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5, Supl. 1(2006) 79-83
23. K. Föttinger, H. Vinek. Activation and deactivation of Pt containing sulfated zirconia and sulfated zirconia studied by in situ IR spectroscopy. *Catalysis Letters* Vol. 97, Nos. 3-4, (2004)
24. Yan-Jin Ren . Shi Li. The effect of lanthanum and niobium on additives for olefins of FCC gasoline. *Catal Letter* (2008) 121: 85-89
25. M.C. Fabiola Erika Lugo del Angel, Doctorado ITCM, Tesis " Estudio del efecto de agentes estabilizadores (Ce, Ba y La) en catalizadores para isomerización", Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Diciembre 2009
26. Chunjie Zhang, Raul Miranda and Burtron H. Davis. Platinum sulfated zirconia. Infrared study of adsorbed pyridine. *Catalysis Letters* 29 (1994) 349-359
27. García R., Ramos C., Sandoval G., Melo J., García L. Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-mordenita y Pt-Re/H-mordenita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol.4 (2005) 253-260

28. D.L. Hoang, S. Farange, A. Dittmar, A. Trunschke, H. Lieske and A. Martin. Studies on CrOx/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts modified by Mg. *Catalysis Letters* Vol. 112, Nos 3-4. Diciembre 2006
29. M. L. Hernandez. Influence of the synthesis method on the nanostructure and reactivity of mesoporous Pt/Mn-WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* 116 (2006) 169-178
30. M. L. Hernández Pichardo, J. A. Montoya, P. del Angel, A. Vargas, J. Navarrete. A comparative study of the WO<sub>x</sub> dispersion on Mn-promoted tungstated zirconia catalysts prepared by conventional and high-throughput experimentation. *Applied Catalysis A: General* 345 (2008) 233-240
31. Raymond Chang. *Química*. Novena Edición. Mc Graw Hill. (2007) Página 546, 553
32. M. Pérez Luna, A. Cosultchi, J. A. Toledo Antonio, M. A. Cortés Jácome. n-Pentane isomerization over Pt- and Ni-Pt-Promoted sulfated zirconia catalysts supported on alumina. *Catalysis Letters* (2009) 131:285-293
33. Raúl A. Comelli. Platinum on a sulfated zirconia surface: effects and interactions. *Catalysis Letters* 40 (1996) 67-70
34. Toshio Okuhara. Skeletal Isomerization of n-Heptane to Clean Gasoline. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47,(1),1-10 (2004)
35. Ruth Franklin, Peter Couding, Jean Haviland, Richard W. Joyner, Ian McAlpine, Peter Moles, Colin Norman and Trevor Nowell. Stabilisation and catalytic properties of high surface area zirconia. *Catalysis Today*, 10 (1991) 405-407
36. E. Escalona Platero and M. Piñerroya Mentrúit. IR characterization of sulfated zirconia derived from zirconium sulfate. *Catalysis Letters* 30 (1995) 31-39

37. Ricardo García Alamilla, J. M. Hernández – Enríquez, Luz A. Cortez – Lajas, Maricela R. Aragón – Silva, Pedro García – Alamilla, Sergio Robles – Andrade. Evaluación de la acidez superficial de óxidos de circonio modificados con tungsteno y molibdeno. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Instituto Politécnico Nacional, Escuela de Ingeniería Textil. División Académica de Ciencia Agropecuarias de la Universidad de Juárez Autónoma de Tabasco. (2010) 1,2.
38. S. R. Vaudagna. R. A. Comelli and N. S. Fígoli. Modification of  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  and  $\text{Pt /SO}_4^{2-}$  properties during n-hexane isomerization. *Catalysis Letters* 47 (1997) 259-264
39. Ümit Bilge Demirci. Francois Garin. From bifunctional site to metal-proton adduct site in alkane reforming reactions on sulphated-zirconia-supported Pt or Pd or Ir catalysts. *Catalysis Letters* Vol. 76, No. 1-2, (2001) 45-46
40. Leroy E. progress in the science and technology of the rare earths. *Química de los lantánidos*. Londres. UK. (1991)
41. Wang W. Wang J. Chen C. Xu N. Mou C. *Catalysis today* (2007). 97:307
42. Morrison y Boyd. *Química orgánica quinta edición*, editorial Addison-Wesley, iberoamericana. (2009). 93-96
43. Raymond Chang. *Química*. sexta edición. Editorial Mc Graw Hill. (1999), 962-964
44. James G. Speight. *The chemistry and technology of petroleum*. Second edition. Marcel Dekker, Inc. (1991) 491-493
45. V. M. Benitez, C.R. Vera. J. M. Grau. J. C. Yori. C. L. Pieck. J. M. Parera. Conversión de benceno de corrientes parafinicas en reacciones de isomerización conteniendo catalizadores  $\text{Pt/WO}_3\text{-ZrO}_2$ . (2006)
46. U. B. Demirci. F. Garin. Isomerization of 3-methylpentane over platinum supported sulphated zirconias: reaction mechanisms. *Catalysis letters*, Vol. 114 (2007) 1-2

47. Steven X. Song. Debra J. McIntosh. Ronald A. Kydd. Influence of hydrogen on n-butane isomerization over sulfated zirconia catalysts. *Catalysis letters* 65 (2000).
48. T. López Goerne. Estudio de cristalización de  $ZrO_2$  en un sistema sol-gel  $ZrO_2$ - $SiO_2$ . Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de química. (2001).
49. A. Martins. J. Silvia. C. Henriquez. F. Ramo. M. F. Ribeiro. Influence of rare earth elements La, Nd, Yb on the acidity of H-MCM-22 and H-Beta zeolites. *Catalysis today* 663-670 (2005).
50. Nora A. Merino. Bibiana P. Barbero. Caroline Cellier. Julio Andrade Gamboa. Luis E. Cadusa. Effect of the calcium on the textural, structural and catalytic properties of  $La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Fe_yO_3$  perovskites. *Catalysis letters*, Vol. 113, Nos. 3-4, (2007).