



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

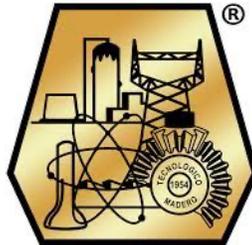


TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**"EFECTO DEL CONTENIDO DE MOLIBDENO (Mo) SOBRE LAS PROPIEDADES ÁCIDO-BASE Y
CATALÍTICAS DEL ÓXIDO DE CIRCONIO (ZrO₂)"**

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

M.C. Alberto Hernández Zapién

D02010612

No. de CVU:

231333

Director de Tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla

Co-Director:

Dr. José Guillermo Sandoval Robles

Ciudad Madero, Tamaulipas, 18/enero/2023

Oficio No.: U.005/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. ALBERTO HERNÁNDEZ ZAPIEN
No. DE CONTROL D02010612
P R E S E N T E

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

“EFECTO DEL CONTENIDO DE MOLIBDENO (Mo) SOBRE LAS PROPIEDADES ÁCIDO-BASE Y CATALÍTICAS DEL ÓXIDO DE CIRCONIO (ZrO₂)”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIA:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
PRIMER VOCAL:	DRA.	CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVAN
SEGUNDO VOCAL:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
TERCER VOCAL:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTOR:	DR.	JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

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

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG



DEDICATORIA

A Dios, por seguir siendo generoso conmigo y permitirme cada día la dicha de continuar creciendo.

A ti amor, Karla, quien siempre me brindas las palabras correctas y con una gran sonrisa, siempre fortaleces mi ánimo. A ti mi hermosa Sofi, que al solo verte, motivas en mi todo ánimo para seguir adelante, las amo preciosas.

A mis padres, Rosario y Nazario, por todos sus sabios consejos, cariño e incondicional apoyo, por estar siempre a mi lado como una sombra fiel, en las buenas y en las malas, siempre les estaré infinitamente agradecido.

A mi abuelita Rosina, por su gran cariño, por defenderme, apoyarme siempre ante todo y principalmente por creer en mí. A mi abuelito Eliseo, por supuesto, mi gran ejemplo a seguir por siempre, te extraño y te tengo siempre presente.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ricardo García Alamilla, por su asesoría y gran apoyo para la conclusión de este proyecto.

Al Dr. Guillermo Sandoval Robles, Dr. Juan Manuel Hernández Enríquez, Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván, Dr. Sergio Robles Andrade y Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por su contribución a la mejora de este trabajo doctoral.

Al Dr. Edward Handy Brent y al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por su gran disposición y apoyo durante las estancias realizadas en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, respectivamente.

A la M.C. Iraís Aguilar Enríquez, Jefa del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Orizaba; por el apoyo brindado para lograr la conclusión de esta tesis doctoral.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la incorporación del molibdeno en la fase de un hidróxido de circonio ($\text{Zr}(\text{OH})_4$), con el objetivo de analizar su repercusión en las propiedades ácido-base y catalíticas del óxido de circonio (ZrO_2). Para esto, el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ fue sintetizado por el método sol-gel y modificado con distintos porcentajes en peso de metal, tratando de depositar en el óxido estabilizado 5, 10 y 15% en peso molibdeno. Los hidróxidos sintetizados se secaron a 120°C por 24 h y posteriormente fueron calcinados a 600°C durante 3 h. La caracterización fisicoquímica de los sólidos se llevó a cabo mediante: análisis termogravimétrico (ATG), térmico diferencial (ATD), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis), titulación ácida potenciométrica con *n*-butilamina, termodesorción programada de *n*-butilamina, microcalorimetría de adsorción de NH_3 , deshidratación de metanol y etanol y desintegración catalítica de *n*-octano. Los resultados de los análisis térmicos mostraron que el cambio de la fase amorfa a la fase cristalina del ZrO_2 se desplazó hacia mayores temperaturas por efecto de la presencia y contenido de molibdeno, así mismo se pudo observar que los óxidos sintetizados presentan alta estabilidad térmica en el intervalo de $200\text{-}500^\circ\text{C}$. Mediante DRX fue identificada la fase tetragonal del ZrO_2 para todos los óxidos de circonio sintetizados, observándose una disminución en cristalinidad en función del contenido de metal depositado. Las propiedades texturales del óxido de circonio resultaron promovidas por la incorporación del molibdeno en su estructura, desarrollándose áreas específicas que en los materiales modificados superaron hasta cuatro veces el área del ZrO_2 puro; sin embargo se pudo observar que una alta carga de molibdeno (15% en peso), conlleva a que el área específica del material decaiga; este hecho podría estar relacionado con la formación de cristales de MoO_3 , mismos que fueron identificados por difracción de rayos X. Los materiales mesoporosos obtenidos presentaron tamaños de partícula menores a una micra con morfología esférica, observándose para altas cargas de molibdeno (15% en peso) la formación de aglomerados y partículas rectangulares atribuidas a la formación de MoO_3 . Mediante espectroscopia de infrarrojo y reflectancia difusa, se identificaron enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{Mo}-\text{O}$, lo que sugirió la presencia de algunas especies molibdatadas (MoO_4^{2-}) y polimolibdatadas ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6+}$), mismas que crecen en intensidad en medida que el porcentaje

de molibdeno en el ZrO_2 es mayor. El molibdeno tuvo un efecto promotor sobre las propiedades ácidas de los materiales sintetizados, obteniéndose catalizadores capaces de llevar a cabo la deshidratación de metanol y etanol, con predominante formación de dimetiléter y etileno, respectivamente. Así también, los materiales sintetizados que fueron modificados con molibdeno, fueron capaces de llevar a cabo el craqueo de *n*-octano, alcanzándose porcentajes de conversión de hasta 19%, mejorándose hasta 31 veces la exhibida por el ZrO_2 .

ABSTRACT

In the present work, the incorporation of molybdenum in the phase of a zirconium hydroxide ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) was studied, with the aim of analyzing its repercussion on the acid-base and catalytic properties of zirconium oxide (ZrO_2). For this, the $\text{Zr}(\text{OH})_4$ was synthesized by the sol-gel method and modified with different percentages of metal weight, trying to deposit in the stabilized oxide 5, 10 and 15% wt. of molybdenum. The synthesized hydroxides were dried at 120 °C for 24 h and subsequently calcined at 600 °C for 3 h. The physicochemical characterization of the solids was carried out by: thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), X-ray powder diffraction (XPRD), nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis), potentiometric acid titration with n-butylamine, temperature programmed desorption (TPD) of n-butylamine, NH_3 adsorption microcalorimetry, dehydration of methanol and ethanol and catalytic disintegration of n-octane. The results of the thermal analyzes showed that the change from the amorphous to the crystalline phase of ZrO_2 was shifted to higher temperatures due the presence and molybdenum content, it was also observed that the synthesized oxides have high thermal stability in the range from 200-500 °C. By XPRD, the ZrO_2 tetragonal phase was identified for all the synthesized zirconium oxides, observing a decrease in crystallinity as a function of the deposited metal content. The textural properties of zirconium oxide were improved by the incorporation of molybdenum in its structure, developing specific areas in the modified materials which exceeded up to four times the area of pure ZrO_2 ; however, it could be observed that a high load of molybdenum (15% wt.), leads to the material specific area descending, this fact could be related to the MoO_3 crystals formation, same identified by XPRD. The mesoporous materials obtained had particle sizes less than one micron with spherical morphology, being observed for high molybdenum loads (15% wt.) the formation of agglomerates and rectangular particles attributed to the formation of MoO_3 . Using infrared spectroscopy and diffuse reflectance, Mo=O and Mo-O bonds were identified, suggesting the presence of some molybdate (MoO_4^{2-}) and polymolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6+}$) species, which grow in intensity as the percentage of molybdenum in ZrO_2 it is greater. Molybdenum had a promoter effect on the acidic properties of the synthesized materials, obtaining catalysts capable of carrying out the

dehydration of methanol and ethanol, with predominant formation of dimethyl ether and ethylene, respectively. Likewise, the synthesized materials which were modified with molybdenum are able to carry out the cracking of *n*-octane, reaching percentages of conversion up to 19%, improving up until 31 times the exhibited by ZrO₂.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. Antecedentes.....	4
1.1. Generalidades.....	4
1.2. Óxido de circonio (ZrO_2).....	5
1.3. Modificación de las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2	6
1.3.1. Efecto de la incorporación de algunos iones.....	6
1.3.1.1. Óxido de circonio modificado con iones SO_4^{2-}	6
1.3.1.2. Óxido de circonio modificado con iones borato (BO_3^{3-}) y fosfato (PO_4^{3-}).....	11
1.3.2. Óxido de circonio modificado con algunos óxidos.....	16
1.3.3. Heteropoliácidos como modificantes del ZrO_2	18
1.3.4. El molibdeno como agente modificante.....	22

CAPÍTULO 2

2. Desarrollo Experimental.....	30
2.1. Materiales.....	30
2.2. Síntesis del óxido de circonio (ZrO_2).....	30
2.3. Síntesis del MoO_x^y/ZrO_2	30
2.4. Nomenclatura para los materiales sintetizados.....	34
2.5. Técnicas de caracterización.....	34
2.5.1. Análisis térmicos (ATG/ATD).....	35
2.5.2. Fisorción de nitrógeno.....	36
2.5.3. Difracción de rayos X.....	37
2.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
2.5.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
2.5.6. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	39
2.5.7. Espectroscopía Raman.....	40
2.5.8. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible.....	41
2.5.9. Titulación ácida potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.....	41
2.5.10. Termodesorción programada de <i>n</i> -butilamina.....	43
2.5.11. Microcalorimetría de adsorción de amoníaco.....	43
2.6. Actividad catalítica.....	44
2.6.1. Deshidratación de alcoholes.....	44
2.6.2. Craqueo de <i>n</i> -octano.....	46

CAPÍTULO 3

3. Resultados y Discusión.....	47
3.1. Análisis térmico (ATG/ATD).....	47
3.2. Fisisorción de nitrógeno.....	55
3.3. Difracción de rayos X.....	58
3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	62
3.6. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	64
3.7. Espectroscopia Raman.....	66
3.8. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.....	68
3.9. Titulación ácida potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.....	69
3.10. Termodesorción programada de <i>n</i> -butilamina.....	70
3.11. Microcalorimetría de adsorción de amoníaco.....	73
3.12. Deshidratación de metanol.....	74
3.13. Deshidratación de etanol.....	78
3.14. Craqueo de <i>n</i> -octano.....	81

CAPÍTULO 4

4. Conclusiones.....	86
Bibliografía.....	88
Anexos.....	100

Índice de Figuras

1.1. Estructuras cristalinas del óxido de circonio.....	5
2.1. Sistema utilizado para la síntesis del hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$).....	31
2.2. Diagrama de síntesis del óxido de circonio puro.....	32
2.3. Diagrama de síntesis MoO_x^y/ZrO_2	33
2.4. Sistema instrumental para la titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.....	42
2.5. Esquema simplificado de la microplanta de actividad catalítica.....	46
3.1. Perfil térmico gravimétrico y perfil de la derivada de peso desarrollados por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	48
3.2. Perfiles térmico gravimétrico y térmico diferencial desarrollados por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	48
3.3. Perfil de la derivada del peso desarrollado por el $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	49
3.4. Perfil TG desarrollado por los materiales $Zr(OH)_4$ y $MoO_x^y/Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	50
3.5. Perfiles de la derivada de peso desarrollados por el $Zr(OH)_4$ y $MoO_x^y/Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	51
3.6. Perfil térmico diferencial del hidróxido de circonio modificado con molibdeno ($MoO_x^y/Zr(OH)_4$) entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	52
3.7. Análisis termogravimétrico desarrollado por el ZrO_2 y los MoO_x^y/ZrO_2 entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	53
3.8. Perfiles de la derivada de peso desarrollados por el ZrO_2 y MoO_x^y/ZrO_2 entre temperatura ambiente y $1000^\circ C$	53

3.9. Perfiles DTA desarrollados por el ZrO_2 y MoO_x^{y-}/ZrO_2 , materiales calcinados a $600^\circ C$	54
3.10.Área específica (●) y diámetro de poro (○) en función del contenido de molibdeno.....	56
3.11.Área específica (●) y volumen de poro (○) en función del contenido de molibdeno.....	56
3.12.Isotermas de adsorción-desorción de N_2 desarrolladas por a) ZrO_2 , b) MoO_x^{y-}/ZrO_2	57
3.13.Distribución de tamaño de poro para a) ZrO_2 puro, b) MoO_x^{y-}/ZrO_2	58
3.14.Patrones de difracción desarrollados por el ZrO_2 y MoO_x^{y-}/ZrO_2 , (■): ZrO_2 tetragonal; (□) ZrO_2 monoclinica, MoO_3 (●): trióxido de molibdeno ortorrómbico.....	59
3.15.Microscopía electrónica de barrido de los materiales ZrO_2 , MoO_x^{y-}/ZrO_2 y MoO_3	61
3.16.Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para ZrO_2 puro y MoO_x^{y-}/ZrO_2 sintetizados vía sol-gel.....	62
3.17.Espectros de infrarrojo desarrollados por el $Zr(OH)_4$ y ZrO_2	65
3.18.Espectros de infrarrojo desarrollados por los MoO_x^{y-}/ZrO_2	65
3.19.Espectroscopía Raman exhibida por el ZrO_2 , +: ZrO_2 monoclinica, *: ZrO_2 tetragonal.....	67
3.20.Espectroscopía Raman exhibida por el $10Mo/ZrO_2$	67
3.21.Espectroscopía Raman exhibida por el $15Mo/ZrO_2$	68

3.22. Espectros de reflectancia difusa desarrollados por el ZrO_2 y los MoO_x^{y-}/ZrO_2	
ZrO_2 entre 200 y 800 nm.....	69
3.23. Máxima fuerza ácida desarrollada por el ZrO_2 y los MoO_x^{y-}/ZrO_2	70
3.24. Perfiles de desorción de <i>n</i> -butilamina de los materiales sintetizados.....	72
3.25. Calores de adsorción obtenidos para el ZrO_2 y los MoO_x^{y-}/ZrO_2	74
3.26. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la deshidratación de metanol por los catalizadores MoO_x^{y-}/ZrO_2 y ZrO_2 puro.....	75
3.27. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material ZrO_2 puro.....	76
3.28. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 5Mo/ ZrO_2	76
3.29. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 10Mo/ ZrO_2	77
3.30. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 15Mo/ ZrO_2	77
3.31. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la deshidratación de etanol por los catalizadores MoO_x^{y-}/ZrO_2 y ZrO_2 puro.....	79
3.32. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material ZrO_2	80
3.33. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material 5Mo/ ZrO_2	80

3.34. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material	
10Mo/ZrO ₂	81
3.35. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material	
15Mo/ZrO ₂	81
3.36. Conversión, Selectividad en el craqueo de <i>n</i> -octano con el material ZrO ₂	83
3.37 Conversión, Selectividad en el craqueo de <i>n</i> -octano con el material 5Mo/ZrO ₂	83
3.38. Conversión, Selectividad en el craqueo de <i>n</i> -octano con el material 10Mo/ZrO ₂	84
3.39. Conversión, Selectividad en el craqueo de <i>n</i> -octano con el material 15Mo/ZrO ₂	84

Índice de Tablas

1.1. Modelos de la superficie del $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ propuestos por diversos autores.....	9
2.1. Nomenclatura asignada a los materiales sintetizados	34
3.1. Porcentaje teórico y real de los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$	54
3.2. Propiedades texturales de los óxidos de circonio sintetizados.....	55
3.3. Tamaño de cristal y fases cristalinas desarrolladas por el ZrO_2 puro y modificado con molibdeno.....	60
3.4. Resultados de XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) para los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$	63
3.5. Acidez total y parcial del ZrO_2 puro y modificado, obtenida mediante TPD- <i>n</i> -butilamina.....	71
Anexos	
Anexo A. Deshidratación de metanol con ZrO_2	100
Anexo B. Deshidratación de metanol con los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$	101
Anexo C. Deshidratación de etanol con ZrO_2	102
Anexo D. Deshidratación de etanol con materiales sintetizados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$	103
Anexo E. Craqueo catalítico de <i>n</i> -octano con materiales sintetizados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ y ZrO_2 puro.....	104

Introducción

En la actualidad, cerca de un 80% de los productos químicos manufacturados a nivel industrial se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de al menos un catalizador en alguna de sus etapas de realización. Una opción para lograr mejorar la eficiencia de estos procesos, puede llevarse a cabo mediante el desarrollo de nuevos materiales catalíticos.

Hoy día, la síntesis de nuevos catalizadores también se ha visto favorecida por legislaciones realizadas dentro del marco ambiental, ya que la mayoría de los sectores industriales impactan de manera negativa sobre la calidad del agua y aire, principalmente. Por el lado de la calidad del agua se utilizan tecnologías de oxidación avanzada, las cuales consisten en una serie de reacciones de degradación que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes, gracias al uso de agentes oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno o bien, mediante el uso de algunos catalizadores en presencia de luz ultravioleta, es decir, procesos fotocatalíticos.

Por otra parte, en cuanto a la calidad del aire, los procesos catalíticos juegan un papel importante en el control de emisiones provenientes del sector industrial y principalmente del creciente parque vehicular alrededor de todo el mundo, siendo esta última fuente contaminante mitigada mediante la implementación de convertidores catalíticos de tres vías en los escapes de los automóviles, los cuales reducen los hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO), transformándolos en compuestos no tóxicos como H₂O, CO₂, y N₂, todo esto gracias a reacciones de óxido-reducción llevadas a cabo por metales como el platino, paladio y rodio soportados sobre Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂, principalmente.

Las gasolinas utilizadas en los motores de combustión deben cumplir con ciertas especificaciones, como son el adecuado índice de octano y el contenido limitado de algunas especies en su composición como el azufre. Para regular el contenido de azufre en las gasolinas mexicanas y cumplir con las legislaciones medioambientales, actualmente se encuentra vigente la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 la cual establece un rango máximo permisible de 30-80 ppm de contenido de azufre en las gasolinas. Existen dentro de las refinerías procesos de hidrodesulfuración (HDS), los cuales permiten la obtención de combustibles más limpios y de mayor calidad, esto a través de catalizadores

como sulfuros bimetálicos de molibdeno y tungsteno soportados en alúmina, los cuales también contienen como promotores níquel y cobalto y/o promotores secundarios como el fósforo. En cuanto al número de octano, éste se puede adecuar a las exigencias del mercado gracias a la incorporación de compuestos obtenidos mediante reacciones de isomerización y alquilación de parafinas ligeras.

Actualmente, el catalizador industrial utilizado para llevar a cabo reacciones de isomerización de parafinas ligeras es la alúmina clorada, sin embargo, su uso conlleva a problemas relacionados con corrosión, la cual es generada por el compuesto ácido clorado suministrado continuamente durante el curso de la reacción para la activación de la alúmina. Por otro lado, el proceso de alquilación presenta problemas relacionados al uso de catalizadores ácidos en fase líquida, que son altamente corrosivos (H_2SO_4 , HF y H_3PO_4) ocasionando igualmente un impacto ambiental negativo.

Además, también se presenta el problema de la separación del catalizador de la corriente de productos y la producción de residuos contaminantes, específicamente aceites solubles en ácidos. En lo económico, se presentan altos costos por manejo, corrosión y mantenimiento de las instalaciones, que junto con las normas ambientales, restringen cada vez más el uso de este tipo de catalizadores. De esta manera, ambas reacciones son susceptibles a la investigación de nuevos materiales catalíticos que sean capaces de llevarlas a cabo de una manera eficiente y menos nociva para el ambiente.

Actualmente, la obtención de las olefinas que representan la materia prima de la industria petroquímica, no queda estrechamente limitada a su obtención vía refinación del petróleo, puesto que también existen rutas alternas como la deshidratación de alcoholes, los cuales en un futuro podrían obtenerse a partir de la materia lignocelulósica. La reacción de la deshidratación de alcoholes se puede llevar a cabo mediante catálisis heterogénea, utilizando materiales catalíticos que posean propiedades ácido-base.

Este tipo de reacciones de descomposición de alcoholes permiten la obtención de olefinas, éteres, aldehídos y/o cetonas, principalmente. Ha sido ampliamente estudiado que la selectividad de la reacción está en función del carácter ácido-base de los materiales catalíticos evaluados, siendo la obtención de olefinas y éteres indicativa de presencia de sitios ácidos,

mientras que al existir sitios básicos la reacción se orienta hacia la deshidrogenación obteniéndose acetona como producto principal. Algunos catalizadores que han sido estudiados para la deshidratación de alcoholes son: $\text{BO}_3^{3-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BO}_3^{3-}/\text{SiO}_2$, $\text{BO}_3^{3-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ con Al_2O_3 y/o SiO_2 , entre otros.

El óxido de circonio (ZrO_2) representa un importante material el cual posee propiedades anfóteras, es decir, propiedades ácido-base, por este motivo ha sido extensamente estudiado como soporte y catalizador en diversas reacciones demandantes de acidez. En este sentido, la presente investigación propone la síntesis y caracterización ácido-base de nuevos catalizadores a base de óxido de circonio puro (ZrO_2) y modificado con distintas cargas de molibdeno (5, 10 y 15% en peso), que puedan ser aplicados en reacciones demandantes de acidez como la deshidratación de alcoholes para la obtención de olefinas.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar las propiedades fisicoquímicas de materiales a base óxido de circonio puro (ZrO_2) y modificado con distintos porcentajes de molibdeno (5, 10 y 15% en peso), que puedan ser aplicados en reacciones demandantes de acidez como la deshidratación de alcoholes para la obtención de olefinas.

CAPÍTULO 1

1. Antecedentes

1.1 Generalidades

La industria petrolera nace en México en 1904, cuando se realizó el descubrimiento del primer pozo comercial La Pez-1, en Ébano, San Luis Potosí, con una producción de 1,500 barriles de petróleo por día, a una profundidad de 503 metros. Desde su nacimiento hasta el día de hoy, este sector energético ha alcanzado un gran desarrollo, el cual ha permitido posicionar a México como el sexto productor de crudo en todo mundo [1].

La comercialización del petróleo ha conllevado a la consolidación de una firme economía en México, sin embargo, se invierte poco en exploración para asegurar nuevos yacimientos que igualen la cantidad de los que ya se están explotando, y así garantizar la continuidad de la producción del petróleo. De seguir a este paso habrá una inevitable escasez de este recurso, hecho que impactaría de manera inmediata la industria petroquímica y por consiguiente tanto la economía nacional como nuestro estilo de vida tan dependiente de todos aquellos productos derivados directamente de la industria del petróleo.

Las olefinas, comúnmente llamadas alquenos, son productos directamente obtenidos de la deshidrogenación catalítica del petróleo y se les utiliza en un vasto sector industrial como por ejemplo en la producción de barnices, pinturas, plásticos, fármacos, etcétera. La demanda de petroquímicos básicos y de polímeros tan sólo en Norteamérica se ha expandido un 4.5% anual en los últimos 20 años, esto resulta alarmante debido al inminente agotamiento de los recursos petroleros, de manera que surge la necesidad constante de buscar vías alternas para la obtención de dichas materias primas.

En este sentido, la descomposición o deshidratación de alcoholes resulta una vía de bajo costo la cual permite la obtención de olefinas ligeras y éteres, siendo por tal motivo imperante el estudio de las propiedades ácido-base de nuevos materiales catalíticos capaces de llevar a cabo este tipo de reacciones.

Por lo anterior, en el presente trabajo se propone la síntesis vía sol-gel y previa caracterización ácido-base de materiales a base de óxido de circonio (ZrO_2) puro y modificado con distintas cargas teóricas de molibdeno (5, 10 y 15% en peso) y la evaluación de su actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes que conlleven a la obtención de olefinas.

1.2 Óxido de circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio o circonia (ZrO_2) es un material cerámico el cual ha sido extensamente estudiado como soporte y catalizador en diversos sistemas catalíticos heterogéneos debido a sus propiedades superficiales ácido-base, óxido-reductoras, resistencia a severos tratamientos térmicos y a la corrosión, entre otras [2-5]. Todas estas propiedades permiten que este material pueda ser utilizado en diversas reacciones tales como esterificación, hidrogenación de olefinas y ácidos carboxílicos aromáticos, isomerización y alquilación de parafinas ligeras [6-8].

Dependiendo de factores como el método de síntesis, pH, temperatura, tiempo de calcinación y mecanismo cinético, el ZrO_2 puede presentar tres fases cristalinas bien definidas: cúbica, monoclinica y tetragonal (figura 1.1); siendo esta última considerada por algunos autores como un sinónimo de actividad catalítica [9-12].

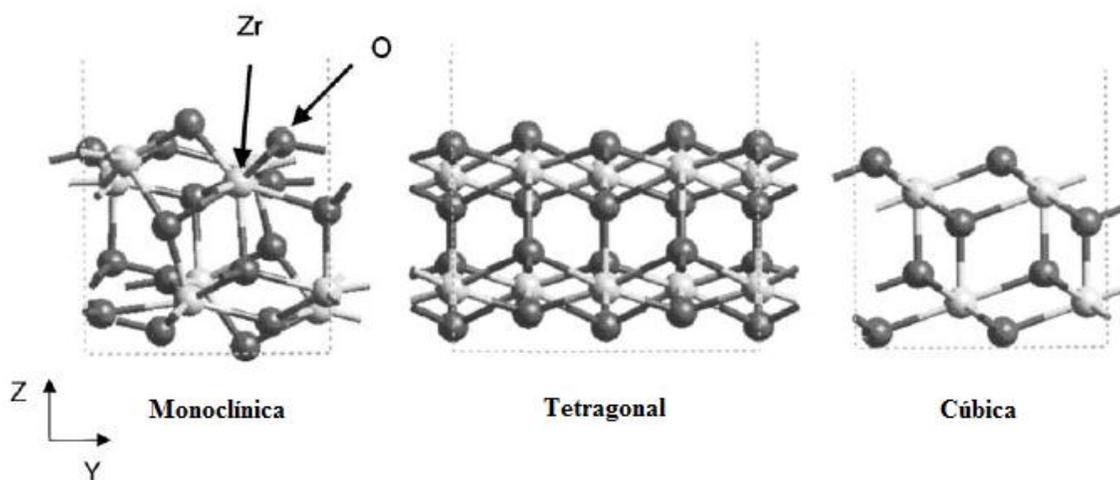


Figura 1.1. Estructuras cristalinas del óxido de circonio [13].

Existen diversas vías de síntesis para obtener el ZrO_2 , por citar algunas: hidrotérmica, síntesis supercrítica, pirólisis, microondas, método sol-gel, entre otras [14-16]. Hoy día, el método sol-gel ha cobrado un gran auge ya que permite la preparación de materiales con alta pureza, homogeneidad y propiedades finales controladas [17-19]. Mediante este método, el cual involucra el uso de alcóxidos metálicos, es obtenido el precursor del óxido de circonio ($Zr(OH)_4$), material que presenta elevada área específica después de ser sintetizado sin embargo, este parámetro decae por efecto de los tratamientos térmicos a los cuales se ve sometido el material para la obtención del óxido estabilizado [20, 21], hecho que evidencia su pobre estabilidad térmica.

Resulta de suma importancia para materiales catalíticos a base de óxido de circonio, presentar una buena estabilidad térmica cuando estos son sometidos por tiempos prolongados a ciertas reacciones de interés industrial, ya que es deseable evitar que ocurra una drástica sinterización que conlleve a la disminución de área específica y al aumento de tamaño de cristal [22, 23].

Se ha reportado en la literatura que la estabilidad térmica y el área específica de materiales a base de óxido de circonio se mejora con la adición de algunos promotores o agentes dopantes en su estructura, entre ellos se pueden citar a los iones sulfato (SO_4^{2-}), borato (BO_3^{3-}) y fosfato (PO_4^{3-}), los cuales son capaces tanto de mejorar sus propiedades ácidas como de estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 [24-27].

1.3 Modificación de las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2

1.3.1 Efecto de la incorporación de algunos iones

1.3.1.1 Óxido de circonio modificado con iones SO_4^{2-}

La modificación del ZrO_2 con este tipo de iones es capaz de lograr un efecto promotor en las propiedades fisicoquímicas del mismo, conllevando a la formación de materiales sólidos superácidos, término que en 1923 Gillispie utilizó para nombrar a sistemas más ácidos que el H_2SO_4 al 100% presentando un valor de $H_0 \leq -12$. Debido a este carácter ácido, este tipo de materiales han sido aplicados en diversas reacciones como son: isomerización de alcanos,

deshidratación, alquilación, acilación, esterificación, condensación, nitración, ciclización, etcétera [28-30].

El óxido de circonio sulfatado (S-ZrO₂) fue descrito por primera vez por Holm y Bailey en su patente de 1962 como un catalizador para isomerización [31]. El interés por este material reaparece en 1979 cuando Hino y Arata prueban lairconia sulfatada en la isomerización de n-butano a 100°C, concluyendo que el catalizador fue activo en dicha reacción. Así también en su estudio identifican mediante espectroscopía de infrarrojo el ión sulfato bidentado coordinado al metal.

En cuanto a las propiedades texturales, se registró un efecto promotor en el área específica con respecto al óxido de circonio sin sulfatar. Así también, realizaron estudios sobre el tipo de acidez mediante adsorción de piridina demostrando la presencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis en coexistencia para este tipo de materiales catalíticos [32]

Cuando se habla de actividad y selectividad catalítica, no solo la fuerza y concentración de sitios ácidos resultan de importancia, sino también el tipo de acidez. En torno a este tema existen distintas opiniones, las cuales tratan de esclarecer cuál es el tipo de acidez responsable de la actividad catalítica en lairconia sulfatada, o bien si se trata de una mezcla de ambas. En este contexto, Morterra y col. [33], afirman que la acidez Lewis es esencial para la actividad en isomerización, pero que la actividad debida a los sitios Brønsted resulta de igual importancia.

En otras investigaciones, Yamaguchi [34] y Lei [35], reportan en sus estudios la presencia únicamente de sitios ácidos tipo Lewis en lairconia sulfatada, siendo capaces de llevar a cabo el mismo tipo de reacciones sin ser necesaria la presencia de los sitios ácidos Brønsted, no obstante, existen algunas investigaciones que reportan en coexistencia ambos tipos de acidez en este tipo de catalizadores [36-39]. Asimismo, algunos autores han reportado que para lograr una óptima actividad catalítica debe existir un balance entre sitios Brønsted y Lewis [40, 41].

La fuerza, concentración y tipo de acidez son determinantes en la actividad catalítica, sin embargo, ha sido reportado que el arreglo cristalino del material también influye en ella. En

este contexto se presenta el estudio de Morterra y col. [42], quienes sintetizaron una serie de óxidos de circonio sulfatados con distintas fases cristalinas identificadas, concluyendo que la fase tetragonal del ZrO_2 fue catalíticamente activa para la isomerización de *n*-butano sin importar el método de preparación, contrariamente a los resultados obtenidos por aquellos óxidos modificados que presentaron fase monoclinica únicamente, los cuales presentaron baja actividad para esta misma reacción.

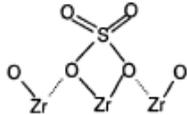
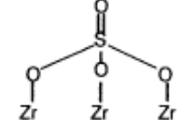
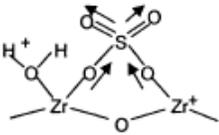
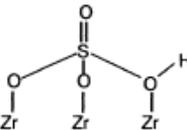
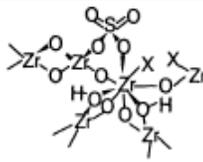
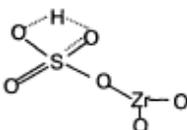
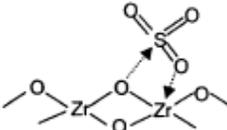
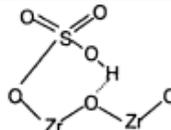
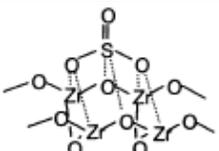
En otra investigación, Sohn y col. [43], estudiaron la incorporación del ión sulfato en el óxido de circonio, reportando que la presencia del ión SO_4^{2-} logra un efecto estabilizador de la fase tetragonal del ZrO_2 , retardando el cambio de fase tetragonal a fase monoclinica hacia mayores temperaturas por efecto de la interacción entre el ión sulfato y los átomos de circonio, impidiendo la sinterización y el crecimiento de cristal.

La manera en la que el ión SO_4^{2-} y el ZrO_2 interactúan, permite comprender la naturaleza de los sitios activos presentes en el material. Algunos de los modelos propuestos por algunos autores son presentados en la tabla 2.1, pudiéndose observar que en la mayoría ellos se predicen comúnmente especies del tipo SO_x o HSO_x combinadas con la superficie del ZrO_2 . Algunos autores afirman que la fase tetragonal del ZrO_2 , la cual es indispensable para que este tipo de materiales presenten actividad catalítica en diversas reacciones demandantes de acidez, suele ser estabilizada al efectuar la sulfatación del ZrO_2 .

En la tabla 1.1, pueden apreciarse las diferentes especies de tipo SO_x y HSO_x , sugeridas por los autores basándose en sus observaciones experimentales. Por ejemplo, utilizando espectroscopía de infrarrojo, Yamaguchi [44] propone una superficie donde existen dos enlaces S=O atribuidos a especies del tipo SO_4^{2-} , en contraste a la estructura reportada por Bensitel y col. [45], quienes detectan mediante FTIR únicamente un enlace S=O. De esta manera el tema continúa siendo objeto de debate para diversos autores.

Cuando el ión SO_4^{2-} interactúa con el ZrO_2 , se da un efecto promotor en las propiedades texturales de este último, sin embargo es de consideración que las propiedades de este catalizador resultante, también están determinadas por factores como el método de preparación, tipo de precursor, pH de la solución, método de impregnación, temperaturas de secado y tratamiento térmico.

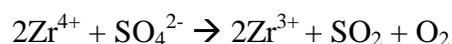
Tabla 1.1. Modelos de la superficie del SO_4^{2-} - ZrO_2 propuestos por diversos autores.

Autores	Técnica	Modelo superficial $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	Referencia
T. Yamaguchi	IR		[44]
M. Bensitel y col.	FTIR		[45]
K. Arata y M. Hino	IR por adsorción de piridina y XPS		[46]
T. Riemer y col.	HMAS, NMR, Raman		[47]
A. Clearfield y col.	IR, HMAS, NMR, TGA		[48]
L. M. Kustov y col.	IR		[49]
F. Babau y col.	IR		[50]
V. Adeeva y col.	FTIR, HMAS, NMR, TPD, TPO		[51]
R. L. White y col.	IR, TG-MS		[52]

Algunos precursores del ZrO_2 utilizados comúnmente son: $Zr(NO_3)_4$, $ZrCl_4$, propóxido de circonio, isopropóxido de circonio, butóxido de circonio y la urea [53-58]. En cuanto al agente sulfatante, las especies más comúnmente utilizadas son el H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ y algunos compuestos sulfurados como el H_2S y el SO_2 .

Una ruta por la cual se realiza la obtención del SO_4^{2-}/ZrO_2 es a través de la preparación de un hidróxido de circonio amorfo a partir de la hidrólisis alcalina de un precursor, el cual es usualmente sulfatado y posteriormente cristalizado mediante un tratamiento térmico [56]. Otra manera para llevar a cabo la sulfatación consiste en realizar primeramente la cristalización del hidróxido y después sulfatar al óxido estabilizado [10].

El principal inconveniente de la circonia sulfatada radica en que estos materiales inicialmente exhiben una alta actividad catalítica, la cual decae rápidamente ya que los iones SO_4^{2-} presentan susceptibilidad a ser evacuados de la superficie del material cuando éste es sometido a severos tratamientos térmicos ($T > 600^\circ C$), lo que conlleva a la disminución de área específica y un posible cambio de estructura cristalina [59-61]. A altas temperaturas algunos sulfatos se descomponen en forma de SO_2 . Una posible ruta para la descomposición de estos sulfatos fue sugerida por Chen y col. [62].



Distintas investigaciones han surgido en torno a este tema con la finalidad de mejorar la actividad y estabilidad de la circonia sulfatada entre los que destacan la promoción del catalizador con metales de transición como el Pt, Pd, Ir, Fe, Mn y Cr. Se ha reportado que el Pt en estado metálico a altas temperaturas ($600^\circ C$) proporciona centros activos para la isomerización de n-butano [63].

Ebitani y col. [64], explican este hecho debido a la capacidad del platino en estado metálico para disociar la molécula de H_2 en átomos de hidrógeno; en otras palabras, se da un transporte de la fase activa adsorbida en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor), siendo estos sitios aceptores relacionados con ácidos de Lewis que actúan de la siguiente manera: el átomo de hidrógeno (H) sale del metal, se difunde por la superficie del soporte hasta un sitio ácido de

Lewis, donde pierde un electrón y se convierte en un protón (H^+), así, el sitio ácido protónico formado puede actuar como sitio catalíticamente activo en reacciones catalizadas en medio ácido.

Otros métodos que se han estudiado para evitar la desactivación de la SO_4^{2-}/ZrO_2 es mediante la incorporación promotores a base de Cu [65-67] o bien, mediante la adición conjunta de Mn y Fe, la cual fue estudiada por Wan y col. [68], probando el material en la isomerización de *n*-butano encontrando un óptimo de actividad catalítica cuando la muestra fue calcinada a 350°C.

Así también, Gao y col. [69], reportan que el aluminio podría promover la actividad catalítica y estabilizar la SO_4^{2-}/ZrO_2 de una manera más efectiva a altas temperaturas en presencia de H_2 ; de esta manera, el estudio de la impregnación conjunta del Al y Pt, ambos con capacidad hidrogenante-deshidrogenante podría resultar un estudio interesante.

1.3.1.2. Óxido de circonio modificado con iones BO_3^{3-} y PO_4^{3-}

Con el objetivo de generar materiales sólidos ácidos capaces de llevar a cabo ciertas reacciones demandantes de acidez, la modificación del óxido de circonio con iones borato (BO_3^{3-}), conduce a la formación de materiales superácidos. Así, por ejemplo, un óxido de circonio modificado con 30% en peso de iones boratos es capaz de generar valores de $Ho=-13.6$ (acidez de Hammett) [70]. La fuente precursora de iones BO_3^{3-} comúnmente utilizada para llevar a cabo la acidificación de soportes es el ácido bórico (H_3BO_3), como en el caso del ZrO_2 [71-73]

Yadav y col. [74], estudian la modificación del ZrO_2 con diferentes ácidos minerales como el ácido sulfúrico y fosfórico. Los resultados muestran que la adición de iones sulfatos y fosfatos modifican significativamente las propiedades fisicoquímicas del óxido soporte. Mediante difracción de rayos X demuestran que existe una diferencia de fases entre el óxido de circonio puro y los materiales tratados con los agentes ácidos.

En el óxido de circonio puro se presenta un cambio de la fase tetragonal a monoclinica por encima de la temperatura de calcinación de 600°C; sin embargo, en este estudio se aprecia que

la presencia de los iones sulfato inhibe la sinterización y crecimiento de cristal retardando la cristalización del arreglo monoclinico del ZrO_2 , mientras que para las muestras acidificadas con iones borato, los autores reportan que este efecto es un poco menos efectiva.

Respecto al tamaño de partícula, el óxido de circonio presentó tamaños de cristal mayores (204.8 Å) en comparación con los materiales sulfatados (164.67 Å) y fosfatados (136.5 Å). Mediante espectroscopía de infrarrojo se observó un pico en la región de 1200 cm^{-1} en las muestras tratadas con ácido, señales que en el ZrO_2 puro no se registraron.

El ZrO_2 modificado con sulfatos presentó bandas anchas a 1218, 1152, 1066 y 1058 cm^{-1} típicas de un ión sulfato bidentado coordinado al catión metálico central. Esta estructura es más fuerte que la estructura usual para los iones sulfatos aislados y es atribuida a un efecto inductivo del S-O enlazado sobre el catión metálico Zr^{4+} , lo cual provoca un incremento en la acidez Lewis del material. En el caso del material fosfatado, los espectros de infrarrojo presentan una banda ancha con un máximo centrado a 1056 cm^{-1} , la cual es característica de enlaces fósforo-oxígeno

Igualmente, los autores sugieren que los grupos hidroxilo formados en la superficie del sólido catalítico también incrementan el grado de acidez, pues consideran que actúan como sitios ácidos Brönsted. En relación a las propiedades texturales, el ZrO_2 presentó un área específica de $16.2\text{ m}^2/\text{g}$ y para los materiales acidificados con fosfatos y sulfatos, fueron de 21.08 y $25.82\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Para los materiales acidificados, la distribución de tamaño fue situada en la región microporosa y en cuanto al volumen de poro las muestras presentaron el orden siguiente: $SO_4^{2-}\text{-ZrO}_2 > PO_4^{3-}\text{-ZrO}_2 > ZrO_2$ con valores de $0.7904 > 0.6933 > 0.5256\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

Los perfiles de desorción de amoníaco (TPD- NH_3), revelan que el ZrO_2 presenta sitios ácidos débiles y fuertes, mediante dos máximos a 77 y 230°C , los cuales representan sitios ácidos débiles y de mediana intensidad. Para el óxido de circonio sulfatado se observaron tres máximos situados a 160, 210 y 415°C , que representan la generación de sitios ácidos de intensidad media, fuerte y muy fuerte. En lo que respecta al óxido de circonio fosfatado, éste presentó la generación de una mezcla de sitios ácidos de mediana intensidad y sitios ácidos fuertes.

Parida y col. [75], sintetizaron una serie de materiales a base de ZrO_2 modificados con distintos porcentajes de PO_4^{3-} , mismos que oscilaron entre 2.24 y 37.5% en peso utilizando como fuente precursora H_3PO_4 . La impregnación fue realizada en el hidróxido precursor del óxido de circonio ($Zr(OH)_4$). Mediante difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo confirmaron la formación de la fase amorfa y tetragonal del ZrO_2 a $400^\circ C$ y 100% de fase tetragonal a $600^\circ C$.

Para el catalizador modificado con 37% en peso de iones fosfato se observó un material ubicado en la región mesoporosa (5.2-5.9 nm), mientras que en los óxidos de circonio modificados con fosfatos en el rango de 2.24-32.9% en peso, predominó la región micro-mesoporosa (0.6-0.7 nm). Para los materiales modificados con fosfatos en el intervalo $2.74 \leq [PO_4^{3-}] \leq 37.5\%$ en peso, se estabilizó la fase tetragonal del ZrO_2 .

En otro estudio realizado por Mekhemer y col. [76], se caracterizó mediante difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno la estructura de catalizadores a base de ZrO_2 fosfatado. Los catalizadores fueron preparados a partir de dos diferentes precursores: $Zr(OH)_4$ y ZrO_2 cristalino, en una solución acuosa de $(NH_4)_2HPO_4$. Se pudo observar que el material preparado a partir del hidróxido de circonio exhibió una mayor área superficial en comparación con aquel que se partió de ZrO_2 .

Así también reportan que la presencia de los iones fosfato depositados en la fase del hidróxido, afectan la recristalización del material, mientras que cuando se parte directamente de la fase del ZrO_2 cristalino esto no ocurre. Por lo que concluyen que el método de impregnación por el cual se lleve a cabo la fosfatación, ya sea a partir del hidróxido precursor o bien del óxido estabilizado, repercute directamente sobre las propiedades estructurales del material resultante.

Zaho y col. [77], reportaron que la hidrólisis del isopropóxido de circonio en medio ácido utilizando dodecil-fosfato como surfactante, da como resultado la formación de un óxido de circonio fosfatado con área específica elevada ($380\text{ m}^2/\text{g}$) cuando el material es calcinado a $500^\circ C$. Mediante espectroscopía de infrarrojo con adsorción de amoníaco observaron la presencia de sitios ácidos Lewis de débil intensidad. Pese a los resultados prometedores de área específica obtenidos para este material, el óxido de circonio fosfatado fue inactivo en la isomerización de *n*-butano a $250^\circ C$.

Ikeda y col. [78], reportaron que la modificación de la estructura del ZrO_2 con ácido fosfórico, conlleva a una mejora en la actividad catalítica durante la síntesis del dimetil-carbonato a partir de metanol y bióxido de carbono. Esta nueva estructura del óxido de circonio pudo decrecer drásticamente la temperatura de reacción e incrementar la actividad catalítica hasta en un 33% en comparación con un ZrO_2 puro. Los resultados de caracterización sugieren que la utilización de relaciones molares $\text{P/Zr} = 0.05$ permitió obtener altos valores de área específica ($106 \text{ m}^2/\text{g}$) a 650°C y conllevó a la formación de materiales microcristalinos, siendo observados mediante difracción de rayos X como materiales amorfos.

Smitha y col. [79], estudiaron las propiedades superficiales y la actividad catalítica de la bencilación Friedel-Crafts y la benzoilación de tolueno sobre catalizadores a base de ZrO_2 modificado con distintas cargas de iones fosfato. Reportan que en comparación del ZrO_2 puro, los materiales modificados con iones fosfato no muestran mejor actividad catalítica a pesar del grado de acidez que estos le confieren al ZrO_2 . Un incremento del dopaje con iones fosfato resultó en un incremento del porcentaje de conversión, pudiéndose observar que altos porcentajes repercuten de manera negativa, ya que el porcentaje de conversión decae para altas cargas (7.5 y 10% en peso de iones fosfato).

Ali y col. [80], evaluaron el efecto del tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1000°C para un Zr(OH)_4 puro y modificado con iones fosfato y sulfato. Pudieron observar que el hidróxido de circonio presentó una mezcla de las fases cúbica y tetragonal del ZrO_2 hasta antes de los 400°C , ya que al ir creciendo la temperatura de calcinación se fue dando la lenta transformación de fase cúbica a tetragonal del ZrO_2 .

Para el Zr(OH)_4 que fue modificado con iones sulfato y fosfato, retardó la cristalización del sistema monoclinico del ZrO_2 , ya que su incorporación en la estructura suprime la sinterización de las partículas y el crecimiento de cristal. Reportan que la adición de iones fosfatos estabilizó selectivamente la fase cúbica del ZrO_2 , esto debido al hecho a que los fosfatos conllevan a la formación de especies de cúbicas de circonio polifosfatado (ZrP_2O_7), mismas que fueron corroboradas mediante las dos técnicas complementarias: espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja.

La adición de iones PO_4^{3-} al óxido de circonio también ha sido reportada por Hernández y col. [81], concluyendo que su adición conlleva a la obtención de materiales térmicamente estables donde la interacción entre las especies fosfatadas y la superficie del óxido retrasan la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica del ZrO_2 obteniendo materiales nanocristalinos de elevada área superficial con estructura tetragonal definida.

Reta y col. [82], reportan la misma capacidad de estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 tras la incorporación de iones BO_3^{3-} en la estructura del óxido de circonio, repercutiendo en un incremento de la acidez total del material. Ellos sintetizan mediante el método sol-gel el $\text{Zr}(\text{OH})_4$, haciendo la impregnación de 10, 15, y 20% en peso de iones borato en esta fase precursora del ZrO_2 . Los tres materiales fueron calcinados a 600°C y fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y titulación potenciométrica utilizando *n*-butilamina y la actividad catalítica de los materiales fue evaluada en la deshidratación de etanol.

Mediante espectroscopía infrarroja se observaron bandas entre $1500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ en las muestras impregnadas con 10, 15 y 20% en peso de iones BO_3^{3-} , las cuales son atribuidas a los iones boratos. Para el óxido de circonio puro se registraron bandas en la región comprendida entre $750\text{ y }500\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a ZrO_2 . Cuando se hace la incorporación de los iones borato, las señales características del ZrO_2 decrecen en intensidad. Utilizando difracción de rayos X se identificó tanto la fase tetragonal como la monoclinica del ZrO_2 , mediante las señales en 30.28 , 35.28 , 50.42 , 60 y 63° , características de la fase tetragonal y 24.6 , 28.3 y 31.5 atribuidos a la fase monoclinica del ZrO_2 .

Las muestras modificadas con boratos presentaron únicamente los patrones de difracción característicos de la fase tetragonal del ZrO_2 , permitiendo inferir que la adición de los iones boratos causó la estabilización de la estructura tetragonal. La muestra con el mayor contenido de iones borato presentó una señal en 28° , característico de H_3BO_3 triclinico. Para los materiales dopados con 10 y 15% en peso de boratos no se registró la presencia de H_3BO_3 , lo cual es indicativo de una distribución uniforme de los iones en la superficie del material.

Mediante titulación potenciométrica, se determinó la máxima fuerza ácida, la cual se determinó en el primer punto de la titulación. Los valores fueron de -51, 77, 188 y 265 mV para el ZrO_2 , 10% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, 15% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$ y 20% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, respectivamente. El material 10% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$ presentó sitios ácidos fuertes, aunque a una baja concentración, predominando los sitios ácidos débiles. Los sólidos con 15% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$ y 20% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, presentaron sitios ácidos fuertes y muy fuertes.

La concentración de acidez total fue determinada con la cantidad total de meq-*n*-butilamina gastados por gramo de material; de este modo, se obtuvo la siguiente información: 1.8, 2.3, 2.8 y 3.1 para el ZrO_2 , 10% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, 15% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$ y 20% $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, respectivamente. En cuanto a la actividad catalítica de estos materiales en la deshidratación de etanol, se observó una actividad creciente la cual fue proporcional al contenido de iones borato.

1.3.2. Óxido de circonio modificado con algunos óxidos

Reddy y col. [59], han reportado que la adición de Al_2O_3 actúa como un estabilizador de la fase cristalina tetragonal del óxido de circonio. El mismo efecto se ha observado en el ZrO_2 con la adición de algunos óxidos metálicos tales como La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 y CaO ; sin embargo, estos confieren al material ciertas propiedades básicas [83-85]. Aunque se ha observado que la incorporación de agentes estabilizadores favorecen las propiedades texturales y estructurales del material, altos porcentajes en peso repercuten de manera negativa sobre ellas [86].

Sohn y col. [87], estudiaron el efecto promotor del Al_2O_3 en la actividad catalítica del $\text{NiSO}_4/\text{ZrO}_2$ en la dimerización de etileno. Realizaron este estudio variando la concentración depositada de Al_2O_3 en un rango de 1-10% mol, observándose un incremento tanto del área superficial como de la acidez evaluada mediante adsorción de amoníaco. El valor máximo de área superficial lo presenta el material modificado con 5% mol de alúmina con un valor de 85 m^2/g ; sin embargo, un alto porcentaje (10% mol de Al_2O_3) tiene un efecto negativo ya que el área decae a 51 m^2/g .

Este mismo comportamiento se presentó al evaluar la acidez de los materiales, con un máximo de adsorción de 176 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ en el material modificado con el 5% mol de alúmina y

decaendo a 89 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ cuando el material es modificado con el 10% mol de Al_2O_3 . En cuanto a la cristalinidad de los materiales, todos ellos presentaron la fase tetragonal de la circonia, viéndose desplazada hacia mayores temperaturas por efecto de la incorporación de la Al_2O_3 en la estructura del óxido de circonio sulfatado. Todos los materiales fueron activos en la dimerización de etileno

Lascalea y col. [88], estudiaron la estabilidad de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos de ZrO_2 modificada con cargas que oscilaron entre 2-15% molar de CeO_2 sintetizados mediante el método de gelificación. Las fases presentes en los materiales fueron analizadas por difracción de rayos X y por espectroscopía Raman, encontrando que el tamaño promedio de cristal fue de 8-14 nm para todos los materiales, obteniendo materiales con un 100% de fase tetragonal del ZrO_2 en todos los casos.

A través de un estudio a distintas temperaturas, comprobaron que la fase tetragonal es más estable con contenidos de CeO_2 crecientes y tamaños de cristal menores. Para el material modificado con el 15% mol de CeO_2 reportan que es posible alcanzar muy altas áreas específicas reduciendo la temperatura de calcinación, sin aumentar apreciablemente el contenido de residuos carbonosos.

Liu y col. [89], estabilizaron la fase tetragonal del ZrO_2 mediante la adición de CaO mediante el método de coprecipitación, partiendo de una solución de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tetrahidratado, con una relación molar de 0.95 a 0.05. Las temperaturas de tratamiento fueron 600, 1100 y 1300°C obteniendo áreas específicas de 107, 24 y 0.15, respectivamente y tamaños de partícula promedio de 10-43 nm. Los materiales calcinados entre 600 y 1100°C presentaron la fase tetragonal del ZrO_2 , atribuyendo la estabilidad de esta fase al agente modificador CaO .

Alfaya y col. [90], estudiaron sistemas del tipo $\text{PO}_4^{3-}\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ sintetizados mediante el método sol-gel, reportando materiales microporosos de altas áreas específicas en el rango de 432-636 m^2/g . Para aquellos materiales en que la concentración de iones fosfato fue menor, repercutió en una mayor sinterización del material que conllevó a valores de área superficial más bajos, no así para aquellos materiales que fueron dopados con una mayor concentración de iones, los cuales presentaron los valores más altos de área específica.

1.3.3. Heteropoliácidos como modificantes del ZrO_2

Los heteropoliácidos (HPAs) son compuestos que forman heteropolianiones cuando son conjugados con protones. Ellos presentan baja densidad de carga sobre las moléculas esféricas debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen. En este sentido, la carga negativa no está completamente sobre la superficie externa del anión polarizando la carga negativa hacia los átomos metálicos positivos del interior de la estructura.

A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta acidez Brønsted relativamente alta, que suele ser unas cien veces más alta que el ácido sulfúrico cuando es aplicado en estado sólido o en medio acuoso y mayor que la de los sólidos ácidos clásicos como alúminas, sílices y zeolitas [91].

Hoy en día, mas de 100 heteropoliácidos con distintas composiciones y estructuras son conocidos, sin embargo, únicamente la estructura de los heteropoliácidos tipo Keggin han sido bien descritas. Este tipo de materiales son los más importantes dentro de la catálisis homogénea y heterogénea. Se representan típicamente por la fórmula $H_{8-x}[XM_{12}O_{40}]$, donde X es el heteroátomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc), x es su estado de oxidación y M se denomina poliátomo (ión metálico como W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+}).

En el caso del ácido tungstofosfórico, el P^{5+} y el W^{6+} son el heteroátomo y el poliátomo, respectivamente. La estructura de Keggin está compuesta por un tetraedro central XO_4 rodeado por doce octaedros metal-oxígeno MO_6 [92]. Los heteropoliácidos han sido convencionalmente incorporados en soportes ácidos o neutros como son: SiO_2 , carbón activado, resinas de intercambio iónico, TiO_2 , entre otros.

Recientemente los heteropoliácidos soportados sobre óxido de circonio han atraído la atención como catalizadores sólidos ácidos [93-98]. El carácter básico en algunos óxidos como el Al_2O_3 y MgO descompensa la fuerza ácida del heteropoliácido causando un significativo decremento en la actividad catalítica [99, 101]. A pesar del carácter fuertemente ácido que presentan los HPA másicos, su principal desventaja radica en una baja área superficial (típicamente 1-10 m^2/g), así como su baja porosidad (menor a 0.1 cm^3/g), rápida desactivación y pobre estabilidad térmica.

Debido a estas características estructurales, así como su alta solubilidad en solventes polares, es que se intenta inmovilizar los HPSs sobre materiales adecuados. En este sentido, es necesario tener presente que la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores inmovilizados depende en gran medida de las propiedades del soporte, de la concentración de catalizador y de las condiciones del pretratamiento a las que se someta el material.

El efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica para heteropoliácidos soportados en ZrO_2 fue estudiada por Devassy y col. [102], para ello realizaron el soporte de 15% en peso de ácido silicotúngstico (15% STA) en ZrO_2 , calcinando el material a distintas temperaturas en el rango de 600-850°C. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, adsorción de piridina y microscopía Raman. Mediante adsorción de piridina se observó acidez tipo Brönsted y Lewis en todos los materiales y el material calcinado a 750°C presentó la concentración más alta de acidez Brönsted observándose mediante Raman la presencia de especies de ZrO_2 con mono-oxotungstos.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales en la bencilación de veratrol, siendo el material con mayor acidez tipo Brönsted el más activo en reacción. Comparativamente se probó en reacción el óxido de circonio sin modificar, observándose un decremento en la actividad catalítica el cuál fue mayor en medida que la temperatura de calcinación del soporte se incrementó, relacionado con un decremento en la acidez Brönsted.

En otra investigación, Devassy y col. [103], estudian reacciones de alquilación de fenol utilizando catalizadores a base de ácido molibdofosfórico (MPA) soportado en ZrO_2 utilizando cargas variables del 5-25% en peso de MPA y temperaturas de calcinación de 500-750°C. La interpretación de los resultados de difracción de rayos X permitió observar que el MPA estabilizó la fase tetragonal del ZrO_2 .

Mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear se demostró la presencia de tres distintas especies de fósforo, fosfomolibdato en interacción con el ZrO_2 , productos de descomposición del MPA y algunas especies no identificadas. Mediante adsorción de piridina se pudo identificar la presencia de sitios ácidos Brönsted y Lewis en la serie de materiales 15%MPA en todas las temperaturas de calcinación, siendo el material calcinado a 700°C el que exhibe mayor concentración de sitios ácidos Brönsted. Bajo las condiciones de reacción a

140°C la conversión de fenol fue del 80.6% a 2 h, mostrando un lento decremento ya que la actividad evaluada a 31 h fue de 58.5%.

Sharma y col. [104], llevaron a cabo reacciones de esterificación de alcoholes primarios y secundarios. Para esto sintetizaron catalizadores a base de ácido tungstofosfórico (PW) soportado en ZrO_2 , calcinando los materiales a 300 y 500°C. La caracterización fisicoquímica de los materiales la llevaron a cabo mediante FTIR, reflectancia difusa, DRX, fisisorción de nitrógeno y SEM. La acidez de los materiales fue estudiada por adsorción de amoníaco y esterificación de alcoholes. Los resultados demostraron una alta dispersión del PW en forma de estructura no-cristalina, así como una distribución uniforme de partículas. Mediante la adsorción de amoníaco y las reacciones de esterificación, fue posible identificar alta acidez en el material calcinado a 500°C.

López y col. [105], estudiaron la acidez de catalizadores a base de óxido de circonio modificado con ácido tungstofosfórico preparados mediante el método sol-gel. La síntesis la llevaron a cabo a partir de una solución de *n*-butóxido de circonio en etanol, la cual se mantuvo en agitación a una temperatura constante de 70°C, posteriormente fue enfriada lentamente hasta alcanzar temperatura ambiente. El pH de la solución fue ajustado a un valor de 3 y posteriormente un volumen de 50 ml de ácido tungstofosfórico fue adicionado mediante goteo lento.

Finalmente se llevó a cabo la etapa de hidrólisis para la formación del gel. Los materiales resultantes se calcinaron a temperaturas que oscilaron entre 100-500°C. Concluyen que la adición del ácido tungstofosfórico al óxido de circonio produjo la formación de sitios ácidos fuertes tipo Lewis. Los materiales presentaron la fase tetragonal del ZrO_2 y nanocristales del WO_3 .

Todas las muestras modificadas con el ácido exhibieron una buena actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol presentando selectividad hacia propeno. La muestra modificada con un 25% de ácido tungstofosfórico presentó selectividad a propeno y a éter isopropílico. La concentración de sitios ácidos Lewis se incrementó en medida que la concentración de ácido tungstofosfórico fue más alta, hecho que favoreció la selectividad a isobuteno.

Hernández y col. [106], sintetizaron óxido de circonio modificado con 15 y 20% en peso de ácido tungstofosfórico mediante el método sol-gel. Después de tratar térmicamente los materiales a 400°C, se evaluó su actividad catalítica en reacciones de 4-metil-2-pentanol, isomerización de 1-buteno y deshidratación de 2-propanol. Observaron que la actividad catalítica de los materiales depende del contenido del agente ácido depositado en el sólido. En la isomerización de 1-buteno, la selectividad aumentó hacia isobuteno con el contenido de ácido.

Durante la descomposición del 4-metil-2-pentanol se pudieron observar reacciones de deshidratación, isomerización cis-trans, migración del doble enlace e isomerización esqueletal. En la deshidratación de 2-propanol se encontró que el grado de conversión disminuyó para bajos contenidos de ácido, lo cual favoreció la formación de éter diisopropílico (DIPE). Al incrementar el contenido de ácido tungstofosfórico en el sólido, la conversión crece debido al incremento de la densidad de sitios con una mayor fuerza ácida, mismos que orientan la selectividad de la reacción hacia propileno. En general, los resultados de actividad catalítica demuestran que el pH de síntesis no afecta significativamente el grado de conversión del material.

Recientemente se ha reportado que existe una muy fuerte interacción entre el ácido tungstofosfórico y el ZrO_2 , que afecta la dispersión del primero. Este mismo fenómeno podría también presentarse con otros soportes [107].

Claudine y col. [108], estudiaron la esterificación de ácido oleico utilizando ácido tungstofosfórico soportado sobre óxido de circonio, realizando una ruta de impregnación para soportar al ácido tungstofosfórico mediante una solución acuosa ácida (HCl 0.1 mol L^{-1}), en diferentes proporciones (5, 10, 15, 20, 25, 40 y 60% en peso). Las muestras impregnadas, fueron calcinadas a 200°C durante 4 h y caracterizados mediante FTIR, Raman, DRX y BET. Sus resultados demostraron una buena dispersión sobre el soporte, con la fase monoclinica del ZrO_2 y un rendimiento de conversión de ácido oleico de 88% a una relación molar de 20% en peso, 100°C, 4 h y 1:6 (ácido:etanol).

Reportaron una pequeña lixiviación del 8% en peso de la masa inicial del catalizador (es decir, la carga real fue de 18.4% en peso), al final de la reacción. Los estudios de estabilidad térmica

del catalizador 20% $\text{H}_3\text{PW}/\text{ZrO}_2$, revelaron que la descomposición del anión Keggin comienza aproximadamente a los 500°C , confirmado por la disminución de la actividad catalítica. El catalizador fue regenerado mediante una secuencia de lavado con *n*-hexano y calcinación a 300°C durante 4 h, recuperando valores de conversión de hasta 70%.

1.3.4. El molibdeno como agente modificante

Los catalizadores a base de óxido de molibdeno han sido extensamente estudiados, dado la capacidad que presenta el molibdeno para ser aplicable en diversas reacciones como son: hidrodesulfuración (HDS) [109], metátesis de alquenos [110, 111], oxidación y deshidrogenación oxidativa [112-114].

La flexibilidad de los catalizadores a base de molibdeno está relacionada a las distintas estructuras moleculares que las especies molibdatadas pueden poseer cuando son soportadas, así como la habilidad que presentan los átomos de molibdeno para asumir varios estados de oxidación, dependiendo del pretratamiento y/o atmósfera de reacción. Diversos estudios se han centrado en investigar la importancia de diversos factores que influyen la estructura de las distintas fases del molibdeno, como por ejemplo: la interacción con el soporte, el método de preparación, la carga de molibdeno [115].

El ión molibdato (MoO_4^{3-}) presenta ventajas sobre otros iones ya que la temperatura de volatilización del molibdeno se da entre los $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ [116, 117]. Este hecho hace que los catalizadores a base de molibdeno no sufran desalojo de las especies molibdatadas por debajo de las temperaturas anteriormente mencionadas, es por esta razón que los catalizadores soportados con óxido de molibdeno han sido extensamente estudiados.

El Al_2O_3 y SiO_2 son los soportes en los cuales se ha depositado el molibdeno más frecuentemente [118-121]. Sin embargo, una gran atención se ha enfocado en algunos soportes como TiO_2 [122], CeO_2 [123, 124] y ZrO_2 [125, 126]. La estructura del óxido de molibdeno soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha estudiado en condiciones de temperatura ambiente [127-129]. Mediante microscopía Raman aplicada a este tipo de materiales, se ha demostrado la presencia de al menos tres distintas especies del óxido de molibdeno: tetraédrica, octaédrica y la fase del

MoO₃ cristalino, estando la presencia de cada una de ellas en función del óxido de molibdeno contenido en la muestra.

Diversos modelos en torno a la interacción entre el molibdeno soportado y el γ -Al₂O₃ han sido propuestos para elucidar los estados de dispersión. Estos modelos pueden dividirse en dos categorías: a) las especies de óxido dispersas en la parte más externa del soporte y b) especies incorporadas en la superficie del soporte. La primera hace referencia que bajo las condiciones apropiadas, el MoO₃ disperso podría cubrir el soporte con la disposición monocapa en la superficie del mismo y la segunda propone que los cationes Mo⁶⁺ dispersos podrían incorporarse en sitios vacantes de la superficie del soporte. Xie y col. [130], fueron los primeros en medir cuantitativamente la capacidad de dispersión de una serie de materiales a base de γ -Al₂O₃ mediante difracción de rayos X, pudiendo explicar la validez de las acepciones anteriormente expuestas.

K. Muramatsu y col. [131], también estudiaron sistemas de MoO₃/ γ -Al₂O₃ evaluados en reacciones de HDS, encontrando que con un contenido de 18.3% en peso MoO₃, se presenta un incremento en la actividad catalítica de 62.1%; sin embargo, sobrepasar este contenido de MoO₃, la actividad catalítica disminuyó notablemente. En torno a esto, algunos trabajos en la literatura coinciden con el hecho de que un aumento considerable de MoO₃ no permite incrementar la actividad catalítica, sino que la mantiene constante o inclusive disminuye [132, 133]. Esto sugiere que la principal causa de la disminución de la actividad se debe al bloqueo de los poros relativamente pequeños de la γ -Al₂O₃ y en la consecuente disminución del área superficial del catalizador.

Sham y col. [134], también estudiaron sistemas a base de MoO₃/ γ -Al₂O₃ sintetizados vía sol-gel y evaluados en la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano. La concentración de MoO₃ fue de 2, 4 y 8% en peso. Mediante difracción de rayos X no se reportó la presencia de MoO₃ cristalino. Espectroscopía Raman permitió identificar enlaces vibracionales de estiramiento Mo=O con las señales centradas en el rango de 915-922 cm⁻¹ y señales menos intensas en 316-320 cm⁻¹ relacionadas a modos de deformación de enlaces Mo=O, misma que ha sido reportada por otros autores como la presencia de Mo-6 en polimolibdatos superficiales [135].

En otros trabajos, se reporta como enlaces de deformación O-Mo-O del ión molibdato (MoO_4^{2-}), que en este caso estaría severamente restringido por el enlace de los dos oxígenos a la alúmina, es decir, por conversión de especies libres MoO_4^{2-} a una especie neutra [136]. Dado que es difícil hacer una distinción inequívoca entre entornos octaédricos y tetraédricos del molibdeno a partir de las evidencias espectroscópicas Raman, solamente se puede concluir que en los materiales sintetizados las especies MoO_x se encuentran formando molibdatos MoO_4^{2-} , al estar dispersos en la red del Al_2O_3 [137]. El orden de actividad catalítica fue el siguiente: $2\% \text{Mo} > 4\% \text{Mo} > 8\% \text{Mo}$ y las selectividades fueron: $4\% \text{Mo} > 8\% \text{Mo} > 2\% \text{Mo}$.

Sistemas catalíticos a base $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ han sido aplicados en diversas reacciones importantes a nivel industrial tales como: dealquilación de cumeno, conversión a etanol, amoxidación, síntesis de metoximetil benceno, conversión de metilciclopentano, oxidación de metanol, combustión de metano [138-143]. Xie y col. [144], investigaron la influencia de la temperatura de calcinación y del contenido de molibdeno a partir de una fuente precursora de MoO_3 soportada en ZrO_2 , variando el dopaje de 0.35 a 50 Mo/nm^2 , reportando la formación de la especie molibdatada $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ a una densidad de 50/ nm^2 y temperatura de calcinación de 600°C , concordando con los estudios realizados por Omran y col. [145].

Materiales a base de óxido de circonio promovido con molibdeno, también han sido estudiados en reacciones de isomerización de *n*-butano y *n*-heptano [146], preparando estos catalizadores vía precipitación, depositando distintas concentraciones de molibdeno (2.1, 4.3, 8.6 y 11.5% en peso de Mo) a partir de una fuente de heptamolibdato de amonio. Los materiales fueron calcinados a 600, 700 y 800°C . La incorporación del molibdeno en la estructura del ZrO_2 conllevó a la obtención de materiales con una alta estabilidad térmica en comparación con el ZrO_2 puro.

En cuanto a la cristalinidad del material, la circonia pura exhibió únicamente fase monoclinica y para los materiales modificados, el dopaje con 4.3% de Mo fue suficiente para estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 . Tanto las altas temperaturas de tratamiento térmico (800°C), como una alta carga de molibdeno, condujeron a la modificación de la estructura cristalina puesto que fueron detectadas las fases monoclinica y tetragonal del ZrO_2 . Altas cargas de molibdeno permitieron la formación de cristales de MoO_3 tetragonal en las muestras 8.5MoZr y

11.5MoZr mediante la señal centrada en 23° en la escala de 2Θ , tanto en la serie calcinada a 700 como a 800°C .

Los materiales no presentaron actividad en la isomerización de *n*-butano, probablemente debido a la falta de sitios ácidos con suficiente fuerza. En la actividad de *n*-heptano se presentó un máximo tanto en actividad como en selectividad para el material modificado con 8.6% peso de Mo.

Benadda y col. [147], estudiaron la hidroisomerización de *n*-heptano y la deshidratación del 2-propanol con catalizadores MoO_3 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, utilizando TiO_2 comercial y heptamolibdato de amonio como fuente precursora de molibdeno. Reportan la reducción parcial del MoO_3 a MoO_2 mediante un pico de baja intensidad centrado en 44.3° , el cual ha sido atribuido por otros autores a la reducción del MoO_3 . La temperatura de reacción en la hidroisomerización del *n*-heptano fue de 250°C , siendo primeramente reducido parcialmente el material MoO_3 con hidrógeno a 350°C por 12 h. Este material presentó una conversión de 2.4% y una selectividad de 68.7% en productos de isomerización, principalmente en 2 y 3-metilhexano (2MH y 3MH) y dimetilpentanos (DMP).

Para el material $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, este fue reducido en las mismas condiciones del MoO_3 obteniendo conversiones de 3.1% y selectividades del 99% hacia productos de isomerización. Estos materiales pueden ser considerados como una alternativa a aquellos materiales convencionalmente utilizados en este tipo de reacciones, los cuales utilizan metales nobles como el platino, que presentan problemas de sinterización a ciertas temperaturas de reacción, hecho que perjudica las propiedades catalíticas del material. En cuanto a la deshidratación del 2-propanol, los materiales no presentaron actividad significativa a pesar de la identificación de sitios ácidos tipo Lewis, los cuales evidentemente no presentaron la intensidad adecuada para llevar a cabo la reacción.

Huang y col. [148], realizaron un estudio donde comparan a la circonia sulfatada (SZ), circonia tungstada (WZ) y a la circonia modificada con molibdeno (MZ), siendo activas todas ellas en la conversión de hidrocarburos. Los tres materiales fueron evaluados en la isomerización de *n*-butano, presentando actividad a distintas temperaturas: SZ a 100°C , WZ a 280°C y finalmente la MZ a 350°C , resultados acorde con lo reportado por Hino y Arata

[149]. Los catalizadores fueron evaluados en la desintegración catalítica de cumeno para determinar la existencia de sitios ácidos fuertes. Los resultados de reacción evaluada a 180°C, indican que para todos los materiales existe una buena actividad inicial, misma que decae rápidamente por la formación de coque.

La conversión obtenida para el material WZ fue del 87% en el primer pulso pero decae rápidamente con el incremento del número de pulsos. La coloración del catalizador cambia de un tono amarillo claro a oscuro después de pocos pulsos durante la reacción. Similares resultados se obtuvieron para MZ, siendo muy activos al inicio y mostrando desactivación rápidamente a la misma temperatura de reacción, presentando una conversión inicial de 93% y decreciendo al incrementar el número de pulsos.

Para la muestra WZ, mediante difracción de rayos X observaron la presencia de la fase tetragonal, monoclinica y cristales de WO_3 y mediante espectroscopía Raman también corroboran la presencia de las fases anteriormente citadas. La muestra MZ igualmente fue caracterizada mediante DRX y Raman, presentando señales características de la fase tetragonal en mayor proporción que la estructura cristalina monoclinica, así como señales atribuidas a especies Mo-O-Zr [150].

Ahuja y col. [151], estudiaron catalizadores a base de sulfuros de molibdeno y cobalto, reportando que el grado de dispersión depende del grado de interacción entre el óxido y el soporte. Cheng y col. [152], reportan que adicionando Co^{2+} antes que Mo^{6+} a un soporte de Al_2O_3 conduce a la formación agregados de especies de molibdeno (MoO_3) y que por tanto, el orden en que se adicionan los óxidos es importante.

En contraste a esta investigación, Ng y col. [153], afirman que sobre la superficie del TiO_2 las especies molibdatadas interactúan fuertemente con el soporte y que el orden en que se adicionen los óxidos de molibdeno y cobalto no es significativo en su estudio. Este contraste conlleva a la afirmación de que el estado de dispersión del óxido de molibdeno con los óxidos promotores depende de la naturaleza del soporte y del método de preparación utilizado.

Nag y col. [154], estudiaron la oxidación parcial de tolueno con diversos catalizadores a base de MoO_3 , obteniendo una considerable actividad catalítica por parte de estos materiales,

ligeramente por debajo de aquella que ofrecen los catalizadores utilizados convencionalmente en este tipo de reacciones a base de sales de molibdeno. El molibdeno, en forma de algunas sales, también se le ocupa como agente dopante de catalizadores empleados en la industria del petróleo y química fina en catalizadores del tipo Ni-Mo/Al₂O₃ en reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración [155, 156].

El estudio de catalizadores soportados en óxidos de molibdeno ha sido reportado recientemente como una alternativa en reacciones de amoxidación de tolueno, que convencionalmente se llevan a cabo con catalizadores a base de óxido de vanadio [157, 158].

Prado y col. [159], realizaron la incorporación de precursores de óxidos de molibdeno y níquel directamente durante la preparación de soportes a base de Al₂O₃ sintetizados vía sol-gel, evaluando los catalizadores en la hidrodesulfuración de tiofeno. Mediante DRX, se evidenció la presencia de γ -Al₂O₃ en los sólidos obtenidos con un decremento en la cristalinidad con la incorporación de Zr y las especies metálicas, así también reportaron una alta dispersión del Zr, Ni y Mo en el soporte y una alta área específica. Los resultados indican que Ni y Zr contribuyen con las propiedades reductoras del molibdeno, conduciendo a un buen desempeño en la reacción de hidrodesulfuración en la cual fueron estudiados los catalizadores.

Zhenhua y col. [160], estudiaron catalizadores del tipo MoO₃/ZrO₂ para la reacción de metanización tolerante al azufre. Reportan que el material sintetizado mediante el método de coprecipitación en una sola etapa, logrando hasta un 90% de conversión a CO, utilizando el catalizador 25% en peso de MoO₃/ZrO₂; rendimiento mucho más alto que el obtenido con el catalizador utilizado convencionalmente (MoO₃/Al₂O₃).

Reportan una alta dispersión del MoO₃ para el material preparado con un 25% en peso (preparado entre 65 - 85 °C; esto debido a su tamaño de poro relativamente más grande, contribuyendo a una alta conversión de CO. Así también, sus resultados demuestran que cuando la carga de MoO₃ excede la monocapa, el MoO₃ cristalino formado y ZrMo₂O₈ podrían estar bloqueando los microporos del catalizador haciendo que su actividad en la reacción disminuya.

Nácer y col., [161], estudiaron el efecto del método de preparación sobre las propiedades ácidas superficiales en catalizadores a base de molibdeno soportado en ZrO₂ y TiO₂.

Realizaron la introducción del molibdeno en los soportes, tanto en el hidróxido como en el óxido correspondiente, evidenciándose una mejora en las propiedades ácidas de los materiales. Así también, concluyeron que la impregnación en el hidróxido, conllevó a una mejor dispersión del molibdeno y por consiguiente valores de área superficial mayores a las exhibidas por la serie de óxidos modificados, indicando que los sitios ácidos en hidróxidos son más fuertes y numerosos que en su óxido contraparte.

Liu y col., [162], evaluaron el efecto de la morfología en el ZrO_2 en catalizadores de tipo MoO_3/ZrO_2 para la metanización tolerante al azufre, observando que los catalizadores presentan distinto desempeño de acuerdo al tipo de cristalinidad. Para ello, evaluaron circonia monoclinica ($m-ZrO_2$) y tetragonal ($t-ZrO_2$), ambas con tamaños de cristal similares fueron modificados con molibdeno. Los resultados indicaron que la circonia monoclinica tuvo una mayor conversión a CO que la circonia tetragonal, esto lo atribuyen a una mejor dispersión de especies molibdatadas (comprobado mediante DRX, Raman, TPR- H_2 e IR).

Sin embargo la interacción entre la circonia monoclinica y las especies activas de molibdeno es débil, lo que facilita la formación de especies activas de capas de nanocristales de MoS_2 ; relacionando este hecho con el carácter covalente del enlace Zr-O y a la estructura con más defectos de la circonia monoclinica. Así también reportaron una cantidad abundante de sitios ácidos tipo Lewis en la superficie de la circonia monoclinica, permitiendo más especies móviles de molibdeno en su superficie y una mayor actividad catalítica. Mientras tanto, la menor cantidad de sitios ácidos tipo Lewis en la circonia tetragonal, resulta en una fuerte interacción entre las especies molibdatadas y el soporte, originando la fase cristalina del MoO_3 y enlaces del tipo Mo-O-Zr.

Zhang y col., [163], evaluaron la correlación entre estructura, acidez y actividad del molibdeno como promotor de catalizadores $Pt/ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3$ para el craqueo catalítico de *n*-decano. Para ello prepararon una serie de óxidos compuestos de $Pt/MoO_3/ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3$ mediante el método de impregnación por humedad incipiente con diversos contenidos de MoO_3 . Reportan que para el material que contiene 7% en peso del MoO_3 se obtiene la mejor actividad para el craqueo catalítico entre todos los catalizadores preparados, lo cual se halla en concordancia con su mayor cantidad de sitios ácidos totales y sitios ácidos fuertes, además de haber observado una fina dispersión de especies octaédricas molibdatadas.

Omarov y col. [164], estudiaron las propiedades fisicoquímicas de catalizadores de tipo $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ preparados por mezcla en seco y evaluados en la alquilación de isobutano y las transformaciones de buteno. Se observó que los parámetros de síntesis influenciaron la composición de la fase, estructura, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos. La caracterización de los materiales se realizó mediante DTA, DRX, BET y adsorción de piridina. Concluyeron que un incremento en la concentración de MoO_3 promovió la generación de acidez tipo Brønsted y aumento en la conversión de 1-buteno en la alquilación de isobutano y la dimerización de buteno.

Reportan que la introducción de hasta 6.6% en peso de MoO_3 dio como resultado cambios bruscos tanto en las propiedades fisicoquímicas como en el comportamiento catalítico, lo que permitió la generación de productos con un mayor contenido de carbonos (C8); debido a la alquilación y la dimerización. Se observó que incrementando el porcentaje del MoO_3 hasta un 13.2% en peso, conduce predominantemente a la isomerización de 1-buteno a 2-buteno, lo cual puede estar relacionado con una acidez de tipo Brønsted elevada.

CAPÍTULO 2.

2. Desarrollo Experimental

2.1 Materiales

Para llevar a cabo la síntesis del óxido de circonio puro (ZrO_2), se utilizó una solución de *n*-butóxido de circonio IV ($Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$); Aldrich, 80% en 1-butanol. Para la etapa de hidrólisis se empleó como medio disolvente al 1-butanol (Aldrich, al 99.9%) y agua desionizada. Como agente modificante de los materiales se utilizó molibdeno, teniendo como precursor de este metal al heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$; Merck.

2.2 Síntesis del óxido de circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio se sintetizó vía sol-gel, disolviendo al *n*-butóxido de circonio con tres cuartas partes de la cantidad total de 1-butanol a una temperatura de 65°C y agitación constante durante 1 h. La hidrólisis y posterior condensación del mismo, se llevó a cabo por goteo lento de una solución conteniente de la cuarta parte restante de 1-butanol en agua, manteniendo un pH = 8 durante la síntesis.

Las relaciones molares durante la síntesis fueron de 12 y 8 para el alcohol/alcóxido y agua/alcóxido, respectivamente. El gel resultante se añejó 72 h y se secó a 100°C por 24 h, obteniéndose un polvo fino $[Zr(OH)_4]$, el cual se calcinó a 600°C durante 3 h en atmósfera dinámica de aire extraseco, con una velocidad de calentamiento de 3°C min⁻¹ para obtener al ZrO_2 (figura 2.2)

2.3 Síntesis de MoO_x^y/ZrO_2

La modificación del óxido de circonio se realizó mediante la incorporación del molibdeno en la red cristalina del mismo. Dicha impregnación se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, disolviendo heptamolibdato de amonio tetrahidratado en hidróxido de amonio para obtener las distintas concentraciones teóricas deseadas (5, 10 y 15% en peso de molibdeno), adicionándose dichas soluciones a la masa de hidróxido homogenizando perfectamente hasta producir una pasta.

Los hidróxidos modificados se secaron a 100°C por 24 h y posteriormente, se calcinaron en atmósfera dinámica de aire con un flujo de 20 ml/min a 600°C durante 3 h (figura 2.3).

La síntesis del hidróxido precursor de los materiales se realizó vía sol-gel. El sistema montado para la síntesis consistió en un reactor de tres bocas (con capacidad recirculante), el cual fue montado en una parrilla con calentamiento y agitación magnética. El sistema se presenta en la figura 2.1.

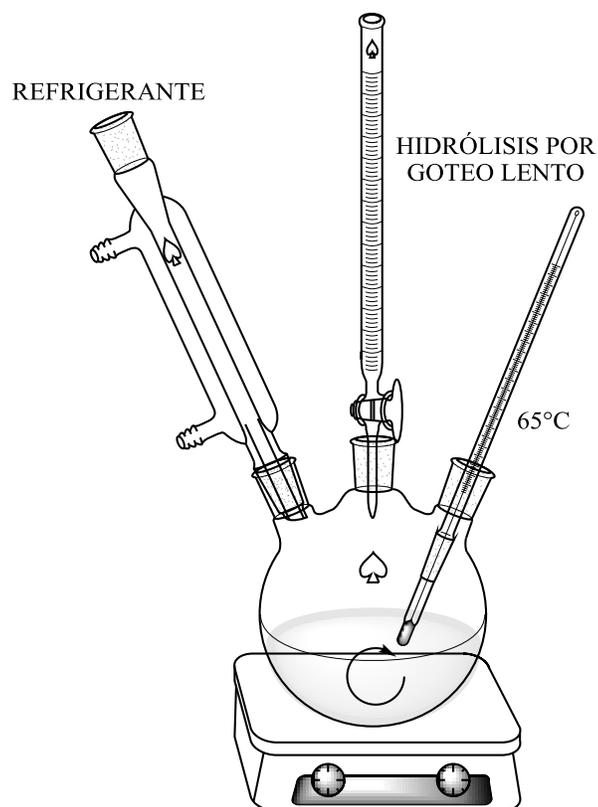


Figura 2.1. Sistema utilizado para la síntesis del hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$).

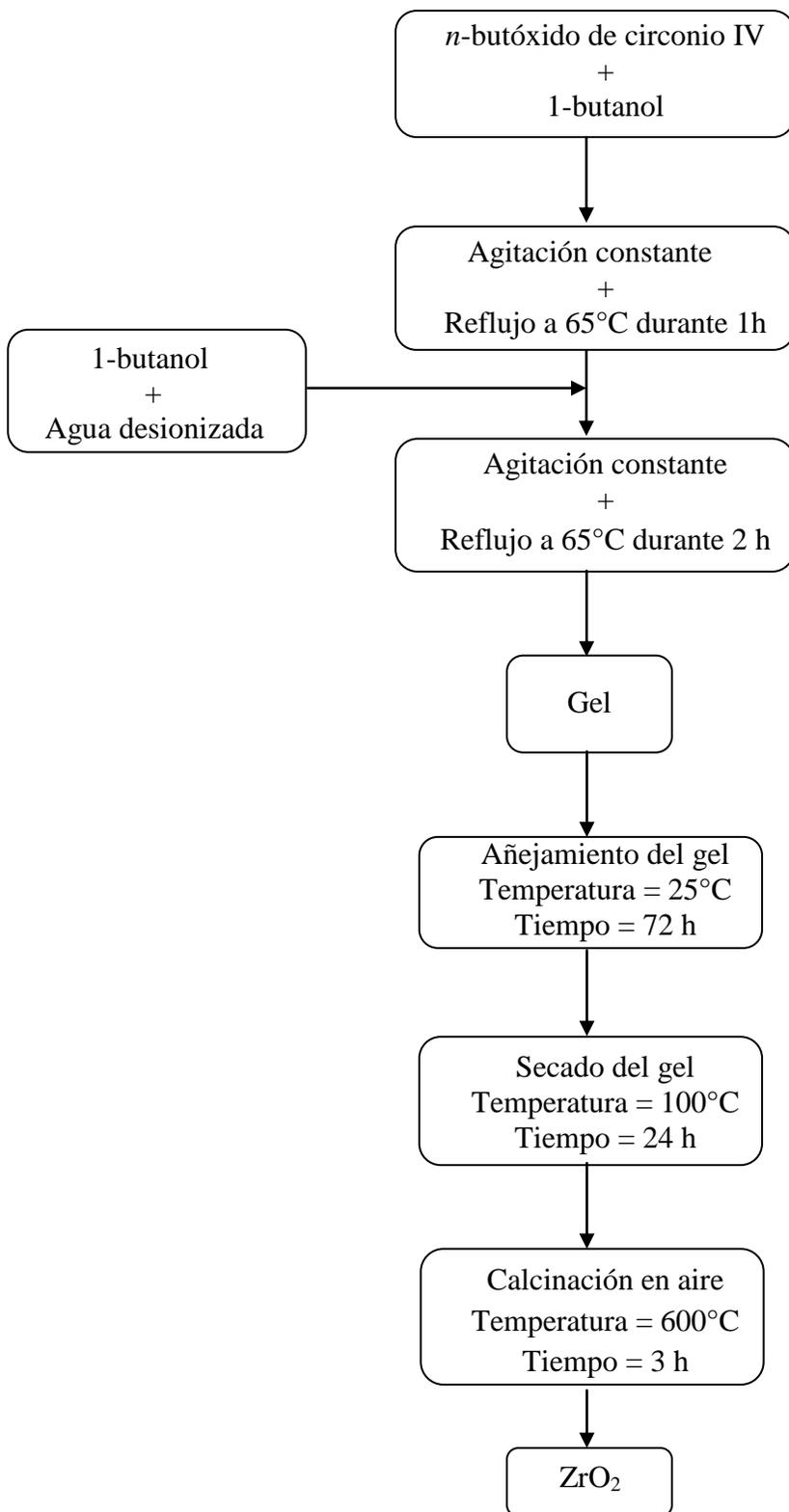


Figura 2.2. Diagrama de síntesis del óxido de circonio puro.

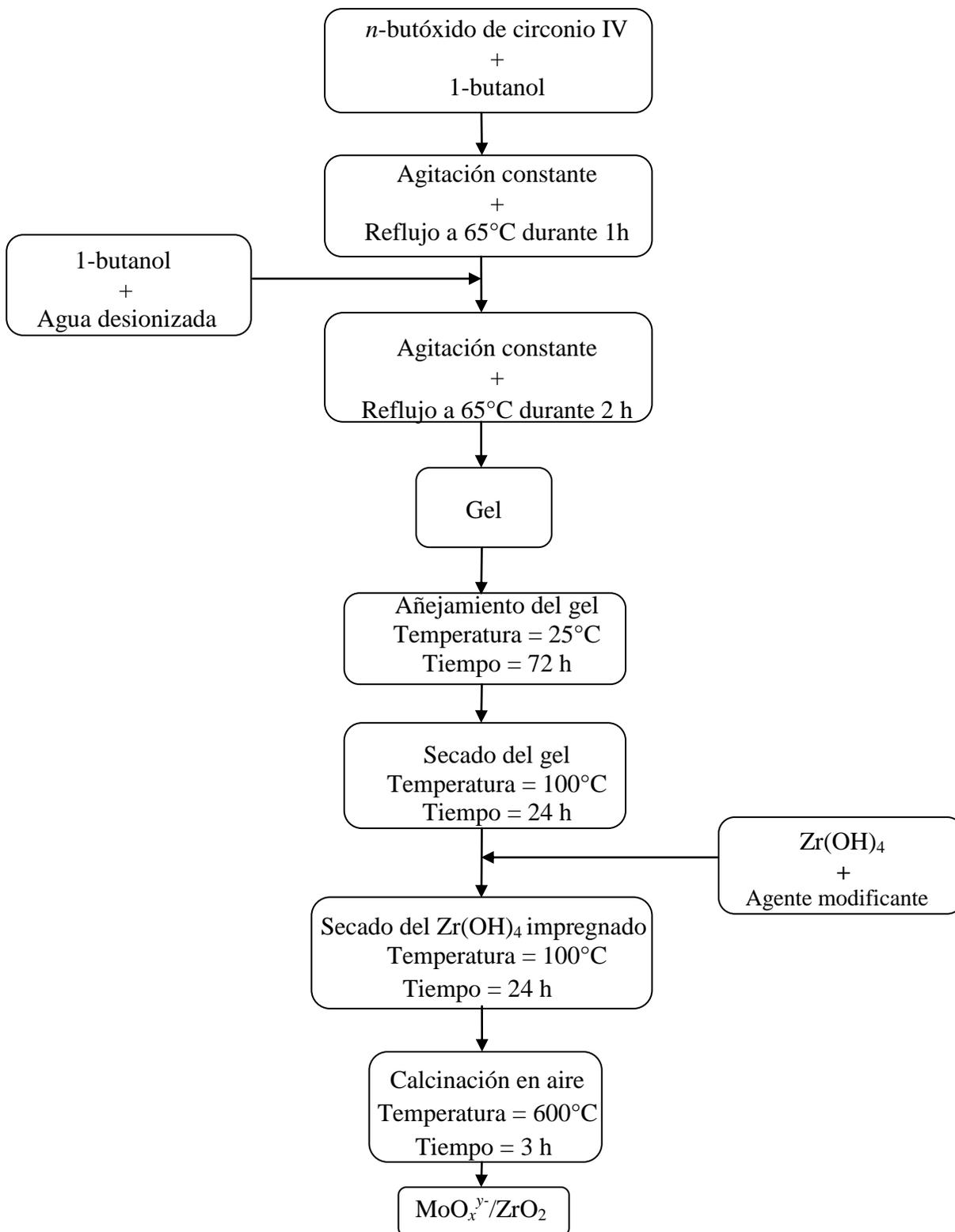


Figura 2.3. Diagrama de síntesis $\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$.

2.4 Nomenclatura para los materiales sintetizados

La nomenclatura empleada para el óxido de circonio puro y modificado con distintos porcentajes en peso de molibdeno se presenta en la tabla 2.1. Se utilizó una sola temperatura de calcinación para todos los materiales, siendo la única variable el contenido de metal depositado en el óxido de circonio.

Tabla 2.1. Nomenclatura asignada a los materiales sintetizados.

Nomenclatura	Descripción	Contenido de Molibdeno (% en peso)
ZrO₂	Óxido de circonio puro	0
5Mo/ZrO₂	5% peso de molibdeno /Óxido de circonio	5
10Mo/ZrO₂	10% peso de molibdeno /Óxido de circonio	10
15Mo/ZrO₂	15% peso de molibdeno /Óxido de circonio	15

2.5 Técnicas de caracterización

La caracterización fisicoquímica de un material resulta vital en el entendimiento del comportamiento catalítico exhibido por el mismo frente a cualquier reacción de interés. La información proporcionada durante la caracterización fisicoquímica de catalizadores abarca principalmente: a) composición y estructura química, b) propiedades texturales y mecánicas y c) actividad catalítica.

Por ende, la adecuada caracterización fisicoquímica de un material requerirá del uso de un cierto número de técnicas, donde la complementación de una con otra, permitirá establecer correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas y entre la actividad y selectividad de un catalizador.

La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados en el presente trabajo se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis), titulación ácida potenciométrica con *n*-butilamina, termodesorción programada de *n*-butilamina, microcalorimetría de adsorción de NH₃, deshidratación de metanol y etanol y desintegración catalítica de *n*-octano.

2.5.1. Análisis térmicos (ATG/ATD)

Este tipo de análisis permite determinar los cambios físicos y químicos de los materiales sólidos sintetizados en función de la temperatura aplicada bajo una atmósfera de gas controlada. El análisis termogravimétrico (ATG), consiste en someter los sólidos a velocidad ascendente de calentamiento, registrando la pérdida de peso del material en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial (ATD), consiste en la medición del diferencial de temperatura entre la muestra problema (soporte, puro o mixto) y un sólido utilizado como referencia; las variaciones de temperatura en el material problema se pueden atribuir a la energía requerida (endotérmica) o a la suministrada por el proceso (exotérmica).

Así también, la primera derivada de la pérdida de peso (ATD) suele obtenerse al graficar la curva del ATG contra la temperatura o bien contra el tiempo, brindando información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de peso; al igual, permite identificar con mayor claridad la temperatura inicial y final de los procesos. Para el ATD, los cambios de temperatura registrados, se interpretan como transiciones o reacciones de descomposición; si la desviación desde la línea base es positiva, se trata de un proceso exotérmico y si es negativa, se trata de un proceso endotérmico.

Estas variaciones no dependen sólo de la naturaleza de los procesos termoquímicos que tienen lugar, sino también de la naturaleza de algunas propiedades físicas del material bajo investigación. Cualquier transición de fases que experimenta la muestra, da como resultado una liberación o la absorción de energía, con la correspondiente desviación de su temperatura con relación a la referencia.

Los análisis termogravimétricos, térmico diferenciales y de la derivada del peso se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA. Las muestras fueron analizadas en flujo de aire extraseco con una relación de 20 ml/min y una rampa de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de 25-900°C.

2.5.2. Fisisorción de nitrógeno

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller, se basa en suposiciones idénticas a la teoría de Langmuir, pero suponiendo que el tratamiento para una capa monomolecular puede extenderse a otras más de la manera siguiente: cada especie adsorbida en la primera capa sirve como sitio de adsorción para la segunda capa y cada especie de la segunda capa sirve de sitio para la tercera y así sucesivamente.

También supone que no hay interacciones laterales y que existe una superficie homogénea. Escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogeneizando en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de monocapa.

Como ocurre una adsorción o desorción, la presión en la celda de la muestra cambia hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido o desorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitido o removido y la cantidad requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente (espacio nulo). Las principales propiedades texturales a mediar son:

- a) Área específica: es el área que posee una interfase existente en cierto medio o muestra, medida por gramo de muestra (m^2/g). Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente en la superficie del sólido, se determina que existe una monocapa por la inflexión en la parte superior de la curva isotérmica, con lo cual se obtiene un número N de moléculas adsorbidas del gas que completan la monocapa.
- b) Distribución del tamaño de poro: la medición de este parámetro permite conocer si los poros del catalizador son de tamaño adecuado, permitiendo a las moléculas de

reactantes viajar al interior de ellos. Es obtenida a partir de la curva de volumen adsorbido por el sólido contra la presión que resulta de aumentar progresivamente la presión del líquido en la superficie.

- c) Tamaño de poro: la clasificación y nomenclatura de los tamaños de poro según la IUPAC es la siguiente: a) macroporos ($>500 \text{ \AA}$), b) mesoporos (entre 40 y 500 \AA) y c) microporos ($< 40 \text{ \AA}$).
- d) Volumen de poro: es el volumen interno total del sólido por unidad de masa; parte de este volumen puede estar completamente rodeado por el sólido y sea por tanto, inaccesible a una reacción catalítica, de manera que el volumen total de poro es el aquel, que resulta ser el volumen máximo de un líquido, que mediante la aplicación de presión, penetra dentro del sólido.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, fueron determinadas a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C), mediante el método BET en un equipo Micromeritics ASAP 2000.

2.5.3. Difracción de rayos X

Esta técnica espectroscópica de carácter no destructivo permite determinar parámetros como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, y el estado de agregación de una sustancia dentro de una mezcla en fase sólida; esta técnica permite determinar homogeneidad de la fase cristalina y el diámetro promedio de los cristales a lo largo de las direcciones h, k, l.

El diagrama de difracción de rayos X de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama único y distinto. Así, para identificar un compuesto, el difractograma obtenido experimentalmente se compara con un programa de tarjetas clasificadas, que es un archivo que contiene diagramas de rayos X clasificados y ordenados.

La muestra debe ser preparada antes de ser analizada, de esta manera las partículas son reducidas mediante molienda en un mortero de ágata, colocándose 0.250 g de material en el portamuestras donde la muestra es excitada a partir de una fuente de rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito en el haz secundario. Posteriormente se hace

incidir el haz de rayos X sobre la muestra determinándose las intensidades de las líneas de difracción para los materiales sintetizados, en el intervalo de 0 - 70° en la escala de 2 θ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS y se analizaron mediante el método de polvos.

2.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. En la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy; SEM), se hace incidir un rayo en el material sujeto a análisis para producir imágenes en el campo de emisión del microscopio usando los electrones de la muestra. El microscopio electrónico de barrido es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies.

A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra, siendo capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia.

Los microscopios electrónicos de barrido, poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación.

La muestra se barre superficialmente con electrones acelerados que viajan a través de un cañón y un detector mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Las microscopias fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390LV a 30 KV acoplado a un detector de rayos X.

2.5.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el caso de la microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy; TEM), una parte de los electrones atravesará la muestra. Por ello, para que la proporción de

electrones reflejados o absorbidos por el material no sea excesiva, interesa que la muestra sea lo suficientemente fina. La imagen es formada por la dispersión de los electrones en función del espesor, de la densidad molecular y del número atómico de los átomos de la muestra. Lo característico de este tipo de microscopía es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. En el presente trabajo, las microscopías fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo JEM-2200FS.

2.5.6. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La espectroscopia de infrarrojo se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales).

Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la energía potencial molecular de las superficies. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa en el infrarrojo, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Para analizar una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda.

Las muestras sólidas se pueden preparar principalmente de dos maneras; la primera es moler la muestra con un agente aglomerante para formar una suspensión en un mortero de mármol o ágata, aplicándose posteriormente una fina película de suspensión sobre una placa de sal y se realiza la medición y la segunda, triturando una cantidad de la muestra con una sal especialmente purificada finamente (usualmente KBr), esto para remover los efectos dispersores de los cristales grandes, posteriormente, esta mezcla en polvo se comprime en una prensa de troquel para formar una pastilla a través de la cual puede pasar el rayo de luz del

espectrómetro. Para el presente trabajo, los análisis de espectroscopía infrarroja, se realizaron en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante (90% en peso), utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5.7. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que permite elucidar sobre la cristalinidad y posibles especies existentes en una muestra. Esta técnica presenta cierta similitud con la espectroscopia de infrarrojo, pudiendo diferenciarse principalmente por la naturaleza de las transiciones moleculares que tienen lugar. Para que una transición vibracional sea activa en Raman debe haber un cambio en la polaridad de la molécula durante la vibración. Esto significa que la nube de electrones de la molécula debe experimentar un cambio posicional. Por otro lado, para una transición detectable mediante espectroscopia infrarroja, la molécula debe experimentar un cambio en el momento dipolar durante la vibración.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Permite estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva. Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser, siendo enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector. Esta técnica se realizó en un equipo Horiba Jobin Yvon con una intensidad de haz de 15 mA.

2.5.8. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible

La espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV/Vis), suministra información sobre las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos o moleculares, siendo capaz de indicar la valencia y coordinación. La técnica es capaz de proporcionar información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética.

Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes en soluciones que contienen iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible, involucra la absorción de radiación de luz en la región ultravioleta-visible en frecuencias características que presentan ciertas moléculas, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor.

Este tipo de espectroscopia estudia la luz reflejada por la superficie de la muestra y puede ser de dos tipos: especular y difusa. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen ambas componentes; la componente especular posee una escasa información sobre la composición y por tanto, las medidas se realizan intentando minimizar el efecto de esta componente, mientras que la componente difusa es la base de las medidas cuantitativas.

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Para este análisis se usó una celda de reflectancia difusa acoplada al espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific modelo Evolution 300. El barrido se llevó a cabo desde 200 a 600 nm en modo de absorbancia.

2.5.9. Titulación ácida potenciométrica con *n*-butilamina

El principio fundamental de este método consiste básicamente en un proceso electroquímico de neutralización de los sitios ácidos superficiales del material, actuando como un ácido sólido suspendido en una solución líquida básica ideal. Dentro de las soluciones básicas más

comúnmente utilizadas se encuentra la piridina, amonio y la *n*-butilamina, optándose por esta última dado su carácter orgánico básico fuerte, y como tal desarrolla procesos de neutralización fácilmente controlables y sistemáticos de los sitios ácidos del material catalítico en estudio.

La información obtenida mediante esta técnica en ocasiones no es muy confiable, ya que las condiciones en que se efectúa son muy distintas a las reales en un sistema de reacción, por lo que la información obtenida servirá únicamente para dar un idea aproximada del carácter ácido-base de un material.

El sistema utilizado para la realización de esta técnica de caracterización se muestra en la figura 2.4. Dicho sistema consta de un matraz con una pastilla de agitación magnética, sellado con un tapón con doble horadación para entrada de bureta y el electrodo y un potenciómetro digital ORION modelo 250 A.



Figura 2.4. Sistema instrumental para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

2.5.10. Termodesorción programada de *n*-butilamina

Esta técnica permite medir la acidez total y parcial de materiales sólidos. Su principio se basa en llevar a cabo la adsorción química de una molécula modelo en fase gas (*n*-butilamina) sobre una muestra, siendo removida posteriormente mediante un programa de temperaturas, donde la cantidad desorbida de la amina será la misma que el número total de sitios ácidos en el sólido.

En cuanto a la distribución de la acidez en función de la temperatura, esta técnica permite identificar la fuerza de los sitios ácidos presentes sobre la superficie del catalizador. Ruíz y col. [4.33], proponen una escala de fuerza ácida basada en la temperatura de desorción de acuerdo a los siguientes intervalos: sitios ácidos débiles (120-220°C), sitios ácidos intermedios (220-320°C) y sitios ácidos fuertes (320-700°C), siendo dicha escala empleada en la determinación de la acidez parcial de los materiales sintetizados.

Para esta técnica de caracterización, la muestra fue sometida a un pretratamiento llevado a cabo in-situ a 350°C durante 1 h para eliminar el agua superficial o cualquier impureza que pudiese estar presente en la superficie de la muestra, utilizando un flujo de nitrógeno (40 ml/min). La adsorción de la amina se realizó a 30°C durante 1 h y posteriormente, se llevó a cabo la desorción a la misma temperatura durante 30 min. Finalmente, la muestra fue llevada al analizador térmico para cuantificar la desorción de la molécula mediante un programa de temperatura.

2.5.11. Microcalorimetría de adsorción de amoníaco

La microcalorimetría por quimisorción es una medida directa del calor puesto en juego en la interacción química del gas con el catalizador. El calor de adsorción será la variación de energía producida cuando un determinado número de moles de gas es adsorbido a temperatura constante en la muestra.

Cuando esta cantidad de calor es referida a la generada por una muy pequeña cantidad de gas quimisorbido durante un experimento de adsorción isoterma, se hablará entonces de calor diferencial de adsorción.

El equipo que se utilizó para la realización de esta técnica fue un microcalorímetro Tian-Calvet, en el cual la vasija interna se encuentra rodeada de una termopila que la separa del recipiente externo.

La termopila consiste en una serie de termopares los cuales simultáneamente llevan a cabo la conducción térmica y miden el flujo de calor. Los termopares al ser afectados por el flujo de calor liberado en el interior de la celda de medida generan un efecto termopar que es estrictamente proporcional al flujo térmico.

2.6 Actividad catalítica

2.6.1. Deshidratación de alcoholes

La deshidratación de alcoholes constituye una de las reacciones modelo para llevar a cabo la determinación de la naturaleza ácida o básica de la superficie de un material catalítico. Esta reacción cuando se lleva a cabo en presencia de sitios ácidos, los productos obtenidos son olefinas y éteres, ya que la reacción se orienta hacia la deshidratación del alcohol, mientras que en presencia de sitios básicos la reacción se orienta hacia la deshidrogenación, obteniéndose como producto acetona principalmente.

Los alcoholes alifáticos, a excepción del metanol, presentan dos modos de deshidratación:

- a) deshidratación bimolecular para producir éteres y
- b) deshidratación intramolecular para generar olefinas.

La deshidratación del metanol puede presentar selectividades hacia productos de deshidratación en presencia de catalizadores ácidos, dando lugar a la formación de éter dimetílico (EDM, o también llamado dimetiléter DME); o bien, hacia un producto de deshidrogenación (acetona). El alcohol primario es protonado por efecto del catalizador ácido, lo que hace susceptible de reaccionar consecutivamente con otra molécula de alcohol, de esta forma se crea el éter, el cuál podría ser susceptible de descomponerse en una segunda reacción en agua y olefinas.

Así también, la deshidratación del etanol es utilizada como reacción prueba para determinar la acidez y establecer las características intrínsecas de los catalizadores [200, 201]. Diferentes factores influyen la conversión y la distribución de productos en la deshidratación catalítica de etanol. Se acepta que los catalizadores de naturaleza ácida son selectivos hacia los productos de deshidratación, es decir, el etileno y el dietiléter; mientras que los de naturaleza básica tienden a ser selectivos hacia la deshidrogenación formando acetaldehído [200].

La formación de dietiléter es termodinámicamente favorable en un amplio intervalo de temperaturas desde 50-500°C (rango comúnmente empleado en procesos catalíticos), y para el etileno se tiene una formación termodinámicamente favorable alrededor de los 100°C.



Las pruebas se realizaron en un sistema de reacción (figura 2.5); que consistió esencialmente de una microplanta que opera a flujo continuo a la presión atmosférica, constando de las siguientes partes:

- Un saturador de vidrio suspendido dentro de un baño termostático, el cual permitió manipular la cantidad de reactivo que se introduce al reactor mediante el control de su presión de vapor que es función de la temperatura, que habrá mantenerse constante por recirculación de etilenglicol previamente enfriado a la temperatura deseada mediante un sistema de refrigeración (-10°C, aproximadamente).
- Una sección de reacción en la que el componente principal es un reactor tubular tipo “U” de vidrio pyrex, que posee un filtro poroso que sirve como soporte o lecho de catalizador y que se encuentra alojado en un horno de calentamiento con control de temperatura; esta sección cuenta además con líneas y válvulas de control de flujo. La sección de análisis de productos consta de un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3300 con detector de ionización de flama (FID: flame ionization detector),

conectada en línea y provista de una columna de separación de diferentes especificaciones dependiendo del tipo de reacción.

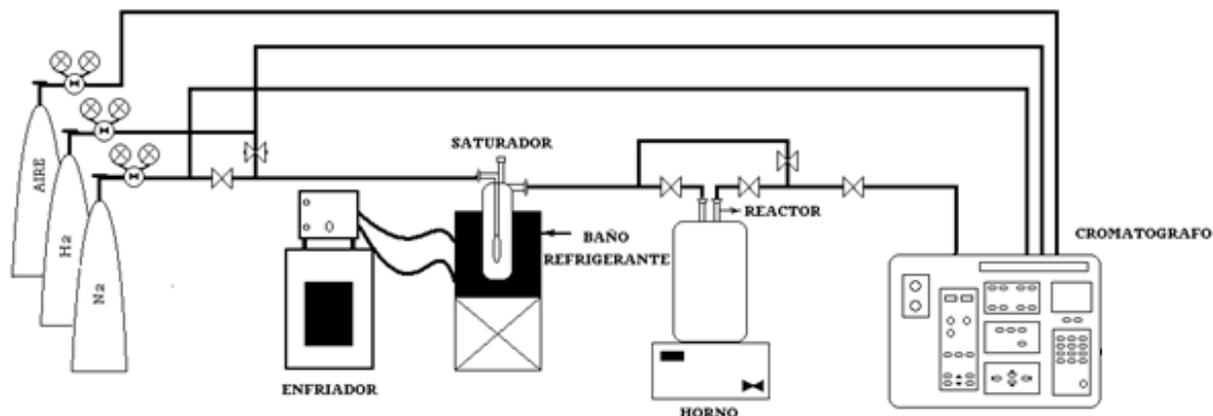


Figura 2.5. Esquema simplificado de la microplanta de actividad catalítica.

Para esta prueba se utilizaron 100 mg de catalizador, previamente secados a 110°C por 2 h en una estufa para evacuar la posible agua fisisorbida en el material. Seguidamente, el material fue depositado en el lecho del reactor y recibió un segundo tratamiento de secado *in-situ* con flujo de N₂, a una temperatura de 350°C durante 1 h. Los parámetros de operación establecidos para el cromatógrafo de gases en esta reacción fueron: columna: 37°C, inyector: 150°C y detector: 200°C. Las temperaturas de reacción fueron de 300 y 200°C, para la deshidratación de metanol y etanol, respectivamente.

2.6.2. Craqueo de *n*-octano

La actividad catalítica de los materiales sintetizados, se llevó a cabo en la misma microplanta de reacción detallada en el inciso 2.6.1. Para esta técnica se utilizaron 300 mg de catalizador previamente secados a 110°C durante 2 h y posteriormente recibió un segundo tratamiento *in-situ* a 350°C durante 1 h. Las condiciones establecidas en el cromatógrafo de gases fueron: columna: 37°C, inyector: 150°C y detector: 200°C.

CAPÍTULO 3.

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis térmico (ATG/ATD)

La interpretación de los análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial, proporcionó información relacionada con la pérdida de peso, cambios químicos y estructurales que exhibieron los precursores de los óxidos de circonio sintetizados ($Zr(OH)_4$ y $MoO_x^{y-}-Zr(OH)_4$) por efecto del tratamiento térmico.

La figura 3.1 presenta el perfil térmico gravimétrico y el perfil de la derivada de la pérdida de peso del hidróxido de circonio sintetizado. En la curva del análisis térmico gravimétrico se pueden observar tres pérdidas de peso significativas, las dos primeras registradas en el intervalo de temperatura ambiente y los $200^\circ C$, son asociadas con la evacuación del agua y alcohol remanentes de la síntesis, ocluidos hasta ese momento en la estructura porosa del material, salidas de materia que en la curva de la derivada de la pérdida de peso se localizan en 60 y $185^\circ C$ y que además se asocian con las señales endotérmicas que se presentan en la curva del análisis térmico diferencial localizadas en 75 y $190^\circ C$ (figura 3.2) [165].

La tercera pérdida de peso, situada en el intervalo de $250-450^\circ C$ engloba dos procesos diferentes, el primero atribuido a la combustión de la materia orgánica residual, salida que en la curva de la derivada de la pérdida de peso se observa a $298^\circ C$ y que se asocia con las señales de tipo endotérmico que aparecen en la curva del análisis térmico diferencial en 276 y $301^\circ C$.

El segundo proceso, localizado a $421^\circ C$ en la curva del análisis térmico diferencial, está relacionado con la deshidroxilación del material y con un posible cambio del estado amorfo del precursor del óxido de circonio a un estado cristalino del mismo [166, 167].

La serie de transformaciones que ocurren al hidróxido de circonio durante el tratamiento térmico arrojaron una pérdida de peso del 21.5%, la cual se estabilizó después de los $550^\circ C$, aproximadamente.

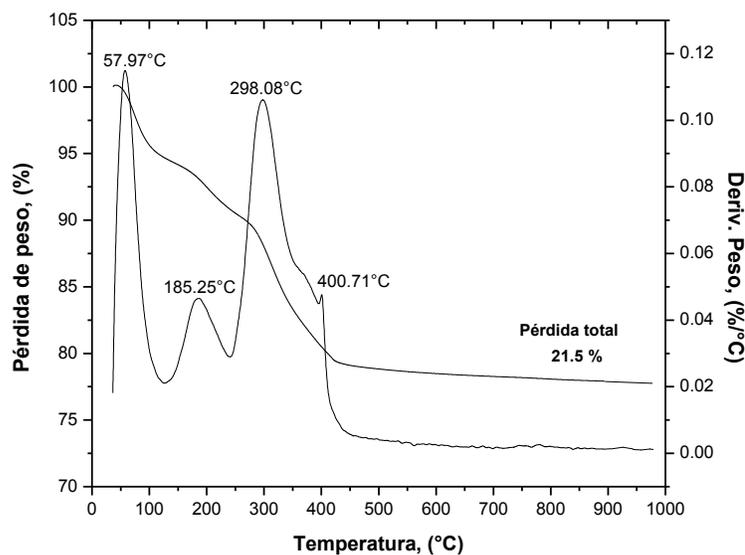


Figura 3.1. Perfil térmico gravimétrico y perfil de la derivada de peso desarrollados por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y 1000°C.

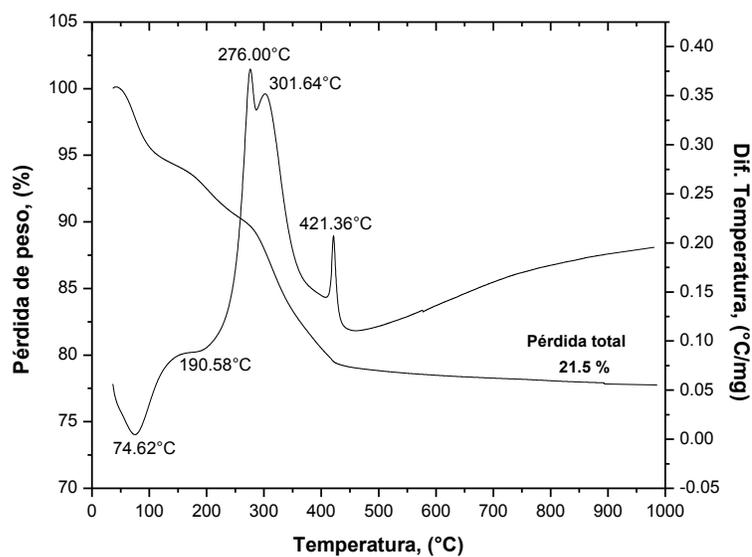


Figura 3.2. Perfiles térmico gravimétrico y térmico deferencial desarrollados por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y 1000°C.

Por otro lado, estudios de caracterización térmica también fueron realizados al heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, precursor de las especies molibdatadas que interactúan con la superficie del óxido de circonio en los materiales $\text{MoO}_x/\text{Zr}(\text{OH})_4$.

En la figura 3.3, se presenta el perfil de la derivada del peso del heptamolibdato de amonio, observándose cuatro principales salidas de materia centradas en 140, 220, 300 y 830°C, relacionadas con la evacuación de agua fisisorbida, amoniaco y agua proveniente de la descomposición química del heptamolibdato de amonio.

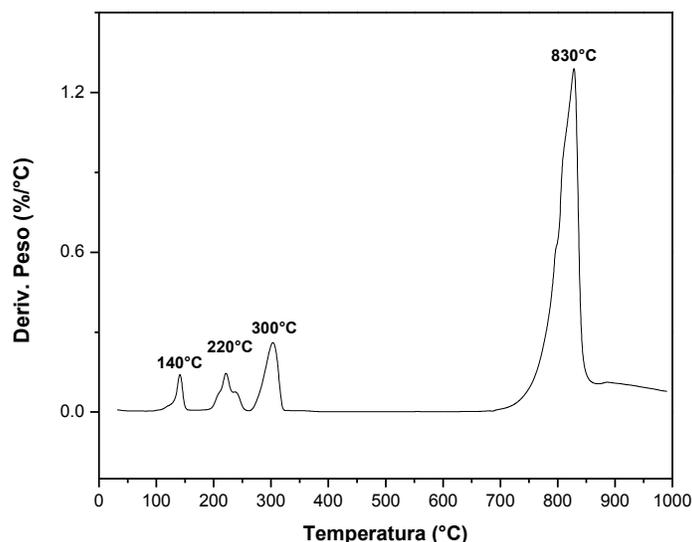
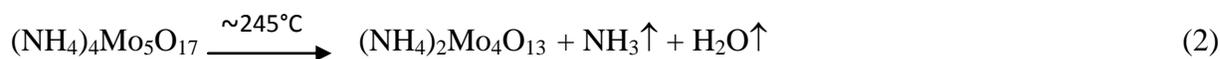


Figura 3.3. Perfil de la derivada del peso desarrollado por el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre temperatura ambiente y los 1000°C.

Todo este proceso [168], corresponde con las siguientes reacciones químicas:



Los análisis termogravimétricos del hidróxido de circonio puro $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ y modificado con molibdeno $[\text{MoO}_x^y/\text{Zr}(\text{OH})_4]$ se pueden observar en la figura 3.4. En el perfil térmico gravimétrico se puede apreciar que en el intervalo de temperatura ambiente hasta los 700°C , los materiales modificados con molibdeno presentaron una menor pérdida de peso en comparación con el material puro, esto podría estar relacionado con un intercambio de grupos OH^- por especies MoO_4^{2-} , mismo que se ve incrementado en proporción al aumento de molibdeno depositado en el ZrO_2 ; este hecho puede ser explicado considerando que los iones MoO_4^{2-} son capaces de estabilizar los materiales a la segregación y a las transiciones de fase [169].

En el intervalo de $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ los $\text{MoO}_x^y/\text{Zr}(\text{OH})_4$ presentaron una evacuación de materia relacionada con la sublimación del molibdeno de la superficie del óxido de circonio [170, 171], esta pérdida de peso se incrementa en función del contenido de metal en el soporte y puede ser corroborada con las salidas de materia ubicadas en el intervalo $800\text{-}900^\circ\text{C}$ en las curvas de la derivada de la pérdida de peso reportadas en la figura 3.5.

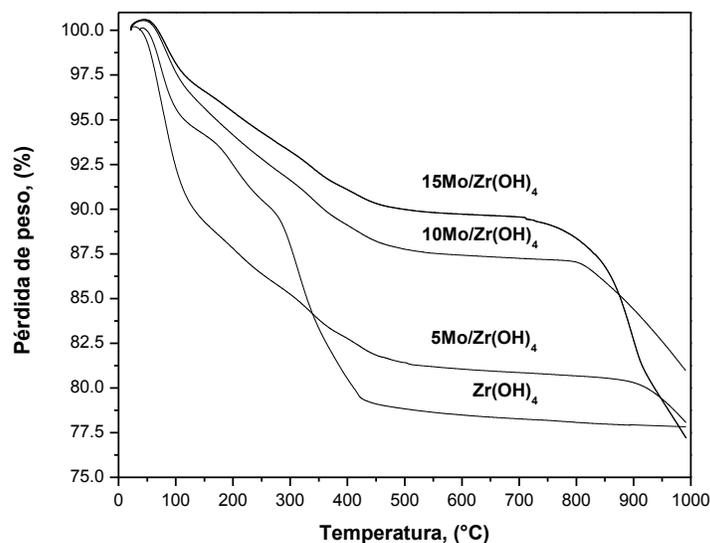


Figura 3.4. Perfil TG desarrollado por los materiales $\text{Zr}(\text{OH})_4$ y $\text{MoO}_x^y/\text{Zr}(\text{OH})_4$ entre temperatura ambiente y 1000°C .

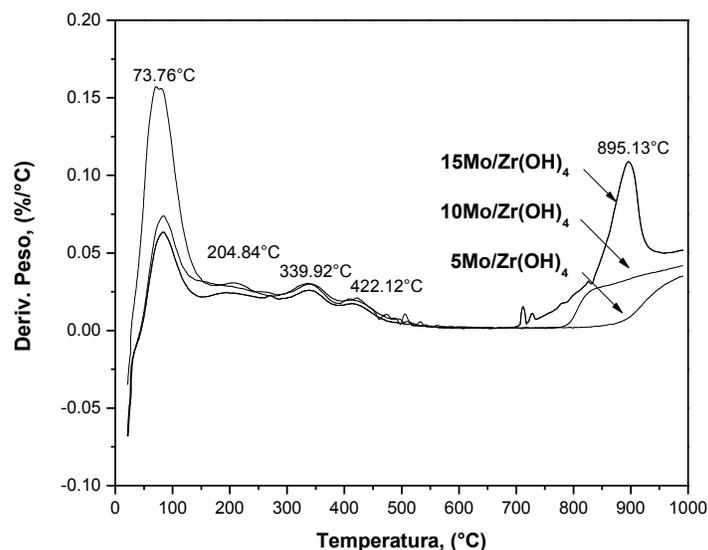


Figura 3.5. Perfiles de la derivada de peso desarrollados por el Zr(OH)_4 y $\text{MoO}_x^y/\text{Zr(OH)}_4$ entre temperatura ambiente y 1000°C .

Las salidas de materia situadas en 250 y 340°C que presentan los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{Zr(OH)}_4$ en el intervalo de 200 - 350°C , podrían relacionarse con evacuación de materia proveniente del heptamolibdato de amonio, presentándose un ligero corrimiento atribuido a la interacción entre el molibdeno y la superficie del ZrO_2 .

Los $\text{MoO}_x^y/\text{Zr(OH)}_4$ presentan un comportamiento semejante al del hidróxido de circonio puro, en el análisis térmico diferencial en el intervalo de temperatura ambiente hasta 400°C (figura 3.6), la diferencia más importante radica en la señal atribuida al posible cambio de fase amorfa a cristalina del ZrO_2 , el cual se ve desplazado hacia mayores temperaturas por efecto de la presencia y contenido de molibdeno en forma de especies molibdatadas (MoO_4^{2-}), resultados que están acorde con lo reportado por Sohn y col [172].

Una vez calcinados los materiales a 600°C , fueron obtenidos los materiales ZrO_2 y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, los cuales fueron analizados térmicamente con la finalidad de evaluar su estabilidad.

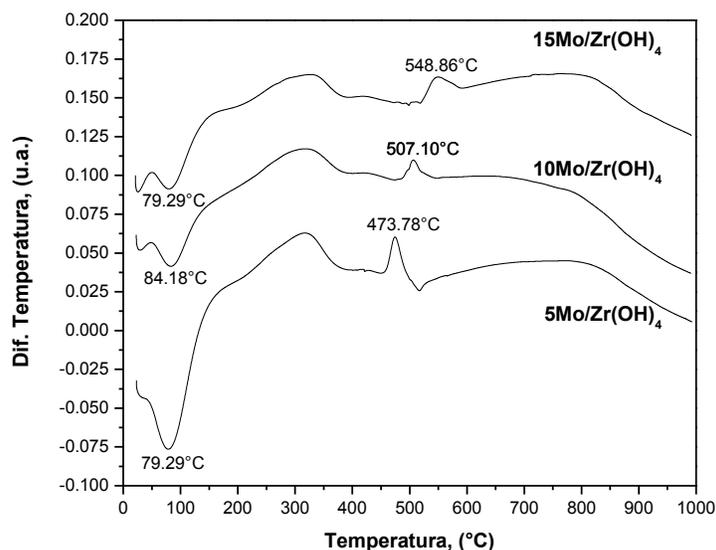


Figura 3.6. Perfil térmico diferencial del hidróxido de circonio modificado con molibdeno ($\text{MoO}_x^y/\text{Zr}(\text{OH})_4$) entre temperatura ambiente y 1000°C .

El ATG de los óxidos de circonio es presentado en la figura 3.7, registrándose para todos los materiales una pérdida de 3.5% en peso aproximadamente en el intervalo entre temperatura ambiente y los 800°C . Dicha pérdida de peso es relacionada con las salidas de materia centradas en 55°C en el perfil de la derivada del peso de la figura 3.8 y son atribuidas a la evacuación de agua fisisorbida.

La única diferencia entre los óxidos fue la pérdida de peso registrada el intervalo de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ por los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, mismas que se atribuyen a la sublimación y abandono de las especies molibdatadas que interactuaban con la superficie del ZrO_2 , siendo mayor la pérdida de peso en medida que el porcentaje de molibdeno en el ZrO_2 fue mayor. La carga real de molibdeno impregnada en el ZrO_2 se reporta en la tabla 4.1.

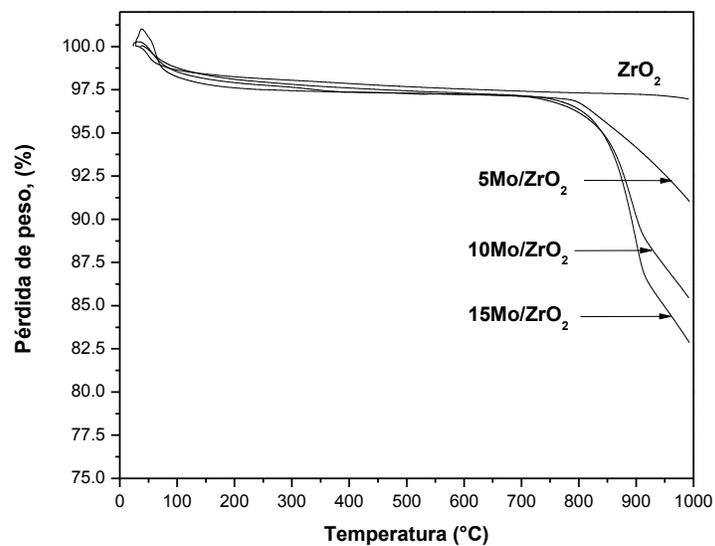


Figura 3.7. Análisis termogravimétrico desarrollado por el ZrO₂ y los MoO_x^y/ZrO₂

entre temperatura ambiente y los 1000°C.

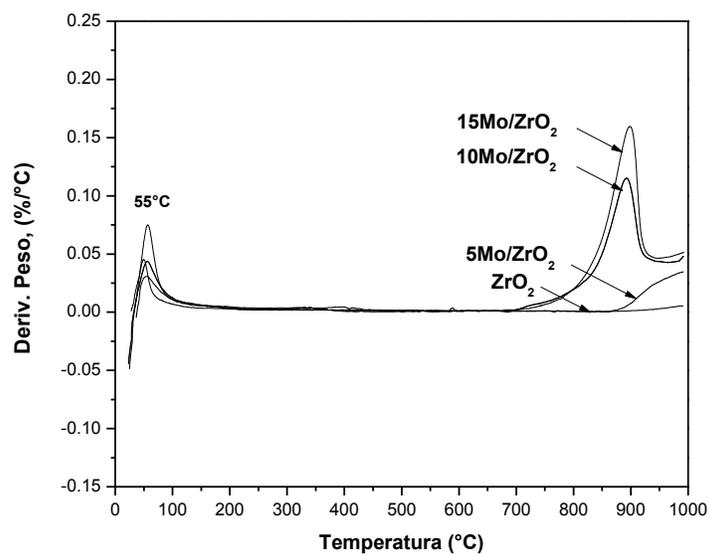


Figura 3.8. Perfiles de la derivada de peso desarrollados por el ZrO₂ y

MoO_x^y/ZrO₂ entre temperatura ambiente y 1000°C.

De acuerdo a los gráficos 3.7 y 3.8, se pudo determinar cuantitativamente la carga real de molibdeno impregnada en el ZrO_2 , misma que se reporta en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Porcentaje teórico y real de los MoO_x^y/ZrO_2

Material	Porcentaje de Molibdeno teórico (% en peso)	Porcentaje de Molibdeno real (% en peso)
5Mo/ ZrO_2	5	5.93
10Mo/ ZrO_2	10	11.77
15Mo/ ZrO_2	15	14.45

En la figura 3.9, se presenta el análisis térmico diferencial de los MoO_x^y/ZrO_2 , el cual permitió determinar el intervalo de estabilidad térmica para dichos materiales, situándose dicho intervalo entre 200 y 500°C.

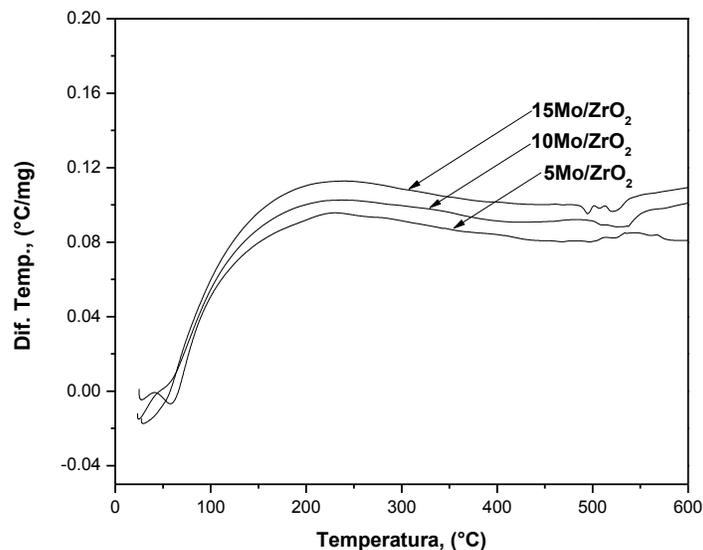


Figura 3.9. Perfiles DTA desarrollados por el ZrO_2 y MoO_x^y/ZrO_2 , materiales calcinados a 600°C.

3.2. Fisisorción de nitrógeno (BET)

En la tabla 3.2, se presentan las propiedades texturales del óxido de circonio puro y modificado con molibdeno. Puede apreciarse que el óxido de circonio presenta un área específica demasiado baja, sin embargo la modificación del material con molibdeno, conlleva a la formación de especies molibdatadas tales como iones MoO_4^{2-} y MoO_3 , las cuales al interactuar con la superficie del ZrO_2 logran impedir la drástica sinterización del material y el crecimiento de cristal.

Este hecho permitió la obtención de áreas específicas que superaron hasta en 4.3 veces el área desarrollada por el ZrO_2 puro. El área específica más alta la presenta el material 10Mo/ ZrO_2 , decayendo este valor cuando el contenido de molibdeno alcanza el 15% en peso, este hecho podría estar relacionado con la formación de cristales de MoO_3 identificados por difracción de rayos X.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de los óxidos de circonio sintetizados.

Material	Área (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
ZrO_2	30	56	0.046
5Mo/ ZrO_2	118	41	0.067
10Mo/ ZrO_2	143	34	0.100
15Mo/ ZrO_2	129	38	0.089

El comportamiento que exhiben el diámetro y volumen de poro, en función del área específica y contenido de molibdeno en la muestra, son presentados en la figura 3.10 y 3.11, respectivamente, pudiéndose observar la relación adecuada, en la cual a mayor área específica se presenta la relación inversa en la cual decrece diámetro y aumenta el volumen de poro.

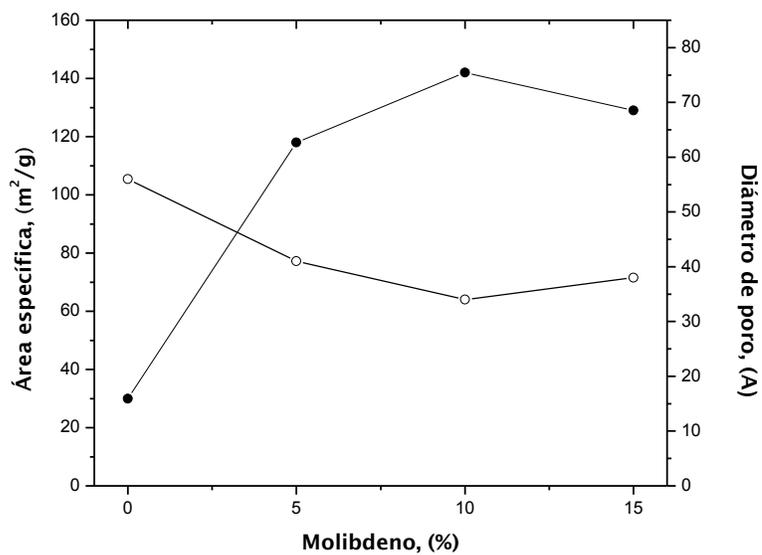


Figura 3.10. Área específica (●) y diámetro de poro (○) en función del contenido de molibdeno.

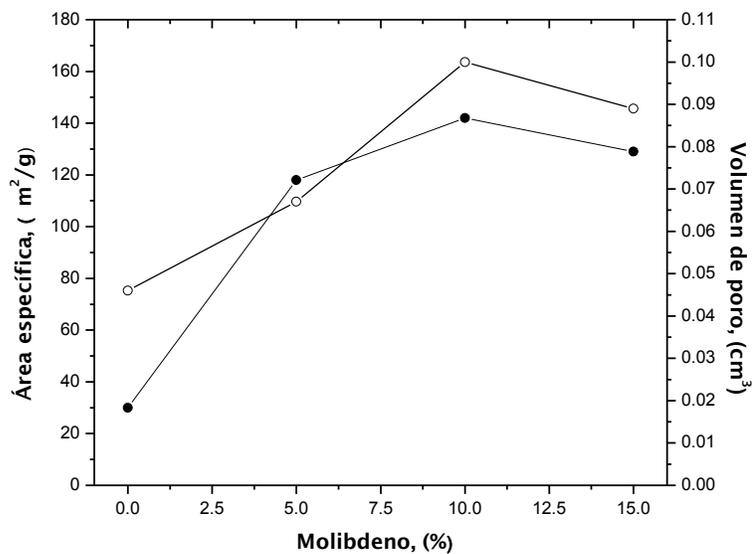


Figura 3.11. Área específica (●) y volumen de poro (○) en función del contenido de molibdeno.

De las propiedades texturales determinadas para los materiales ZrO_2 y MoO_x/ZrO_2 , se observó que el ZrO_2 desarrolló una isoterma tipo IV en la clasificación de Brunauer-Deming-Teller (figura 3.12), característica de materiales mesoporosos a diferencia de los materiales modificados con molibdeno, los cuales presentaron una isoterma que refleja la presencia de micro y mesoporosidad, características comunes para isothermas tipo I y tipo IV [173].

Se observan volúmenes de nitrógeno adsorbidos en cantidades variables, lo cual está relacionado con el área específica de cada material. Todas las muestras presentaron ciclos de histéresis tipo H_2 .

En la figura 3.13 se presenta la distribución de tamaño de poro de los óxidos de circonio sintetizados, observándose una distribución bimodal en el ZrO_2 puro centrada en la región mesoporosa, trasladándose esta para los materiales MO_x/ZrO_2 a la región micro-mesoporosa.

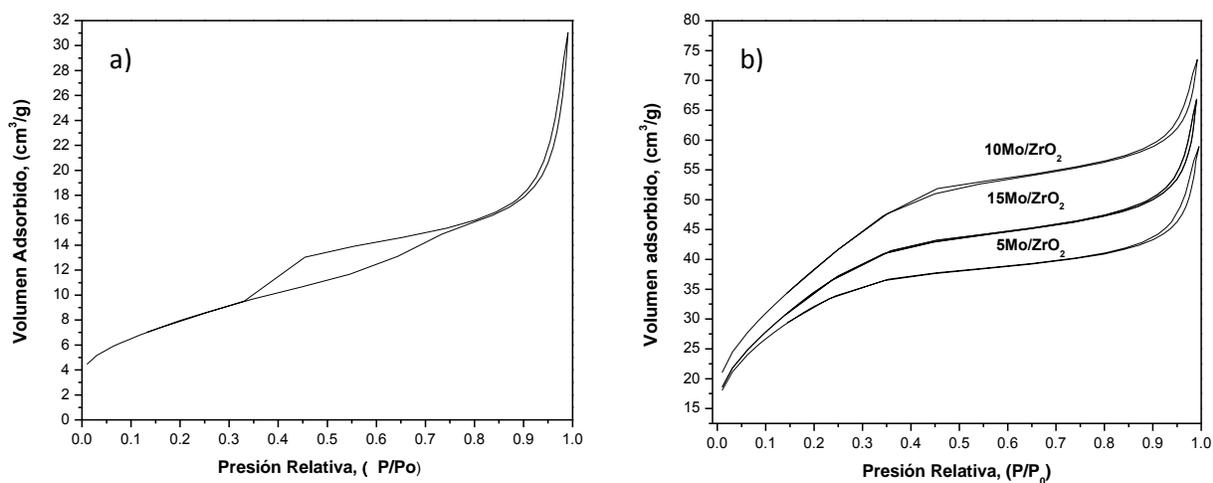


Figura 3.12. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 desarrolladas por
a) ZrO_2 , b) $MoO_x^{y\%}/ZrO_2$

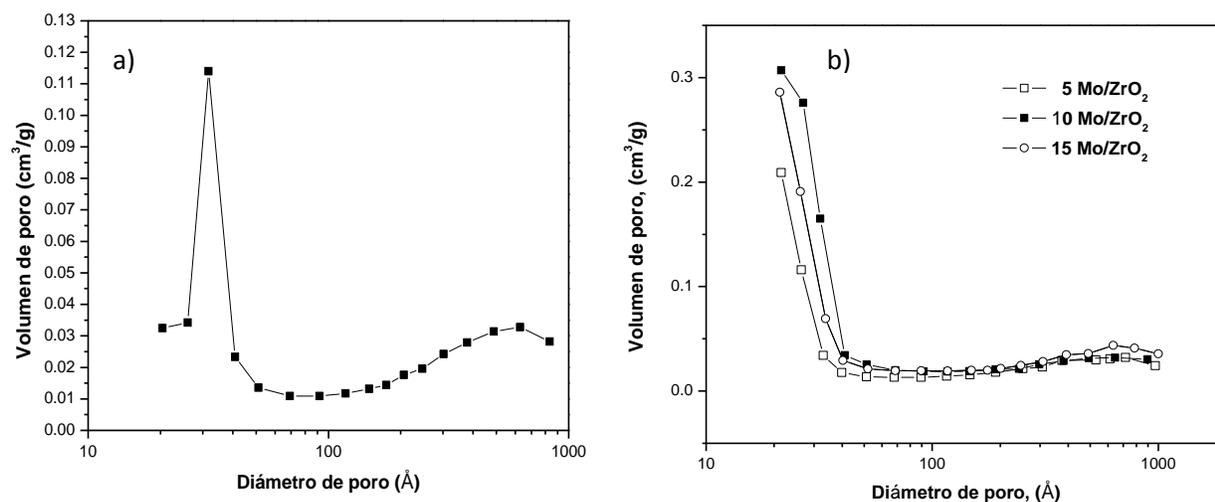


Figura 3.13. Distribución de tamaño de poro para
a) ZrO_2 , b) $\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$

3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización fue utilizada para conocer la cristalinidad del ZrO_2 puro y los materiales $\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$. Esto es posible, puesto que cualquier sustancia cristalina proporciona un patrón de difracción y en una mezcla de sustancias, cada una produce su patrón el cual es independiente de los demás [174].

Los patrones de difracción de rayos X del óxido de circonio puro y modificado se presentan en la figura 3.14. Todos los patrones de difracción de los materiales sintetizados, fueron evaluados en el intervalo de 20 a 70° en escala 2θ .

Pueden observarse notables diferencias en los difractogramas obtenidos para el óxido de circonio puro y los modificados con distintas cargas de molibdeno.

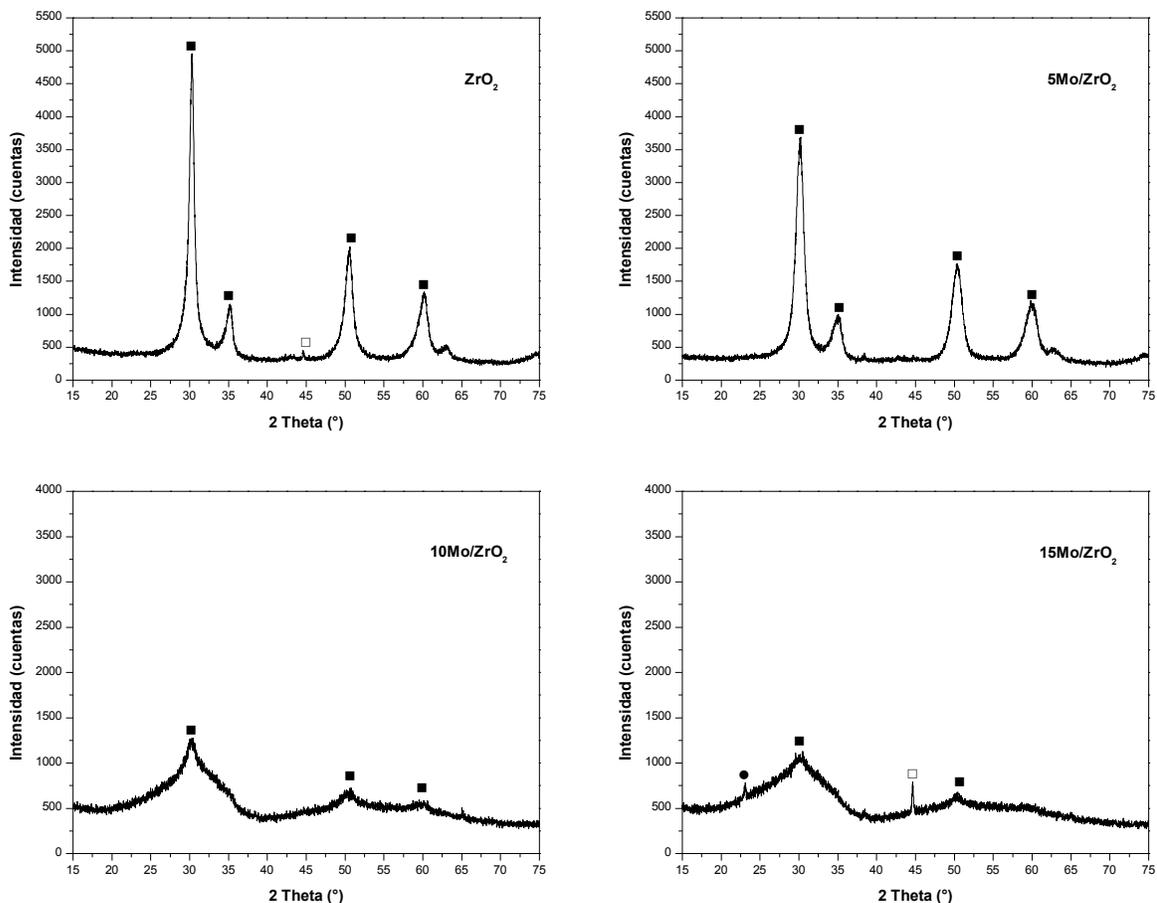


Figura 3.14. Patrones de difracción desarrollados por el ZrO_2 y MoO_x^{y-}/ZrO_2 , (■): ZrO_2 tetragonal; (□) ZrO_2 monoclinica, MoO_3 (●): trióxido de molibdeno ortorrómbico.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio puro presenta bandas numerosas y estrechas, indicativo de un grado de cristalinidad más elevado. Dichas bandas presentan una mejor definición en comparación con los obtenidos por el óxido de circonio modificado con molibdeno, los cuales presentan difractogramas con bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño.

Los picos disminuyen de intensidad al ir incrementando el porcentaje de metal impregnado en el óxido de circonio, obteniéndose en general materiales nanocristalinos con tamaños de cristal que oscilan en el intervalo de 4-26 nm, mismos que fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer y son presentados en la tabla 3.3.

Tanto el óxido de circonio puro como los modificados con molibdeno, presentan líneas de difracción en 30, 35, 50 y 60° en la escala de 2-theta que son características de la fase tetragonal [175]. Acorde a lo observado en el difractograma del material 15Mo/ZrO₂, una alta carga de molibdeno parece tener influencia en la aparición de la fase monoclinica del ZrO₂, la cual podría ser atribuida a la señal en 45° en la escala de 2-theta [176], así como la formación de cristales de MoO₃ con estructura ortorrómbica, identificados con la señal $2\theta = 23^\circ$ [177].

Tabla 3.3. Tamaño de cristal y fases cristalinas desarrolladas por el óxido de circonio puro y modificado con molibdeno.

Material	Tamaño de Cristal (nm)	Fase Cristalina
ZrO ₂	26	Tetragonal
5Mo/ZrO ₂	22	Tetragonal
10Mo/ZrO ₂	5	Tetragonal
15Mo/ZrO ₂	4	Tetragonal

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica de caracterización se observó la morfología que exhibieron los distintos materiales sintetizados. En la figura 3.15 se presentan las micrografías electrónicas de barrido obtenidas con los óxidos de circonio sintetizados. Se puede observar que el ZrO₂ exhibe partículas esféricas con tamaños inferiores a 1 micra y una distribución no muy homogénea.

Para los materiales modificados con una carga baja e intermedia de molibdeno (5Mo/ZrO₂ y 10Mo/ZrO₂) se presentó una mejor homogeneidad en el tamaño de partícula, observándose materiales constituidos por aglomerados esféricos, mientras que en el material 15Mo/ZrO₂ se observó que esta carga de metal repercutió en la pérdida de la morfología esférica del material, identificándose la presencia de algunas partículas con geometrías rectangulares, semejantes a las laminillas exhibidas en la microscopía electrónica del MoO₃.

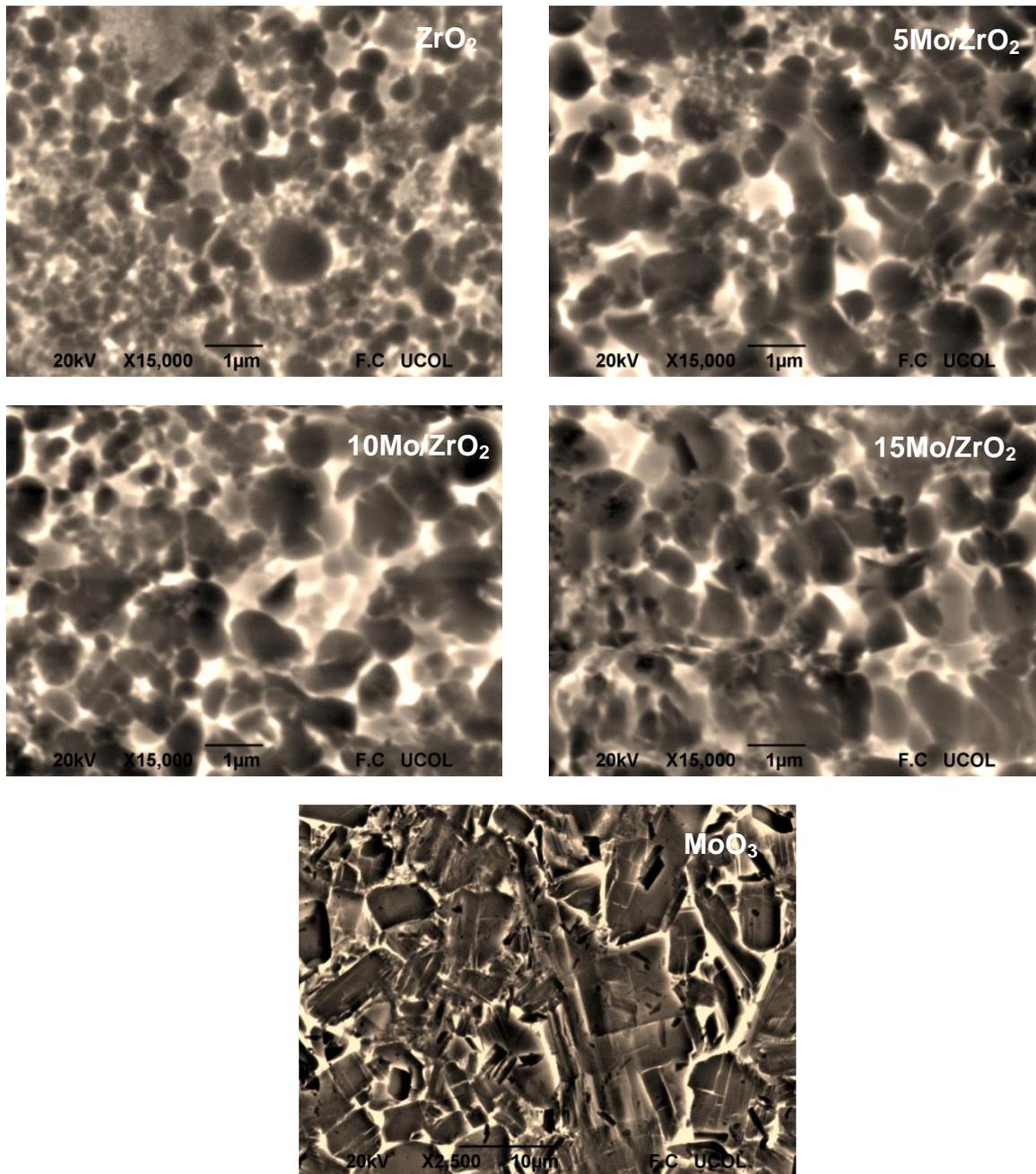


Figura 3.15. Microscopía electrónica de barrido de los materiales ZrO_2 , MoO_x^{y-}/ZrO_2 y MoO_3 .

3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La composición de partícula fue estudiada también mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 3.16, se muestra la microscopía electrónica de transmisión para ZrO_2 y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ sintetizados vía sol-gel, con un estimado de tamaños de cristal de 20-30 nm, 20nm, 5nm y <5nm, para ZrO_2 , 5Mo/ ZrO_2 , 10Mo/ ZrO_2 y 15Mo/ ZrO_2 , respectivamente, concordando con los resultados determinados mediante la ecuación de Scherrer. Así también, puede observarse que la morfología de las partículas es predominantemente esférica para el ZrO_2 . La morfología esférica del soporte ZrO_2 , se pierde en medida que la carga de molibdeno es mayor, tendiendo a la formación de aglomerados, siendo relacionado con la formación del MoO_3 .

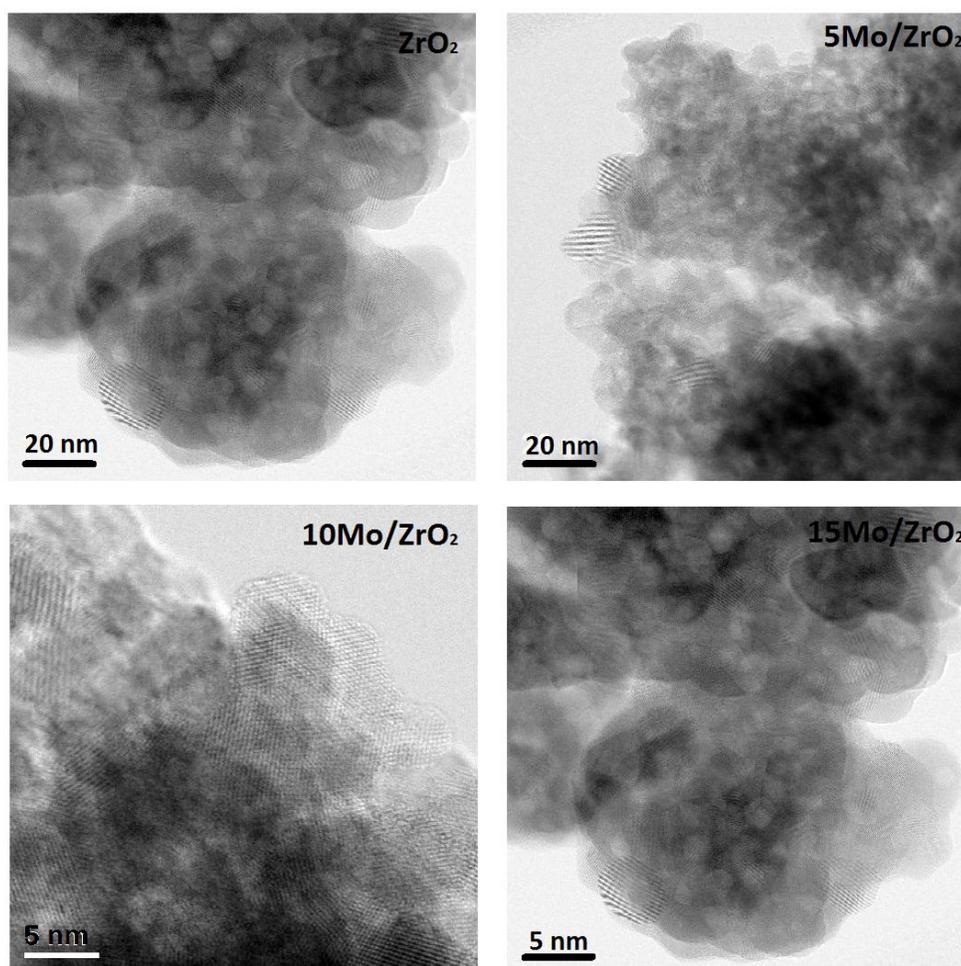
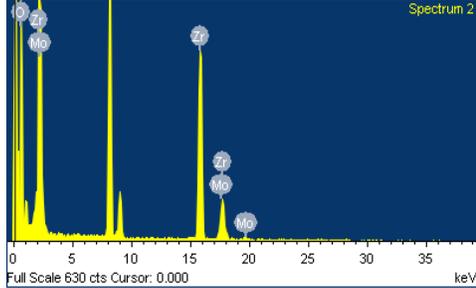
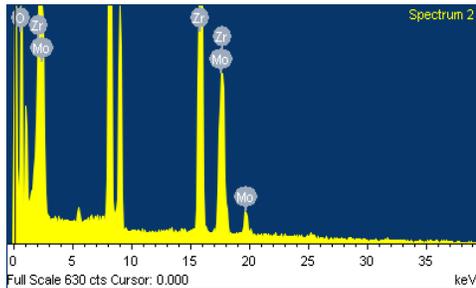
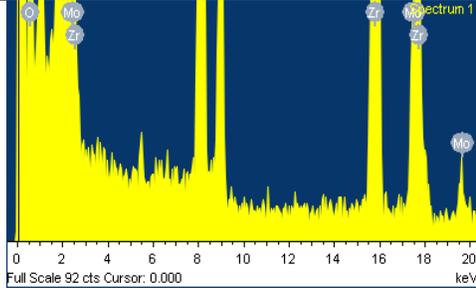


Figura 3.16. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para ZrO_2 puro y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ sintetizados vía sol-gel.

Acoplado al microscopio de transmisión se cuenta con la posibilidad de efectuar la caracterización de la superficie, suministrando información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en los materiales sintetizados; Los resultados obtenidos para los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se presentan en la tabla 3.4, pudiéndose observar la correcta correspondencia para porcentaje en peso de molibdeno de cada material, correspondiendo aproximadamente con los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico.

Tabla 3.4. Resultados de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) para los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$.

Material	Elemento	% Peso	% Atómico	Análisis XPS
5Mo/ ZrO_2	Mo	4.96	2.38	
10Mo/ ZrO_2	Mo	10.12	5.25	
15Mo/ ZrO_2	Mo	15.01	10.66	

3.6. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Los análisis de FT-IR realizados en la región de 450 a 4000 cm^{-1} , confirman la discusión de los resultados obtenidos mediante termogravimetría. En la figura 3.17, se pueden observar los espectros de infrarrojo pertenecientes al $\text{Zr}(\text{OH})_4$ y ZrO_2 lográndose observar la disminución de las bandas acentuadas en 3400 y 1600 cm^{-1} , las cuales están relacionados con estiramientos y flexiones de grupos O-H, respectivamente. Los grupos hidroxilo (-OH) son relacionados a la presencia de agua fisisorbida, agua estructural, alcoholes residuales y grupos -OH asignados a los iones Zr^{4+} superficiales [178].

Esta disminución en la intensidad de las bandas anteriormente mencionadas, puede ser atribuida a la deshidroxilación del material, verificada durante el tratamiento térmico del mismo. También existen señales en 2958, 2876, 1353 y 1217 y 843 cm^{-1} , relacionadas con la presencia de materia orgánica residual y el alcohol utilizado para la síntesis del hidróxido.

Las bandas que aparecen entre 680-615 cm^{-1} son características de enlaces Zr-O en el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ [179, 180], se intensifican y cambian ligeramente de posición después del tratamiento térmico a 600°C, originándose señales que se localizan alrededor de los 680 y 660 cm^{-1} que identifican al óxido de circonio cristalino.

De acuerdo con esto, en el presente trabajo fue obtenido el ZrO_2 cristalino a la temperatura de calcinación evaluada (600°C), concordando con Babou y col. [181] quienes reportan el estado cristalino del óxido de circonio a partir de los 550°C, confirmando los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X.

Los espectros de infrarrojo de los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ (figura 3.18), presentan señales en el intervalo de 975-820 cm^{-1} , mismas que constituyen la principal diferencia entre estos materiales modificados y el ZrO_2 . Los materiales exhiben estiramientos Mo=O relacionados con las bandas centradas en 975 cm^{-1} , así como enlaces Mo-O en 818 y 914 cm^{-1} .

Todas estas señales identificadas en los materiales modificados son relacionadas con las distintas especies molibdatadas presentes en los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ y puede observarse como las bandas crecen en intensidad en medida que el porcentaje de molibdeno en el ZrO_2 es mayor.

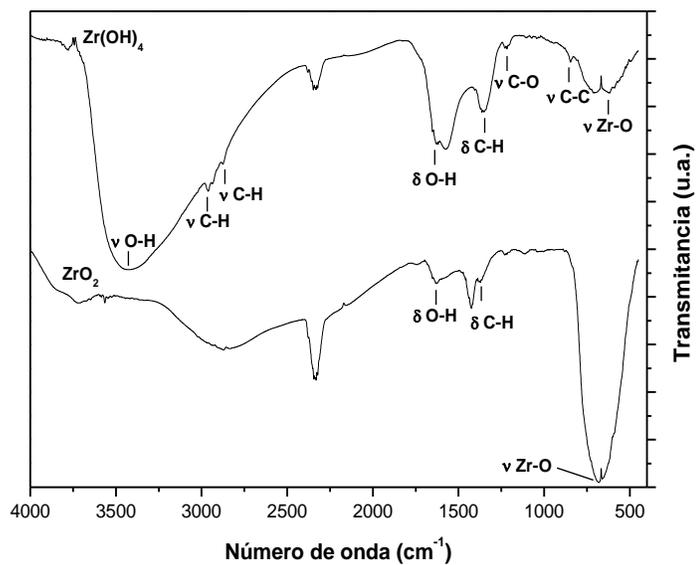


Figura 3.17. Espectros de infrarrojo desarrollados por el $Zr(OH)_4$ y ZrO_2 .

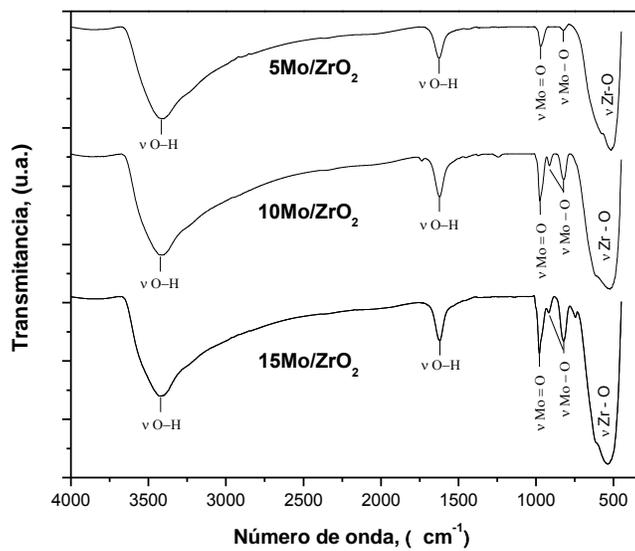


Figura 3.18. Espectros de infrarrojo desarrollados por los MoO_x^y/ZrO_2 .

3.7. Espectroscopia Raman

Esta técnica espectroscópica proporcionó información detallada sobre la cristalinidad de los materiales y las especies presentes en los distintos materiales sintetizados. El espectro Raman desarrollado por el ZrO_2 (figura 3.19) permitió identificar en todos los materiales la presencia de la fase monoclinica perteneciente al óxido de circonio, esto mediante las señales localizadas en 140, 171, 185, 214, 385 y 543 cm^{-1} [182-184], así como también la fase tetragonal la cual es relacionada con los picos centrados en 265, 318, 438, 470, 483, 570, 660 cm^{-1} [172, 185-187].

Estos resultados difieren con los patrones de difracción de rayos X, en los cuales únicamente se identificó a la fase tetragonal del ZrO_2 ; este hecho se halla relacionado con una mayor sensibilidad a la detección de impurezas o fases en pequeñas concentraciones dentro de una muestra [188]; sin embargo, los picos con mayor intensidad en el óxido de circonio evaluado mediante esta técnica de caracterización, correspondieron a la fase tetragonal del ZrO_2 .

Los espectros de Raman desarrollados por los materiales $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ y $15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ se presentan en las figuras 3.20 y 3.21. La señal centrada en 825 cm^{-1} es atribuida a enlaces del tipo Mo-O y las bandas ubicadas en 910 y 1010 cm^{-1} son relacionadas con los modos vibracionales Mo=O, siendo relacionadas en conjunto con la presencia de iones MoO_4^{2-} , los cuales podrían ser formados debido a la interacción del molibdeno con la superficie del ZrO_2 , dando como resultado especies del tipo $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, mismas que lograron ser identificadas mediante las señales que aparece en el espectro centradas en 745 y 945 cm^{-1} [182, 189-190].

Para altas cargas de molibdeno el pico centrado en 886 cm^{-1} permitió identificar la presencia de MoO_3 [172, 190-191] en el material $15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ (ver Figura 3.21), lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

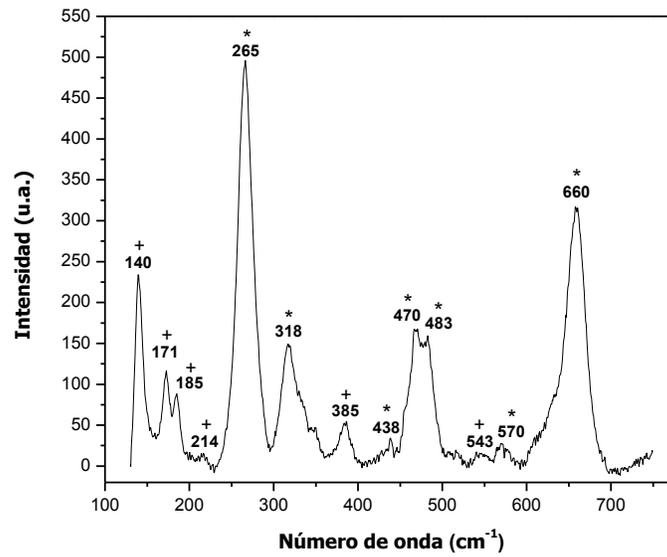


Figura 3.19. Espectroscopia Raman exhibida por el ZrO₂, +: ZrO₂ monoclinica,

* : ZrO₂ tetragonal

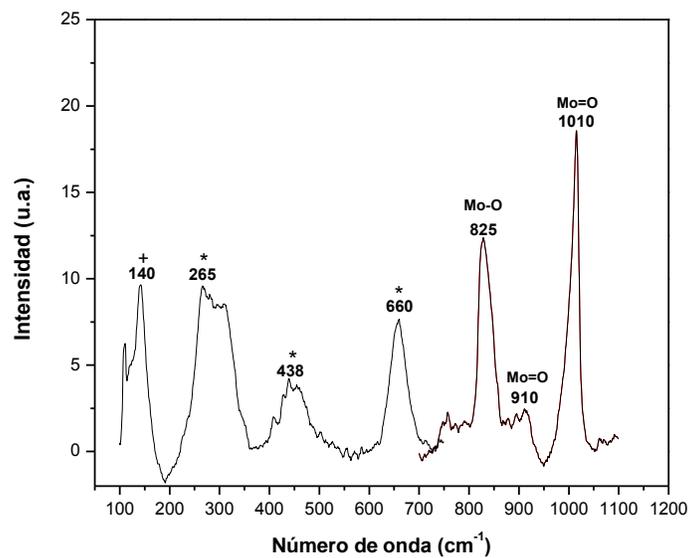


Figura 3.20. Espectroscopía Raman exhibida por el 10Mo/ZrO₂.

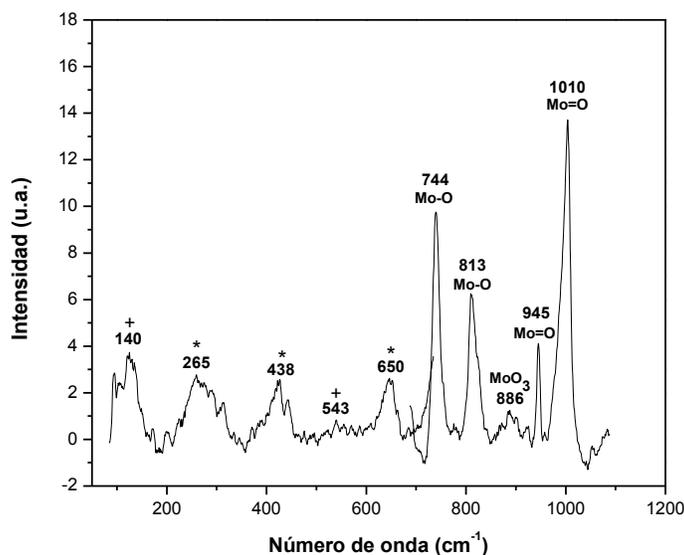


Figura 3.21. Espectroscopia Raman exhibida por el 15Mo/ZrO₂.

3.8. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Esta técnica de caracterización permitió obtener información sobre las especies molibdatadas que interactúan con la superficie del ZrO₂. En la figura 3.22, se pueden observar los espectros de reflectancia difusa desarrollados por los materiales ZrO₂ y MoO_x^y/ZrO₂, apreciándose que los materiales MoO_x^y/ZrO₂ exhiben bandas de absorción en la región ultravioleta, específicamente en el intervalo comprendido entre 200-330 nm, siendo este comportamiento el que diferencia a los materiales MoO_x^y/ZrO₂, con respecto al ZrO₂ puro; esto debido a que el ión molibdeno (VI), tiene una configuración electrónica d^0 , por lo que la única banda de absorción que puede observarse en el rango de UV-Visible es la transferencia de carga del ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) que se encuentra entre los 200 y 400 nm, como se ha reportado en la literatura [199].

Los sólidos catalíticos MoO_x^y/ZrO₂ presentaron señales en 210, 240, 267, 290, 305 y 333 nm, reportándose un incremento en su intensidad de dichas señales por efecto del contenido de molibdeno. Las bandas de absorción situadas en 210, 240 y 267 nm están relacionadas con

enlaces del tipo Mo=O, mientras que las bandas en 290 y 305 nm se atribuyen a enlaces Mo-O-Mo [192]. La valencia que se reporta para el molibdeno en el intervalo de 200-400 nm es Mo^{6+} [192-194], pudiendo relacionarse con la presencia de especies molibdatadas (MoO_4^{2-}) y polimolibdatadas ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), las cuales gradualmente llegan a ser dominantes cuando se presentan altas cargas de molibdeno en el ZrO_2 . La señal centrada en 330 nm es asociado con la formación de MoO_3 [192], observándose un incremento en intensidad en función del contenido de molibdeno en el ZrO_2 , correspondiendo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, FT-IR y Raman.

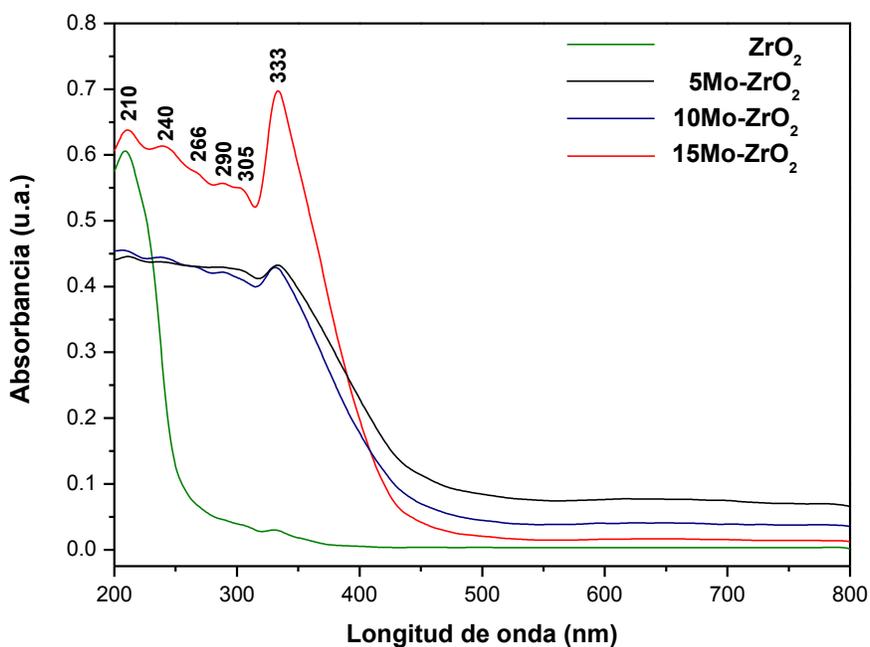


Figura 3.22. Espectros de reflectancia difusa desarrollados por el ZrO_2 y los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ entre 200 y 800 nm.

3.9. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La titulación potenciométrica con *n*-butilamina representa una técnica para determinar la acidez superficial en materiales sólidos en fase líquida, permitiendo conocer de una manera

rápida el carácter ácido de un material catalítico. Propuesta por Ruby y Pecchi [195], se fundamenta en la evaluación de la máxima fuerza ácida obtenida por un material, de acuerdo a la escala reportada por Pizzio y col. [196]: M.F.A. > 100 mV (sitios ácidos muy fuertes), $0 < \text{M.F.A.} < 100$ mV (sitios ácidos fuertes), $-100 < \text{M.F.A.} < 0$ mV (sitios ácidos débiles) y $\text{M.F.A.} < -100$ mV (sitios ácidos muy débiles).

La figura 3.23, muestra cómo la modificación con molibdeno incrementó el grado de acidez del ZrO_2 generando sitios fuertes y muy fuertes sobre la superficie de los sólidos, existiendo notable diferencia entre el óxido de circonio puro y los materiales que fueron modificados.

Los materiales modificados presentaron una máxima fuerza ácida en el rango de 40-419 mV, mientras que el ZrO_2 solo logró generar valores por debajo de cero como máxima fuerza ácida.

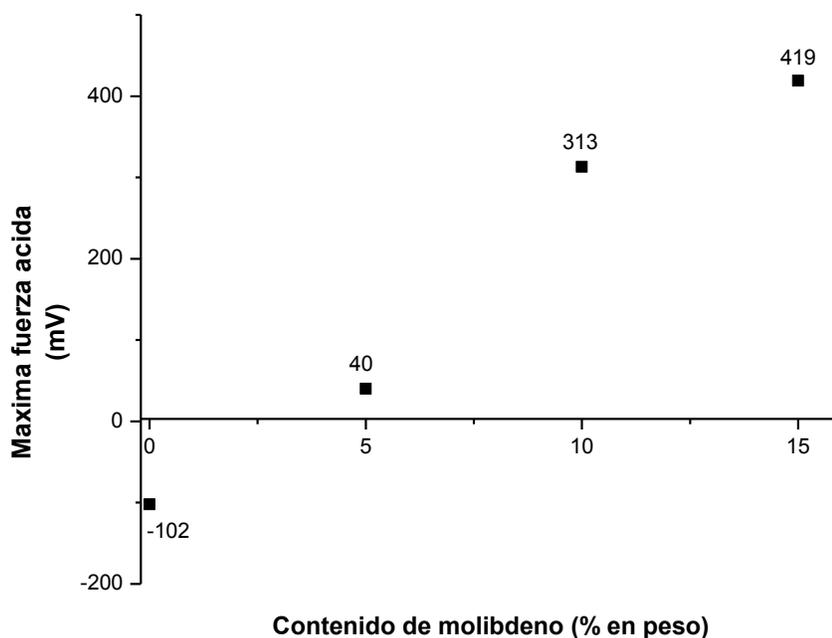


Figura 3.23. Máxima fuerza ácida desarrollada por el ZrO_2 y los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$.

3.10. Termodesorción programada de *n*-butilamina

La termodesorción programada de *n*-butilamina resulta útil en la determinación del número total de sitios ácidos, fuerza relativa y distribución. Ha sido propuesta como una alternativa a

la termodesorción programada de amoníaco, ya que las pruebas de actividad catalítica a las que son sometidos los óxidos de circonio presentan por lo general interacción con moléculas de diámetros mucho más grandes en comparación con el diámetro molecular del amoníaco, de esta manera resulta necesario hacer uso de moléculas básicas con un diámetro semejante al compuesto que se utilizará en la reacción modelo, a modo de asegurar que la información obtenida sea lo más fiable posible.

El experimento se llevó a cabo mediante la cuantificación de la amina quimisorbida en el material, mediante la ayuda de un análisis termogravimétrico, utilizándose los datos obtenidos para realizar la determinación del número de sitios ácidos presentes en la muestra y la clasificación de la fuerza de los mismos, se determinó de acuerdo a la escala propuesta por Ruíz y col. [197].

En la tabla 3.5, se presenta la acidez total y parcial desarrollada por cada uno de los materiales mediante la técnica de termodesorción programada de *n*-butilamina y en la figura 3.24, se presentan los perfiles de desorción de *n*-butilamina de los materiales sintetizados.

Tabla 3.5. Acidez total y parcial del ZrO₂ puro y modificado, obtenida mediante TPD-*n*-butilamina.

Material	Acidez Total (μmol/g)	Acidez Débil (μmol/g) 120-220°C	Acidez Media (μmol/g) 220-320°C	Acidez Fuerte (μmol/g) 320-700°C
ZrO ₂	20.5	0.13	5.47	14.9
5Mo/ZrO ₂	209.1	16.4	37.7	155
10Mo/ZrO ₂	356.7	8.3	71	277.4
15Mo/ZrO ₂	240.5	4.1	50	186.4

Se puede observar la siguiente tendencia en acidez total: 10Mo/ZrO₂ > 15Mo/ZrO₂ > 5Mo/ZrO₂ > ZrO₂. Probablemente, el material 15Mo/ZrO₂ disminuye su acidez en comparación con 10%Mo/ZrO₂, debido a la forma de interacción entre el átomo de molibdeno y la superficie del ZrO₂, ya que una parte de las especies molibdatadas (MoO₄²⁻) responsables

de la acidez en el material se transformó a MoO_3 , según los resultados observados por difracción de rayos X, Raman y espectroscopía de reflectancia difusa.

Mediante esta técnica, no se logró cuantificar adsorción de *n*-butilamina para el MoO_3 , sugiriendo nula acidez para este material, lo cual podría corroborar el hecho anterior. Todos los materiales presentaron acidez débil, media y fuerte, según la escala establecida por Ruiz y col. [197], predominando en todos los casos la acidez fuerte.

Probablemente esta técnica no presentó concordancia con los resultados obtenidos mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina, debido a que esta última presenta como desventaja el hecho de que la prueba se lleva a cabo en un medio distinto al de reacción en la cual se aplicará finalmente el catalizador; sin embargo, ambas técnicas en complemento, brindan importante información sobre como afectó tanto el tratamiento térmico como la modificación con molibdeno la superficie de ZrO_2 .

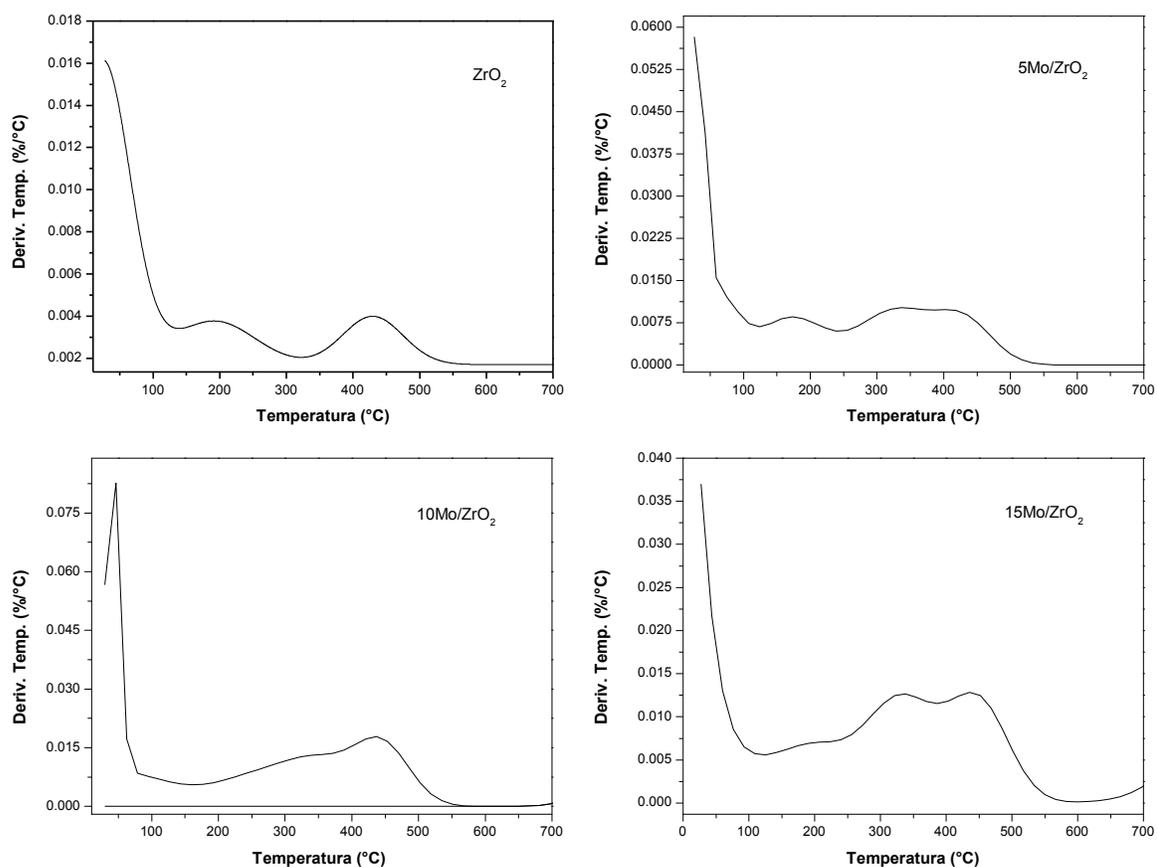


Figura 3.24. Perfiles de desorción de *n*-butilamina de los materiales sintetizados.

3.11. Microcalorimetría de adsorción de amoniaco

Mediante microcalorimetría de adsorción de amoniaco, se pudieron determinar los calores de adsorción de la base relacionados con la fuerza ácida de los sitios presentes en los materiales sintetizados. Para ello, se consideró la escala reportada por Ocelli y col. [198], la cual establece los siguientes intervalos en calores de adsorción: <100, 100-150, 150-200 y >200 KJmol^{-1} , relacionados con una acidez débil, intermedia, fuerte y muy fuerte, respectivamente.

En la figura 3.25 se pueden observar los calores de adsorción obtenidos por los materiales sintetizados. Los calores máximos de adsorción registrados mediante microcalorimetría de adsorción de amoniaco para el ZrO_2 puro y modificado con distintas cargas de molibdeno (5, 10 y 15% en peso) fueron de 128, 87, 169 y 255 KJmol^{-1} , respectivamente, observándose calores de adsorción promedio que oscilan entre 40 y 60 KJmol^{-1} para los óxidos de circonio modificados, mismos que superan los calores de adsorción promedio del ZrO_2 puro (20 KJmol^{-1}).

La acidez total determinada para los materiales sintetizados, presenta la siguiente tendencia: $5\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ (1910 $\mu\text{moln-NH}_3/\text{g}$) > $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ (1436 $\mu\text{moln-NH}_3/\text{g}$) > $15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ (1293 $\mu\text{moln-NH}_3/\text{g}$) > ZrO_2 (718 $\mu\text{moln-NH}_3/\text{g}$), discrepando con los resultados obtenidos mediante termodesorción programada de *n*-butilamina, la cual también permitió realizar la cuantificación de la acidez total, mostrando la siguiente tendencia: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ > $15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ > $5\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ > ZrO_2 .

Dicho hecho podría estar relacionado con el pretratamiento realizado a los materiales en esta técnica, el cual consistió de un calentamiento a 500°C durante 24 h en una atmósfera oxidante, repercutiendo muy probablemente en la estabilidad del material, reflejándose directamente en el área específica y en la estructura cristalina de la especie molibdatada (MoO_4^{2-}); esta última pudiendo cristalizar durante el pretratamiento en MoO_3 . Cabe señalar que éste compuesto presentó acidez nula mediante termodesorción programada de *n*-butilamina.

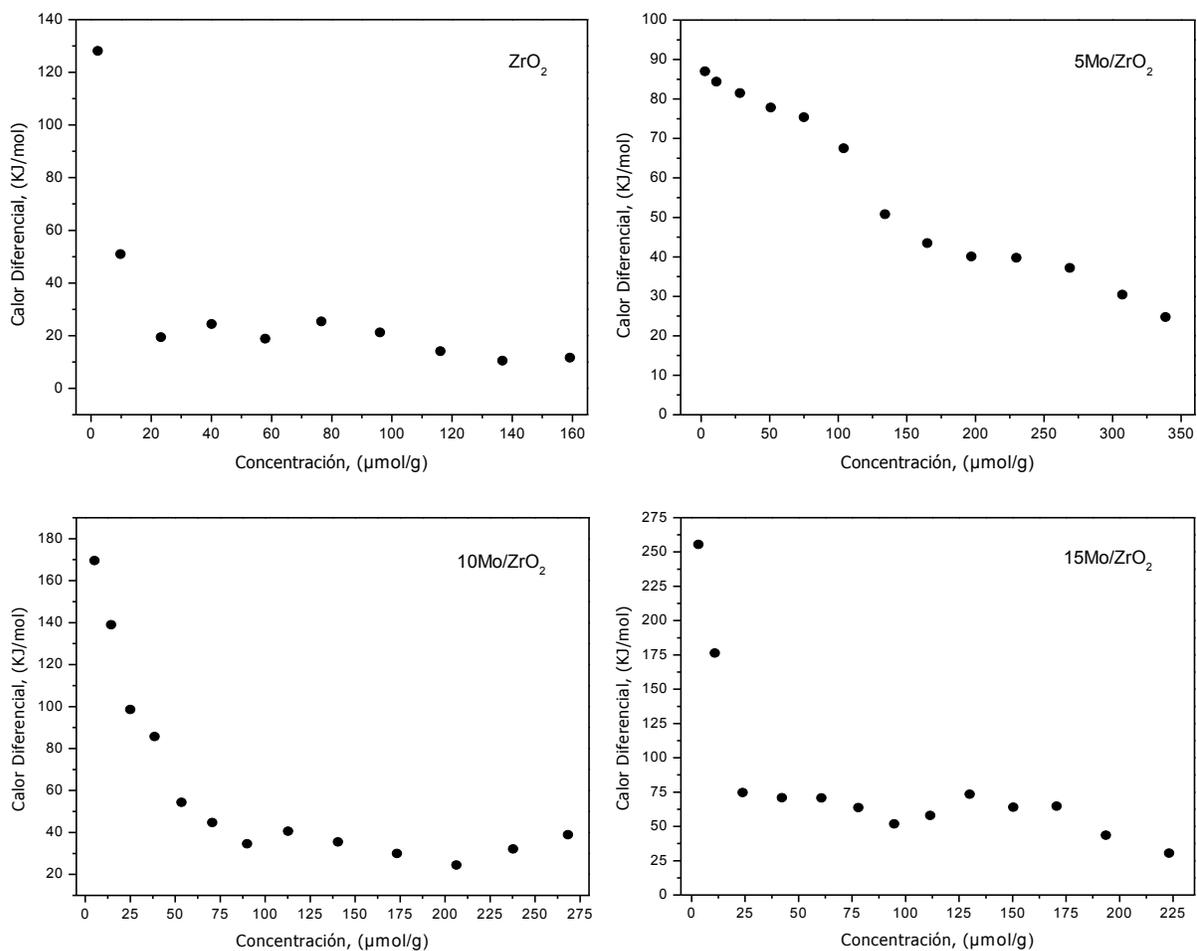


Figura 3.25. Calores de adsorción obtenidos para el ZrO₂ y los MoO_x^{y-}/ZrO₂.

3.12. Deshidratación de metanol

Se llevó a cabo la deshidratación del metanol con los materiales ZrO₂ puro y MoO_x^{y-}/ZrO₂, realizándose a presión atmosférica, 80 min y 0.1 g de catalizador, con pulsos cromatográficos cada 10 minutos durante un tiempo total de reacción de 80 min. Al ser evaluado el ZrO₂, la reacción se orientó hacia la deshidratación del metanol (figura 3.27), obteniéndose un 100% de selectividad hacia la formación de etileno (con un tiempo de retención de 0.930 min); el cual podría explicarse mediante:



En la tabla del Anexo A, se presentan los resultados obtenidos para la deshidratación de metanol con el material ZrO_2 . Para los materiales modificados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se observó que la selectividad también se vio favorecida hacia la deshidratación del alcohol, por lo que se infiere un elevado carácter ácido de los sólidos modificados con molibdeno.

La tendencia para la conversión fue la siguiente: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$; pudiendo ser $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$, debido a un decremento en la acidez intrínseca del material por la formación del MoO_3 (confirmado mediante DRX con la señal $2\theta = 23^\circ$ [177]), concordando con los resultados obtenidos mediante la técnica de TPD-*n*butilamina. Los resultados de actividad y selectividad para la deshidratación del metanol con los catalizadores $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se presentan en la tabla del Anexo B.

En la figura 3.26, se puede observar que el molibdeno tiene un efecto promotor en las propiedades ácidas de los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, alcanzándose conversiones que superan hasta en 17 veces aquella exhibida por el ZrO_2 , alcanzándose conversiones hasta de un 52 % para el catalizador $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2$, infiriendo con ello que dicho material presenta el mayor grado de acidez. Los gráficos de conversión y selectividad para el ZrO_2 y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se presentan en las figuras 3.27, 3.28, 3.29 y 3.30.

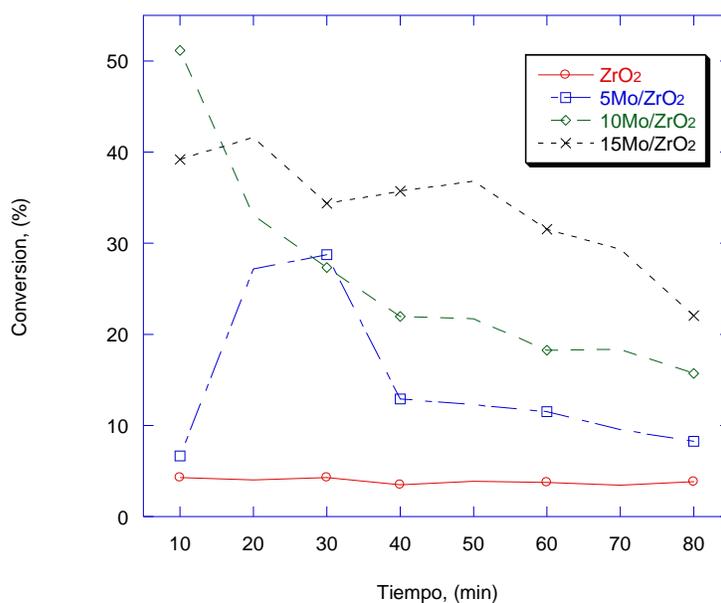


Fig. 3.26. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la deshidratación de metanol por los catalizadores $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ y ZrO_2 puro.

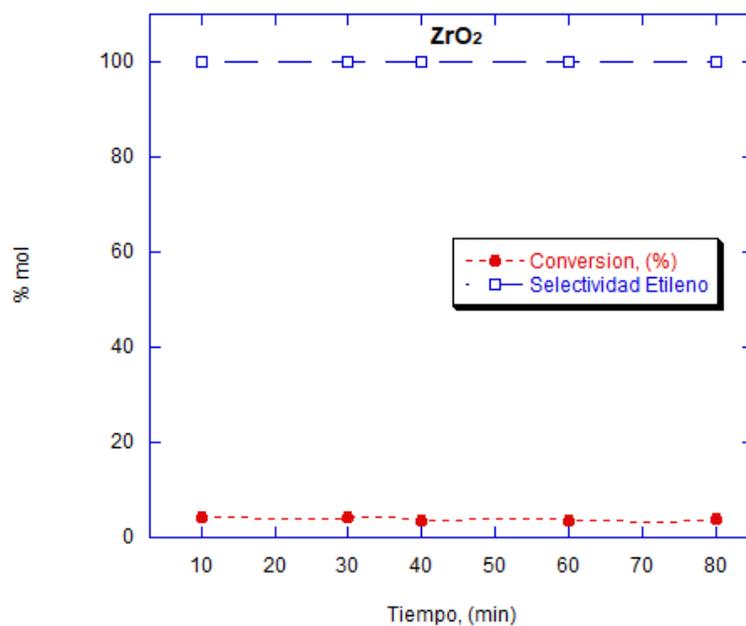


Fig. 3.27. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material ZrO₂ puro.

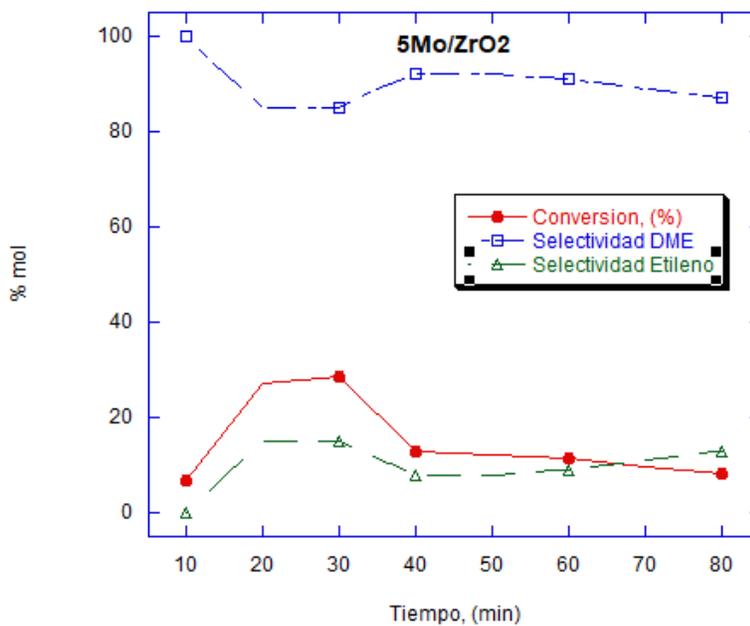


Fig. 3.28. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 5Mo/ZrO₂.

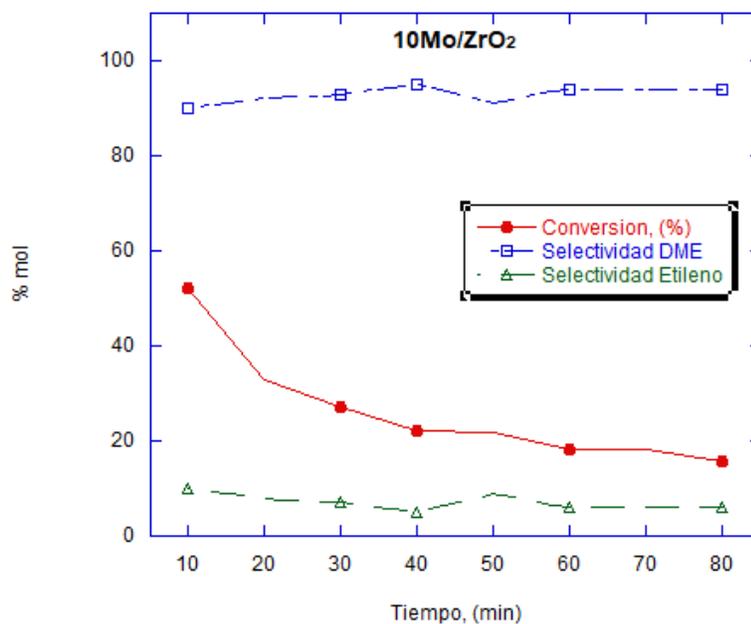


Fig. 3.29. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 10Mo/ZrO₂.

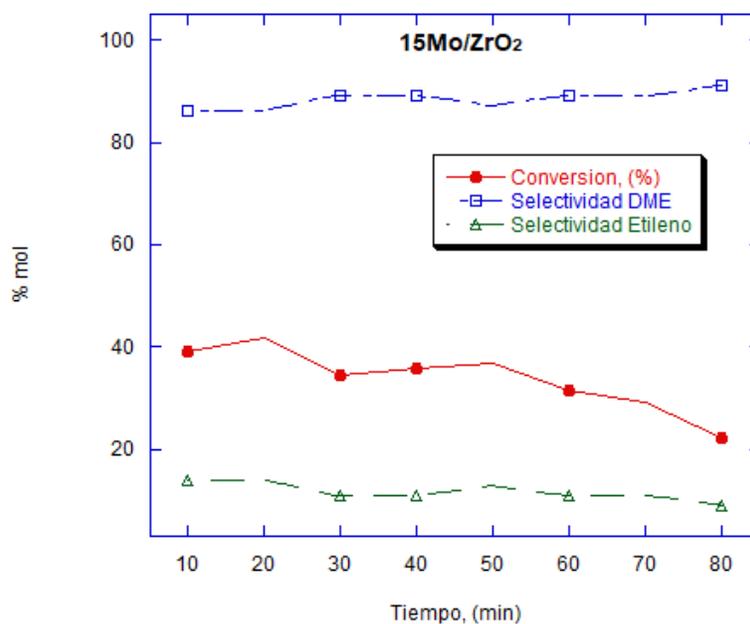


Fig. 3.30. Conversión, Selectividad en la deshidratación de metanol con el material 15Mo/ZrO₂.

Las selectividades de los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se orientaron hacia productos de deshidratación, obteniéndose valores que fluctuaron alrededor del 90%, siendo predominante hacia la formación del dimetiléter.

La formación del dimetiléter, puede explicarse de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



Para los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, no se evidenció la presencia de sitios básicos en dichos materiales catalíticos. En la deshidratación de metanol orientada a dimetil éter, esta elevada acidez es responsable de la formación de hidrocarburos como subproductos y de la formación de depósitos carbonosos (coque), que provocan la rápida desactivación de los catalizadores.

4.12. Deshidratación de etanol

Para todos los materiales sintetizados (ZrO_2 y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$), se llevó a cabo la deshidratación de etanol para conocer las propiedades ácido-base superficiales. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica, 80 min y 0.1 g de catalizador, realizándose pulsos cromatográficos cada 10 minutos. La conversión y selectividad obtenidas para el ZrO_2 se muestran en la tabla del Anexo C..

Para la deshidratación de etanol con ZrO_2 , se exhibe una actividad catalítica muy baja con conversiones de 3 a 4 %, siendo el material selectivo hacia etileno como principal producto de deshidratación y en menor proporción hacia acetaldehído, lo cual es indicativo de existencia de sitios básicos que llevan a cabo la deshidrogenación del etanol y posterior formación de acetaldehído [200, 201]

El comportamiento observado para materiales modificados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, se presenta en la tabla del Anexo D, verificándose un efecto promotor en las propiedades ácidas de todos los materiales, viéndose favorecida la selectividad hacia la deshidratación del alcohol, por lo que se infiere un elevado carácter ácido de los sólidos modificados con molibdeno.

La tendencia para la serie de materiales sintetizados, al ser la siguiente: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$, coincide con los resultados obtenidos mediante el TPD-*n*-butilamina y deshidratación del metanol, siendo atribuido de igual manera al decremento en acidez originado para altas cargas de molibdeno ($15\text{Mo}/\text{ZrO}_2$), la cual es atribuida a la formación de cristales de MoO_3 , identificados mediante DRX en la señal $2\theta = 23^\circ$ [177].

En la figura 3.31, puede observarse que el porcentaje de conversión se incrementa notablemente con la incorporación del ión MoO_x^{y-} en la matriz del ZrO_2 , viéndose favorecida hasta 32 veces aproximadamente (de 3 a 97 % de conversión).

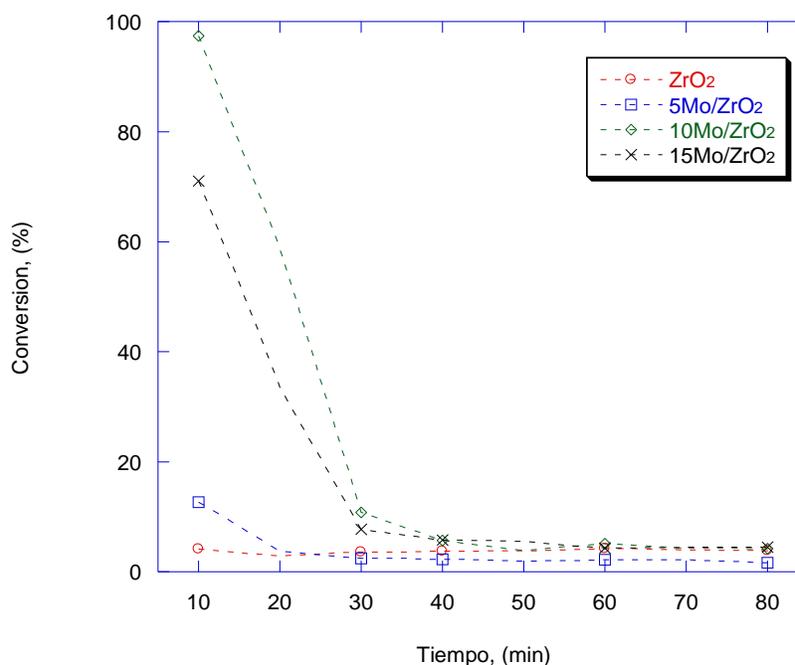


Fig. 3.31. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la deshidratación de etanol por los catalizadores $\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$ y ZrO_2 puro.

En las figura 3.32, 3.33, 3.34 y 3.35, se observa como producto principal de la deshidratación del etanol en todos los materiales sintetizados ($\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$ y ZrO_2) fue el etileno, obteniéndose como producto secundario dietiléter (en los $\text{MoO}_x^{y-}/\text{ZrO}_2$), el cual es atribuido a la existencia de sitios ácidos fuertes y débiles.

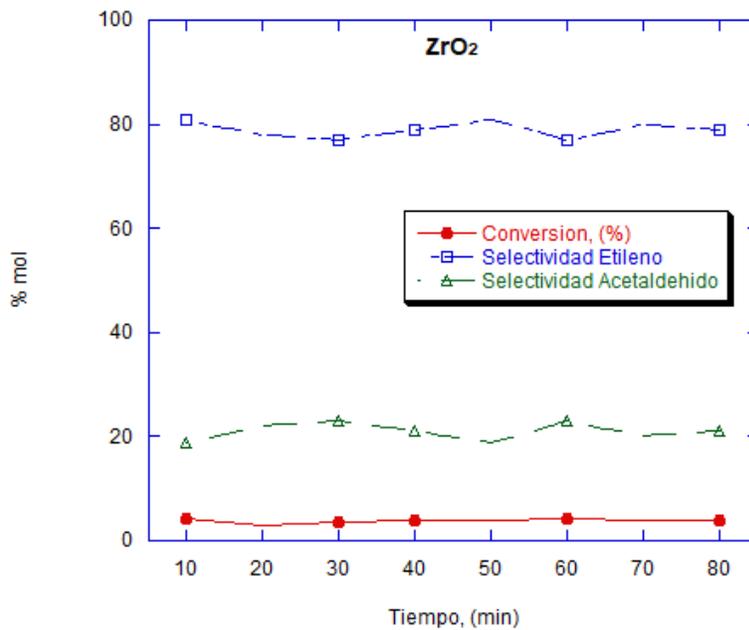


Fig. 3.32. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material ZrO_2 .

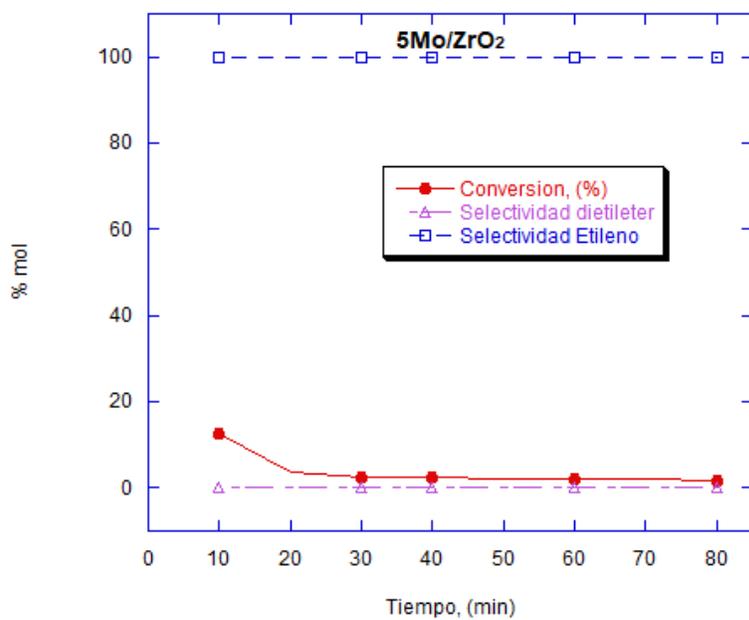


Fig. 3.33. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material $5Mo/ZrO_2$.

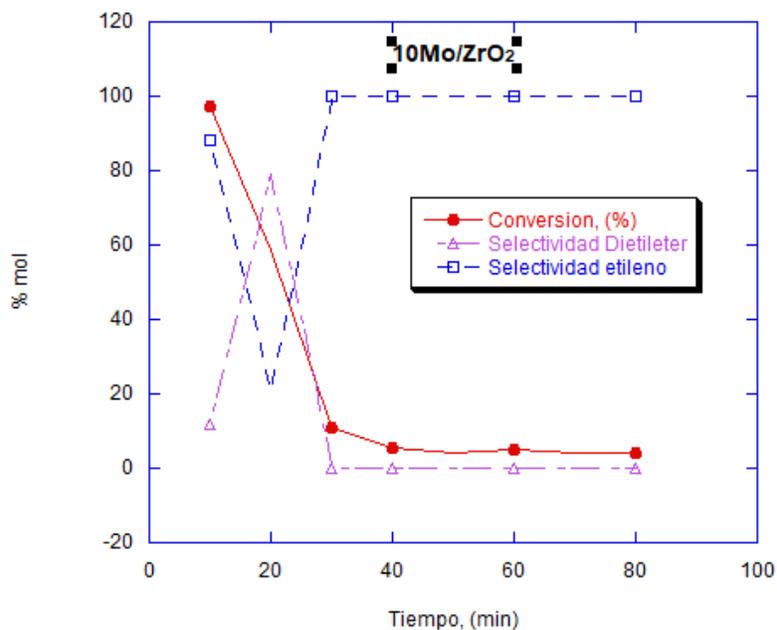


Fig. 3.34. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material 10Mo/ZrO₂.

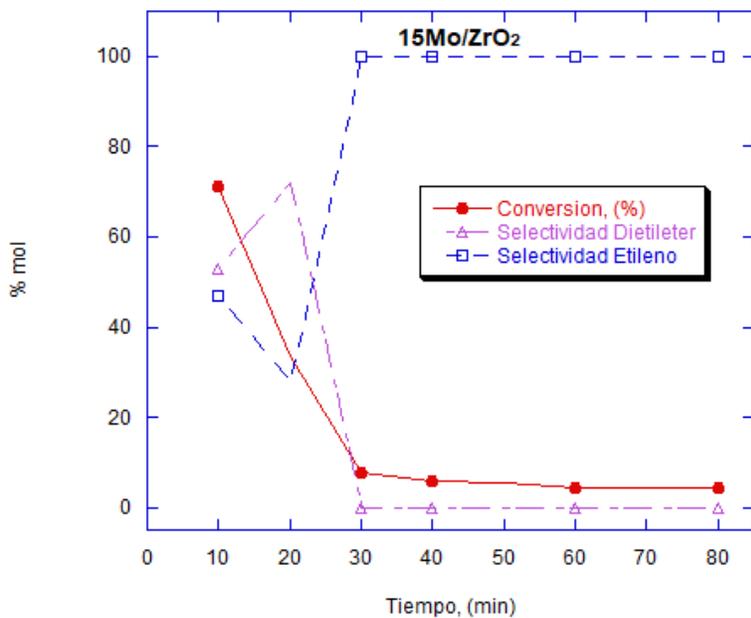


Fig. 3.35. Conversión, Selectividad en la deshidratación de etanol con el material 15Mo/ZrO₂.

Para la serie de materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, no se observó la formación de acetaldehído, indicando la ausencia de sitios básicos tras la incorporación del molibdeno a la matriz del ZrO_2 .

4.13. Craqueo de *n*-octano

La serie de materiales sintetizados ZrO_2 y $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, fueron capaces de llevar a cabo el craqueo de la molécula de *n*C8, siendo notable una mayor conversión para los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ en comparación con el óxido de circonio sin modificar, alcanzándose porcentajes de conversión de hasta 19%, mejorándose hasta 31 veces la exhibida por el ZrO_2 ; hecho que podría estar relacionado con la mejora en las propiedades ácidas de los materiales gracias a la incorporación del molibdeno a la matriz del soporte.

La tendencia para la conversión fue la siguiente: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$, coincidiendo con los resultados obtenidos mediante TPD-*n*-butilamina, deshidratación de metanol y etanol.

Los resultados previamente citados, se dan en mayor o menor grado atendiendo a la estabilidad de la cadena alifática que se ve reducida desde los carbonos terminales de la cadena que se cita hacia el centro de la misma, que se justifica por los efectos sumatorios de las energías de enlace resultantes entre los átomos de C-C hacia el interior y C-H en los extremos. En estos términos, es de esperarse tener como productos de desintegración: C₇-C₆, C₅-C₄. Los resultados de conversión y selectividad para los materiales sintetizados se presenta en la tabla del Anexo D.

Se puede observar que el porcentaje de conversión se incrementa notablemente con la incorporación del ión MoO_x^y en la matriz del ZrO_2 , concordando con la teoría en que el craqueo catalítico se ve favorecido en presencia de sitios ácidos y resultando una alternativa para el catalizador utilizado convencionalmente para este tipo de reacciones: óxido de circonio sulfatado. El ZrO_2 puro, presentó una rápida desactivación, debido probablemente a la pérdida de acidez y/o envenenamiento (figura 3.35), mientras que los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ (figuras 3.36, 3.37, 3.38 y 3.39), se observó una conversión, la cual se mantiene constante, sin verificarse desactivación durante 80 minutos de reacción.

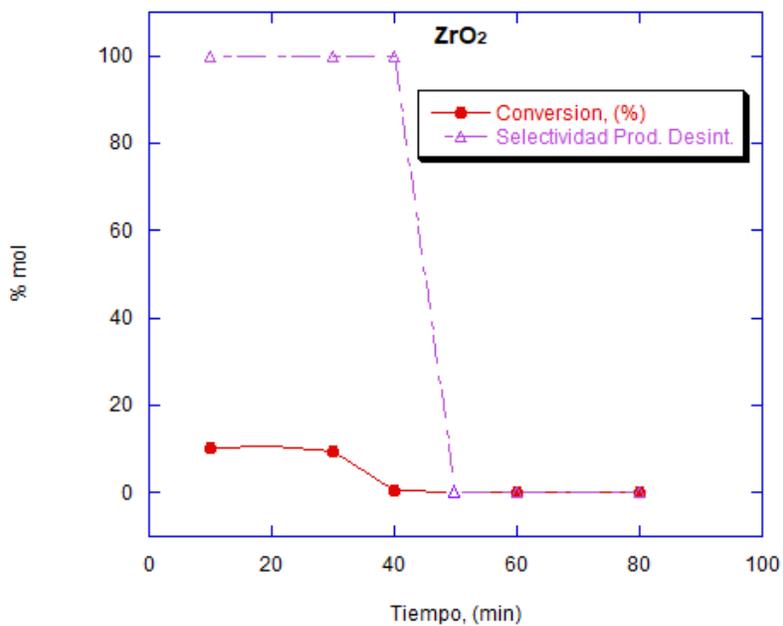


Fig. 3.36. Conversión, Selectividad en el craqueo de *n*-octano con el material ZrO₂.

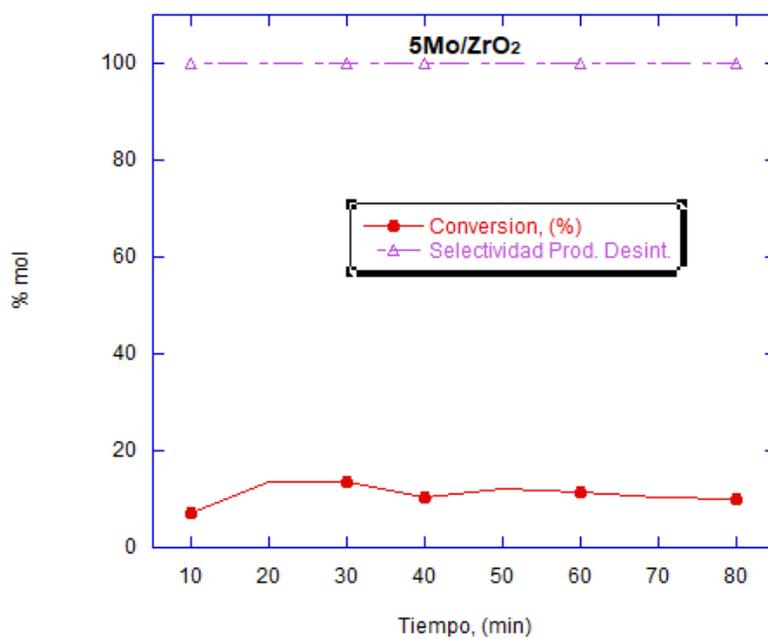


Fig. 3.37. Conversión, Selectividad en el craqueo de *n*-octano con el material 5Mo/ZrO₂.

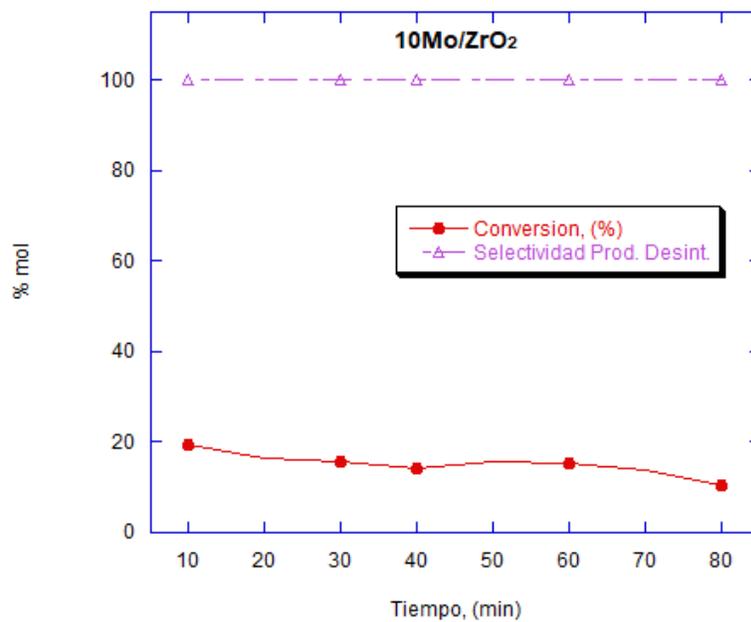


Fig. 3.38. Conversión, Selectividad en el craqueo de *n*-octano con el material 10Mo/ZrO₂.

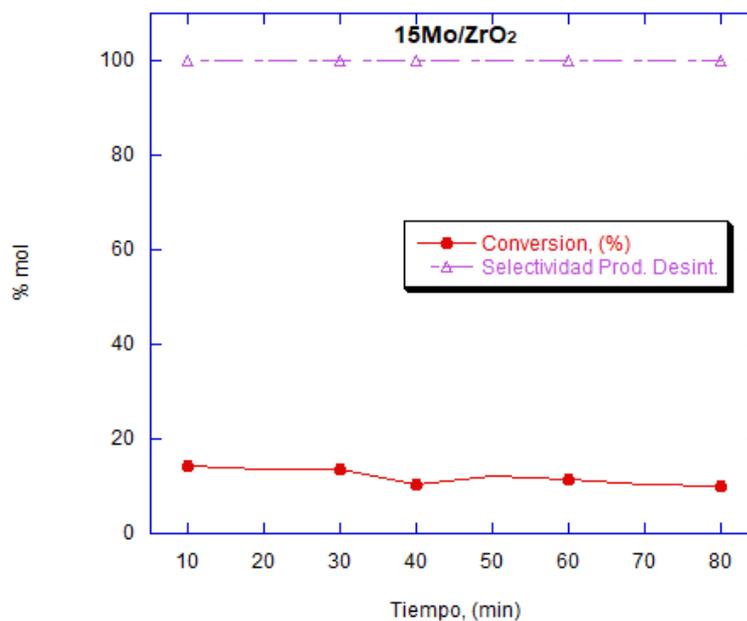


Fig. 3.39. Conversión, Selectividad en el craqueo de *n*-octano con el material 15Mo/ZrO₂.

El material 10%Mo/ZrO₂ presentó el porcentaje más alto de conversión (19%), ligeramente más alto que el 15Mo/ZrO₂, debido a una mayor concentración de sitios ácidos fuertes, corroborados mediante TPD-*n*-butilamina. Así también, mediante DRX, se verifica para el material 15Mo/ZrO₂ la formación de MoO₃ con la señal centrada en $2\Theta = 23^\circ$ [177]; cabe señalar que mediante adsorción de *n*-butilamina, no se logró cuantificar adsorción de para el MoO₃, sugiriendo nula acidez para este material, lo cual podría corroborar la tendencia obtenida durante el craqueo de *n*-octano

CAPÍTULO 5

4. Conclusiones

Tanto la presencia como el contenido del molibdeno depositado en la estructura del hidróxido de circonio retardaron el cambio de fase amorfa a cristalina del ZrO_2 hacia mayores temperaturas. Las pruebas de estabilidad térmica demuestran que la presencia del molibdeno conlleva a la obtención de materiales con una alta estabilidad térmica en el intervalo de 200-500°C.

La adición del molibdeno en el precursor del óxido de circonio y la formación de algunas especies molibdatadas presentaron un efecto favorable en el material, permitiendo desarrollar altas áreas específicas, obteniéndose materiales micro y mesoporosos. Se observó que para altas cargas de molibdeno (15Mo/ ZrO_2) se tiene un efecto negativo sobre las propiedades estructurales del catalizador, ya que se promueve la formación del MoO_3 conllevando a un aumento en el diámetro del poro y consecuentemente disminución en su volumen.

Los materiales sintetizados, presentaron predominantemente la fase cristalina tetragonal, La adición de Mo retrasa la cristalización de la fase monoclinica, estabilizando la estructura tetragonal. Para los materiales MoO_x^y/ZrO_2 , se pudo observar que la incorporación del molibdeno a la matriz del ZrO_2 logró impedir una drástica sinterización del material y el crecimiento del cristal, repercutiendo en patrones de difracción de rayos X con señales menos definidas, características de sólidos microporosos y tamaños de cristal más pequeños. Para el material 15Mo/ ZrO_2 , se observa que una alta carga de molibdeno influye tanto en la aparición de la fase monoclinica del ZrO_2 como en la formación de cristales de MoO_3 .

Los materiales sintetizados presentan la formación de partículas esféricas menores a 1 micra y distribución no homogénea. El molibdeno influyó la formación de aglomerados de partículas esféricas inferiores a una micra, cambiando la morfología del material para altas cargas de molibdeno, apreciándose partículas rectangulares las cuales son atribuidas a la formación de MoO_3 .

Mediante espectroscopia de infrarrojo, se observaron bandas situadas entre $680\text{-}615\text{ cm}^{-1}$ que son características de enlaces Zr-O en el Zr(OH)_4 , las cuales se vieron intensificadas y desfasadas después del tratamiento térmico a 600°C a 680 y 660 cm^{-1} , que identifican al óxido de circonio cristalino. De acuerdo con esto, en el presente trabajo fue obtenido el ZrO_2 cristalino a la temperatura de calcinación evaluada (600°C), concordando con Babou y col., quienes reportan el estado cristalino del óxido de circonio a partir de los 550°C , confirmando los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X. Para los $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$, se pudieron apreciar bandas centradas en 975 cm^{-1} debidas a estiramientos Mo=O y en 818 y 914 cm^{-1} derivadas de la presencia de diversas especies molibdatadas, las cuales se intensifican en medida que el porcentaje de molibdeno incorporado al ZrO_2 fue mayor.

Mediante espectroscopia Raman se identificó presencia tanto de fase monoclinica como tetragonal en el ZrO_2 , contrastando con la predominante fase tetragonal identificada mediante difracción de rayos X, debido a la mayor sensibilidad a pequeñas concentraciones de fases presentes en la muestra por parte de la microscopía Raman. Sin embargo las señales más intensas correspondieron a la fase tetragonal del ZrO_2 . Así también se identificaron señales relacionadas a la presencia de especies molibdatadas y polimolibdatadas en interacción con la superficie del ZrO_2 . Para altas cargas de molibdeno se verificó la presencia de MoO_3 concordando con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

La presencia de especies molibdatadas (MoO_4^{2-}) y polimolibdatadas ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) también fue corroborada mediante reflectancia difusa, apreciándose un incremento en la intensidad de las señales directamente proporcional al contenido de molibdeno presente en el material. Así también la presencia de MoO_3 fue identificada, concordando con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, FT-IR y microscopía Raman.

La técnica de titulación ácida potenciométrica, constituye el recurso analítico más práctico y económico que nos permite de inmediato definir el perfil ácido de cierto material de prueba, brindándonos un primer acercamiento (aunque quizá no preciso, dada a que la fase acuosa en que se lleva a cabo no corresponde a aquella fase en la cual se evalúa la actividad catalítica de los materiales sintetizados). Dicha técnica permitió observar claramente cómo

el molibdeno confiere un efecto promotor en las propiedades ácidas de interés en el presente trabajo, el cual es proporcional al porcentaje en peso disperso en el soporte.

La tendencia obtenida mediante termodesorción programada de *n*-butilamina, constituye un mejor acercamiento para conocer la determinación del número de sitios ácidos en los materiales y la fuerza de los mismos. La tendencia obtenida para la acidez total ($10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$, comprobó el efecto promotor del molibdeno sobre las propiedades ácidas del ZrO_2 ; sin embargo, para altas cargas de molibdeno, la interacción entre molibdatos y polimolibdatos y la superficie del ZrO_2 conlleva a la formación del MoO_3 , impactando de manera negativa en las propiedades ácidas del material (verificado con el hecho de la acidez nula exhibida por el MoO_3 mediante esta técnica). Todos los materiales exhiben un incremento en la densidad de sitios ácidos fuertes hasta 18 veces superior en comparación con el ZrO_2 .

Otra técnica que permitió dilucidar sobre los calores de adsorción relacionados directamente con la fuerza ácida de los sitios presentes en los materiales sintetizados fue la microcalorimetría de adsorción de amoníaco, la cual concuerda con el efecto promotor del molibdeno sobre las propiedades ácidas del ZrO_2 mediante los calores de adsorción obtenidos para los materiales sintetizados, sin embargo se verificó una falta de congruencia con los resultados obtenidos mediante el TPD de *n*-butilamina, hecho atribuido al pretratamiento efectuado a los materiales previo al análisis (500°C durante 24 h en atmósfera oxidante).

La incorporación del molibdeno a los materiales $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, permitió la síntesis de sólidos capaces de llevar a cabo la deshidratación del metanol y etanol. Para la deshidratación de metanol, tanto el ZrO_2 como los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, presentaron selectividad hacia productos de deshidratación (presencia de sitios ácidos en los materiales), siendo predominante hacia etileno y dimetiléter, respectivamente. En cuanto a la conversión, ésta se incrementó hasta en 51 % con respecto al ZrO_2 . La deshidratación del etanol evidenció el carácter anfótero de la superficie del ZrO_2 con la selectividad hacia acetaldehído y etileno (indicativo de sitios básicos y ácidos, respectivamente), con bajas conversiones oscilando entre 2 y 4%. Para los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ se observó el efecto promotor de la adición del molibdeno al ZrO_2 viéndose favorecida la conversión hasta 32 veces comparativamente a la

exhibida por el óxido de circonio puro (de 3 a 97 % de conversión). El producto principal de la deshidratación del metanol fue etileno y como producto secundario dietiléter, atribuidos ambos a la existencia de sitios ácidos fuertes y débiles. Tanto en la deshidratación de metanol como de etanol, la tendencia para conversión fue la siguiente: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$, infiriéndose la mayor conversión al catalizador $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2$ debido a la formación de MoO_3 , misma que se confirmó mediante DRX, Espectroscopia Raman y Reflectancia Difusa; hecho relacionado con la acidez nula exhibida con el MoO_3 mediante el TPD de *n*-butilamina.

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados fue evaluada en el craqueo de *n*C8, pudiendo verificarse mejores porcentajes de conversión para los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$, gracias a acidez generada por la incorporación del molibdeno al ZrO_2 . La tendencia para los catalizadores fue la siguiente: $10\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 15\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > 5\text{Mo}/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$, concordando con la tendencia de acidez en los resultados obtenidos en TPD de *n*-butilamina.

El método de síntesis sol-gel, permitió la preparación de materiales a base de óxido de circonio (ZrO_2) puro y modificado con distintas cargas teóricas de molibdeno (5, 10 y 15% en peso) y la evaluación satisfactoria de su actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes que conllevó a la obtención de olefinas y craqueo de la cadena de *n*C8.

Bibliografía

1. Secretaría de Energía (SENER), Petróleos Mexicanos (PEMEX), *Diagnóstico: Situación de PEMEX, Petróleos Mexicanos*, **2008**, 128, pág. 30.
2. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 51, 135
3. Mercera, P. D. L., J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, *Appl. Catal.*, **1990**, 57, 127.
4. B. M. Devassy, G. V. Shanbhag, F. Lefebvre, W. Böhringer, J. Fletcher, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2005**, 230, 113
5. K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino, H. Nakamura, *Catal. Today*, **2003**, 81, 17.
6. T. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, **1990**, 61, 1.
7. K. Arata, *Adv. Catal.*, **1990**, 37, 165.
8. A. Corma, M. I. Radajell, J. M. Martínez, C. Martínez, *C. Appl. Catal.*, **1994**, 111, 175.
9. Kanougui, T. Atoguchi, S. Yao, *J. Mol. Catal. A.*, **2002**, 177, 289.
10. C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera, *J. M. Appl. Catal. A*, **2002**, 230, 137-151.
11. J. M. Hernández, L. A. García, *Sup. y Vac.*, **2009**, 22, 1-9.
12. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1996**, 1, 569-574.
13. T. Kanougi, T. Atoguchi, S. Yao, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 177, 289-298.
14. P. Moravec, J. Smolík, H. Keskinen, J. M. Mäkelä, V. V. Levdansky, *Aerosol Air Qual. Res.* **2007**, 7, 4.
15. J. Kaszewsky, W. Lojkowski, U. Narkiewicz, *Optica Applicata*, **2009**, 39, 4.
16. P. Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, 97, 106.
17. J. Wenzel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 73, 693.
18. J. Livage, C. Sánchez, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 145, 11-19.
19. J. D. Mackenzie, *J. of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 162-168.
20. A. Calafat, L. Avilán, J. Aldana. *Appl. Cat. A: General*, **2000**, 201, 215.

21. J. M. Hernández, L. A. Cortez, R. García, A. Castillo, G. Sandoval, L. A. García, *J. Alloys and Comp.*, **2009**, 483, 425.
22. P. D. L. Mercera, V. J. G. Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burgraaff, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **1991**, 78 79-96.
23. J. L. Shi, Z. X. Lin, T. S. Yen, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **1991**, 8 117-122.
24. G. D. Yadav, J. J. Nair, *J. Microp. Mesop. Mat.* **1999**, 33, 1.
25. C. Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C. T. Armes, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1645.
26. L. A. Cortez, J. M. Hernández, A. Castillo, J. L. Rivera, G. Sandoval, L. A. García, R. García, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **2006**, 5, 3.
27. V. K. Smitha, H. Suja, J. Jacob, S. Sugunan, *Ind. J. Chem.* **2003**, 42A, 300.
28. X. Song, A. Sayari, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, 38, 329.
29. G. D. Yadav, J. J. Nair, *Micro. Meso. Mater.*, **1999**, 33, 1.
30. Y. Hsu, Y. Wang, A. Ko, *J. of Chinese Chem. Soc.*, **2009**, 56, 314-322.
31. V. C. F. Holm, G. C. Bailey, *US Patent 3032599*, **1962**, 1-4.
32. M. Hino, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6440.
33. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12373-12381.
34. Yamaguchi, T. Jin, T. Ishida, K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.*, **1987**, 17, 3-19.
35. T. Lei, J. S. Xu, Y. Tang, W. M. Hua, Z. Gao, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 192, 181-188.
36. M. T. Tran, N. S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: General*, **1998**, 171, 207-217.
37. K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.*, **1992**, 135, 609-617.
38. H. Davis, R. A. Keogh, R. Srinivasan, *Catal. Today*, **1994**, 20, 219-256.
39. B. K. Arata, M. Hino, *Mater. Chem. Phys.*, **1990**, 26, 213-237.
40. S. X. Song, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 1333-1338.
41. K. B. Fogash, G. Yaluris, M. R. González, P. Ouraipryvan, D. A. Ward, E. I. Ko, J. A. Dumesic, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 241-251.
42. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Catal.*, **1995**, 157, 109.
43. J. R. Sohn, T. D. Kwon, S. B. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 1309-1315.

44. T. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, **1990**, 61, 1.
45. M. Bensitel, O. Saur, J.C. Lavalley, B.A. Morrow, *Mater. Chem. Phys.*, **1988**, 19, 147.
46. K. Arata, M. Hino, *Mater. Chem. Phys.*, **1990**, 26, 213.
47. T. Riemer, D. Spielbauer, M. Hunger, G.A.H. Mekhemer, H. Knozinger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2002**, 111-121.
48. A. Clearfield, G.P.D. Serrete, A.H. Khazi-Syed, *Catal. Today*, **1994**, 20 295.
49. L.M. Kustov, V.B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit, *J. Catal.*, **1994**, 150 143.
50. F. Babou, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *J. Catal.*, **1995**, 152, 341.
51. V. Adeeva, J.W. de Haan, J. Janchen, G.D. Lei, V. Schunemann, L.J.M. van de Ven, W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **1995**, 151, 364
52. R.L. White, E.C. Sikabwe, M.A. Coelho, D.E. Resasco, *J. Catal.*, **1995**, 157, 755.
53. R. Silva, J. M. Hernández, A. Castillo, J. A. Melo, R. García, M. Picquart, T. López, *Catal. Today*, **2005**, 107-108, 838-843.
54. S. Triwahyono, T. Yamada, H. Hattori, *Catal. Lett.*, **2003**, 85, 109-115.
55. K. Shimizu, T. Sunagawa, C. R. Vera, K. Ukegawa, *Appl. Catal.*, **2001**, 206, 78-86.
56. S. Melada, M. Signoretto, S. A. Ardizzzone, C. L. Bianchi, *Catal. Lett.*, **2001**, 75, 199-204.
57. T. Lei, J. S. Xu, W. M. Hua, Y. Tang, Z. Gao, *Appl. Catal. A*, **2000**, 192, 181-188.
58. N. Satoh, J. I. Hayashi, H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **2000**, 202, 207-213.
59. B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, Y. Yamada, T. Kobayashi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2005**, 227, 81.
60. S. Triwahyono, Z. Abdullah, A. A. Jalil, *J. Nat. Gas Chem.*, **2006**, 15, 4.
61. G. Sandoval, R. Silva, J. M. Domínguez, M. T. Ramírez, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **2004**, 3, 177.
62. F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine, *J. Catal.*, **1993**, 143, 616.
63. A. Sayari, A. Dicko, *J. Catal.*, **1994**, 145, 561.
64. K. Ebitani, J. Kononish, A. Horie, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **1992**, 135, 609.
65. G. Delahay, B. Coq, E. Ensuque, F. Figueras, *Catal. Lett.*, **1996**, 39, 105.
66. F. Figueras, B. Coq, E. Ensuque, D. Tachon, G. Delahay, *Catal. Today*, **1998**, 42, 117.

67. G. Delahay, E. Ensuque, B. Coq, F. Figueras, *J. Catal.*, **1998**, 175, 15.
68. K. T. Wan, C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.*, **1996**, 158, 311.
69. Z. Gao, Y. Xia, W. Hua, C. Miao, *Top. Catal.*, **1998**, 6, 101.
70. M. Hinto, K. Kato, K. Arata, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 90, 251.
71. P. T. Patil, K. M. Malshe, P. Kumar, M. K. Dongare, E. Kemnitz, *Catal. Communications*, **2002**, 3, 411-416.
72. J. L. Reta, R. García, G. Sandoval, J. L. Rivera, *Rev. Mex. Fís.*, **2009**, 55 (1), 98-101.
73. L. A. Cortez, J. M. Hernández, A. Castillo, J. L. Rivera, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **2006**, 5, 321-327.
74. G. D. Yadav, J. J. Fair, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 33, 1-48.
75. K. M. Parida, P. K. Pattnayak, *J. of Colloid and Interface Science*, **1996**, 182, 381-387.
76. G. A. H. Mekheimer, H. M. Ismail, *Colloids and Surfaces*, **2000**, 227-235.
77. E. Zaho, Y. Isaev, A. Sklyarov, J. J. Fripiat, *Catal. Lett.*, **1999**, 60, 173-181.
78. Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, **2000**, 66, 59-62.
79. V. K. Smitha, H. Suja, J. Jacob, S. Sugunan, *Indian Journal of Chemistry*, **2003**, 42A, 300-304.
80. A. A. M. Ali, M. I. Zaki, *Thermochimica Acta*, **2002**, 387, 29-38.
81. J. M. Hernández, L. A. Cortez, R. García, A. Castillo, G. Sandoval, L. A. García, *J. All. Comp.*, **2009**, 483, 425-428.
82. J. L. Reta, R. García, G. Sandoval, J. L. Rivera, *Rev. Mex. Fís.*, **2009**, 55, 198-101.
83. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez, *Microp. Mesop. Mater.*, **1998**, 20, 293.
84. T. L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot, J. C. Bernier, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 14.
85. I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno, A. García, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2009**, 92, 1-2.
86. J. R. Sohn, T. D. Kwon, S. B. Kim, *Bull. Korean, Soc.*, **2001**, 22, 12.
87. J. R. Sohn, E. S. Cho, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 282, 147-154.
88. G. E. Lascalea, D. G. Lamas, E. Djurado, N. E. W. de Reza, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **2003**, 3, 135-142.

89. J. B. Liu, J. M. Ruan, J. P. Zou, Y. J. Li, F. Luo, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2003**, 13, 600-604.
90. A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem, S. C. de Castro, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 39, 57-65.
91. F. Cavani, F. Trifiro, P. Jiru, K. Habersberger, W. Tvaruzkova, *Zeolites*, **1988**, 8, 12.
92. T. Okihara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, **1996**, 41, 113.
93. M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R. J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal. A*, **2003**, 256, 51-68.
94. E. Lopez-Salinas, J.G. Hernandez-Cortez, I. Schifter, E. Torres-Garcia, J. Navarrete, A. Gutierrez-Carrillo, T. Lopez, P.P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal. A* **2000**, 193, 215.
95. B.M. Devassy, S.B. Halligudi, S.G. Hegde, A.B. Halgeri, F. Lefebvre, *Chem. Commun.*, **2002**, 1074.
96. B.M. Devassy, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Catal.*, **2005**, 231, 1.
97. B.M. Devassy, S.B. Halligudi, *J. Catal.*, **2005**, 236, 313.
98. F. Marme, G. Coudurier, J.C. V´edrine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 151.
99. Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2546.
100. A. V. Ivanov, T. V. Vasina, V. D. Nissenbaum, L. M. Kustov, M. N. Timofeeva, J. I. Houzvicka, *Appl. Catal. A*, **2004**, 259, 65-72.
101. J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha, *Appl. Catal. A*, **2003**, 256, 141-152.
102. B. M. Devassy, S. B. Halligudi, *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, **2006**, 253, 8-15.
103. B. M. Devassy, G. V. Shanghag, S. B. Halligudi, *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, **2006**, 247, 162-170.
104. P. Sharma, A. Patel, *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, 5, 439-447.
105. T. López, R. Gómez, *Langmuir*, **1999**, 15, 5820-5824.
106. J. G. Hernández, T. López, R. Gómez, *Memorias del XXII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, **2001**, 131-132.
107. E. López, J. G. Hernández, I. Schifter, E. Torres, J. Navarrete, A. Gutiérrez, T. López, P. P. Lottici, D. Bersani, *Appl. Catal.*, **2000**, 193, 215-225.

- 108.F. Claudine, L. M. Dezaneti, F. A. C. Garcia, J. de Macedo, J. Dias, S. Dias, K. Alvim, *Appl. Catal.*, **2010**, 153-161.
- 109.P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1980**, 21, 135.
- 110.W. Grunert, A. Y. Stakheev, W. Morke, *J. Catal.*, **1992**, 135, 269.
- 111.T. C. Liu, M. Forissier, G. Coudurier, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc.*, **1989**, 85, 1607.
- 112.C. Lous, J. M. Tatibouet, M. Che, *J. Catal.*, **1988**, 109, 354.
- 113.M. A. Banares, J. L. G. Fierro, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **1993**, 142, 406.
- 114.N. D. Spencer, C. J. Pereira, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, **1990**, 126, 546.
- 115.D. K. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs, *J. Catal.*, **1992**, 136, 539].
- 116.H. S. Ghandhi, H. C. Yao, H. K. Stepien, *Catalysis Under Transient Conditions, A.C.S. Symp. Ser.*, **1982**, 178, 143.
- 117.L. Améstica, R. Quijada, D. Villaseca, *Molibdeno: Propiedades, Aplicaciones, Mercado*, **2010**.
- 118.W. Grunert, A. Y. Stakheev, W. Morke, *J. Catal.*, **1992**, 135, 269.
- 119.C. Lous, J. M. Tatibouet, M. Che, *J. Catal.*, **1988**, 109, 354.
- 120.M. A. Banares, J. L. G. Fierro, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **1993**, 142, 406.
- 121.N. D. Spencer, C. J. Pereira, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, **1990**, 126, 546.
- 122.K. V. R. Chary, T. Bhaskar, G. Kishan, V. Vijayakumar, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 3936.
- 123.S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P. M. Patterson, B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, **2006**, 303, 35.
- 124.J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Stotch, M. Mikolajczyk, P. Michorczyk, *Appl. Catal. A*, **2006**, 313, 213.
- 125.A. S. C. Brown, J. S. J. Hargreaves, S. H. Taylor, *Catal. Lett.*, **1999**, 57, 109.
- 126.J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, *Catal. Lett.*, **2000**, 64, 141.
- 127.L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, **1980**, 66, 251.
- 128.H. Jeziorowski, H. Knözinger, P. Grange, P. Gajardo, *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 1825.
- 129.C. C. Williana, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 8791.
- 130.Y. C. Xie, Y. Q. Tang, *Adv. Catal.*, **1990**, 37, 1.

- 131.K. Muramatsu, M. G. Vizcarra, M. A. Sánchez, A. P. Solis, *Avances en Ingeniería Química*, **1989**, 383-390.
- 132.M. F. L. Jonson, A. P. Voss, S. H. Bauer, N. S. Chiu, *J. Catal.*, **1986**, 98, 5.
- 133.A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, T. Kameoka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **1989**, 32, 35.
- 134.E. L. Sham, E. M. Farfán, V. Murgía, L. Romero, J. C. Gottifredi, *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1998**, 2, 257-262.
- 135.A. N. Desikan, L. Huang, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 97, 10050-10056.
- 136.L. Wang, W. K. Hall, *J. Cat.*, **1980**, 66, 251.
- 137.I. Mansura, R. Scheet, K. Hirakawa, *J. Catal.*, **1980**, 63, 152-166.
- 138.E. A. El-Sharkawy, A. S. Khder, A. I. Ahmed, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**, 102, 128-137.
- 139.K. V. R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J. W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.*, **2004**, 226, 283-291.
- 140.A. Calafat, L. Avilán, J. Aldana, *Appl. Catal. A*, **2000**, 201, 215-223.
- 141.D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* **1994**, 146, 268-277.
- 142.Z. Liu, Y. Chen, *J. Catal.*, **1998**, 177, 314-324.
- 143.A. S. C. Brown, J. S. J. Hargreaves, *Top. Catal.*, **2009**, 52, 458-463.
- 144.S. B. Xie, K. D. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 10059.
- 145.Z.A. Omran, M. M. Mohamed, *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, 77, 704.
- 146.J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, *Cat. Lett.*, **2000**, 64, 141-146.
- 147.A. Benadda, A. Katrib, A. Barama, *Appl. Catal. A: General*, **2003**, 251, 93-105.
- 148.Y. Huang, B. Zhao, Y. Xie, *Appl. Catal. A: General*, **1998**, 172, 327-331.
- 149.K. Arata, M. Hino, *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1988**, 18, 1259-1260.
- 150.B. Y. Zhao, H. R. Ma, Y. Q. Tang, *J. Catal.*, **1995**, 16, 176.
- 151.S. P. Ahuja, M. L. Derrien, J. F. Lepage, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1970**, 9, 272.
- 152.C. Cheng, G. L. Schrader, *J. Catal.*, **1979**, 60, 276.
- 153.K. Y. S. Ng, E. Gular, *J. Catal.*, **1985**, 92, 340.
- 154.N. K. Nag, T. Fransen, P. Mars, *J. Catal.*, **1981**, 68, 77.
- 155.H. Kim, J. J. Lee, S. H. Moon, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2003**, 44, 287-299.

156. A. R. Beltramone, S. Crossley, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, T. V. Choudhary, *Catal. Lett.*, **2008**, 123, 181-185.
157. M. Sanati, A. Anderson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1993**, 106, 51.
158. K. V. Narayana, A. Venugopal, K. S. Rama, S. K. Masthan, V. V. Rao, P. K. Rao, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, 167, 11.
159. E. Prado, A. Boscaro, A. Vieira, E. A. Urquieta, *Catal. Today*, **2015**, 246, 184-190.
160. L. Zhenhua, Y. Tian, J. He, B. Wang, X. Ma, *J. of Energy Chem.*, **2014**, 23, 625-632.
161. L. Nacéra, A. Benadda, A. Djadoun, A. Barama, J. Blanchard, *J. of Mol. Cat. A: Chem*, **2016**, 425, 157-165.
162. C. Liu, W. Wang, Y. Xu, Z. Li, B. Wang, X. Ma, *Applied Surf. Science*, **2018**, 441, 482-490.
163. H. Zhang, Z. Wang, S. Li, Y. Jiao, J. Wang, Q. Zhu, X. Li, *Applied Thermal Eng.*, **2017**, 111, 811-818.
164. S. O. Omarov, E. A. Vlasov, D. A. Sladkovskiy, K. V. Semikin, A. N. Matveyeva, S. P. Fedorov, G. V. Oganessian, D. Y. Murzin, *Appl. Catalysis B: Env.*, **2018**, 246-259.
165. Y. Cao, J. Ch. Hu, Z. S. Hong, J. F. Deng, K. N. Fan, *Catal. Lett.*, **2002**, 81, 107.
166. J. M. Hernández, L. A. Cortez, R. García, A. Castillo, G. Sandoval, L. A. García, *J. Alloys and Comp.*, **2009**, 483, 425.
167. J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmenes, A. Vázquez, A. García, X. Bokhimi, *Catal. Today*, **2001**, 68, 21.
168. Y. Zhoulan, Z. Qinsheng, C. Shaoyi, *J. Cent. South. Inst. Min. Metall.*, **1993**, 24, 541-546.
169. B. Verastegui, J. C. Piña, T. Viveros, XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, **2006**, 203-209.
170. H. S. Ghandhi, H. C. Yao, H. K. Stepien, *Catalysis Under Transient Conditions*, A.C.S. Symp. Ser., **1982**, 178, 143.
171. L. Améstica, R. Quijada, D. Villaseca, *Molibdeno: Propiedades, Aplicaciones, Mercado*, **2010**.
172. J. R. Sohn, E. W. Chun, Y. I. Pae, *Bull. Korean Chem.*, **2003**, 24, 12.
173. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, **1998**, 41, 207.

- 174.A. W. Hull, *J. A. Chem. Soc.*, **1991**, 41, 1168.
- 175.M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 1.
- 176.V. Santos, M. Zeni, C. P. Bergmann, J. M. Hohemberger. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2008**, 17, 62.
- 177.J. R. Sohn, S. G. Lee, D. C. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2006**, 27, 1623-1632.
- 178.J. A. Moreno, G. Poncelet, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 210, 151-164.
- 179.A. Clearfield, G. P. D. Serrette, A. H. Khazi-Syed, *Catal. Today*, **1994**, 295-312.
- 180.M. S. Collado, E. Ramos, T. López, J. F. Pérez, *Emerging Fields in Sol-gel Science and Technology*, **2003**, 68, 211-218.
- 181.F. Babou, G. Coudurier, C. Viedrine, *J. Catal.*, **1995**, 152, 341.
- 182.S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 10059-10068.
- 183.T. Hirata, E. Asari, M. Katajima, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 110, 201.
- 184.G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, V. Sánchez, *Materials Chemistry and Physics*, **1998**, 55, 173-187.
- 185.S. N. Koc, G. Gurdag, S. Geissler, M. Guraya, M. Orbay, M. Muhler, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 225, 197-202.
- 186.J. Miciukiewicz, H. Knözinger, *Appl. Catal. A.*, **1995**, 122, 151.
- 187.B. Zhao, X. Xu, H. Ma, D. Sun, J. Gao, *Catal. Lett.*, **1997**, 45, 237.
- 188.E. Fernández, V. Sánchez, M. Panizza, M. M. Carnasciali, G. Busca, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1891-1897.
- 189.I. E. Wach, *Catal. Today*, **1996**, 27, 437.
- 190.I. Shupyk, J. Y. Piquemal, E. Briot, M. J. Vaulay, C. Connan, S. Truong, V. Zaitsev, F. Bozon, *Appl. Catal. A: General*, **2007**, 325, 140-153.
- 191.M. R. Smith, U. S. Ozkan, *J. Catal.*, **1993**, 141, 124.
- 192.M. S. Rana, S. K. Maity, J. Ancheyta, G. M. Dhar, T. S. R. Prasada, *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 268, 89-97.
- 193.Z. Li, L. Gao, S. Zhen, *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 236, 163-171.
- 194.A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernández, F. J. Fúnez, A. de Lucas, A. Otero, L. Rodríguez, J. L. Valverde, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 193, 139-146.
- 195.C. Ruby, G. Pechi, *Appl. Catal. A: General*, **1985**, 14, 15-20.

- 196.**L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Catal. Lett.*, **2001**, 77, 233-239.
- 197.**A. C. Ruíz, M. A. Melo, J. R. Souza, L. O. Alcazar, *Mater. Res.*, **2002**, 5, 173-178.
- 198.**M. L. Occelli, D. A. Schiraldi, A. Aroux, R. A. Keogh, B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 209, 165-177.
- 199.**B. Imelik, J. C. Vedrine, *J. Catal.*, **1995**, 153, 69.
- 200.**Y. Shinohara, *J. of Chem. Software*, **1997**, 4, 89.
- 201.**H. Lin, A. Ko, *J. of Chinese Chem. Society*, **2000**, 509-518.

Anexo A. Deshidratación de metanol con ZrO_2 .

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad Etileno (%)
10	4,3	100
20	4,0	
30	4,3	
40	3,5	
50	3,9	
60	3,7	
70	3,4	
80	3,9	

Anexo B. Deshidratación de metanol con los $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$.

Material	Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			Dimetil éter	Etileno
5Mo/ZrO ₂	10	6.7	100	0
	20	27.2	85	15
	30	28.7	85	15
	40	12.9	92	8
	50	12.3	92	8
	60	11.5	91	9
	70	9.6	89	11
	80	8.3	87	13
10Mo/ZrO ₂	10	52.0	90	10
	20	33.0	92	8
	30	27.3	93	7
	40	22.0	95	5
	50	21.7	91	9
	60	18.3	94	6
	70	18.4	94	6
	80	15.7	94	6
15Mo/ZrO ₂	10	39.2	86	14
	20	41.6	86	14
	30	34.4	89	11
	40	35.7	89	11
	50	36.8	87	13
	60	31.5	89	11
	70	29.3	89	11
	80	22.1	91	9

Anexo C. Deshidratación de etanol con ZrO₂.

Tiempo (min)	% Conversión	% Selectividad	
		Etileno	Acetaldehído
10	4.2	81	19
20	3.0	78	22
30	3.6	77	23
40	3.8	79	21
50	3.8	81	19
60	4.2	77	23
70	4.0	80	20
80	3.8	79	21

Anexo D. Deshidratación de etanol con materiales sintetizados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$.

Material	Tiempo (min)	% Conversión	% Selectividad	
			Dietil éter	Etileno
5Mo/ZrO ₂	10	12.6	0	100
	20	3.7	0	100
	30	2.5	0	100
	40	2.3	0	100
	50	2.0	0	100
	60	2.2	0	100
	70	2.2	0	100
	80	1.6	0	100
10Mo/ZrO ₂	10	97.4	12	88
	20	58.7	79	21
	30	10.8	0	100
	40	5.7	0	100
	50	4.0	0	100
	60	5.2	0	100
	70	4.3	0	100
	80	4.3	0	100
15Mo/ZrO ₂	10	71.0	53	47
	20	33.5	72	28
	30	7.7	0	100
	40	5.7	0	100
	50	5.5	0	100
	60	4.3	0	100
	70	4.4	0	100
	80	4.5	0	100

Anexo E. Craqueo catalítico de *n*-octano con materiales sintetizados $\text{MoO}_x^y/\text{ZrO}_2$ y ZrO_2

Material	Tiempo (min)	% Conversión	% Selectividad
			<nC8
ZrO_2	10	10.3	100
	20	10.6	
	30	9.6	
	40	0.6	
	50	0	0
	60	0	
	70	0	
	80	0	
5Mo/ ZrO_2	10	7.2	100
	20	13.7	
	30	13.7	
	40	10.4	
	50	12.2	
	60	11.5	
	70	10.2	
	80	10.1	
10Mo/ ZrO_2	10	19.3	100
	20	16.6	
	30	15.6	
	40	14.2	
	50	15.8	
	60	15.3	
	70	13.8	
	80	10.6	
15Mo/ ZrO_2	10	14.2	100
	20	13.7	
	30	13.7	
	40	10.4	
	50	12.2	
	60	11.5	
	70	10.2	
	80	10.1	