



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Sustitución de Fe^{3+} por
 Al^{3+} en la ferrita de zinc**

Tesis que presenta
JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO
para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias

Octubre 1998

DEDICATORIAS:

Dedico esta tesis especialmente:

A **DIOS** a quien le debo la vida

A mi esposa **MARÍA ANTONIA** y a mis hijos **VICTOR ANTONIO** y **KARINA**, por brindarme siempre su apoyo, motivación, amor y cariño, que fueron indispensables para la realización de este trabajo.

A mis padres Sr. **ARIEL TOLEDO RÍOS** y Sra. **SODELVA ANTONIO DE TOLEDO**, quienes me formaron y a quienes debo todo lo que soy.

A mis hermanos **VICTOR, BETY, SOBEIDA Y ROXANA**

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco sinceramente:

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades que me brindó para realizar la parte experimental de este trabajo en sus laboratorios.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de tesis doctoral.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por todo el apoyo que me brindó siempre.

Al Dr. Pedro Bosch Giral, director de este trabajo por brindarme sus conocimientos y su amistad.

Al Dr. Miguel Angel Valenzuela Zapata, co-director de este trabajo, por impulsarme siempre a seguir adelante, por sus enseñanzas y por su amistad.

A todos mis compañeros y amigos del IMP por su ayuda y apoyo, muy especialmente al Dr. Asención Montoya Romero, M. en C. Noel Nava, M. en C. Armando Vazquez, Dr. Héctor Armendariz Herrera y Dra. Ma. de Lourdes Guzman y a todos los que contribuyeron a enriquecer este trabajo con sus comentarios y conocimientos.

SUSTITUCIÓN DE Fe^{3+} POR Al^{3+} EN LA FERRITA DE ZINC

CONTENIDO.....	I
RESUMEN.....	III
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	3
2.1 Los óxidos y la catálisis.....	3
2.2 Método de coprecipitación.....	6
2.3 Método hidrotérmico.....	8
2.4 Estructura de los catalizadores.....	9
2.4.1 Estructura superficial.....	11
2.5 Incorporación de un tercer metal en las ferritas.....	13
2.6 Efecto de una fase extra.....	16
2.7 Mecanismo de la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno.....	16
2.8 Modelos para explicar la actividad	19
2.9 Objetivos.....	22
III. SECCION EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Síntesis.....	25
3.1.1 Método de coprecipitación.....	25
3.1.2 Método hidrotérmico.....	27
3.2 Caracterización.....	32
3.2.1 Difracción de rayos X.....	32
3.2.2 Fisisorción de nitrógeno.....	32
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.....	33
3.2.4 Espectroscopia Mössbauer.....	33
3.3 Actividad Catalítica.....	33
3.3.1 Descripción del equipo experimental.....	34
3.3.2 Condiciones de reacción.....	36
3.3.3 Definición de parámetros de reacción.....	37

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1 Estructura.....	38
4.1.1 Identificación de fases (DRX).....	38
4.1.1.1 Catalizadores coprecipitados.....	38
4.1.1.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico.....	42
4.1.2 Parámetros de red (DRX).....	47
4.1.2.1 Catalizadores coprecipitados.....	47
4.1.2.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico.....	49
4.2 Textura.....	52
4.2.1 Área superficial.....	52
4.2.1.1 Catalizadores coprecipitados.....	52
4.2.1.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico.....	55
4.2.2 Morfología (MEB y MET).....	60
4.3 Propiedades electrónicas.....	67
4.3.1 Catalizadores coprecipitados.....	67
4.3.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico.....	76
4.4. Propiedades catalíticas en la deshidrogenación de 1-buteno.....	88
4.4.1 Catalizadores coprecipitados.....	89
4.4.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico.....	100
4.4.3 Comparación entre catalizadores coprecipitados e hidrotérmicos.....	109
V. CONCLUSIONES.....	114
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	118

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de aluminio a la ferrita de zinc. Se sintetizaron catalizadores a partir de óxidos mixtos de fórmula: $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, con diferentes concentraciones de Al ($0 \leq x \leq 1.0$) mediante los métodos de coprecipitación e hidrotérmico. Los sólidos resultantes se calcinaron a 550°C y 750°C . Se estudiaron las propiedades estructurales, texturales y electrónicas de los catalizadores mediante diferentes técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, la adsorción de N_2 , la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, la espectroscopia Mössbauer, y se evaluó la actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno.

En los catalizadores preparados por coprecipitación la estructura espinela de la ferrita de zinc se formó al calcar el sólido a 550°C . Se comprobó que el aluminio se incorpora en los sitios octaédricos de la estructura formando el $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, debido a la disminución del parámetro de red. Al calcar a 750°C se segregaron fases de ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en las muestras de mayor contenido de aluminio ($x \geq 0.75$). La distorsión creada por la introducción de Al se extiende a la superficie modificando la distribución porosa de los catalizadores que pasó de unimodal a bimodal. El tamaño promedio de cristal disminuyó cuando aumentó el contenido de Al en los catalizadores calcinados a 550°C . La densidad de electrones "s" en el núcleo de Fe^{3+} aumentó con la concentración de aluminio indicando un aumento en el grado de covalencia de los enlaces Fe-O. Se encontró, además, un incremento en el gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo de Fe^{3+} cuando aumentó el contenido de Al, lo que se asoció al acomodamiento espacial del Al en los sitios octaédricos vecinos del Fe^{3+} . Al calcar los catalizadores a 550°C , el gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo de Fe^{3+} resultó mayor que los correspondientes calcinados a 750°C , lo que se asoció a iones OH^- que aún no se eliminan de la estructura y contribuyen al gradiente de campo eléctrico de átomo resonante. La incorporación de Al por coprecipitación promueve la conversión y rendimiento a butadieno sólo en los catalizadores calcinados a 550°C .

En los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico, la estructura espinela del $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ se formó a 140°C con presión autógena. El Al se incorpora en los sitios octaédricos desde la síntesis del material y no depende de la temperatura de calcinación. Sólo en el catalizador que no contiene aluminio se segregó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se incorporó a la estructura a medida que se aumentó la temperatura del tratamiento. El tamaño promedio de los cristales en los catalizadores calcinados a 550°C aumentó con la introducción del Al comportamiento contrario al observado por coprecipitación, en los calcinados a 750°C el tamaño promedio de cristales aumentó sólo hasta una concentración de Al de 0.25. La distribución porosa del material no se modificó con la introducción de Al como en los coprecipitados, el efecto de la temperatura de calcinación en la sinterización de los poros y por lo tanto en el área superficial no fue tan severo como en los coprecipitados. Se observó también un cambio en el gradiente de campo eléctrico de Fe^{3+} debido al acomodamiento espacial del Al en los sitios octaédricos vecinos, que también provoca un ligero aumento en el grado de covalencia de los enlaces Fe-O. La incorporación de Al por el método hidrotérmico favorece la conversión y rendimiento a butadieno en los catalizadores calcinados a 550°C . Estos resultados se pueden explicar en función de una transferencia de carga del Fe^{3+} al O^{2-} en el enlace Fe-O, por lo que los átomos de oxígeno enlazados a los átomos de Fe^{3+} y Al^{3+} son más básicos que los átomos de oxígeno únicamente enlazados al Fe^{3+} en el ZnFe_2O_4 . Sin embargo, en los catalizadores calcinados a 750°C , el catalizador que no contiene Al resultó más activo, el mejor rendimiento butadieno se observó en este catalizador, lo que se asoció a la difusión del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se segregó durante la síntesis a la estructura espinela de la ZnFe_2O_4 .

I. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos han adquirido relevancia en el contexto de la industria de la refinación del petróleo y de la petroquímica, en particular la deshidrogenación oxidativa de parafinas a olefinas y de olefinas a diolefinas para producir etileno, propileno, butenos, isobutileno, butadieno e isoprenos, que son la materia prima para la obtención de gasolina, polímeros, resinas sintéticas, etc.

Los procesos de deshidrogenación oxidativa presentan varias ventajas sobre los procesos de deshidrogenación normal: 1) Bajas temperaturas de reacción (350 – 450° C). 2) El equilibrio termodinámico no limita la reacción debido a que el hidrógeno producido se elimina del entorno de reacción mediante la formación de agua. 3) Como el oxígeno presente en la mezcla de alimentación reoxida superficie del catalizador inhibe la formación de carbón sobre el mismo, el proceso es autoregenerable. La única desventaja de este proceso es que se produce agua, producto de valor agregado nulo, mientras que en el proceso de deshidrogenación normal se produce hidrógeno, subproducto de alto valor agregado.

Entre los catalizadores de óxido de hierro, los antimonatos, los molibdatos, los vanadatos y las mezclas de estos mismos óxidos, destacan los compuestos denominados ferritas, obtenidos por la interacción del óxido de hierro con otros óxidos metálicos (ZnO, Cr₂O₃, CuO, MgO, etc.), aunque aún no se logra entender el papel que juega cada metal u óxido dentro del mecanismo de la reacción.

Las propiedades catalíticas de las ferritas dependen de la distribución de los cationes a través de los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura. La introducción de un tercer metal modifica la distribución de los cationes en los diferentes sitios y modifica el entorno electrónico de los sitios activos, que están directamente relacionados con el proceso de adsorción del hidrocarburo y por ende con su actividad catalítica.

En la gran mayoría de los estudios realizados en las ferritas ternarias se sustituye al Fe^{3+} por Cr^{3+} en la ferrita de zinc o ferrita de magnesio, con lo que se logra aumentar la conversión y selectividad a butadieno en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno. Aunque, no se ha logrado explicar el papel que desempeña el Cr^{3+} en el aumento de la actividad. Sin embargo, el Cr^{3+} tiene propiedades deshidrogenantes y puede desarrollar el ciclo de oxidación reducción que se tiene lugar durante la reacción. En este trabajo se estudiará el efecto que tiene la sustitución isomórfica del Fe^{3+} ($r_i=0.64\text{\AA}$) por Al^{3+} ($r_i=0.50\text{\AA}$) que tiene un radio iónico mucho menor que el hierro con lo que se espera provocar una fuerte distorsión de la estructura y por consiguiente modificar el gradiente de campo eléctrico en el entorno del Fe^{3+} de la ferrita de zinc. En base a esta modificación del entorno electrónico del Fe^{3+} se espera favorecer las etapas de adsorción del hidrocarburo, así como la sustracción del hidrógeno con lo que se aumentaría la conversión y selectividad a butadieno en la reacción global de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno.

II. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

2.1 Los óxidos y la catálisis

La utilización de óxidos de metales de transición como catalizadores en la industria química y petroquímica es, quizás, uno de los avances tecnológicos más importantes en el campo de la catálisis^(1,2,3). En la Tabla 1 se enlistan los procesos químicos que hacen uso de óxidos de metales de transición. Las reacciones de oxidación selectiva, amoxidación y deshidrogenación oxidativa constituyen la aplicación más importante, y el catalizador más frecuentemente usado es el óxido de hierro, ya sea como α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ o promovido con otros óxidos metálicos⁽⁴⁾.

En cuanto a las reacciones de deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos (parafinas y olefinas ligeras), la Phillips Petroleum Company ha aplicado comercialmente los sistemas basados en molibdatos^(5,6) y de fosfatos^(6,7) que procuran rendimientos a olefinas o diolefinas de aproximadamente 70 a 80%. La British Petroleum Company⁽⁸⁾ ha utilizado el sistema antimonio-estaño que procura rendimientos entre el 50 y el 60%, con el inconveniente de que siempre se deposita una pequeña cantidad de coque sobre el catalizador poroso y hay que regenerar los sitios activos con flujo de aire durante varios días. Son las ferritas los sólidos que la Petro Tex Company^(9,10,11) han elegido para el proceso Oxo-D: el rendimiento suele ser de aproximadamente 60%. La Nippon Zeon Company⁽¹²⁾, en su proceso, utiliza una mezcla de alimentación de butenos/butano y un catalizador multicompuesto basados en Bi-Mo-Fe-Cr-O.

Tabla 2.1 Reacciones catalizadas por óxidos de metales de transición.

REACCIÓN	CATALIZADOR	REF.
Deshidrogenación Oxidativa:		
Etilbenceno a estireno	Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, V-Ti-O.	4,100,101
Isopentano, isopenteno a isopreno	Sn-Sb-O	4
Butano, buteno a butadieno	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ZnCrFeO_4 , MgCrFeO_4 , MnFe_2O_4	64,102-104 105,96 42-49
	Bi-Mo-O, V-P-O, Mg-V-O	106,107
Metanol a formaldehído	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3	4,79
Oxidación Selectiva:		
Butano, buteno anhídrido maleico	V-P-O	4,108
Propileno a acroleína, ácido acrílico	Bi-Mo-O, Co-Mo-Te-O, Sb-V-Mo-O	4, 109 110
Benceno a anhídrido maleico.	V-P-O, V-Sb-P-O	4
O-Xileno, nafteno a anhídrido ftálico	V-O promovido	4
Metano a metanol y formaldehído	Mo-O, V-O	4,79,111
Etileno a óxido de etileno	Fe-Mo-O	4,109
Metil etil cetona a biacetil	Co-O promovido con Ni, Cu.	4
Metil etil cetona a acetaldehído y Ácido acético	V-Mo-O	4
Butano buteno a acetaldehído, ácido Acético	V-Ti-O	4
Amoxidación:		
Propileno a acrilonitrilo	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$, Bi-Mo-O, U-Sb-O, Bi-Sb-Mo-O	4,112,113 4
Otros:		
Oxidación de SO_2	Fe_2O_3	101
Oxidación de CO	Fe_2O_3	101
Hidratación de acetileno	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	101
Cloración de propileno	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	101
Descomposición de HBr	Fe_2O_3	101
Reacción de mutación	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	100

Las ferritas se obtienen por interacción del óxido de hierro con otros óxidos metálicos como el ZnO, el MgO, el Cr₂O₃, el Co₂O₃, etc. En la revisión bibliográfica realizada no se encontró información alguna sobre la introducción de aluminio en las ferritas utilizadas en el proceso de deshidrogenación oxidativa. Por lo tanto, el sistema ZnFe_{2-x}Al_xO₄ es un sistema novedoso para este tipo de reacciones.

Por otra parte, las ferritas constituyen un tipo de óxidos metálicos muy importantes desde un punto de vista tecnológico: sus altos momentos de saturación magnética y su alta resistencia eléctrica las hace útiles en circuitos de alta frecuencia. Otros usos relevantes de estos materiales se han encontrado en las cintas magnéticas, en la tecnología de microondas, de los pigmentos y, el más importante para el caso que aquí nos ocupa, en la catálisis heterogénea^(13,14). Un factor clave en todas estas aplicaciones es el control de las propiedades químicas y físicas. Sólo un diseño adecuado de la composición química y de la estructura cristalina procura el material deseado.

Las ferritas binarias se pueden obtener por reacción en estado sólido del Fe₂O₃ y de un MeO (ZnO, MgO, CuO, LiO, etc.) siguiendo el método cerámico convencional⁽¹⁵⁾. Se requiere de temperaturas altas, por lo que el tamaño de cristal, la morfología y la homogeneidad microscópica del sólido obtenido pueden variar⁽¹⁶⁾. Como consecuencia, se han desarrollado otros métodos de síntesis que permiten obtener ferritas metálicas poniendo especial énfasis en el control del tamaño de cristal y en la morfología de las espinelas. Destacan el método de coprecipitación⁽¹⁷⁾, la hidrólisis de compuestos orgánicos por sol

gel⁽¹⁸⁾, la combustión de sólidos de sales precursoras⁽¹⁹⁾ y la descomposición hidrotérmica de complejos⁽²⁰⁾.

2.2 Método de coprecipitación

En este método químico conocido como de precipitación, se parte de precursores inorgánicos, específicamente las sales de los metales requeridos. Estos reaccionan con el agua y se hidrolizan, formando una mezcla de hidróxidos metálicos insolubles que precipitan al aumentar el pH de la solución mediante la adición de una base (hidróxidos o carbonatos de amonio, sodio o potasio)⁽²¹⁾. Los parámetros a controlar en esta primera etapa del método son en primer lugar la naturaleza de la solución acuosa de las sales inorgánicas, ya que dependiendo de la relación molar de hidrólisis es el tipo de ligandos (oxo, hidroxilo o aquo)⁽²²⁾ que se obtiene en la mezcla de hidróxidos. El objetivo de la precipitación es obtener un sol (partículas microscópicas no visibles). Un control estricto de este proceso conduce a la formación de una estructura porosa en el catalizador. La precipitación ocurre en tres etapas: supersaturación, nucleación y crecimiento. Es necesario controlar también el aumento del pH o la velocidad de adición del agente precipitante, a través del cual se aproxima a la región de supersaturación. En esta región las partículas, mediante un proceso de dos etapas se nuclean y crecen. La nucleación procede espontáneamente a través de la formación de $(OH)_n$ o por la adición de "semillas". Estas son impurezas tales como polvo, fragmentos de partículas o rugosidades en la superficie del recipiente. La velocidad de nucleación se puede aumentar a propósito mediante la adición de núcleos de semillas. El crecimiento procede entonces a través de la adsorción de iones en la superficie de este

núcleo sembrado. Este proceso de crecimiento depende de la concentración, de la temperatura y del pH.

Los soles tienen altas energías superficiales las cuales se minimizan a través del crecimiento de la partícula o aglomeración. Se forman tres tipos de aglomerados: hidrogeles, floculados o precipitados másicos. Los hidrogeles son más importantes en catálisis. Los hidrogeles tienen estructura tridimensional de enlaces que se pueden modificar colocando pequeñas partículas ordenadamente a largo alcance mediante enlaces de hidrógeno vía moléculas de agua intersticiales⁽²¹⁾. Se obtiene un orden más homogéneo en geles derivados de soles con una distribución estrecha de tamaño de partícula. Sin embargo, estas son móviles y muy inestables, por lo que crecen a través de un proceso de colisión y coalescencia. Los factores que determinan este crecimiento dependen de la naturaleza de la interacción de estos hidróxidos y las moléculas de agua⁽²¹⁾. Los hidrogeles posteriormente se lava y se filtra. Estas etapas se pueden invertir realizando primero el filtrado y posteriormente el lavado con cantidades sucesivas de agua hasta un nivel satisfactorio de impurezas. Se debe tener cuidado con los lavados sucesivos porque el gel puede peptizar y pasar a través del filtro.

El secado es necesario para eliminar la gran cantidad de agua que contiene el hidrogel, es de esperarse que ocurra algún colapso de la estructura, por lo que se debe tener especial cuidado en el control de la temperatura durante el proceso de secado. Cuando casi

toda el agua exterior desaparece el proceso de secado ha terminado y el material ahora se llama xerogel.

La calcinación es el proceso térmico posterior al secado, donde ocurren varios procesos: eliminación de agua químicamente enlazada, transformación del hidróxido a óxido, cambios en el volumen de poro y distribución de tamaño de poro, transformaciones de fase y estabilización de las propiedades mecánicas.

2.3 Método hidrotérmico

Este es un método a través del cual se obtienen las zeolitas. El proceso hidrotérmico ocurre en los yacimientos zeolíticos naturales cuando se exponen al vapor de agua a temperaturas y presiones elevadas, las zeolitas recristalizan, sufren cambios en su estructura dando origen a otros tipos de zeolitas⁽²³⁾. El entendimiento del mecanismo y condiciones de recristalización de las zeolitas en los yacimientos naturales hizo posible la obtención de zeolitas sintéticas. Este método comprende la preparación de co-gel, preparados por coprecipitación, los cuales se depolimerizan por iones OH⁻ dando origen a núcleos cristalinos^(24,25). La nucleación y cristalización inicia a velocidades determinadas por la temperatura y la presión. Esta digestión continua hasta que termina la reacción y puede tardar desde horas hasta días en algunos casos.

La síntesis de materiales por éste método, es un proceso de cristalización regido por las leyes del crecimiento de cristal⁽²⁶⁾. Sand⁽²⁷⁾ resume algunos de los factores que

determinan el proceso de cristalización durante las reacciones hidrotérmicas en síntesis de zeolitas:

1. Precipitación de una gel inicial
2. Disolución de la gel con el tiempo
3. Un evento o varios eventos que permiten la nucleación de la estructura. Esto puede ser a partir de la gel o de la fase en solución.
4. Cristalización continuada y crecimiento de cristal de estas estructuras a partir del gel o la fase en solución.
5. Disolución de alguna fase inicial pero metaestable.
6. Cristalización continuada y crecimiento de cristal de una nueva pero más estable fase cristalina mientras que la fase metaestable inicial se disuelve.
7. Cristalización y crecimiento de cristal de la fase cristalina final

Este método de preparación se ha explotado recientemente para sintetizar ferritas de zinc, magnesio, níquel, manganeso, etc., partiendo de sales tales como: cloruros, nitratos, quelatos, citratos y acetatos. Se obtiene un material muy fino con estructura cristalina bien definida, con un mejor control en el tamaño de partícula y morfología del material⁽²⁸⁻³⁰⁾. Sin embargo, no se encontraron estudios extensos sobre la aplicación del método hidrotérmico a la síntesis de ferritas, sobre todo el efecto de los factores que influyen en el proceso de cristalización como son temperatura y presión, concentración y pH.

2.4 Estructura de los catalizadores

La forma más estable del óxido de hierro es la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que se obtiene por simple tratamiento térmico de la sal precursora a altas temperaturas en atmósfera de

aire. La estructura de la hematita es de tipo corindón, en la que cada Fe^{3+} está situado en un octaedro formado por seis O^- y cada O^- está situado en un tetraedro de Fe^{3+} ⁽³¹⁾.

Al combinar el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en solución sólida con el óxido de zinc, se forma el compuesto denominado ferrita de zinc (ZnFe_2O_4). La fórmula general de las ferritas es MeFe_2O_4 donde Me representa un ion metálico divalente con un radio iónico de aproximadamente 0.6 y 1.0 Å, que pueden ser iones metálicos de elementos de transición como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg y Cd. Poseen estructura espinela normal con una celda unitaria compuesta por ocho moléculas de MeFe_2O_4 en donde los iones oxígeno están centrados en las caras. En este empaquetamiento de estructura cúbica existen dos tipos de sitios intersticiales: los sitios tetraédricos y los octaédricos que están rodeados de 4 y de 6 átomos de oxígeno respectivamente. El arreglo consta de un total de 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos, pero solamente 8 y 16 de ellos están ocupados por Zn y Fe respectivamente⁽³²⁾ (figura 2.1).

Muchas de las propiedades de las ferritas con estructura espinela (*i.e.* magnéticas, semiconductores, catalíticas, etc.) dependen de la distribución de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos⁽³³⁾. En este contexto, las espinelas ternarias (que a menudo se describen como soluciones sólidas entre dos espinelas binarias⁽³⁴⁾) son relevantes, ya que la introducción de un tercer metal permite modificar la distribución de los cationes en los diferentes sitios. Por lo tanto, por medio de una selección apropiada de un catión sustituyente y de una composición química adecuada se espera controlar las propiedades

de las ferritas. La ocupación de un sitio no se puede predecir en espinelas ternarias con el concepto de energía de preferencia de los sitios tal y como se aplica para las espinelas binarias⁽³⁵⁾. Por tal motivo, es necesario un estudio cuidadoso de nuevos sistemas de espinelas ternarias para un mejor entendimiento y control de las propiedades de estos sistemas complejos. La incorporación de Cr o de Al se hace por sustitución isomórfica del Fe^{3+} en las posiciones octaédricas (B) de la espinela normal de la ferrita de zinc, por lo tanto se mantiene la estructura espinela normal, debido a que estos metales siempre ocupan los sitios octaédricos o a que tienen una alta energía de preferencia por las posiciones octaédricas.

2.4.1 Estructura superficial

Numerosos estudios se han llevado a cabo con el objeto de explicar la estructura superficial de las espinelas de óxidos metálicos. Shelef y colaboradores^(36,37), mediante la técnica de dispersión iónica de baja energía (LEIS), han establecido que los cationes coordinados en las posiciones tetraédricas no son accesibles a los reactivos, es decir, que no están expuestos en la superficie. Por otro lado, Allen y colaboradores⁽³⁸⁾, de estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), concluyeron que la composición superficial de numerosas espinelas de óxidos de metales de transición refleja la composición estequiométrica del volumen. Sin embargo, se debe considerar que la técnica de XPS proporciona información de varias capas superficiales del sólido y la información obtenida por LEIS se limita a la capa atómica más expuesta.

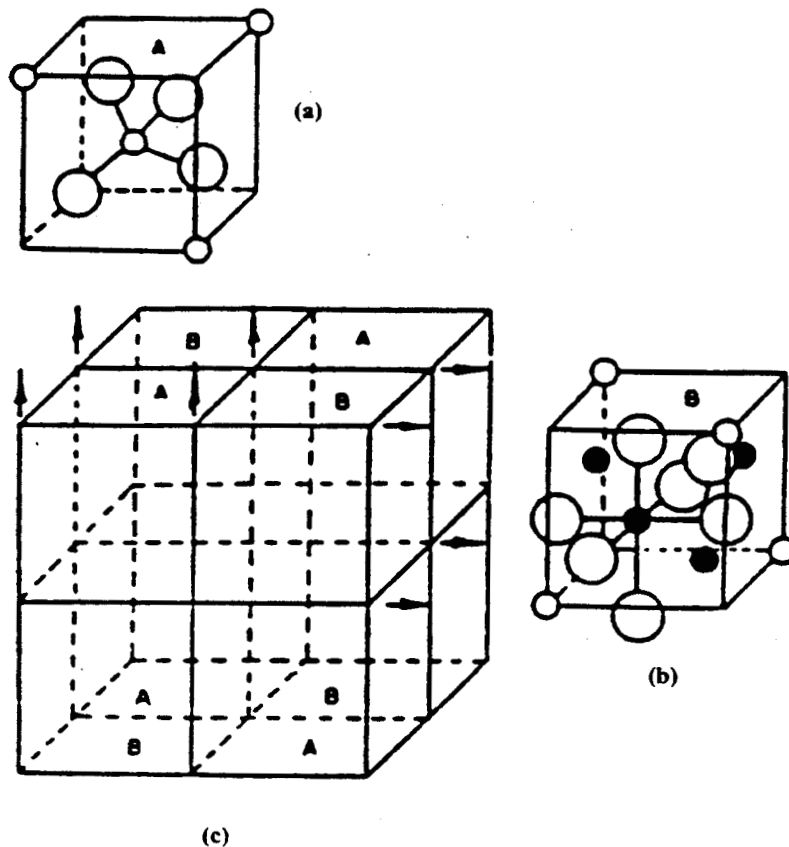


Figura 2.1. Celda unitaria de una estructura espinela. (a) Coordinación tetraédrica, (b) Coordinación octaédrica y (c) Celda unitaria total. Los círculos grandes representan iones oxígeno, los círculos pequeños y negros representan los cationes metálicos en sitios octaédricos (Fe^{3+}) y los círculos pequeños sin colorear son los cationes metálicos en posiciones tetraédricas (Zn^{2+}).

Beaufils y Barbaux⁽³⁹⁾, por estudios de difracción diferencial de neutrones superficiales (SDD), concluyeron que las superficies de las espinelas normales e invertidas consisten tanto de planos (111) como (110) que sólo exponen cationes coordinados en posiciones octaédricas. Angevaere y colaboradores⁽⁴⁰⁾ indican que ambos sitios tetraédricos y octaédricos interaccionan con el CO, por adsorción de CO y por espectroscopia infrarroja.

Por otro lado, Jacobs y colaboradores⁽⁴¹⁾ por sustitución de Mn y Co en los diferentes sitios de la estructura Mn_3O_4 y Co_3O_4 con cationes (Al, Zn) inactivos para la reacción seleccionada (reducción de nitrobenzeno a nitrosobenceno) y por la técnica de LEIS, han sugerido que los sitios octaédricos están casi exclusivamente expuestos en la superficie y que sólo estos sitios participan en la reacción. La ausencia de sitios tetraédricos en la superficie parece ser una propiedad generalizada en las espinelas.

2.5 Incorporación de un tercer metal en las ferritas

El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por sí solo es muy activo en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos, pero su actividad decae rápidamente debido a una sobrerreducción del sólido más allá del Fe^{2+} . Al adicionar otro metal como el Zn, Mg, Cr, Mn, Co, etc. al óxido de hierro se logra que la fase espinela sea más estable pero menos activa y al mismo tiempo se inhibe el grado de reducción del sólido. La incorporación del Cr^{3+} al $ZnFe_2O_4$ o al $MgFe_2O_4$ da origen a una espinela ternaria más activa y más estable. Se ha elegido substituir el Fe^{3+} por Cr^{3+} debido a que el cromo tiene una alta energía de preferencia por los sitios octaédricos y a que su radio iónico es equivalente al del Fe^{3+} ; además el cromo tiene también propiedades deshidrogenantes.

Rennard y Kelh⁽⁴²⁾ estudiaron la incorporación de Cr^{3+} en los sitios octaédricos tanto del $ZnFe_2O_4$ como del $MgFe_2O_4$, encontrando que esta sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Cr^{3+} incrementa en gran escala la actividad y la selectividad en la deshidrogenación

oxidativa del 1-buteno e inhibe la reducción del volumen. El efecto de la adición del Cr^{3+} es más drástico en la ZnFe_2O_4 que en la MgFe_2O_4 , pero cuando se han sustituido la mitad de los átomos de Fe^{3+} , las propiedades catalíticas de ambos sólidos son similares, aunque no se ha logrado explicar el papel del Cr^{3+} en el aumento de la actividad.

Massoth y Scarpiello⁽⁴³⁾ caracterizaron el sistema anterior encontrando que tanto en el ZnFe_2O_4 como en el ZnFeCrO_4 sólo se reducen algunas capas superficiales, mientras que en el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y en el $\alpha\text{-FeCrO}_3$ la reducción abarca todo el volumen del sólido. Gibson y Hightower^(44,45) estudiaron el mecanismo de la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno en presencia de ferritas suponiendo un mecanismo redox. Por otro lado, Sterred y McIlvried⁽⁴⁶⁾ obtuvieron una cinética de primer orden para el buteno y de orden cero para el oxígeno.

Hanqing y colaboradores⁽⁴⁷⁾ estudiaron por espectroscopia Mössbauer y EPR la incorporación del Cr^{3+} al ZnFe_2O_4 y explicaron que el Cr^{3+} incrementa la actividad y la estabilidad del sólido estabilizando el Fe^{3+} del catalizador en un estado de alto spin. Cuando se soporta el ZnFeCrO_4 en SiO_2 el catalizador no es estable debido a que el soporte interactúa con la fase soportada originando fases que alteran el entorno electrónico del Fe^{3+} en la fase activa del catalizador.

Yang y colaboradores⁽⁴⁸⁾, al estudiar la incorporación del Cr^{3+} en el MgFe_2O_4 en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno, establecieron una correlación entre las propiedades catalíticas y la estructura cristalográfica: MgFe_2O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ambos con

estructura tipo espinela inversa, presentan propiedades catalíticas similares, pero diferentes a las del ZnFe_2O_4 cuya estructura espinela es normal.

Amirbekov y colaboradores⁽⁴⁹⁾ estudiaron las mezclas de óxidos $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y comprobaron un alto rendimiento a butadieno en la deshidrogenación oxidativa de butenos, que atribuyeron a la aparición de la ferrita de magnesio y ferrita de zinc con estructura espinela sobre una superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuando los sistemas se exponen al medio de reacción. Esta fue la única referencia encontrada en la que intervienen el Zn, el Fe y el Al en el catalizador de la deshidrogenación oxidativa de 1-buteno.

Por espectroscopia Mössbauer se han caracterizado varias ferritas en las que se sustituyen iones de Fe^{3+} , tanto en posiciones octaédricas como en posiciones tetraédricas, por diferentes metales con el objeto de investigar la perturbación electrónica que esto causa alrededor del núcleo de Fe^{3+} . Osborne y colaboradores^(50,51) estudiaron el sistema $\text{Fe}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y observaron una deficiencia electrónica alrededor del núcleo de Fe^{3+} , deficiencia que aumenta a medida que crece el grado de sustitución del Cr^{3+} por Al^{3+} . Este efecto se puede atribuir a diferencias en los radios iónicos y se ha denominado distorsión asociada al acomodamiento espacial del sustituyente, en este caso Al^{3+} . Sin embargo, esta deficiencia electrónica puede originarse también por una diferencia en las electronegatividades del átomo sustituyente y del sustituido como en el $\text{Fe}(\text{CrRh})\text{O}_4$. Recientemente hemos observado⁽⁵²⁾ en los sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ y $\text{ZnFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ una

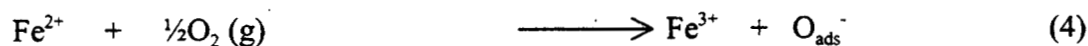
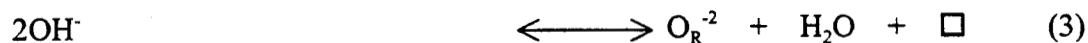
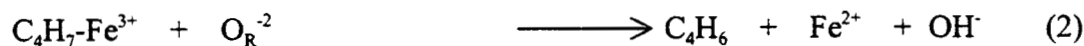
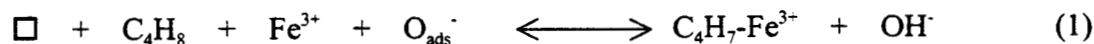
deficiencia electrónica alrededor del núcleo de Fe^{3+} similar que muestran rendimientos altos hacia la formación de butadieno.

2.6 Efecto de una fase extra

P. Ruiz y colaboradores^(53,54) encontraron que es necesario agregar una fase extra (Sb_2O_4 , BiPO_4 , SnO_2) al ZnFe_2O_4 para inhibir la desactivación e incrementar la estabilidad de la ferrita debido a la segregación de fases que ésta experimenta cuando actúa como única fase en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno. Estos autores propusieron la teoría del sinergismo^(55,56) para explicar el mecanismo de la promoción de la ZnFe_2O_4 con un óxido metálico. Es decir, que es por un mecanismo “Spill-over” de oxígeno, asociado a una fase extra, como se desarrolla el ciclo de oxidación-reducción de la ZnFe_2O_4 mediante la formación de especies de oxígeno móviles. Dichos oxígenos reoxidan el sitio reducido (Fe^{2+}) del catalizador, evitando así la sobrerreducción del sólido y la segregación de fases, manteniendo los niveles de actividad y de selectividad. Recientemente Zhang y colaboradores⁽⁵⁷⁾ observaron el mismo efecto al estudiar el ZnFe_2O_4 con una fase extra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenido por coprecipitación mediante un exceso estequiométrico de hierro.

2.7 Mecanismo de la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno

Diversos autores han propuesto que en las ferritas el centro activo para la reacción de deshidrogenación oxidativa de butenos es un Fe^{3+} expuesto en la superficie con especies de oxígeno adsorbidas⁽⁴³⁻⁴⁵⁾. Basándose en esta hipótesis Rennard y Kelh⁽⁴²⁾ propusieron el siguiente mecanismo:



Donde \square es un sitio aniónico adyacente a un Fe^{3+} , O_{ads}^- es un ión oxígeno adsorbido, O_R^{-2} es un oxígeno de la red y $C_4H_7-Fe^{3+}$ es un complejo formado entre el Fe^{3+} y un radical alílico.

Este mecanismo consta de seis características principales:

1. No se requiere de la reducción del Fe^{3+} a un estado mayor que el Fe^{2+} .
2. En presencia de oxígeno en la fase gas, la reacción de isomerización de la doble ligadura se produce por un proceso reversible del paso 1.
3. En ausencia de oxígeno en la fase gaseosa, se produce butadieno hasta que el oxígeno adsorbido se consume y sólo se reducen los Fe^{3+} superficiales.
4. Las etapas lentas de la reacción son los pasos 1 y 2, la sustracción de los dos átomos de hidrogeno del hidrocarburo, por lo tanto la formación de butadieno es de orden cero respecto al oxígeno.
5. Si los productos de isomerización provienen únicamente de un proceso reversible del paso 1, entonces las reacciones de isomerización no se estabilizarían.
6. La cinética de formación del butadieno debe estar de acuerdo con un modelo de adsorción de doble sitio.

El mecanismo fue modificado ligeramente por Gibson y Hightower^(44,45) para explicar sus resultados experimentales en los que se asume que la reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo "redox". Este esquema se presenta en la figura 2.2. El centro activo para la adsorción del hidrocarburo lo constituyen una zona de vacancias y un oxígeno adsorbido,

donde este último se encarga de la sustracción de un primer hidrógeno, generando un grupo OH^- y un radical alílico C_4H_7 , unido mediante un enlace π a un Fe^{3+} . La sustracción del otro hidrógeno se lleva a cabo por un oxígeno de la red del catalizador, originando un complejo $\text{C}_4\text{H}_6\text{-Fe}^{3+}$ que se disocia produciendo butadieno y reduciendo el Fe^{3+} a Fe^{2+} . Los grupos hidróxilos se recombinan para formar agua y la reoxidación ocurre con la adsorción del oxígeno de la fase gaseosa. Proponen que la desactivación observada en sus catalizadores se debe a la formación de pequeñas porciones de vacancias cationicas junto con un incremento en el número de sitios Fe^{2+} en la superficie del catalizador.

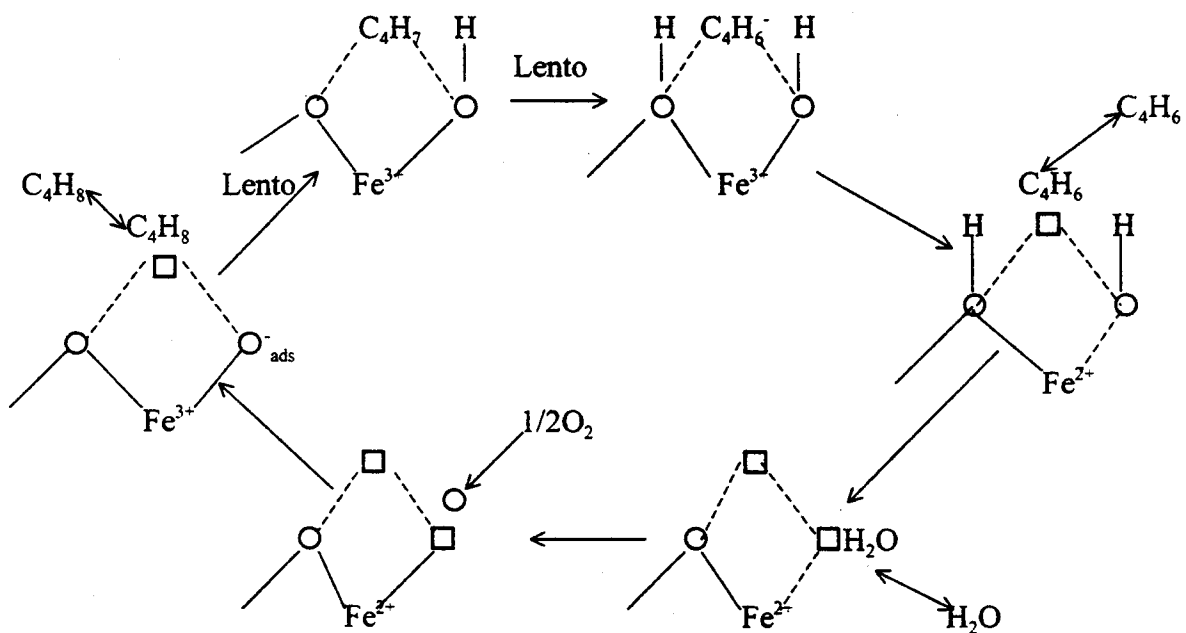


Figura 2.2 Esquema del mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidativa sobre ferritas⁽⁴⁴⁾.

2.8 Modelos para explicar la actividad catalítica

Algunos autores⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾ han atribuido la actividad y la selectividad de estos materiales a la movilidad del oxígeno tanto en la superficie como en la estructura del sólido. Sokolovskii⁽⁶¹⁾, entre otros, ha hecho una extensa revisión sobre los requerimientos de los catalizadores para la oxidación total y para la oxidación selectiva, concluyendo que un catalizador para la oxidación total debe tener en la superficie una cantidad suficiente de oxígeno débilmente enlazado, que sea diferente del oxígeno de la red del catalizador, lo cual es indeseable en los catalizadores para la oxidación selectiva. Por otra parte, Kung y colaboradores⁽⁶²⁾ han concluido que, en los catalizadores para la reacción de deshidrogenación oxidativa, la energía de enlace del oxígeno reticular debe ser moderada, ya que un oxígeno débilmente enlazado es muy activo pero poco selectivo, y un oxígeno fuertemente enlazado a la superficie es selectivo pero muy poco activo.

En los catalizadores para la reacción de deshidrogenación oxidativa es necesaria la presencia de un ion metálico (como el Fe^{3+}) fácilmente reducible que sea capaz de soportar el ciclo de oxidación-reducción, pero su actividad dependerá del entorno electrónico o de la estructura. Kung y colaboradores⁽⁶³⁾ han comparado las diferencias en selectividad entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeCrO_4 , ZnFe_2O_4 , y las han atribuido a diferencias estructurales:

1. La superficie de la estructura espinela posee sitios de vacancias catiónicas no presentes en una superficie de estructura corindón; dichas vacancias son ricas en electrones e incrementan la basicidad de los oxígenos vecinos, los cuales pueden fácilmente sustraer

un protón del hidrocarburo adsorbido aumentando así la velocidad de producción del butadieno.

2. En una estructura espinela existe una fila ininterrumpida de cationes octaédricos, los cuales probablemente deslocalizan la carga con más eficiencia que una fila interrumpida de cationes octaédricos en una estructura corindón, así se facilita el mecanismo redox y se evita la sobrerreducción del sólido.

Por otro lado se ha propuesto para el α - Fe_2O_3 ^(58,64), el γ - Fe_2O_3 ⁽⁶⁵⁾, el ZnFe_2O_4 ^(66,67) y el MgFe_2O_4 ⁽⁴⁸⁾, la presencia de dos tipos de sitios activos, uno responsable de la oxidación parcial y otro responsable de la oxidación total, y que la alta o baja selectividad se debe precisamente a la alta o baja densidad de dichos sitios en el catalizador.

Todos estos modelos explican las diferencias en actividad y selectividad en función de la fuerza de los enlaces Me-O y de las diferencias estructurales en los diferentes sólidos. En la gran mayoría de los estudios conocidos (Tabla 2) se hace la sustitución isomórfica del Fe^{3+} por el Cr^{3+} en las posiciones octaédricas; dichos metales tienen radios iónicos similares, por lo tanto no se observan modificaciones del entorno electrónico del sitio activo de Fe^{3+} . Además, el Cr es un metal activo para la deshidrogenación. La introducción de Al en los sitios octaédricos de la estructura espinela del ZnFe_2O_4 , posiblemente origine una deficiencia electrónica adicional en el ión de Fe^{3+} . En la revisión bibliográfica no se encontró ningún trabajo sobre este punto. Las modificaciones del entorno electrónico del Fe^{3+} se pueden lograr mediante la adición de un metal de radio iónico diferente o mediante

la adición de un metal de diferente electronegatividad. Se ha elegido introducir el aluminio porque tiene un radio iónico muy pequeño en comparación con el Fe^{3+} , además la coordinación más estable del Al^{3+} es la octaédrica por lo que tiene alta energía de preferencia por los sitios octaédricos. Por lo tanto, la sustitución del Fe^{3+} por el Al^{3+} no varía el tipo de estructura espinela normal del sólido.

Las modificaciones del ambiente electrónico del Fe^{3+} deben estar directamente relacionadas con el proceso de adsorción del hidrocarburo y por ende con su actividad catalítica. En este estudio se pretende provocar deficiencias de electrones en el entorno del núcleo de Fe^{3+} por sustitución isomórfica con un metal de radio iónico más pequeño como el Al^{3+} (metal con alta energía de preferencia por las posiciones octaédricas e inactivo en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos) que provoque una distorsión en los sitios octaédricos de la espinela normal y que permita observar su influencia en la actividad catalítica.

Los procesos catalíticos comprenden pasos elementales como el rompimiento y la formación de enlaces en las moléculas que reaccionan, así como la transferencia de electrones entre éstas y el sólido catalítico. Por consiguiente, las perturbaciones electrónicas alrededor del Fe^{3+} deben estar directamente relacionadas con la propiedades catalíticas, principalmente con el proceso de adsorción del hidrocarburo.

2.8 Objetivos

Dado el interés científico y tecnológico de las ferritas, el objetivo principal del presente trabajo de investigación es contribuir al entendimiento del efecto de la incorporación de un tercer metal (Al^{3+}) en la ferrita de zinc ($ZnFe_{2-x}Al_xO_4$, $0 \leq x \leq 1.0$), la modificación de sus propiedades fisicoquímicas (propiedades texturales, estructurales, electrónicas y morfología) y su participación en la actividad catalítica.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener catalizadores $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ con aluminio incorporado en los sitios octaédricos de la estructura preparados por dos métodos diferentes (coprecipitación e hidrotérmico).
2. Caracterizar los catalizadores para conocer sus propiedades texturales, estructurales y electrónicas.
3. Evaluar las propiedades de los catalizadores sintetizados en la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno.
4. Establecer las correlaciones entre los parámetros que intervienen en los diferentes métodos de síntesis y las características estructurales de los catalizadores obtenidos. Explicar las propiedades catalíticas de los distintos $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ en función de sus características estructurales y de sus propiedades electrónicas.

Tabla 2.2 Resumen bibliográfico sobre ferritas.

CATALIZADOR	MÉTODO	CARACTERIZACIÓN	EFEECTO DOMINANTE	REF
ZnFeCrO ₄ , MgFeCrO ₄	Coprecipitación	Espectroscopia Mössbauer, Susceptibilidad magnética, Deshidrogenación oxidativa de 1-buteno.	Grado de reducción del volumen. Intermediario alílico.	42
ZnO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnFeCrO ₄	Calcinación, coprecipitación	Termorreducción programada con H ₂ (TPR) y con buteno.	Pérdida de sólo dos monocapas de oxígeno en las espinelas. Fe-O un centro activo.	43
CoFe ₂ O ₄ , CuFe ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄	Alfa-Inorganics Comercial	Deshidrogenación oxidativa, intercambio con deuterio y conductividad eléctrica.	Dependencia con el oxígeno gaseoso.	45
MeFe ₂ O ₄ , Me= Mg, Mn, Co, Ni, C u, Zn, Cd	Mezcla de hidróxidos	Intercambio isotópico de oxígeno.	Reactividad del oxígeno de la superficie.	60
K ₂ Fe _{2-x-y} Si _x Cr _y O ₄	Desconocido	Deshidrogenación oxidativa de n-buteno.	Solución sólida entre el Si y el Cr con la ferrita de potasio	114
ZnFeCrO ₄	Coprecipitación	Deshidrogenación oxidativa de n-buteno.	Establece la cinética de la reacción.	46
CoFe ₂ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	Alfa-Inorganics Comercial	Espectroscopia Mössbauer.	Grado de reducción en catalizadores usados.	115
MgFe ₂ O ₄	Columbian Carbón Co. Comercial	Trazadores isotópicos con deuterio y ¹⁴ C.	Cinética y mecanismos de reacción.	44
α-Fe ₂ O ₃	Calcinación	Desorción a temperatura programada (TPD).	Especies de oxígeno desorbido.	116
ZnFe ₂ O ₄ ZnFeCrO ₄ ZnFeCrO ₄ /SiO ₂	Coprecipitación e impregnación	Espectroscopia Mössbauer y Resonancia Paramagnética.	Estructura de centro activo para la reacción.	47

Tabla 2.2 (continuación)

CATALIZADOR	MÉTODO	CARACTERIZACIÓN	EFECTO DOMINANTE	REF
ZnFe ₂ O ₄	Congelado, secado	TPD, deshidrogenación oxidativa de butenos por pulsos.	Sitios independientes para la deshidrogenación y combustión.	66
γ-Fe ₂ O ₃	Reducción y reoxidación	Intercambio isotópico de ¹⁸ O, oxidación de CO.	Reactividad y movilidad del oxígeno de la red.	117
α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Reducción y reoxidación	Deshidrogenación oxidativa de butenos.	El oxígeno de la red interviene en la reacción.	102
MgO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ZnO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	Difracción de rayos X.	Aparición de fases ZnFe ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ .	49
α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , αFeCrO ₃ , ZnFe ₂ O ₄	Reducción, reoxidación, congelado, secado	Deshidrogenación oxidativa de butenos por pulsos.	Diferencias estructurales y efecto de los aditivos.	63
α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃	Reducción y reoxidación	TPD-butenos, reacción por pulsos.	Correlación estructura y selectividad.	67
Fe-Cr-Al-O	Sol-gel	Espectroscopia del IR, Reducción de óxido nítrico con amonía.	Interacción entre el NO y NH ₃ adsorbido.	118
MgFe ₂ O ₄ MgFeCrO ₄	Coprecipitación	Deshidrogenación oxidativa de butenos.	Efecto del vapor de agua.	48
ZnFe ₂ O ₄ + Sb ₂ O ₄ , BiPO ₄ , SnO ₂	Citrato, mezcla mecánica	Difracción de rayos X, microscopia electrónica, deshidrogenación oxidativa de buteno.	Estabilización de la espinela por la presencia de fases externas.	53
Zn _{1-x} Cu _x MnFeO ₄	Coprecipitación	Difracción de rayos X, espectroscopia del IR, espectroscopia Mössbauer.	Correlación entre distribución catiónica y actividad en la deshidratación de alcohol bencílico.	119

III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe, en primer lugar, los procedimientos de síntesis del sistema catalítico $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ con valores de $0 \leq x \leq 1.0$, en segundo, las técnicas fisicoquímicas de caracterización y, finalmente, el equipo experimental para la evaluación catalítica.

3.1 Síntesis

Se siguieron dos métodos de síntesis para la obtención de las ferritas de zinc-aluminio, $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$, en donde x representa el contenido de aluminio $0 \leq x \leq 1.0$:

- a) El método de coprecipitación a pH constante, y
- b) El método hidrotérmico.

3.1.1 Método de coprecipitación

Las ferritas de aluminio-zinc, $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$, con diferente contenido de aluminio, se sintetizaron por el método de coprecipitación a pH constante con el objeto de que la precipitación de cada componente de este sistema multicomponente suceda simultáneamente y así obtener un sólido más homogéneo⁽²¹⁾. Para mantener el pH constante a 7.5, la solución acuosa de los nitratos correspondientes se adicionó por goteo, lentamente, al mismo tiempo que una base (NH_4OH 50% volumen), midiendo el pH todo el tiempo hasta que se agotó la solución de nitratos.

La solución de nitratos se preparó disolviendo en un litro de agua bidestilada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Baker), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Baker) y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) en las cantidades estequiométricas requeridas. En la Tabla 3.1 se presentan las cantidades en gramos de las sales para obtener una cantidad aproximada de sólido de 20 g. La base acuosa se preparó con NH_4OH al 50 % con agua bidestilada.

Tabla 3.1 Cantidades estequiométricas de nitratos para preparar 20 g de $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ por el método de coprecipitación

x en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
0.0	67.01	-----	24.67
0.1	64.43	3.15	24.97
0.25	60.44	8.02	25.43
0.5	53.48	16.55	26.25
0.75	46.03	25.64	27.11
1.0	38.08	35.36	28.04

En un recipiente con una capacidad aproximada de seis litros se adicionó aproximadamente un litro de agua, misma que se agitó y calentó hasta 50°C , y se ajustó el pH entre 7 y 8 adicionando unas gotas de la solución de NH_4OH al 50% en volumen. La solución de nitratos así como la de NH_4OH se colocó en un matraz de separación, posteriormente se inició la adición de NH_4OH controlando la velocidad de adición de tal manera que se mantuviera constante el pH (7.5 - 8.0). Esto se continuó hasta que se consumieron los reactivos, (2.5 h aproximadamente). Los valores de pH de precipitación de los hidróxidos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ son de 2.0, 4.1 y 5.2 respectivamente⁽²¹⁾. Sin

embargo, a valores de pH mayores que 9, el precipitado de aluminio se redissuelve formando especies solubles de Al(OH)_4^- ⁽⁶⁸⁾. Por tal motivo se seleccionó un valor de pH comprendido entre 5.2 y 9, intervalo de precipitación y redisolución de los hidróxidos de los metales referidos. Posteriormente se interrumpió el calentamiento, se agregaron dos litros más de H_2O bidestilada y se mantuvo en agitación durante una hora. El precipitado resultante se mantuvo en añejamiento durante 18 h, en régimen estático. Se eliminó el líquido en exceso por decantación y se adicionaron dos litros más de agua bidestilada agitando una hora. Este proceso se repitió hasta completar tres lavados, con el objeto de eliminar parte los iones NO_3^- . Sin embargo, se debe tener cuidado porque generalmente después de los tres lavados el gel inicia un proceso de peptización (El gel se convierte en sol) y se puede eliminar si se dan lavados excesivos. Los iones NO_3^- que no se eliminan con los lavados, se dependen en las etapas posteriores de secado y calcinación. El gel resultante se filtró y se secó en estufa de vacío a 110°C , durante 18h; la mezcla de hidróxidos obtenida se calcinó a 550 y 750°C durante seis horas en atmósfera dinámica de aire.

El procedimiento descrito se resume en el diagrama de flujo de la figura 3.1, muy similar al descrito para el sistema $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ publicado anteriormente⁽⁶⁹⁾.

3.1.2 Método hidrotérmico

En general, para lograr un mejor control del tamaño de cristal, de la morfología y de la homogeneidad microscópica de las ferritas se suele sugerir el método hidrotérmico que procura la espinela de la ferrita a baja temperatura^(70,71). La síntesis del sistema $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ por este método se realizó de la siguiente manera:

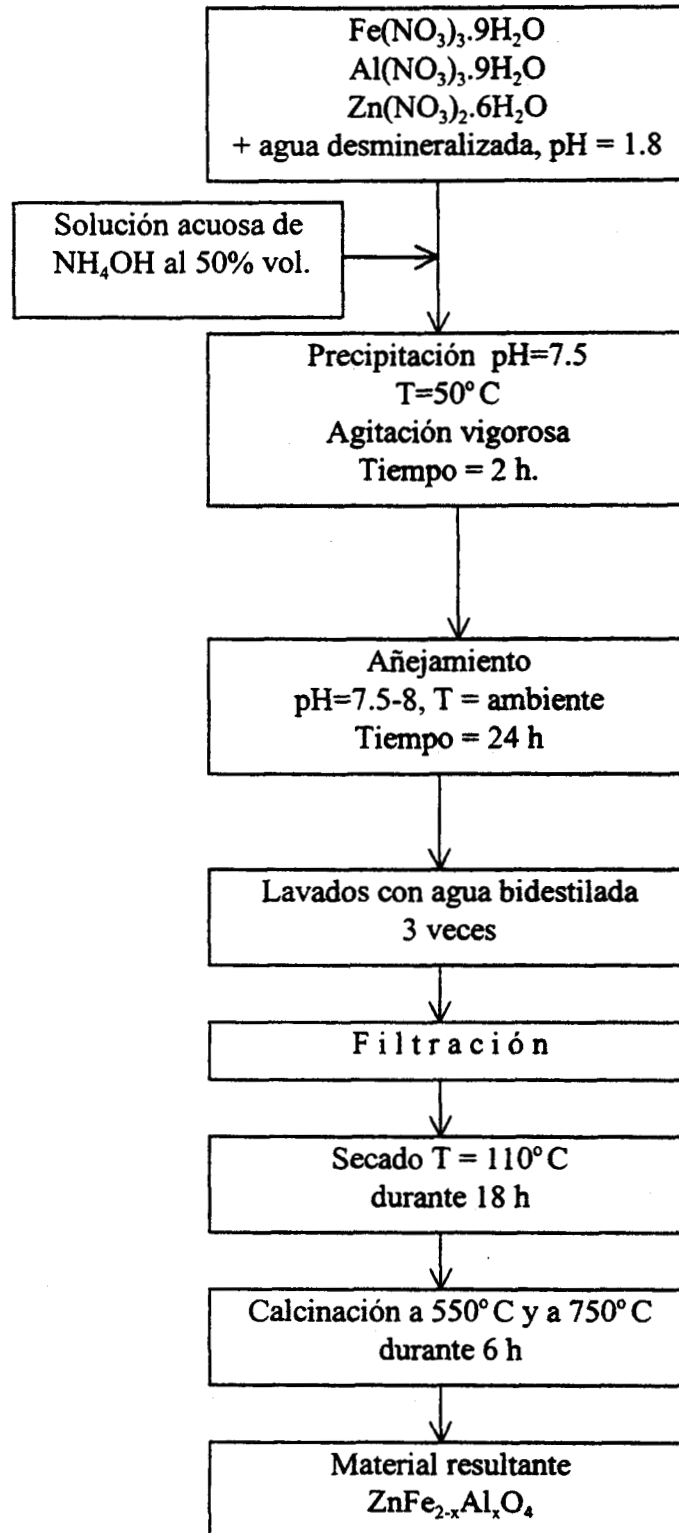


Figura 3.1. Diagrama de flujo del método de coprecipitación a pH constante.

Los reactivos para la síntesis fueron FeCl_3 anhidro (Baker), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker) y zinc metálico en polvo (Baker). Se preparó una solución acuosa 1M de la mezcla de cloruros, aproximadamente 200 mL, las cantidades de sales utilizadas se presentan en la Tabla 3.2, se agitó 0.5 h para que las sales estuvieran bien disueltas, la solución se vació en un reactor autoclave, luego se adicionó lentamente por goteo una solución acuosa de hidróxido de amonio (50% volumen) hasta que el pH se elevara a 8.2 y se formara una pasta de color café rojizo. Posteriormente, se agregó 3.27 g de zinc metálico en polvo y agua bidestilada hasta que la autoclave quedó al 75% de su capacidad total.

El Zn(OH)_2 que se forma por la oxidación del zinc metálico en presencia de H_2O forma un complejo $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a valores de $\text{pH} < 7$ y $\text{pH} > 9$, por lo tanto el pH óptimo para preparar ferritas del tipo franklinita (ZnFe_2O_4) se encuentra en el intervalo $7 < \text{pH} < 9^{(28)}$, por tal motivo se seleccionó un pH de 8. Sin embargo, a un pH entre 7 y 8, el rendimiento a la formación de ferrita de zinc es del 90%, y se atribuye a la formación del complejo mencionado.

El reactor se selló perfectamente bien, se calentó hasta 140° C y se mantuvo 18h con agitación constante y vigorosa; y el precipitado resultante se lavó con agua bidestilada aproximadamente 4 veces para eliminar los cloruros tal y como se realizó en el método anterior. Una parte del gel resultante se secó a temperatura ambiente, otra fracción se secó a 120° C, y posteriormente se calcinó a 550 y 750° C en atmósfera dinámica de aire como en el método de coprecipitación. El procedimiento se describe en el diagrama de flujo que se presenta en la figura 3.2.

Tabla 3.2 Cantidades estequiométricas de sales para preparar 10 g de $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ por el método hidrotérmico

x en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	FeCl_3 anhidro (g)	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Zn metálico (g)
0.0	16.22	----	3.27
0.25	14.19	3.02	3.27
0.5	12.17	6.04	3.27
0.75	10.14	9.05	3.27
1.0	8.11	12.07	3.27

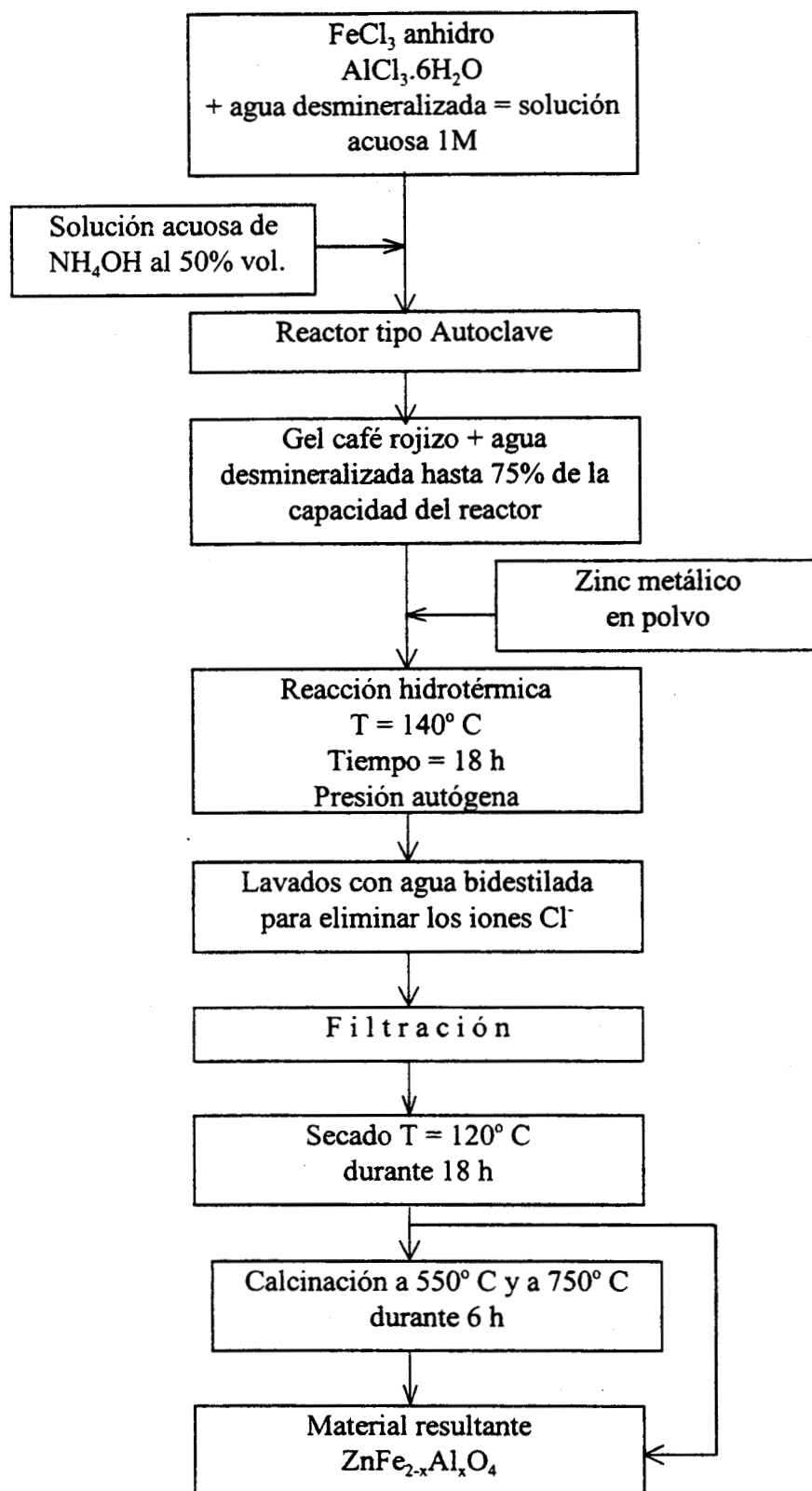


Figura 3.2. Diagrama de flujo del método hidrotérmico.

3.2 Caracterización

En esta sección se hará una breve descripción de los equipos y procedimientos seguidos para la caracterización fisicoquímica y para la evaluación catalítica del sistema $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ obtenido por los métodos anteriormente descritos.

3.2.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo Siemens D-500 con un tubo de ánodo de cobre y monocromador de haz secundario para obtener una radiación $K\alpha = 1.542 \text{ \AA}$. El tamaño promedio de los cristalitos se determinó a partir del ensanchamiento del pico de difracción (311) de la fase espinela, aplicando la ecuación de Debye-Scherrer⁽⁷²⁾. Se estimó un error experimental de aproximadamente $\pm 5 \text{ \AA}$. Para la determinación de los parámetros de red, la muestra se mezcló con un patrón interno (silicio) y se usó la reflexión (311)⁽⁷³⁾. El error experimental resultó ser de aproximadamente $\pm 0.005 \text{ \AA}$.

3.2.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno para la determinación del área superficial se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2000 mediante el método BET. El error experimental fue de aproximadamente 5% del valor reportado.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET)

Las micrografías de microscopia electrónica de barrido de los catalizadores se obtuvieron mediante el uso de un microscopio JEOL 35 CF. Las micrografías de microscopia electrónica de transmisión se tomaron usando un microscopio electrónico JEOL 100 CX II. Las muestras se dispersaron en un solvente (etanol) y se depositaron en una película de un polímero Formvar que se fijó en una rejilla de cobre.

3.2.4 Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro convencional de aceleración constante ASA 5600 equipado con un detector proporcional de kriptón. Se utilizó una fuente de radiación γ de 25 mCi de ^{57}Co en una matriz de rodio. La calibración de la velocidad se llevó a cabo con un haz de rayos láser utilizando una placa de hierro metálico como referencia⁽⁷⁴⁾. El rango de variación de la velocidad de la fuente fue de ± 2 mm/s y ± 10 mm/s para las muestras hidrotérmicas que no contienen aluminio. Se utilizó un programa de mínimos cuadrados para ajustar los espectros a una superposición de curvas lorentzianas. El error experimental de los parámetros Mössbauer obtenido fue de aproximadamente ± 0.01 mm/s.

3.3 Actividad catalítica

El comportamiento catalítico del sistema $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ se evaluó en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno con el objeto de determinar el comportamiento óxido-reductor del mismo.

3.3.1 Descripción del equipo experimental

Las pruebas de actividad catalítica de los materiales sintetizados se llevaron a cabo en un microrreactor de vidrio del tipo de flujo continuo operado a presión atmosférica. Se utilizó un cromatógrafo conectado en línea, con muestreo automático del efluente del reactor, para evaluar el comportamiento de los catalizadores en función del tiempo. Los reactivos empleados en la reacción fueron 1-buteno (Matheson, con pureza del 99%), oxígeno y helio (Infra con 99.6 y 99.995 % de pureza, respectivamente).

El diagrama completo del equipo se presenta en la figura 3.3. En forma general se tiene una zona de alimentación de reactantes provista de tres cilindros, uno de hidrocarburo, otro de oxígeno y el último de helio empleado como diluyente de la mezcla de alimentación. Los flujos de los gases se controlan por medio de controladores electrónicos de flujo másico (Porter Inst.) previamente calibrados. Los gases de alimentación pasan posteriormente a una sección de purificación: el oxígeno pasa a través de una trampa empacada con malla molecular de 3 Å para eliminarle la humedad. El helio pasa por varias trampas empacadas con cobre, partículas esféricas de Pt/ γ -Al₂O₃ y malla molecular de 3 Å, para eliminar impurezas de oxígeno, hidrógeno y humedad respectivamente. El hidrocarburo se alimenta directamente sin purificación, debido básicamente a problemas de impregnación y de adsorción en los materiales porosos. Posteriormente los gases de alimentación se mezclan antes de entrar al reactor. La caída de presión del sistema se determina mediante un manómetro de mercurio en U, colocado antes de la sección de reacción.

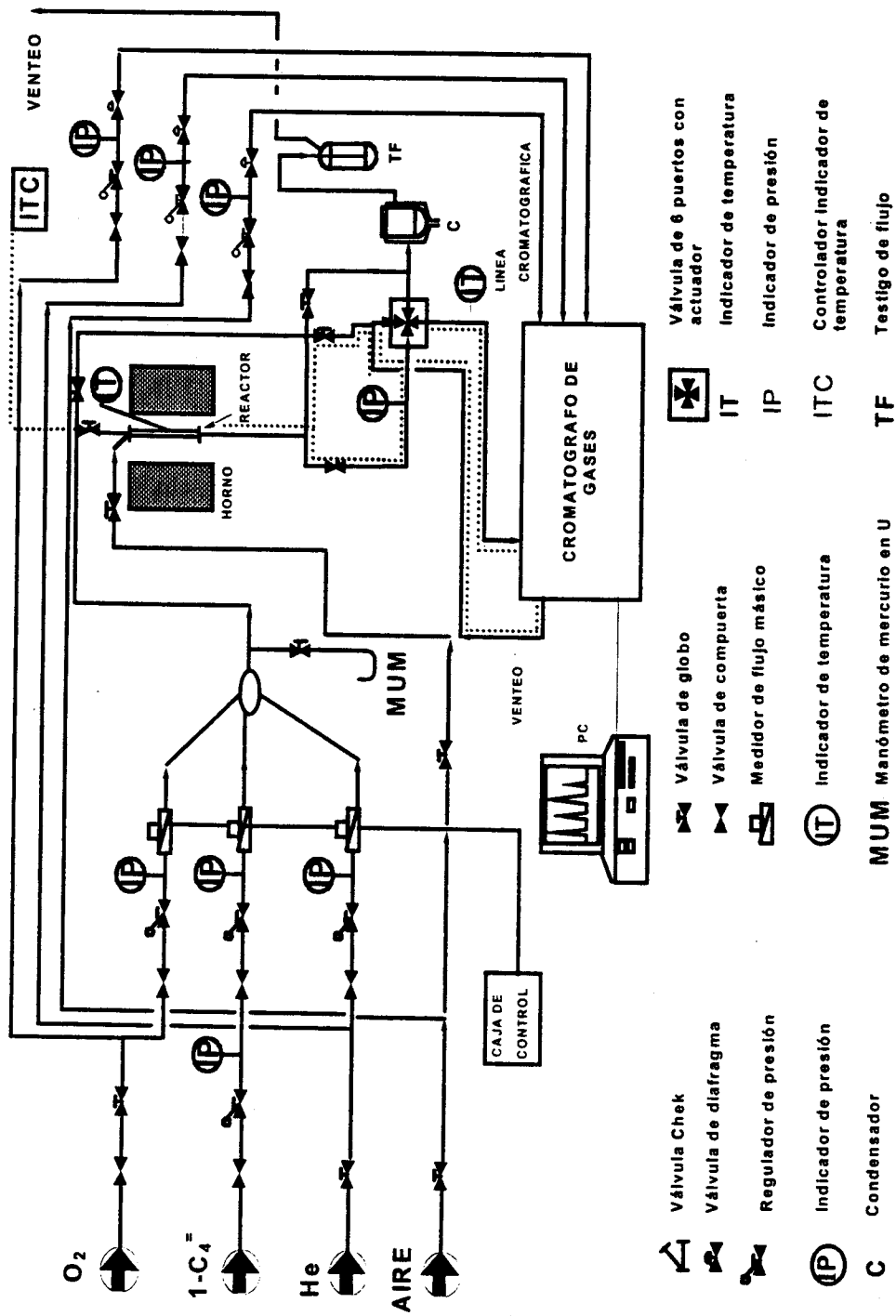


Figura 3.3 Diagrama del equipo experimental de la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno

La sección de reacción consiste en un microrreactor de vidrio provisto de una placa porosa de fibra de vidrio donde se coloca el sólido catalítico. El reactor se coloca dentro de un horno, en donde se controlan las temperaturas de reacción mediante un controlador de temperatura programable (West 2054) y un indicador de temperatura (Doric 412 A). A la salida del reactor, los productos pasan por un condensador que separa el agua formada durante la reacción.

La sección de análisis de los productos consiste en un cromatógrafo de gases Varian 3700 provisto de un detector de conductividad térmica y una columna de 1/8 " y 30 pies de longitud, empacada con el 23% SP-1700/Chromosorb P AW. Para lograr una separación adecuada de los productos de reacción, las condiciones de operación del cromatógrafo se fijaron a una velocidad de flujo de gas de arrastre de 25 cm³/min y una temperatura isotérmica de columna de 60 °C.

Antes de iniciar la reacción, se le da un pretratamiento térmico al catalizador con un flujo de aire de 30 cm³/min durante 1.5 horas a 420° C, con el objeto de mantener el sólido en un estado completamente oxidado y la superficie totalmente limpia.

3.3.2 Condiciones de reacción

El reactor se alimentó con una mezcla de gases del 5 % mol de 1-buteno, el 5 % mol de oxígeno y el 90 % mol de helio, de modo que el flujo total fuera de 60 cm³/min. Se cargó 0.2 g de catalizador en el reactor, con un tamaño de partícula determinado por una malla 80-120. La temperatura de reacción se fijó en 420° C.

3.3.3 Definición de parámetros de reacción

La conversión se define mediante la relación de la cantidad de moles de 1-buteno transformadas y la cantidad de moles de 1-buteno alimentadas y se determina mediante la siguiente expresión:

$$X_A (\% \text{ mol}) = \left[\left(\sum_{i=1}^{N_p} (n/4) N_i \right) / \left(N_4 + \sum_{i=1}^{N_p} (n/4) N_i \right) \right] \times 100$$

donde: n = Número de carbonos en el producto en cuestión.

N_p = Número de productos en el efluente de reacción sin incluir el 1-buteno que no reacciona.

$n/4$ = Factor estequiométrico.

N_i = número de moles del producto i

N_4 = Número de moles de 1-buteno sin reaccionar.

X_A = Conversión de 1-buteno [=] % mol

Rendimiento: para expresar el rendimiento se definirá en primer lugar la selectividad hacia un producto determinado (i) que está dada por la relación de moles de producto (i) obtenido entre el número de moles de 1-buteno transformados.

$$S_i = \left[(n/4) N_i / \sum_{i=1}^{N_p} (n/4) N_i \right]$$

$$R_i = X_A \times S_i$$

S_i : Selectividad al producto i [=] fracción mol

R_i = Rendimiento al producto i [=] % mol

El rendimiento se define entonces como la cantidad de moles de 1-buteno convertidas al producto i .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todas las preparaciones los parámetros de síntesis como el pH, la cantidad de agua, etc., se mantuvieron constantes. Las muestras se etiquetaron de la siguiente manera: Cn-m y Hn-m, donde “C” y “H” representan el método de preparación, coprecipitación e hidrotérmico respectivamente, “n” representa la temperatura de calcinación y “m” es el contenido nominal de aluminio en los catalizadores, y se expresa como el grado de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en la $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. Se denominará “serie” a los catalizadores preparados según un mismo método.

4.1 Estructura

4.1.1 Identificación de fases cristalinas:

4.1.1.1 Catalizadores coprecipitados

Los difractogramas más representativos de las muestras preparadas por coprecipitación, calcinadas a 550°C y 750°C , se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2 respectivamente. Los picos principales se deben atribuir a la franklinita, ZnFe_2O_4 . En los catalizadores calcinados a 750°C (C750-0.0 y C750-1.0) se observó que una pequeña cantidad de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se segregó.

En los patrones de difracción de los catalizadores C550 y C750, figuras 4.1 y 4.2 respectivamente, la línea base de los difractogramas es totalmente plana, por lo que la

cantidad de material amorfo que pudiera existir es despreciable (menos del 2%). Por otra parte, se observa claramente un corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos más grandes a medida que crece el contenido de aluminio en las muestras. Se comprueba, además, que los picos de difracción son anchos, sobre todo en las muestras calcinadas a 550° C, indicando un efecto de tamaño de cristal, los diámetros correspondientes se presentan en la Tabla 4.1.

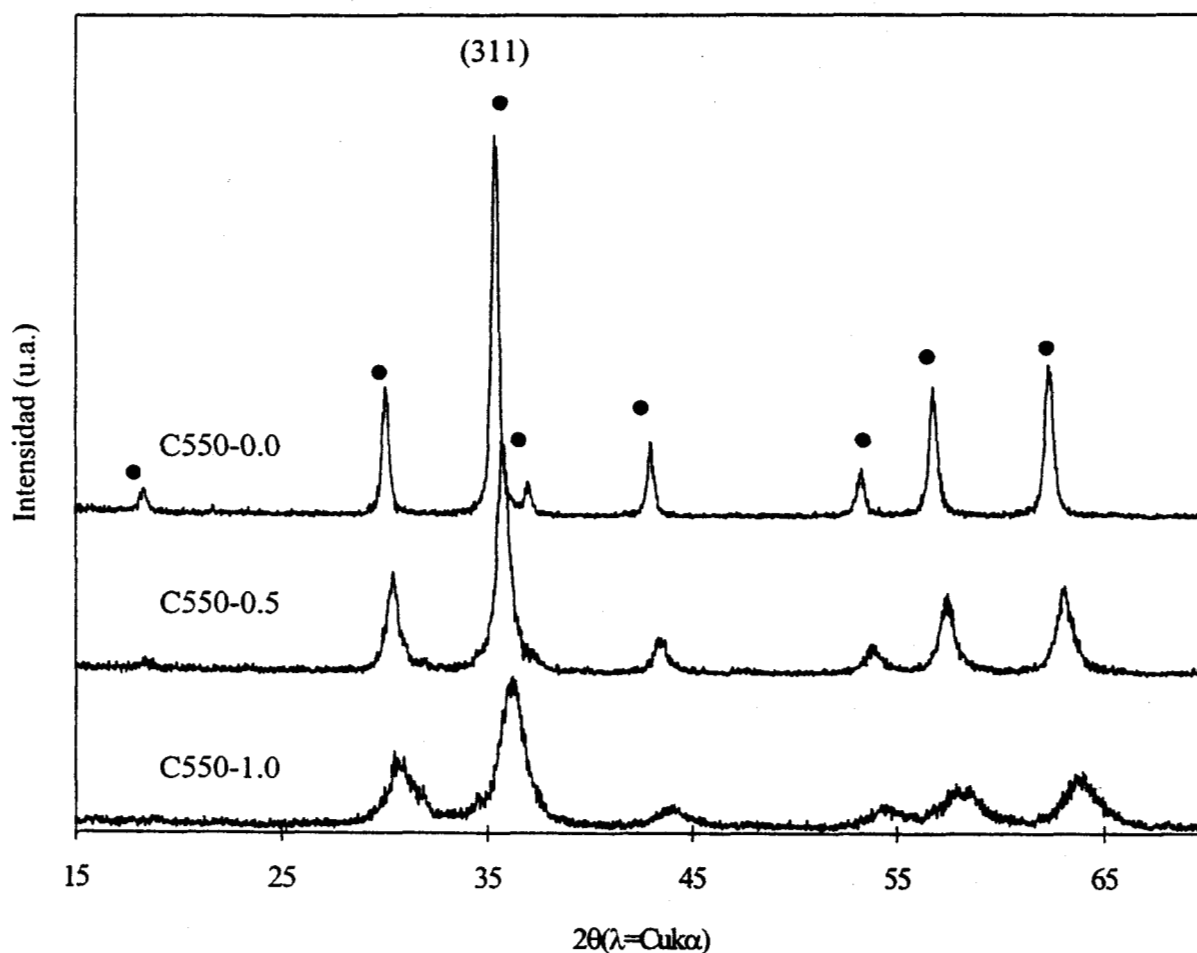


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores coprecipitados calcinados a 550° C. (●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$

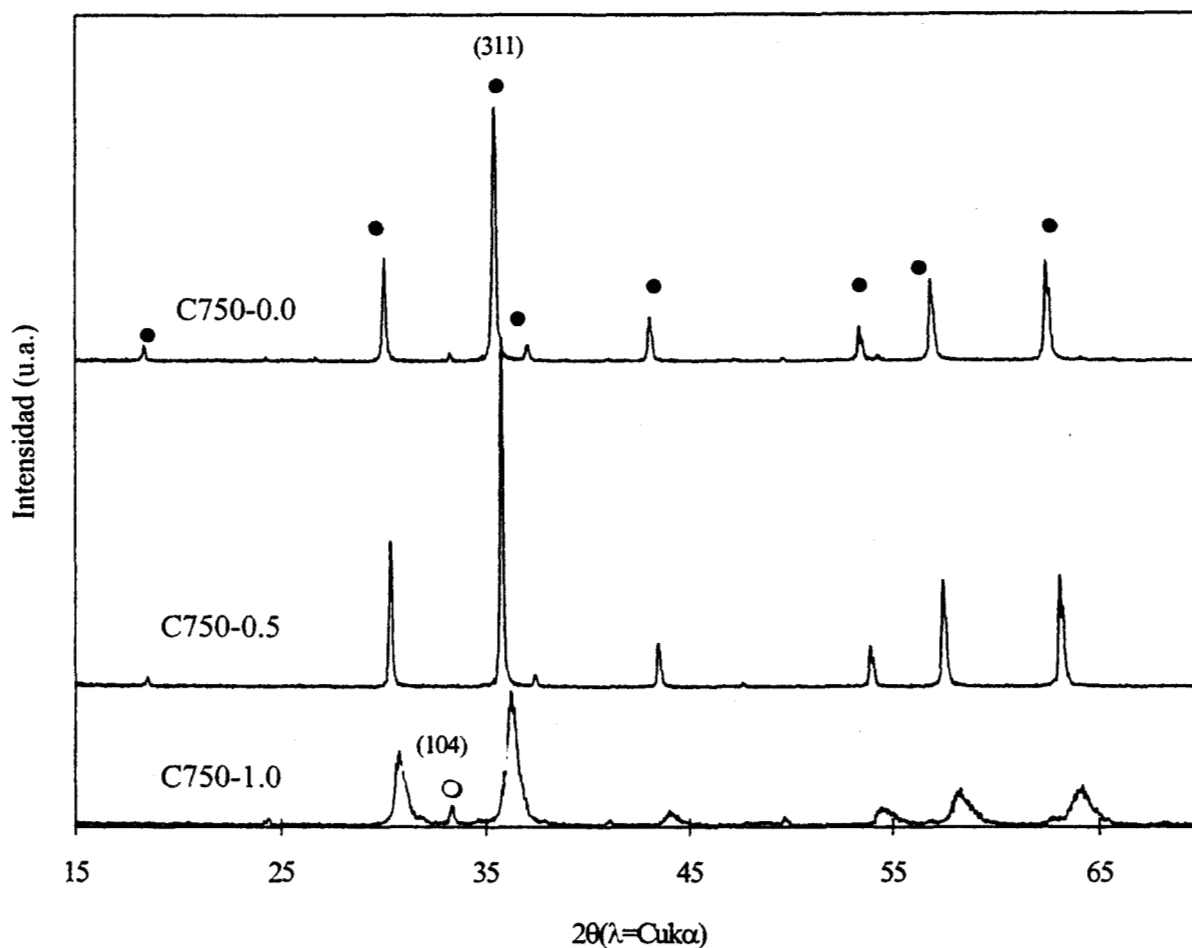


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores coprecipitados calcinados a 750 °C. (●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y (○) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (■) ZnO

En las muestras calcinadas a 550° C el tamaño promedio de cristalito disminuyó con el aumento del contenido de aluminio. El tamaño promedio de cristal más grande se observó en las muestras C750-0.0, C750-0.1, C750-0.25 y C750-0.5. En los catalizadores con alto contenido de aluminio (C750-0.75 y C750-1.0) el tamaño promedio de cristalito disminuyó drásticamente a menos de 200 Å.

Tabla 4.1. Composición nominal, tamaño promedio de cristal, área superficial y parámetros de red de los óxidos mixtos de Zn-Fe-Al-O coprecipitados.

Catalizador	x en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	Tamaño promedio de los cristales ^a (Å)	Parámetro de red (Å)	Area superficial BET (m ² /g)
C550-0.00	0.00	291	8.441	18.5
C550-0.10	0.10	238	8.424	35.0
C550-0.25	0.25	177	8.396	37.0
C550-0.50	0.50	154	8.350	50.0
C550-0.75	0.75	102	8.315	69.4
C550-1.00	1.00	89	8.271	65.8
C750-0.00	0.00	>600	8.442	1.5
C750-0.10	0.10	>600	8.424	1.6
C750-0.25	0.25	>600	8.392	0.4
C750-0.50	0.50	>600	8.333	0.6
C750-0.75	0.75	184	8.285	10.0
C750-1.00	1.00	188	8.248	12.3

^aTamaño promedio de los cristalitas determinado a partir del ancho a media altura del pico de difracción (311) de la $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

En estos materiales se observa que el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se segregan cuando se aumenta la temperatura de calcinación y, además, se observa una mayor cristalinidad. Por otra parte, en el catalizador C750-1.0 con alto contenido de aluminio, se favorece la segregación del

α -Fe₂O₃ y del ZnO, y se inhibe el crecimiento de los cristales de la estructura espinela figura 4.2.

4.1.1.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico

En las figuras 4.3 a la 4.6, se presentan los patrones de difracción de las muestras obtenidas por el método hidrotérmico. De manera general se observan los picos característicos del ZnFe₂O₄ con cierto cambio de las reflexiones en la posición 2θ hacia ángulos mayores, inducida por una sustitución isomórfica del Fe³⁺ por Al³⁺ en la estructura espinela. La diferencia en tamaño de estos dos átomos, ($\Delta r_i=0.14 \text{ \AA}$), provoca un cambio en las direcciones de difracción hacia ángulos más grandes que dependen del tamaño de la red cristalina⁽⁷⁵⁾. Como puede observarse en todas las muestras la estructura espinela del ZnFe_{2-x}Al_xO₄ se formó desde el proceso de secado (temperatura ambiente) independientemente del contenido de aluminio, mientras que por el método de coprecipitación, para formar la estructura espinela fue necesario calcinar hasta 550° C. Es importante resaltar que por el método cerámico convencional el ZnFe₂O₄ se suele formar⁽⁷⁶⁾ mezclando los óxidos correspondientes con un tratamiento térmico hasta de 1200° C. En los patrones de difracción de la muestra que no contiene aluminio tratada a diferentes temperaturas (figuras 4.3 a la 4.6). Se observa que se segrega una cantidad considerable de α -Fe₂O₃ y que dicha fase se incorpora a la estructura espinela a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, debido a que la intensidad de los picos de difracción correspondientes a esta fase disminuye cuando crece la temperatura de calcinación. Para

calcular *grosso modo* la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregado, la intensidad del pico principal de difracción correspondiente al plano (104) del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comparó con la intensidad del pico (311) del ZnFe_2O_4 ; dicha relación se presenta en la Tabla 4.2. Cuando se incorpora aluminio en la muestra, la segregación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es mínima y tiende a decrecer cuando se aumenta la temperatura de calcinación en la muestra con mayor concentración de aluminio, (figuras 4.3 a la 4.6). Cuando se incorpora aluminio al catalizador se inhibe la segregación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ya que dicha fase tiende a desaparecer en las muestras con mayores concentraciones de aluminio. El aluminio se integra a la estructura formando una espinela ternaria $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

Debido a que la fase espinela presentó patrones de difracción con picos anchos, indicando un efecto de tamaño de cristal, se calculó el tamaño promedio de cristal, (Tabla 4.2). En los catalizadores H550 se observa que el tamaño promedio de cristal aumentó de 156 Å a 277 Å al introducir aluminio en la muestra. A partir de un contenido de aluminio de 0.25 el tamaño promedio de cristal permaneció constante: $D_v = 277 \text{ \AA}$. En las muestras calcinadas a 750°C se observó que el tamaño promedio de cristal aumentó con la adición de aluminio hasta una concentración de 0.25. Un aumento en el contenido de aluminio posterior a 0.25 presentó una disminución en el tamaño promedio de cristal, efecto similar al observado en los catalizadores preparados por coprecipitación.

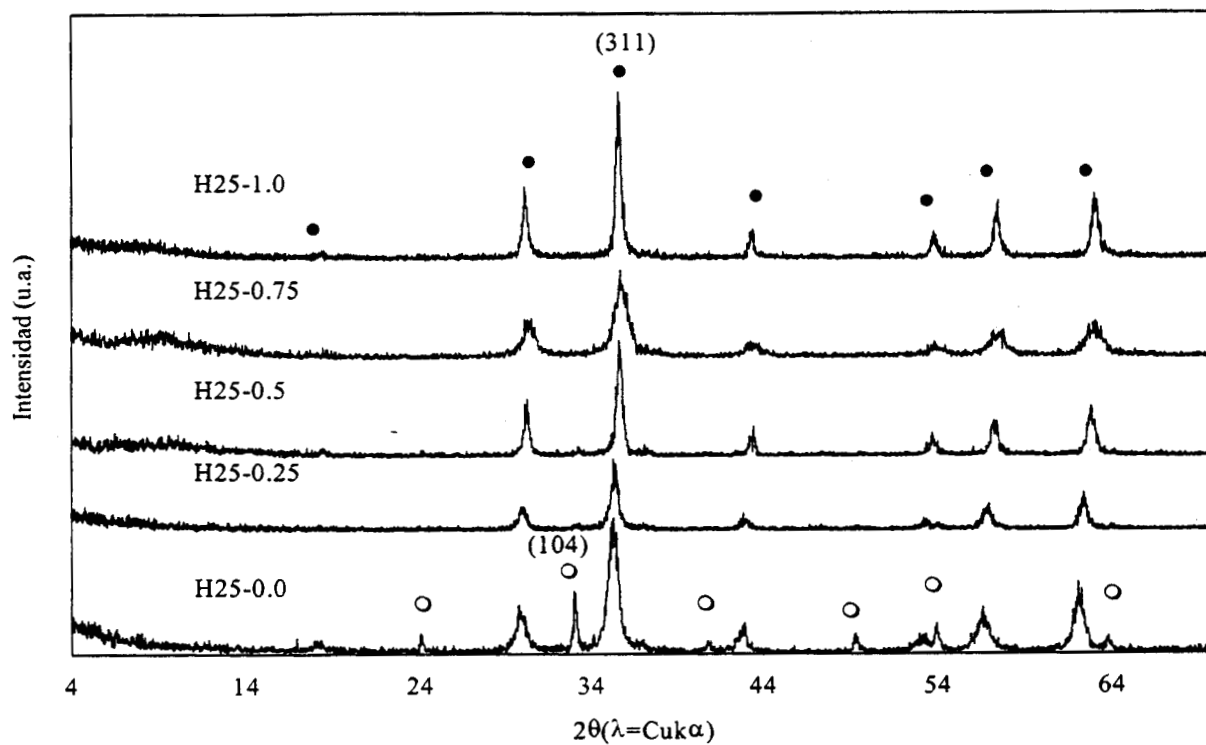


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X del catalizador H25-m.

(●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y (○) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

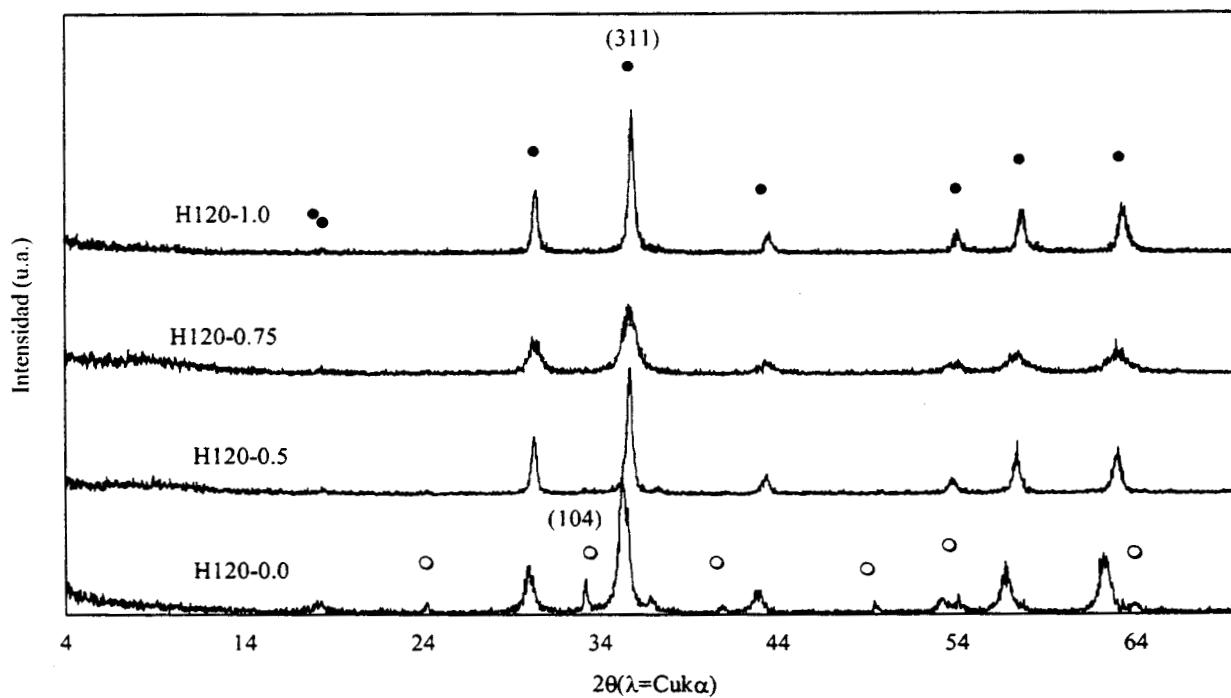


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X del catalizador H120-m.

(●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y (○) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

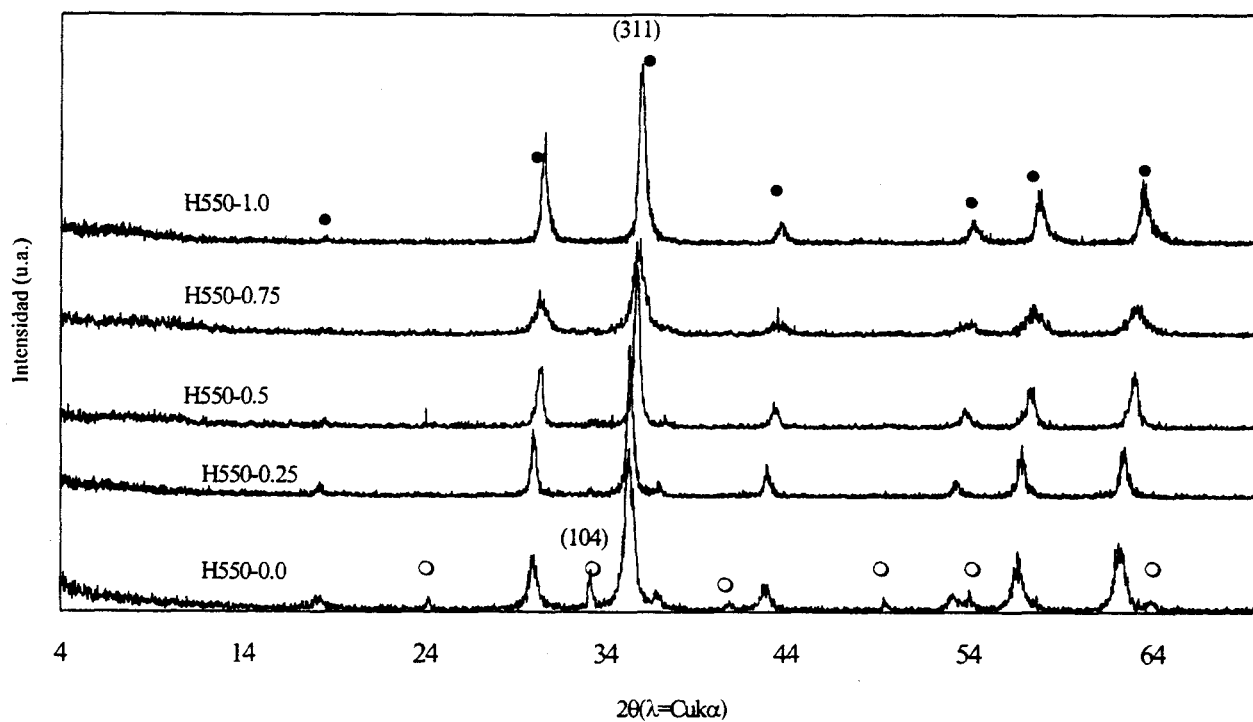


Figura 4.5 Patrones de difracción de rayos X del catalizador H550-m.

(●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y (○) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

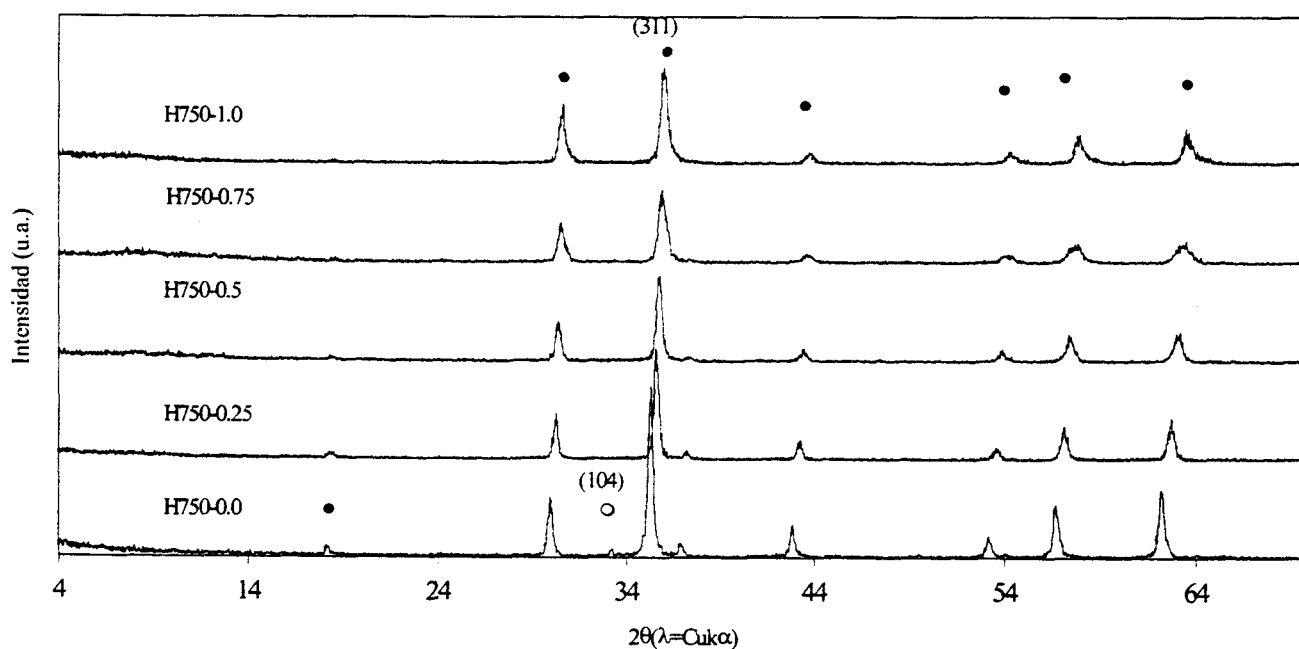


Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos X del catalizador H750-m.

(●) $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y (○) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tabla 4.2. Composición nominal, área superficial, tamaño promedio de cristal y parámetro de red del sistema de óxidos mixtos Zn-Fe-Al-O obtenidos por el método hidrotérmico.

Catalizador	Relación $I_{(104)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}/I_{(311)\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$	Tamaño Promedio de Cristal ^a (Å)	Parámetro de Red (Å)	BET Area Superficial (m ² /g)
H550-0.00	0.230	156	8.443	39
H550-0.25	0.037	277	8.396	32
H550-0.50	0.024	277	8.349	35
H550-0.75	-----	118	8.321	73
H550-1.00	-----	277	8.287	44
H750-0.00	0.037	432	8.442	22
H750-0.25	0.037	494	8.396	14
H750-0.50	-----	350	8.349	19
H750-0.75	-----	203	8.321	19
H750-1.00	-----	245	8.288	28

^aDeterminado por la anchura del pico de difracción de rayos X.

En la ferrita preparada por el método de coprecipitación las fases se segregan conforme se incrementa la temperatura de calcinación. En cambio, en la ferrita preparada por el método hidrotérmico, la estructura espinela se forma a bajas temperaturas de tratamiento con una fase extra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregada que se incorpora a la estructura espinela a medida que crece la temperatura de calcinación. Lo anterior es debido a que por el método

de coprecipitación la cristalización ocurre por difusión de los iones OH^- en el gel con el aumento en la temperatura⁽²¹⁾ y por el método hidrotérmico el proceso de cristalización o la formación de la estructura se da por la depolimerización de los iones OH^- del gel determinado por la presión y temperatura^(25,26). La segregación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ decrece también con el aumento en la concentración de aluminio, efecto contrario al observado en los catalizadores coprecipitados.

4.1.2 Parámetros de red (DRX):

4.1.2.1 Catalizadores coprecipitados

Los valores de los parámetros de red de las ferritas presentes en los catalizadores coprecipitados se presentaron en la Tabla 4.1. Las espinelas presentan estructura cúbica por lo tanto los parámetros de red son iguales⁽⁷⁵⁾ ($a_0=b_0=c_0$). Estos parámetros están graficados en función del contenido de aluminio en la figura 4.7. Al comparar los valores obtenidos con catalizadores C550 y C750, se aprecia una clara disminución en los parámetros de red conforme crece el contenido de aluminio. Considerando que el Al^{3+} tiene un radio iónico (0.50 \AA)⁽⁷⁷⁾ más pequeño que el del Fe^{3+} (0.64 \AA)⁽⁷⁷⁾, es lógico deducir que se está llevando a cabo una sustitución isomórfica del hierro por el aluminio en los sitios octaédricos de la estructura espinela. En otras palabras, el aluminio se está incorporando a la red de la estructura y está reduciendo el tamaño de la red. Además, como se aprecia en la figura 4.8, los parámetros de red de los catalizadores C550 no se desvían significativamente de la predicción teórica de la ley de Végard, graficada a partir de los valores extremos de los parámetros de red conocidos para el ZnFe_2O_4 y el ZnAl_2O_4 (tarjetas JCPDS). Dicha ley

establece que la disminución del volumen de celda unitaria será proporcional al contenido de aluminio en caso de que se presente una solución sólida perfecta⁽⁷⁵⁾.

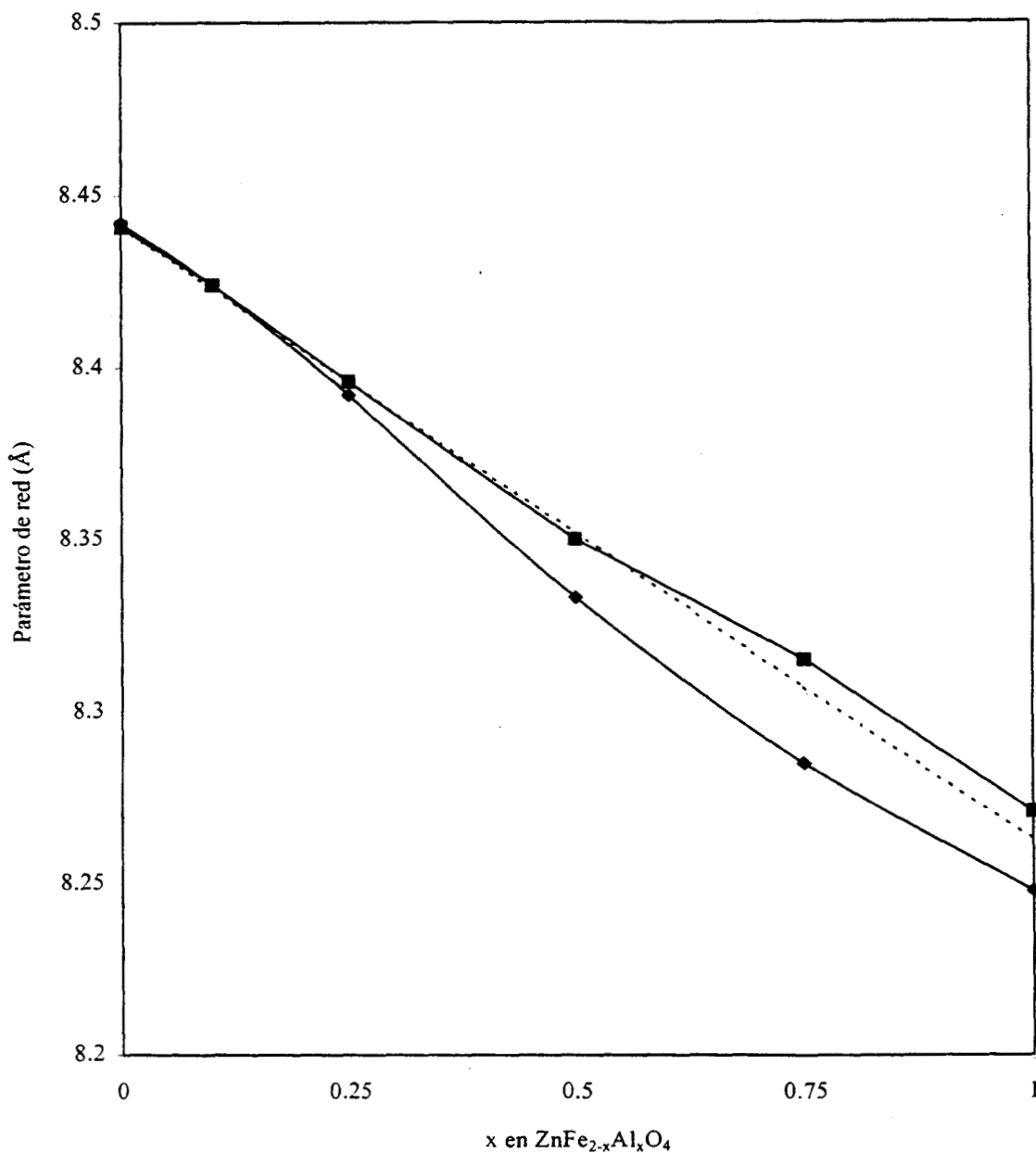


Figura 4.7 Desviación de los parámetros de red de la ley de Végard de los catalizadores coprecipitados. (\blacksquare) C550, (\blacklozenge) C750 y (—) Ley de Végard.

Por otra parte, los parámetros de red de los catalizadores C750 muestran una desviación negativa a partir de una concentración de aluminio $x \geq 0.5$, lo que indica que el contenido de aluminio en la fase espinela es alto, descartando la posibilidad de formación de fases microcristalinas de alúmina segregada en la superficie de la espinela formada a 750° C. Por lo tanto, se concluye que la mayor parte si no es que todo el aluminio está incorporado a la estructura y que tiene una más alta energía de preferencia por los sitios octaédricos de la estructura espinela que el hierro⁽⁷⁸⁾.

4.1.2.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico

Los valores de los parámetros de red de las ferritas de aluminio-zinc sintetizadas por el método hidrotérmico que se presentan en la Tabla 4.2 están graficados en función del contenido de aluminio en la figura 4.8. Se observa una clara disminución de este parámetro con el aumento del contenido de aluminio, indicando una sustitución isomórfica del Fe^{3+} por el Al^{3+} en la red de la estructura espinela. A diferencia de las muestras preparadas por coprecipitación, los parámetros de red no varían con la temperatura de calcinación. Los valores obtenidos para las muestras H550 son los mismos que para las muestras H750. En la figura 4.8 también se presenta la predicción teórica de la ley de Végard, y puede observarse que después de una concentración de aluminio de $x = 0.5$ el parámetro de red presenta una desviación positiva.

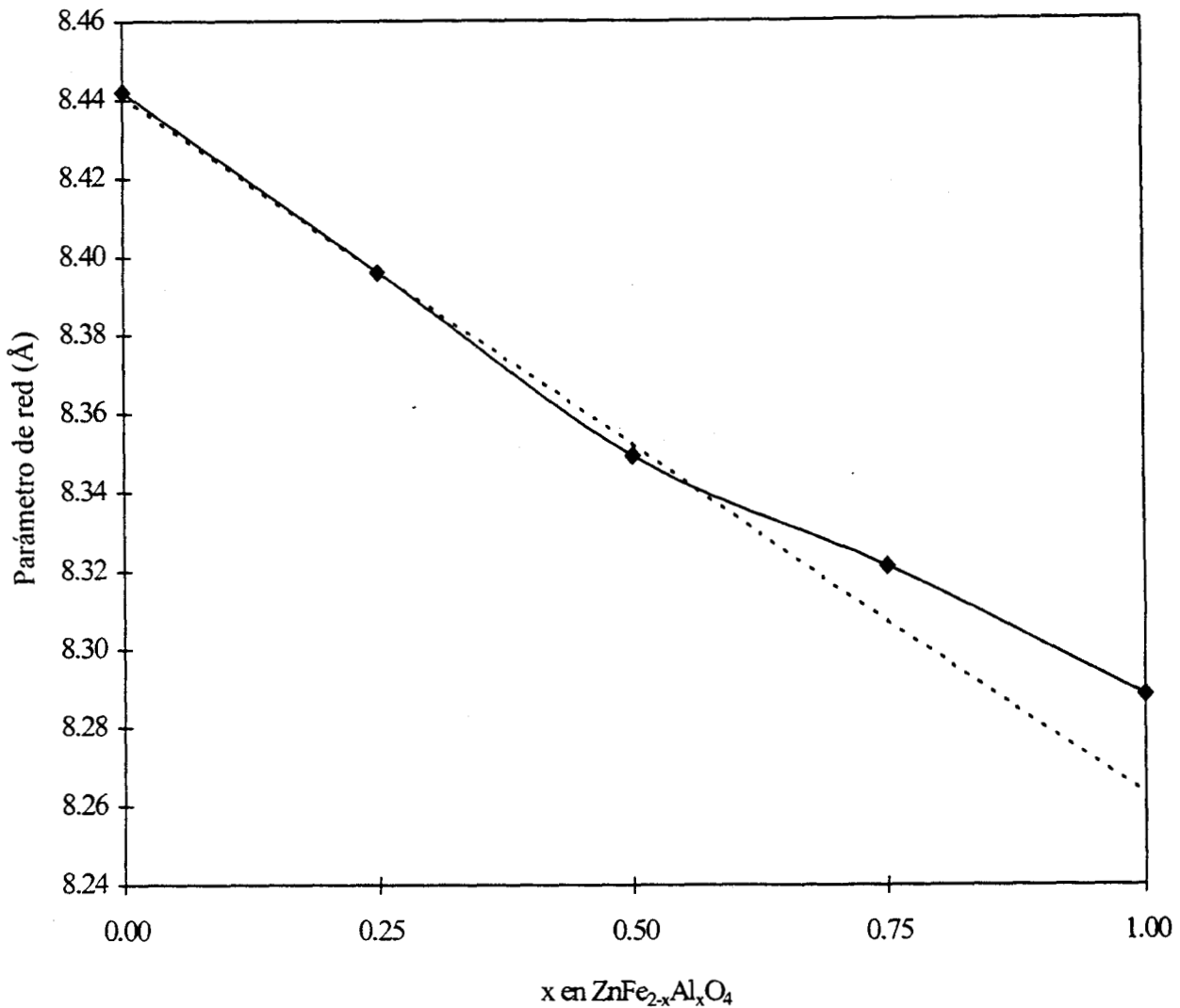


Figura 4.8 Desviación de los parámetros de red de la ley de Végard de los catalizadores preparados por el método hidrotérmico. (■) H750 y H550, (—) Ley de Végard

Los parámetros de red de las ferritas preparadas por el método de coprecipitación varían apreciablemente con la temperatura de calcinación indicando que la estructura se vuelve, entonces, más rica en aluminio. En las muestras preparadas por el método hidrotérmico, los parámetros de red no varían con la temperatura indicando que el aluminio

se incorpora a la red de la estructura espinela desde la síntesis. Por otra parte, en las muestras coprecipitadas C750, se observó una desviación negativa de la ley de Végard mientras que en las muestras hidrotérmicas los parámetros de red se desviaron positivamente a partir de una concentración de aluminio $x > 0.5$. Esto se podría explicar en función del tipo de precursores obtenidos por uno y otro método. Por coprecipitación el precursor es un material amorfo (mezcla de hidróxidos de los tres metales) y por el método hidrotérmico el precursor es un material cristalino con estructura espinela definida. Es decir, es probable que al calcinar las muestras coprecipitadas a 550°C aún se tenga material amorfo o microcristalino que no ha difundido en la estructura y que al calcinar 750°C , este material se integra a la estructura espinela modificando los parámetros de red y segregando al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en algunos casos confirmando la mayor energía de preferencia del Al^{3+} por los sitios octaédricos que el Fe^{3+} .

Un punto muy importante de comparación entre estas dos series de catalizadores, C o H, es el catalizador que no contiene aluminio. Independientemente del método de preparación o de la temperatura de calcinación, ambas muestras tienen un parámetro de red de aproximadamente 8.44 \AA , valor muy cercano al de la tarjeta JCPDS correspondiente al ZnFe_2O_4 . Por lo tanto, se puede establecer dos modelos de catalizadores: 1). En los catalizadores preparados por el método hidrotérmico, se obtiene una ferrita de zinc con estructura espinela inestable, con una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie, que se difunde en la estructura de la espinela cuando aumenta la temperatura de calcinación. 2). En los catalizadores coprecipitados, la fase espinela que se forma al calcinar a 550°C está

enriquecida en hierro, que probablemente ocupa sitios vacantes o que forma un óxido microcristalino en la superficie del material, que al aumentar la temperatura de calcinación a 750° C, se segrega como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.2 Textura

4.2.1 Área Superficial (BET)

4.2.1.1 Catalizadores coprecipitados

Las áreas superficiales determinadas por el método BET se presentan en la Tabla 4.1, se observa que aumentan con el contenido de aluminio en los catalizadores C550 y C750, y fueron más altas para los catalizadores calcinados a 550° C que para los correspondientes calcinados a 750° C, indicando una fuerte sinterización de los poros del material con el aumento en la temperatura de calcinación.

En la figura 4.9 se comparan las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno en los catalizadores C550-0.0, C550-0.1 y C550-1.0. En el material sin aluminio, la ferrita de zinc, figura 4.9a, se obtiene una isoterma del tipo IV, la histeresis mostrada es característica de poros cilíndricos y uniformes⁽⁷⁹⁾. En la figura 4.9b se presenta la isoterma correspondiente a la muestra C550-0.1, la parte inicial de la curva de adsorción es similar a la presentada para la muestra sin aluminio, figura 4.9a, sin embargo, se observa un punto de inflexión para una $p/p_0 = 0.9$ con un volumen adsorbido de aproximadamente el doble que la isoterma del compuesto sin aluminio. Este aumento de nitrógeno adsorbido se debe a la introducción de Al en la estructura espinela, que crea una distribución porosa bimodal, y de acuerdo a la

forma de la histeresis, poros con diámetros restringidos, es decir, poros de boca ancha y con restricción. Al aumentar el contenido de Al (figura 4.9c), se confirma esta conducta ya que no se observa la saturación para $p/p_0=1$ y este comportamiento de la isoterma de adsorción no se encuentra en la clasificación Brunauer, Deming, Demming y Teller (BDDT)⁽⁸⁰⁾, pero Parfit y Sing⁽⁸¹⁾ asignan al tipo VI a una isoterma similar donde la adsorción ocurre en etapas, aparentemente cada etapa representa la adsorción de una capa adicional de nitrógeno. Este comportamiento se ha observado en superficies relativamente uniformes como el grafito⁽⁸²⁾. Esto es una evidencia de la modificación de la superficie del sólido con la introducción de Al en la estructura espinela de la ferrita de zinc.

En la figura 4.10 se presentan las distribuciones porosas de los catalizadores determinadas a partir de las curvas de desorción; la muestra sin aluminio C550-0.0 presenta una distribución porosa unimodal. La adición de aluminio en los catalizadores C550-0.1 y C550-1.0 modifica la distribución porosa de unimodal a bimodal. Parece ser que la perturbación creada por la introducción del aluminio en los sitios octaédricos de la estructura espinela modifica también la porosidad de los materiales.

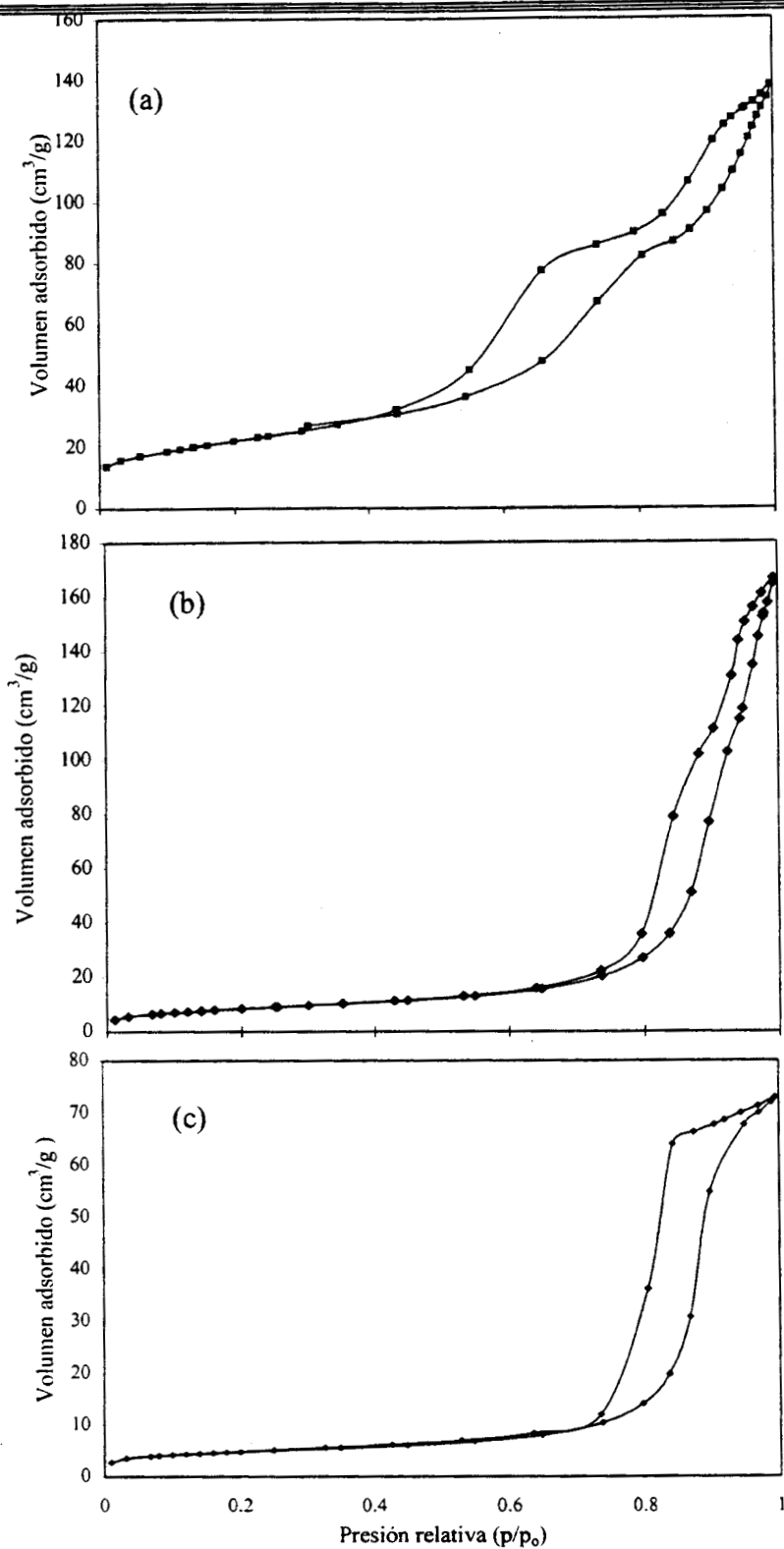


Figura 4.9 Isothermas de adsorción de N_2 sobre los catalizadores obtenidos por coprecipitación. (a) C550-1.0 y (b) C550-0.1 y (c) C550-0.0

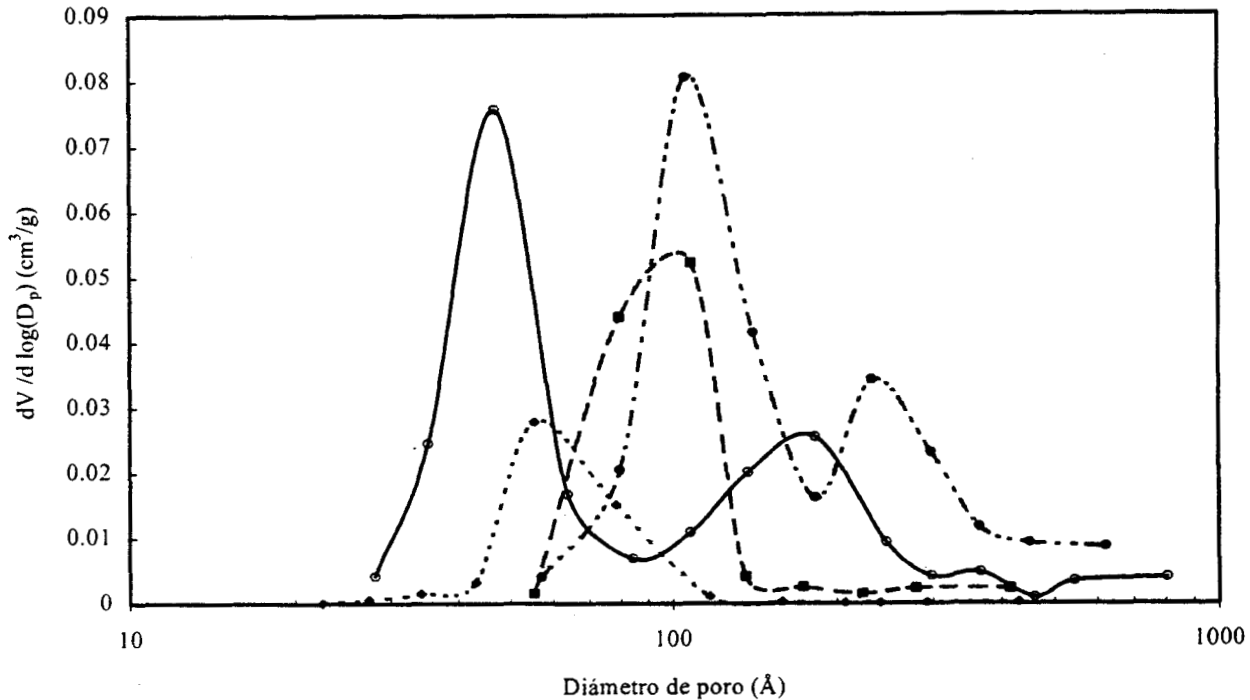


Figura 4.10 Curvas de distribución porosa de los catalizadores coprecipitados.
(○) C550-1.0, (●) C550-0.1, (■) C550-0.0 y (◆) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.2.1.2 Catalizadores preparados por el método hidrotérmico

Las áreas BET de los catalizadores preparados por el método hidrotérmico se presentan en la Tabla 4.3. se observa que son muy similares, salvo en el caso de la muestra con un contenido de aluminio igual a 0.75. Las áreas específicas de los catalizadores calcinados a 550°C resultaron ligeramente mayores que las de las calcinadas a 750°C , indicando que la sinterización de los poros no es muy importante aunque se aumente la temperatura de calcinación.

Tanto el volumen como el diámetro de poro, Tabla 4.3, disminuyen gradualmente con el aumento de la concentración de aluminio en el catalizador, lo cual indica que la perturbación creada por la sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos de la estructura espinela (el aluminio, como ya se ha indicado, tiene un radio iónico mucho menor que el hierro), afecta también la superficie.

Tabla 4.3 Resultados del análisis por fisiorción de N_2 del sistema de óxidos mixtos Zn-Fe-Al-O obtenidos por el método hidrotérmico.

Catalizador	x en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	BET Área Superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
H550-0.00	0.00	39	0.263	273
H550-0.25	0.25	32	0.212	262
H550-0.50	0.50	35	0.221	253
H550-0.75	0.75	73	0.193	105
H550-1.00	1.00	44	0.200	183
H750-0.00	0.00	22	0.152	273
H750-0.25	0.25	14	0.125	359
H750-0.50	0.50	19	0.146	309
H750-0.75	0.75	19	0.075	156
H750-1.00	1.00	28	0.095	137

Las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno sobre los catalizadores más representativos obtenidos por el método hidrotérmico, con y sin aluminio, (H550-1.0 y H550-0.0) se presentan en la figura 4.11. Independientemente del contenido de Al, se observa una isoterma que corresponde al tipo IV en la clasificación BDDT⁽⁸⁰⁾, indicando poros cilíndricos y muy uniformes.

Las distribuciones porosas obtenidas a partir de las curvas de desorción se presentan en la figura 4.12. Todos los catalizadores tienen una distribución de poros unimodal independientemente del contenido de aluminio. El efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura porosa del material se puede apreciar en la figura. En los catalizadores que no contienen aluminio (H550-0.0 y H750-0.0) la distribución de poros se corre ligeramente hacia poros más grandes. Sin embargo, en los catalizadores que contienen aluminio (H550-1.0 y H750-1.0), el proceso de sinterización de los poros del material es más drástico y se obtiene una distribución de poros más grandes cuando el material se calcina a la temperatura más alta. El efecto de la introducción de aluminio sobre la distribución porosa es por lo tanto contrario, pues cuando se calcina a 550° C los poros son más pequeños, y sin embargo, cuando se calcina a 750° C, son más grandes.

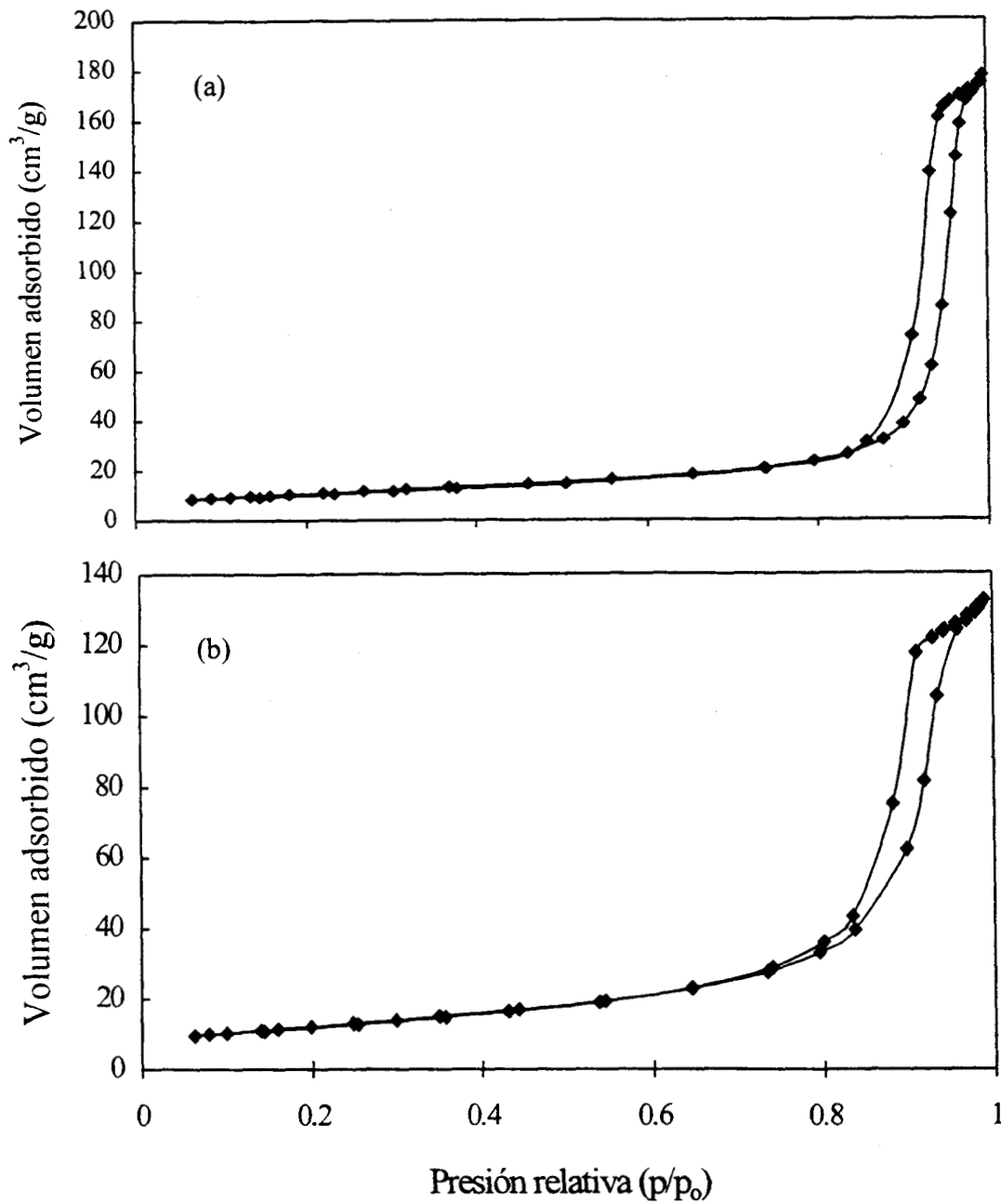


Figura 4.11 Curvas de adsorción y desorción de N₂ sobre los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (a) H550-0.0 y (b) H550 1.0

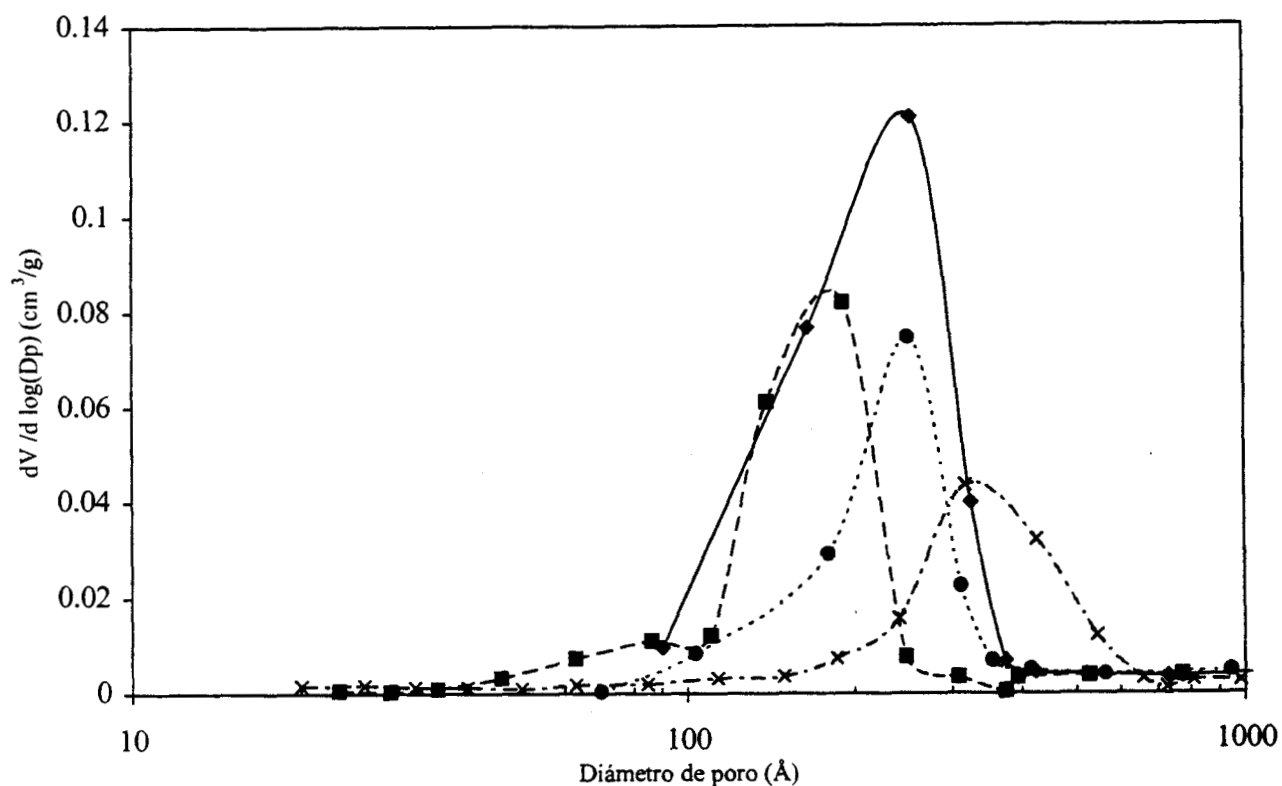


Figura 4.12 Curvas de distribución porosa de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (◆) H550-0.0, (●) H750-0.0, (■) H550-1.0 (x) H750-1.0

En resumen, en los catalizadores coprecipitados calcinados a 550° C se observó un aumento en el área superficial a medida que aumentó el contenido de aluminio, mientras que en los catalizadores tratados hidrotérmicamente este efecto no fue muy notorio. La introducción de aluminio en los catalizadores coprecipitados modifica considerablemente el proceso de adsorción y desorción de nitrógeno y la distribución porosa del material creando dos tipos de mesoporos, mientras que en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico, se obtiene una mayor uniformidad en la porosidad de los materiales y la introducción de aluminio únicamente modifica el tamaño de los poros.

4.2.2 Morfología (MEB y MET)

La morfología de las partículas de las ferritas de zinc obtenidas por el método de coprecipitación se presenta en la figura 4.13. Consiste en grupos de aglomerados de forma irregular. En los catalizadores calcinados a 550° C, se observan partículas compactas, mientras que en las muestras calcinadas a 750° C aparece una cantidad de material fino junto con los aglomerados compactos. Las muestras que contienen aluminio C750-1.0 están constituidas también por aglomerados de partículas compactas junto con una cantidad de material fino distribuido entre ellos.

Las micrografías de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico se presentan en la figura 4.14. Las muestras están constituidas por aglomerados de partículas compactas, similares a las de los sólidos coprecipitados, sólo que en estos catalizadores la cantidad de material fino es mayor en las muestras calcinadas a 550° C. En cuanto a las muestras con aluminio H750-1.0, la cantidad de material fino que las cubre parece ser mayor que en los correspondientes coprecipitados.

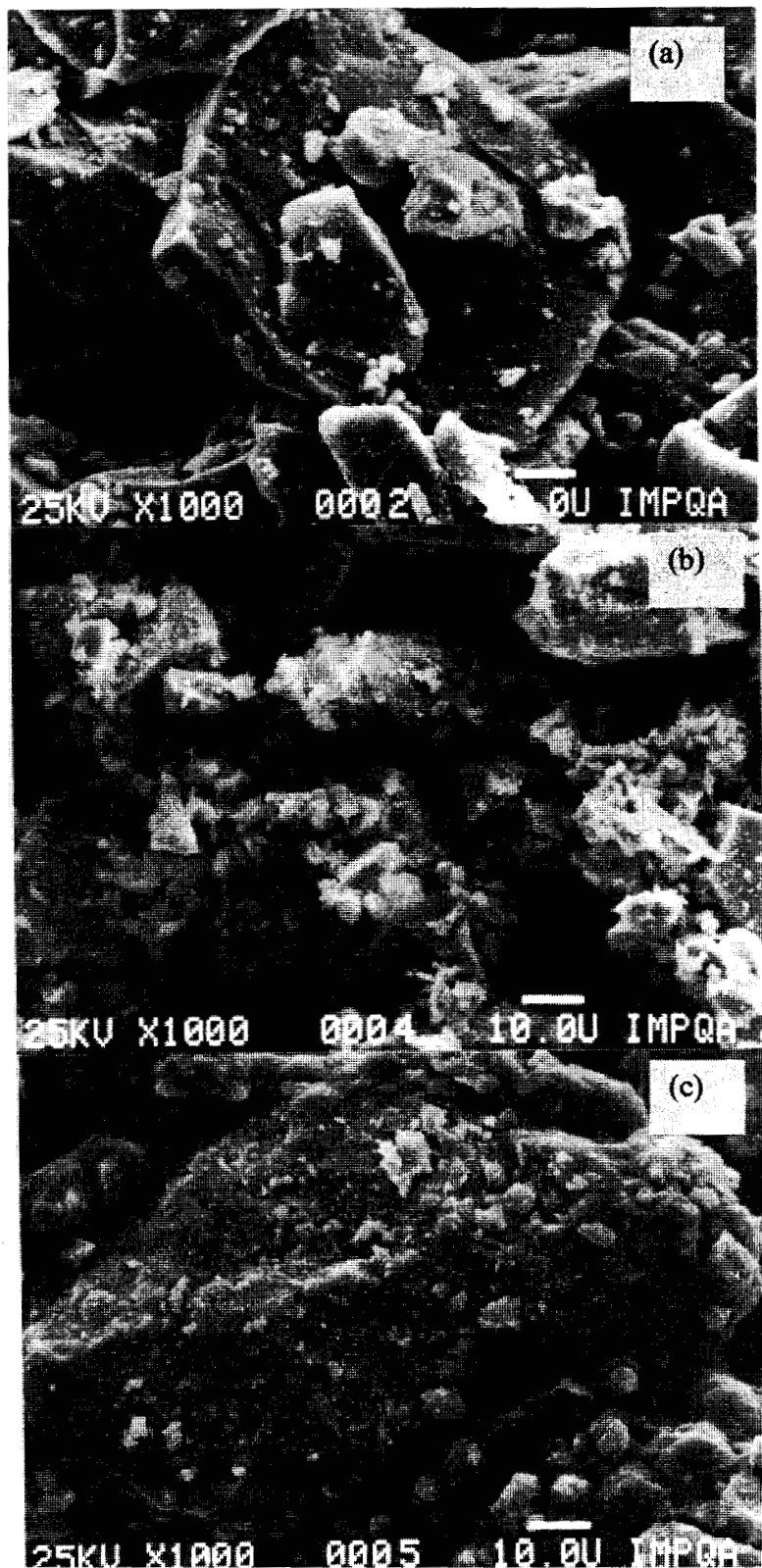


Figura 4.13 Morfología (MEB) de los catalizadores obtenidos por el método de coprecipitación. (a) C550-0.0, (b) C750-0.0 y (c) C750-1.0

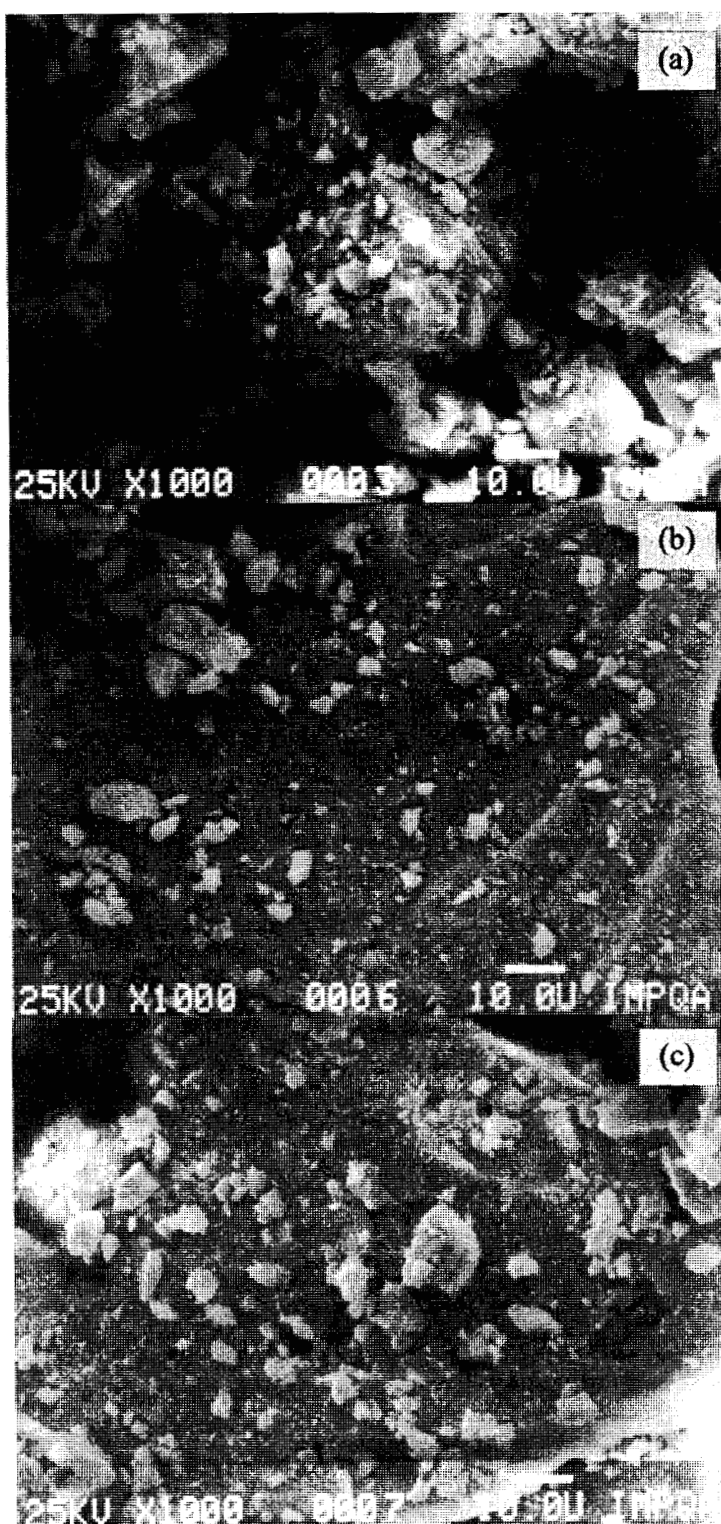


Figura 4.14 Morfología (MEB) de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (a) H550-0.0, (b) H750-0.0 y (c) H750-1.0

Por microscopía electrónica de transmisión, Figura 4.15, se comprobó que los aglomerados compactos observados por MEB en la muestra C550-0.0 están constituidos por partículas globulares con diferentes contrastes y tamaños entre 50 y 450 Å. El catalizador C750-0.0 está constituido por grandes partículas facetadas de alto contraste y cuyo tamaño está comprendido entre 400 y 4000 Å. Por otra parte, la muestra con alto contenido de aluminio C750-1.0 presenta partículas de forma muy heterogénea, con diferentes contrastes y tamaños. Las partículas se encuentran dispersas o formando parte de agregados. Además se observan partículas muy grandes de aproximadamente 9000 Å, de forma irregular y partículas pequeñas de 50 Å sobre su superficie.

Las micrografías MET de las muestras obtenidas por el método hidrotérmico, figura 4.16, muestran que los aglomerados (observados por MEB) están constituidos por partículas de forma irregular y de tamaño muy heterogéneo. Se observaron algunas partículas muy grandes, de aproximadamente 1250 Å, siendo éstas más frecuentes en las muestras calcinadas a 750° C. A diferencia del método de coprecipitación, cuando se incorpora aluminio, se observan partículas muy dispersas de formas y tamaños más uniformes, aunque entre 150 y 600 Å.

En los catalizadores coprecipitados que no contienen aluminio, la forma y el tamaño de los cristales son más homogéneos que en los catalizadores preparados por el método hidrotérmico; así mismo, el crecimiento de los cristales es mayor en los coprecipitados. Sin embargo, cuando se incorpora el aluminio la morfología y el tamaño se vuelven más

uniformes en los catalizadores tratados hidrotérmicamente que en los catalizadores coprecipitados. En estos últimos el aluminio crea una gran heterogeneidad tanto en la forma como en el tamaño de los cristalitos, confirmando lo observado en los análisis texturales

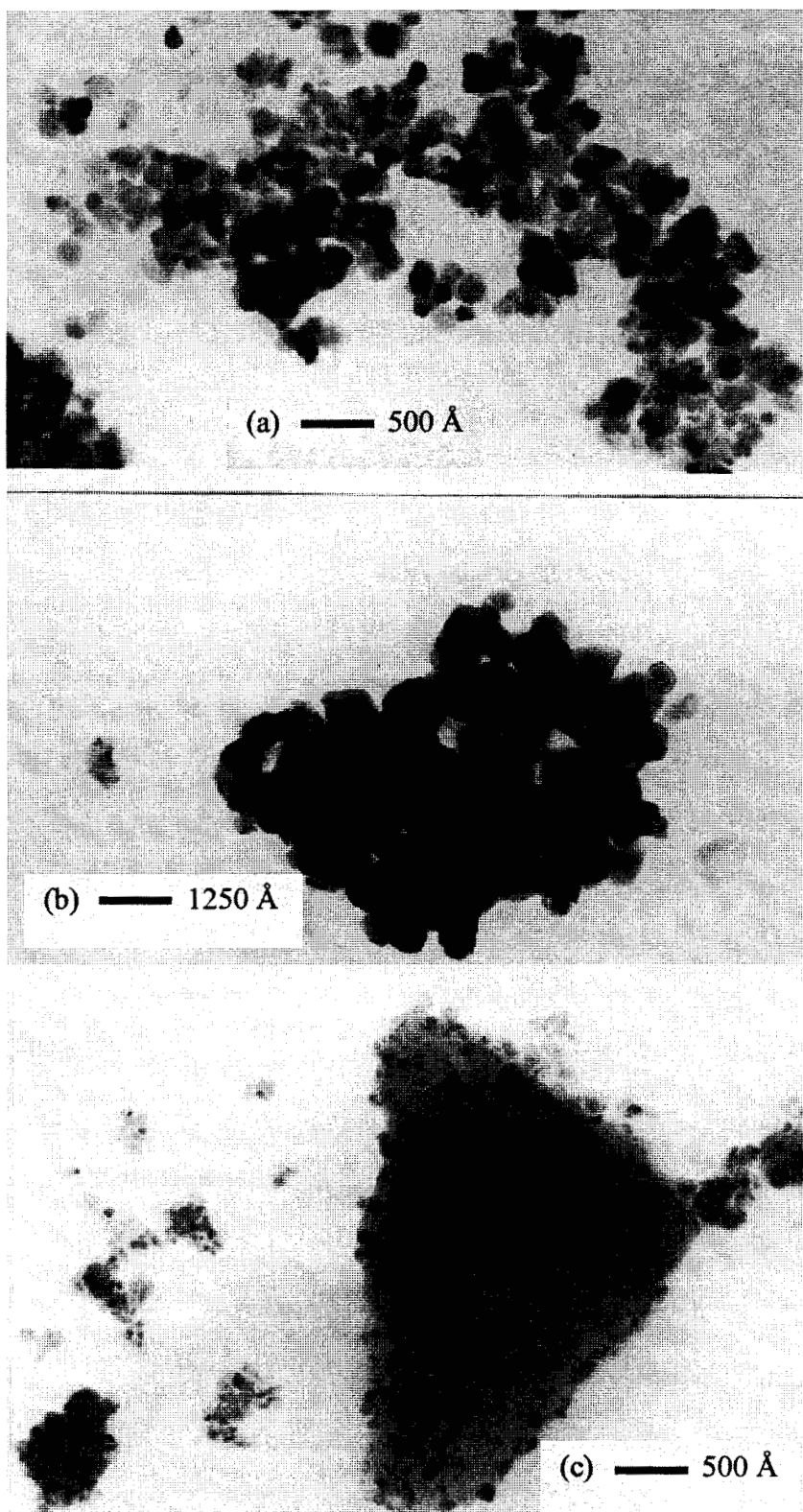


Figura 4.15 Micrografías MET de los catalizadores obtenidos por el método de coprecipitación. (a) C550-0.0, (b) C750-0.0 y (c) C750-1.0

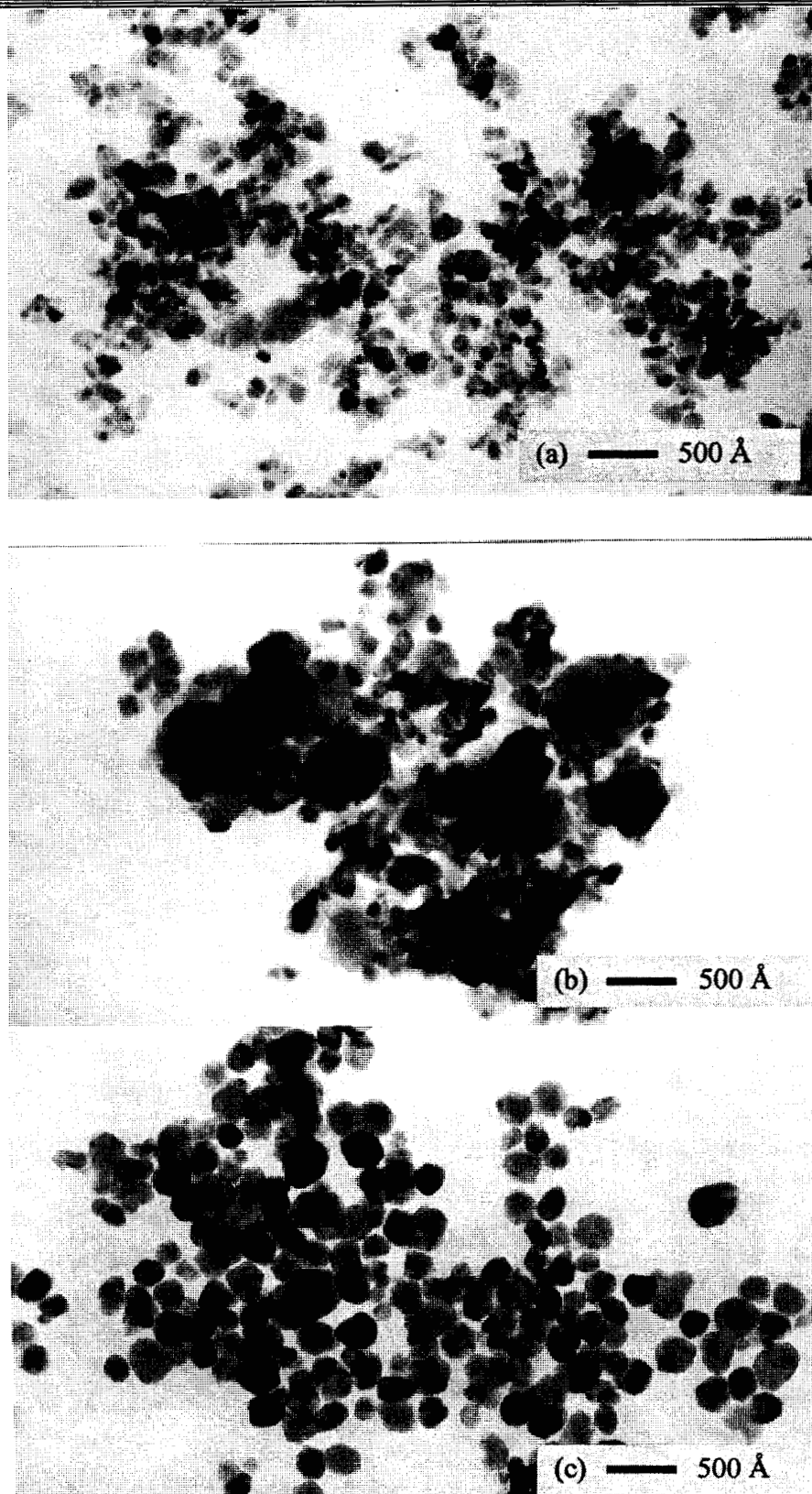


Figura 4.16 Micrografías MET de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (a) H550-0.0,(b) H750-0.0 y (c) H750-1.0

4.3 Propiedades electrónicas

4.3.1 Catalizadores coprecipitados

Las propiedades electrónicas de los catalizadores C550 y C750 se midieron por espectroscopia Mössbauer (figura 4.17). Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y ambas series presentan un doblete cerca de la velocidad cero que se ha atribuido al Fe^{3+} localizado en los sitios octaédricos de la estructura espinela^(83,84). De manera general, se puede comprobar que la posición del centro del doblete (corrimiento isomérico) no varía considerablemente cuando se incrementa el contenido de aluminio en ambas series de catalizadores C550 y C750. No obstante, el intervalo entre los picos del doblete (desdoblamiento cuadrupolar) crece con el contenido de aluminio. No se observaron evidencias de algún espectro superfino o desdoblamiento magnético superfino característicos del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo que probablemente indica que éste se encuentra en tamaños de partícula muy pequeños y sus espines no se orientan para producir un campo magnético interno, por lo que su contribución a la absorción se traslapa con el doblete característico de la absorción de la fase del $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.⁽⁸⁵⁾

Los parámetros Mössbauer calculados a partir del ajuste de los espectros se presentan en la Tabla 4.4 y están graficados en función del contenido de aluminio en la figura 4.19. En general, todos los parámetros muestran una dependencia lineal con el grado de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en la estructura espinela. Los valores de corrimiento isomérico (C.I.) son todos característicos del Fe^{3+} en coordinación octaédrica⁽⁸³⁾ en todo el

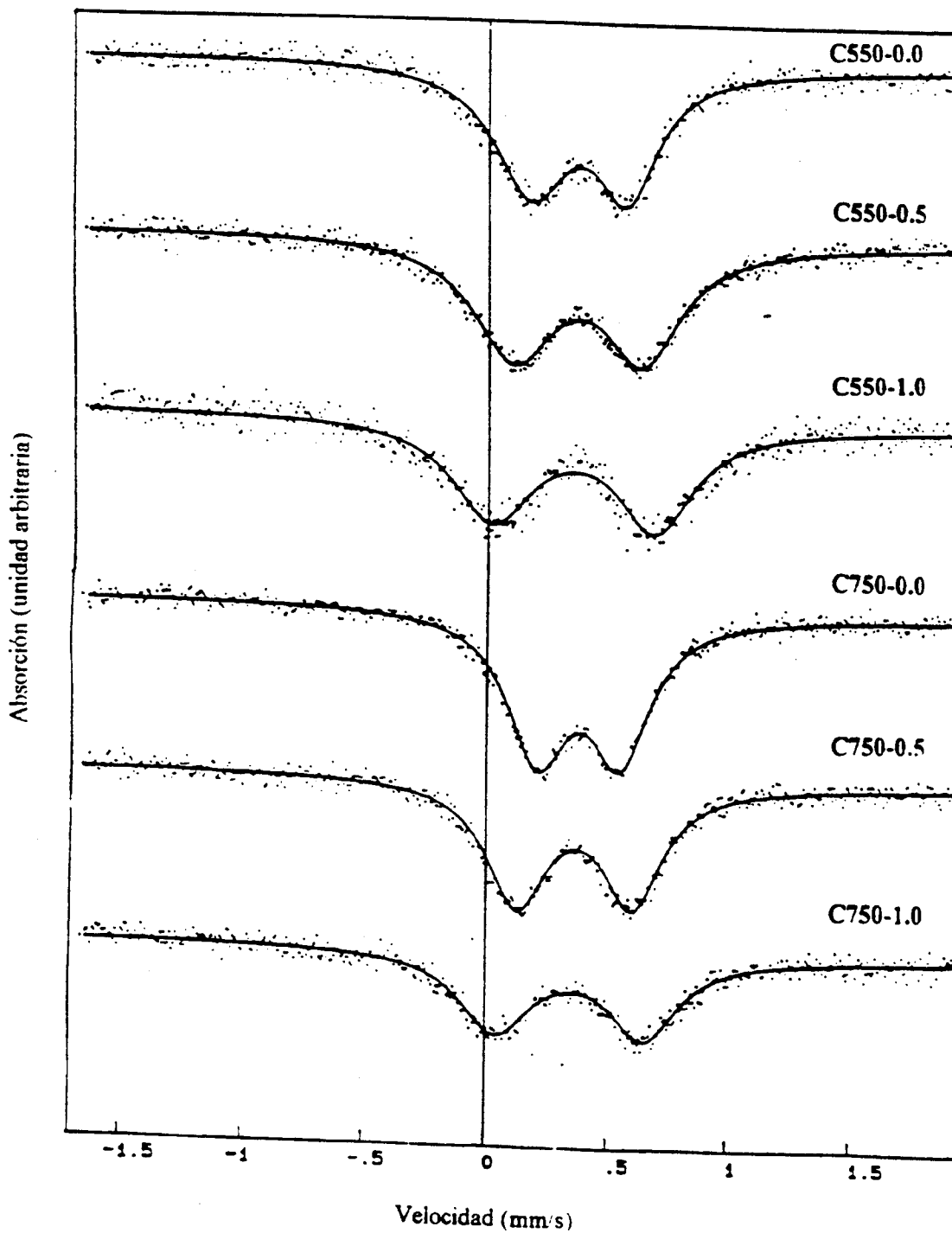


Figura 4.17 Espectros Mössbauer de los catalizadores obtenidos por coprecipitación

intervalo de concentraciones del aluminio. El Fe^{3+} ($3d^5$) tiene cinco electrones d, su simetría es esférica y no tiene electrones sin aparear, por lo que su contribución al C.I. es nula⁽⁸⁶⁾. Sin embargo, el C.I. no varía con la temperatura de calcinación pero decrece ligeramente con el aumento del contenido de aluminio, lo que significa un aumento de la densidad de electrones "s" en el núcleo del átomo resonante, lo que significa que el grado de covalencia de los enlaces Fe-O aumenta ligeramente a medida que aumenta el contenido de aluminio. Sundararajan y colaboradores⁽⁸⁷⁾ sustituyeron Fe^{3+} por Al^{3+} en MgFe_2O_4 , concluyeron que el grado de covalencia de los enlaces Fe-O no depende de la concentración de aluminio x en $\text{MgFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$; sin embargo, la ferrita de magnesio posee estructura espinela invertida en la que el Mg ocupa preferentemente las posiciones octaédricas. Al introducir Al^{3+} éste ocupa también las posiciones octaédricas por lo que su contribución al grado de covalencia de los enlaces Fe-O en el $\text{MgFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ se diluye por la presencia del magnesio en los sitios octaédricos del mismo. Sin embargo, la introducción de Al^{3+} en el $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ aumenta el grado de covalencia de dichos enlaces.

Por otra parte, el parámetro de desdoblamiento cuadrupolar (D.C.), también graficado en la figura 4.18, crece linealmente con el valor x (grado de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos de la estructura espinela). El aumento en el D.C., en este caso, se crea por el gradiente de campo eléctrico de los iones vecinos. Este resultado concuerda con los obtenidos por difracción de rayos X y adsorción de nitrógeno BET: no existen fases microcristalinas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sino que gran parte del aluminio está incorporado en la red de la estructura espinela. Por consiguiente, el gradiente de campo eléctrico

alrededor del núcleo de Fe^{3+} cambia, y la distorsión de la red se debe entonces a la sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos vecinos. Tal distorsión creada por el gradiente de campo eléctrico de los átomos vecinos, causa un incremento en el valor del desdoblamiento cuadrupolar, que está asociado al acomodamiento espacial de los cationes sustituyentes (Al^{3+}) en los sitios octaédricos de la estructura espinela^(50,51). En los catalizadores C550, con un error experimental de ± 0.01 mm/s, el desdoblamiento cuadrupolar fue más alto que en los catalizadores C750 a una misma concentración de aluminio, figura 4.18. Es evidente que este aumento en del desdoblamiento cuadrupolar en las muestras calcinadas a 550°C comparadas con las correspondientes calcinadas a 750°C no se debe a la cantidad de aluminio incorporado a la estructura; por lo tanto este incremento del desdoblamiento cuadrupolar proviene de la contribución de los iones OH^- que aún no se han eliminado por completo cuando el catalizador se calcina a 550°C ^(88,89) y contribuyen a modificar el gradiente de campo eléctrico del Fe^{3+} .

El ancho a media altura de los picos del doblete está graficado también en la figura 4.18, tomando en consideración el error experimental de 0.01 mm/s. Este parámetro es independiente del valor de x. En los catalizadores C550 el valor de este parámetro resultó mayor. El incremento del ancho a media altura de los picos del doblete en los catalizadores C550 puede atribuirse igual que para el desdoblamiento cuadrupolar a una diferencia en el entorno electrónico de los átomos resonantes causado por los iones OH^- que aún no se eliminan al calcinar a 550°C . Por consiguiente, la concentración de átomos resonantes que interaccionan con los iones OH^- que tienen un entorno electrónico diferente y modifican los

parámetros Mössbauer⁽⁹⁰⁾. Al aumentar la temperatura de calcinación gran parte de los iones OH⁻ han disminuido y por lo tanto los parámetros Mössbauer disminuyen. La relación entre estas propiedades con la actividad catalítica se discutirá más adelante.

Tabla 4.4. Parámetros Mössbauer^a de los óxidos mixtos de Zn-Fe-Al-O coprecipitados.

Catalizador	x en $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$	Corrimiento Isomérico (C.I) (mm/s)	Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/s)	Ancho a media altura del pico ($\Gamma/2$) (mm/s)
C550-0.00	0.00	0.373	0.406	0.175
C550-0.10	0.10	0.375	0.424	0.179
C750-0.25	0.25	0.364	0.478	0.190
C550-0.50	0.50	0.365	0.534	0.198
C550-0.75	0.75	0.360	0.631	0.214
C550-1.00	1.00	0.355	0.684	0.200
C750-0.00	0.00	0.377	0.342	0.149
C750-0.10	0.10	0.373	0.379	0.161
C750-0.25	0.25	0.374	0.401	0.154
C750-0.50	0.50	0.363	0.479	0.161
C750-0.75	0.75	0.359	0.555	0.161
C750-1.00	1.00	0.353	0.626	0.178

^a Calculados a partir del ajuste de los espectros correspondientes, tomando el hierro natural como referencia.

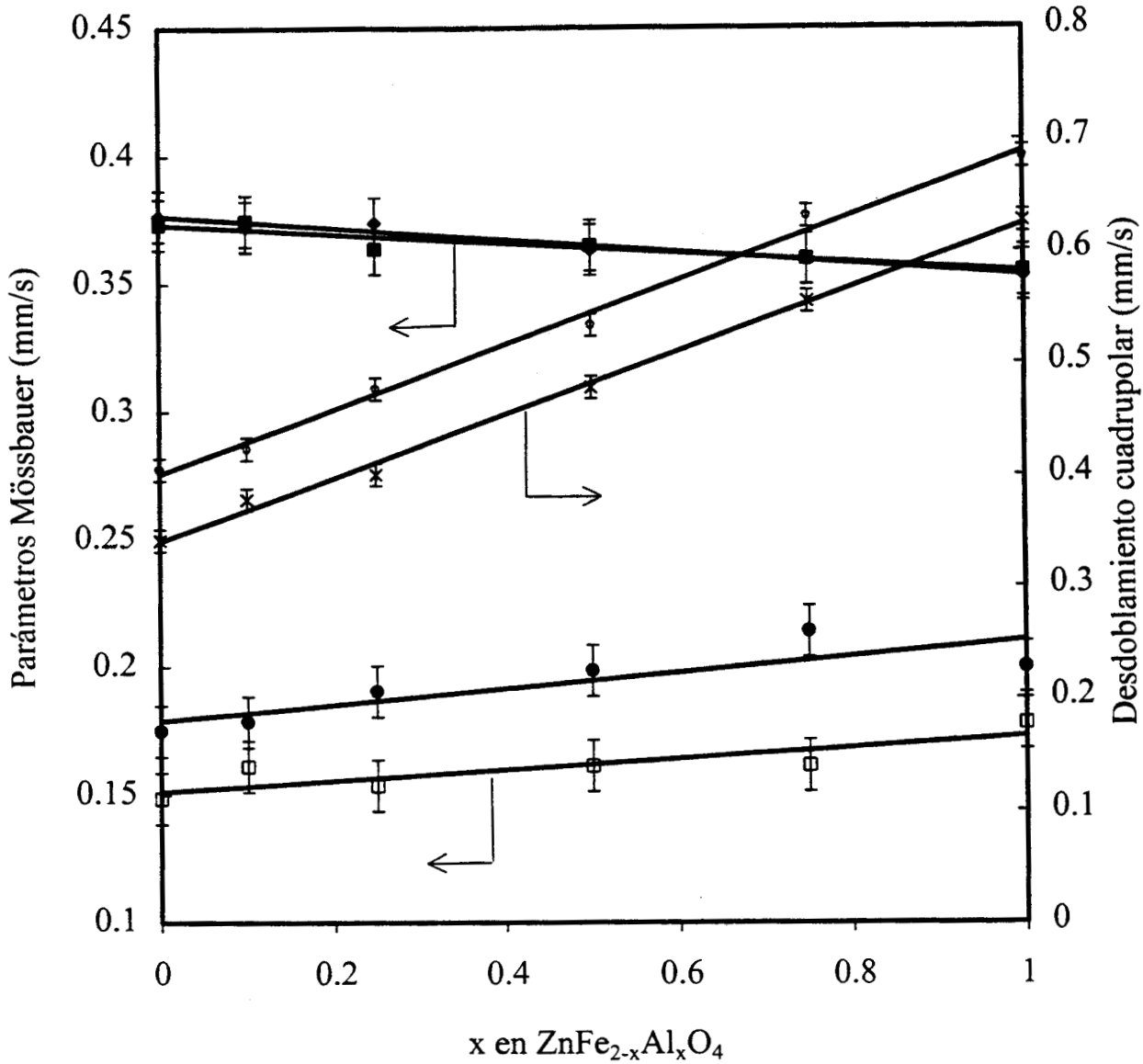


Figura 4.18 Efecto de la concentración de aluminio (x) en los parámetros Mössbauer en los catalizadores coprecipitados. (◆) C.I. C550. (○) D.C. C550, (●) Γ/2 C550, (■) C.I. C750, (×) D.C. C750 y (□) Γ/2 C750

Los parámetros del desdoblamiento cuadrupolar obtenidos por espectroscopia Mössbauer se correlacionaron con los parámetros de red (a_0) obtenidos por difracción de rayos X y se presentan en la figura 4.19. Se observó una correlación lineal con pendiente de

-1.7 y -1.4 para los catalizadores C550 y C750 respectivamente. Por lo tanto concluimos que el incremento en el desdoblamiento cuadrupolar se debe a dos fenómenos que pueden originar una variación en el gradiente de campo eléctrico del átomo resonante. El primero es la presencia de átomos de aluminio en posiciones de átomos de hierro, rodeados por átomos de hierro; el segundo, es la deformación del octaedro FeO_6 debido a la presencia de cationes más pequeños en la estructura^(50,51).

Los parámetros Mössbauer se correlacionaron también con el tamaño promedio de cristalito determinado por difracción de rayos X, para los catalizadores C550, y se presentan en la figura 4.20. Considerando el error experimental, se comprobó una dependencia lineal entre el ancho a media altura del espectro Mössbauer y el tamaño de cristal. Sin embargo, el desdoblamiento cuadrupolar disminuyó cuando creció el tamaño promedio de los cristales, indicando que este parámetro depende tanto de la deformación de la red como del tamaño promedio de los cristales.

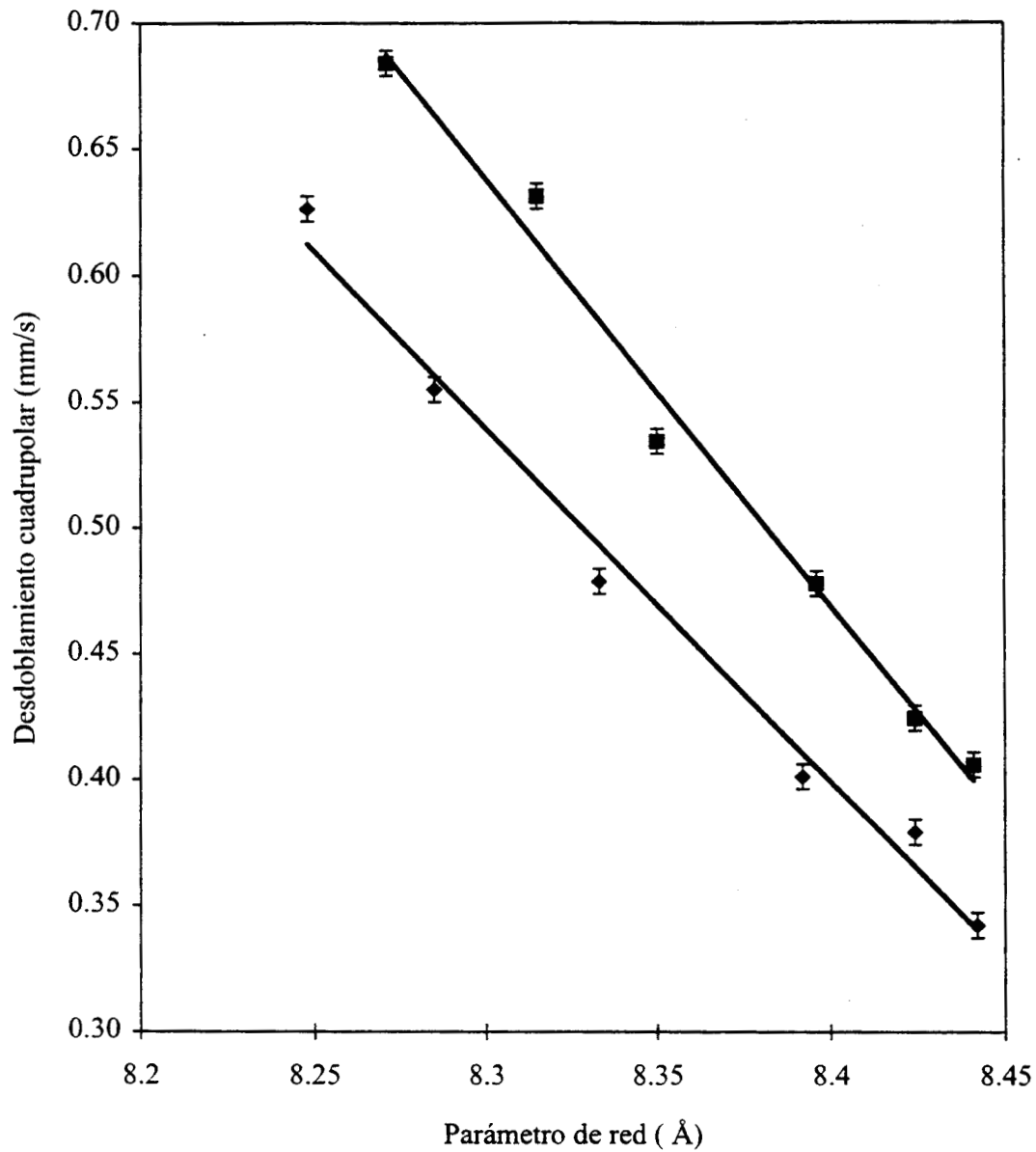


Figura 4.19 Correlación entre el parámetro de red (DRX) y el parámetro de desdoblamiento cuadrupolar (Mössbauer) para los catalizadores obtenidos por coprecipitación. (■) C550 y (◆) C750

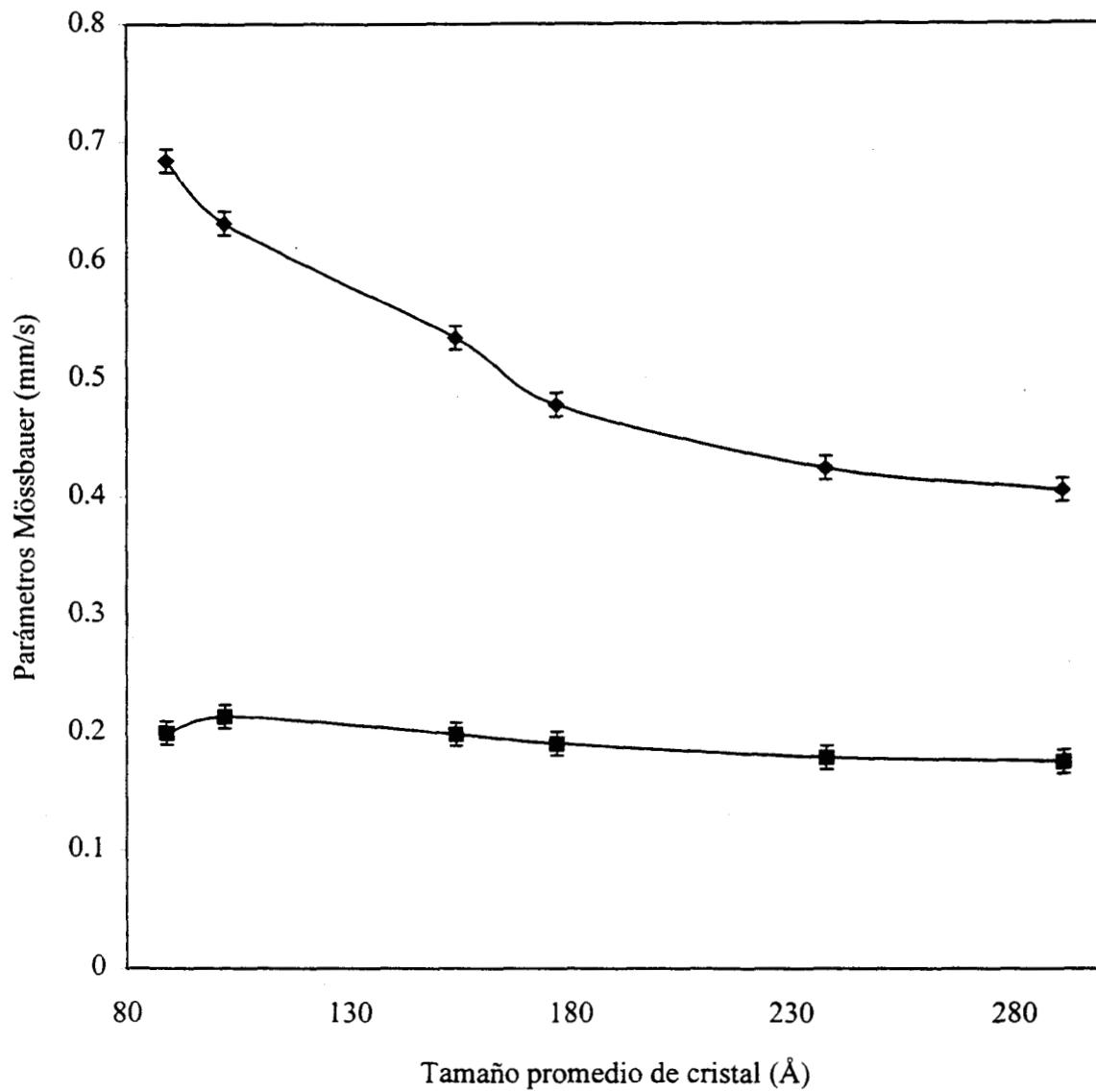


Figura 4.20 Correlación entre los parámetros Mössbauer y el tamaño promedio de cristal. (■) Ancho a media altura C550 y (◆) D.C. C550

4.3.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico

Los espectros Mössbauer de los catalizadores tratados hidrotérmicamente se obtuvieron a temperatura ambiente. Le daremos especial atención al catalizador Hn-0.0, que no contiene aluminio y que de acuerdo a la difracción de rayos X presenta una considerable cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se forma junto con la espinela de ZnFe_2O_4 . A partir de la reflexión principal de este compuesto, pico (104) figuras 4.3 a la 4.6, se determinó el tamaño promedio de los cristales correspondiente a esta fase resultando ser mayor que 400 Å en todos los casos. Por lo tanto, el espectro Mössbauer correspondiente a una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con cristales de tal tamaño debería resultar en un espectro superfino o desdoblamiento magnético superfino (sexteto). Por tal motivo se tomó el espectro Mössbauer para esta muestra a una velocidad de ± 10 mm/s y se presenta en la figura 4.21. Efectivamente se observa un espectro desdoblado magnéticamente de cuatro picos anchos de muy baja intensidad correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, junto con un doblete central que se ha atribuido al Fe^{3+} octaédricamente coordinado en la estructura espinela de la ferrita de zinc. Los picos centrales que completan el sexteto característico del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se observan debido a su baja intensidad y se pierden en el fondo del espectro. Se observa además, que la intensidad de los picos del sexteto disminuyen a medida que crece la temperatura de calcinación, inclusive, prácticamente desaparecen cuando la muestra se calcina a 750° C, corroborando lo que se observó por DRX.

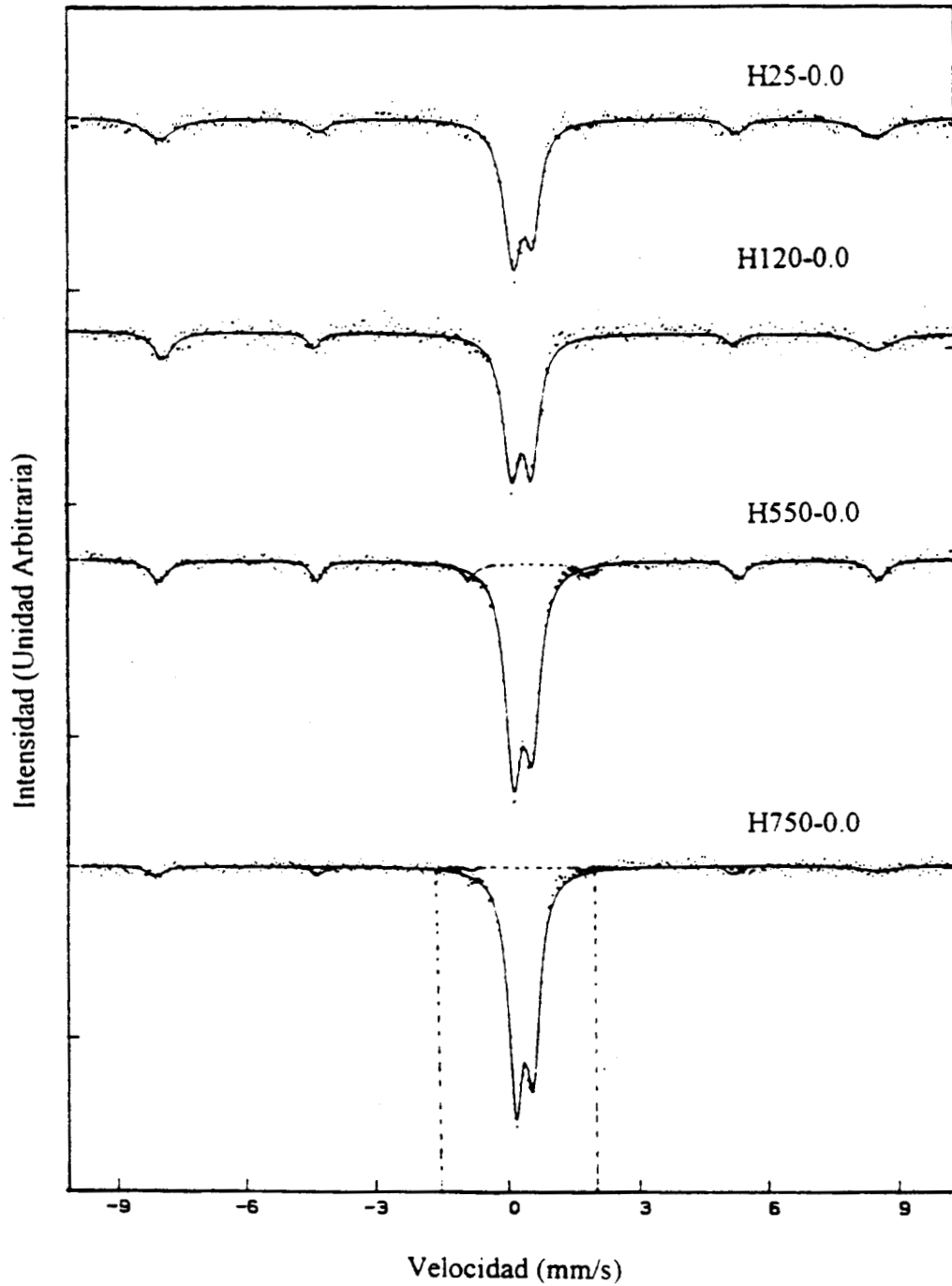


Figura 4.21 Espectros Mössbauer de la ferrita de zinc obtenida por el método hidrotérmico.

Para medir con más detalle la zona del doblete y descartar la existencia de un doblete paramagnético se volvieron a tomar los espectros a una velocidad de ± 2 mm/s, figura 4.22 (que corresponde a la zona punteada en la figura 4.21). Se presentan únicamente los espectros correspondientes a los catalizadores calcinados a 550°C porque los calcinados a 750°C mostraron espectros muy similares. Se observó un doblete cerca de la velocidad cero, que se atribuye al Fe^{3+} octaédricamente coordinado en la estructura espinela de la ZnFe_2O_4 . Se descarta, además, una posible contribución de los picos centrales del sexteto correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ya que éstos quedan fuera del doblete correspondiente al ZnFe_2O_4 . Por lo tanto, el doblete observado proviene exclusivamente del ZnFe_2O_4 o del $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ en los catalizadores que contienen aluminio.

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros Mössbauer. Para el catalizador sin aluminio, Hn-0.0, se comparan los parámetros derivados del ajuste de los espectros de la figura 4.21, y para los catalizadores que contienen aluminio los parámetros son los derivados del ajuste de los espectros de la figura 4.22.

En primer lugar se discutirán los parámetros de la fase magnética de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tomando como referencia una muestra pura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinada a 750°C . Se observa que el parámetro de corrimiento isomérico (C.I.) del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es mayor cuando coexiste junto con el ZnFe_2O_4 , lo que indica que existe una fuerte interacción electrónica entre ambas fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el ZnFe_2O_4 .

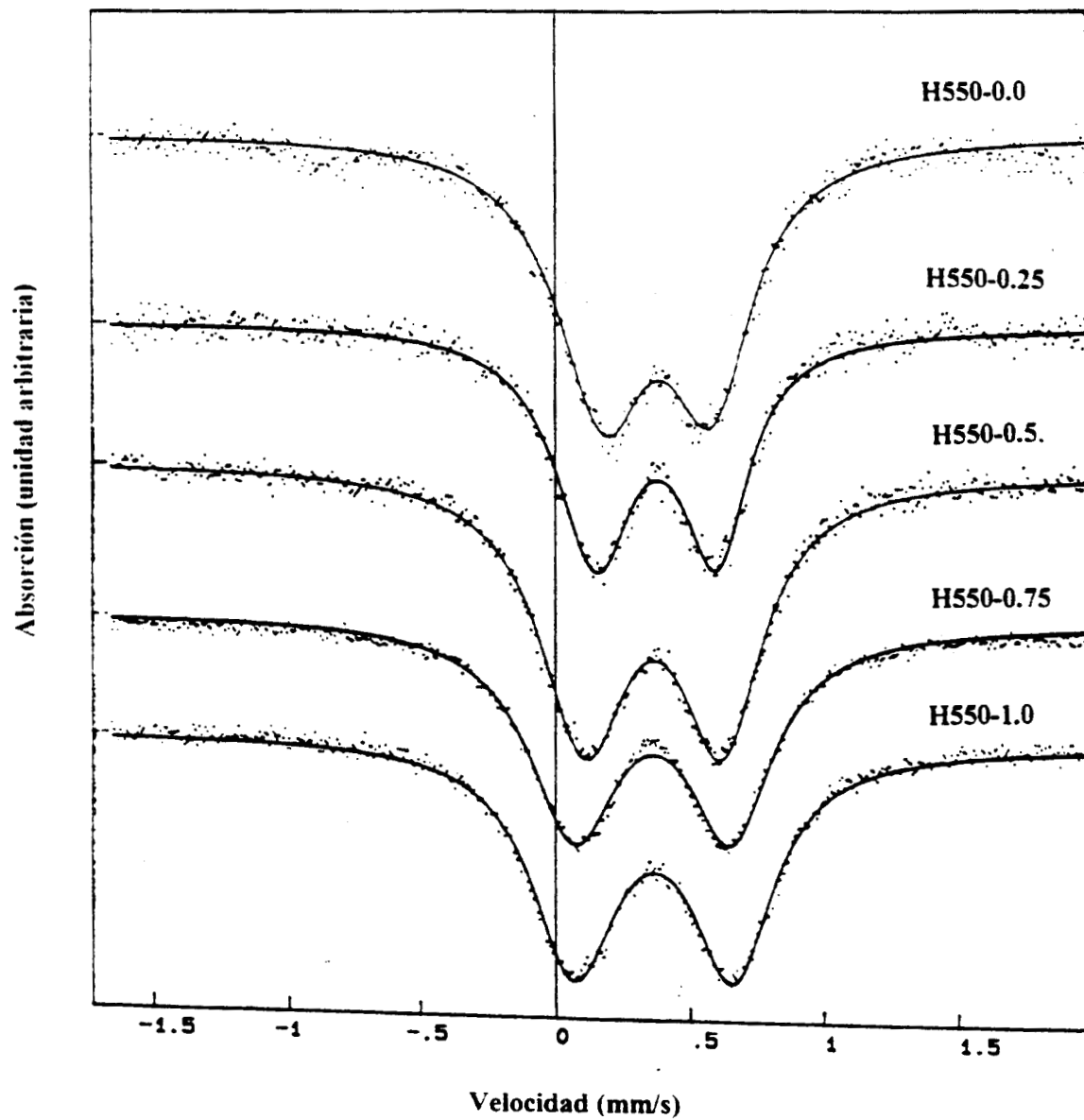


Figura 4.22 Espectros Mössbauer de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico calcinados a 550° C

Tabla 4.5. Parámetros Mössbauer^a de los óxidos mixtos de Zn-Fe-Al-O obtenidos por el método hidrotérmico.

Catalizador	Fases existentes	C.I. (mm/s)	D.C. (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	ΔH (KOe)	Relación $A_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} / A_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$
H25-0.0	ZnFe ₂ O ₄	0.401	0.438	0.225	502.3	0.267
	α -Fe ₂ O ₃	0.395	-0.258	0.373		
H120-0.0	ZnFe ₂ O ₄	0.398	0.449	0.226	498.5	0.205
	α -Fe ₂ O ₃	0.403	-0.128	0.259		
H550-0.00	ZnFe ₂ O ₄	0.383	0.422	0.218	506.7	0.122
	α -Fe ₂ O ₃	0.390	-0.239	0.214		
α -Fe ₂ O ₃ ^b (ref)		0.335	-0.186	0.200	512.0	----
H550-0.25	ZnFe ₂ O ₄	0.365	0.439	0.163	----	----
H550-0.50	ZnFe ₂ O ₄	0.363	0.502	0.194	----	----
H550-0.75	ZnFe ₂ O ₄	0.359	0.567	0.199	----	----
H550-1.00	ZnFe ₂ O ₄	0.355	0.579	0.191	----	----
H750-0.00	ZnFe ₂ O ₄	0.387	0.388	0.194	508.0	0.045
	α -Fe ₂ O ₃			0.383		
H750-0.25	ZnFe ₂ O ₄	0.370	0.437	0.167	----	----
H750-0.50	ZnFe ₂ O ₄	0.365	0.491	0.189	----	----
H750-0.75	ZnFe ₂ O ₄	0.363	0.526	0.161	----	----
H750-1.00	ZnFe ₂ O ₄	0.357	0.577	0.211	----	----

^a Calculados a partir del ajuste de los espectros correspondientes, tomando el hierro natural como referencia. ^b Referencia de α -Fe₂O₃, se ha incluido para fines de comparación.

El parámetro de desdoblamiento cuadrupolar (D.C.) correspondiente al α -Fe₂O₃, a excepción de la muestra seca a 120° C, se desvía hacia valores más negativos si se toma como referencia el valor del α -Fe₂O₃ puro. Lo cual indica una mayor asimetría de la distribución electrónica alrededor del núcleo de hierro en dicha fase, asimetría que probablemente está asociada al tamaño de cristal (figura 4.23).

Por otra parte, el ancho a media altura del pico de resonancia ($\Gamma/2$) del α -Fe₂O₃ disminuye cuando se aumenta la temperatura del tratamiento, lo que puede atribuirse a la

existencia de átomos resonantes con diferente entorno electrónico, como pueden ser los del volumen y los de la superficie, o probablemente en las muestras secas cierta cantidad de humedad aún no eliminada interacciona con los átomos de Fe^{3+} superficiales del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cambiando su entorno electrónico, lo que contribuye al ensanchamiento de la señal de resonancia.

El campo magnético interno (ΔH) del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregado en las muestras Hn-0.0, presentó valores ligeramente inferiores al del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, esta disminución en el campo magnético está asociado al tamaño promedio de cristal de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregada, figura 4.23, donde se observa que el campo magnético interno es proporcional al tamaño promedio de cristal para partículas menores de 600 Å. Para partículas mayores, el campo magnético interno que se ha calculado es de $515 \pm 5 \text{ KOe}^{(84)}$. Resultados similares se han reportado en la síntesis de $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{(91)}$ donde el campo magnético del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregado aumenta con la temperatura de calcinación.

Otros parámetros por discutir son los del doblete de la fase paramagnética del ZnFe_2O_4 que ocurre junto al espectro superfino del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se observa que el C.I. disminuye ligeramente cuando aumenta la temperatura de calcinación aproximándose a 0.37 mm/s, valor observado para la ferrita de zinc⁽⁸³⁾. Esta disminución del C.I. indica que ocurre una adición de electrones “s” o un aumento en la densidad de electrones “s” en el núcleo del Fe^{3+} del ZnFe_2O_4 , contrario a la tendencia observada para el C.I. del Fe^{3+} del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, en la interacción electrónica que se establece entre ambas fases, existe

cierta afinidad del Fe^{3+} del ZnFe_2O_4 hacia los electrones del Fe^{3+} del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El parámetro de D.C. también disminuye cuando aumenta la temperatura del tratamiento, indicando una mayor simetría en la distribución electrónica alrededor del núcleo de Fe^{3+} de la ZnFe_2O_4 . Lo mismo se observa para el ancho a media altura del pico de resonancia ($\Gamma/2$), que disminuye con la temperatura.

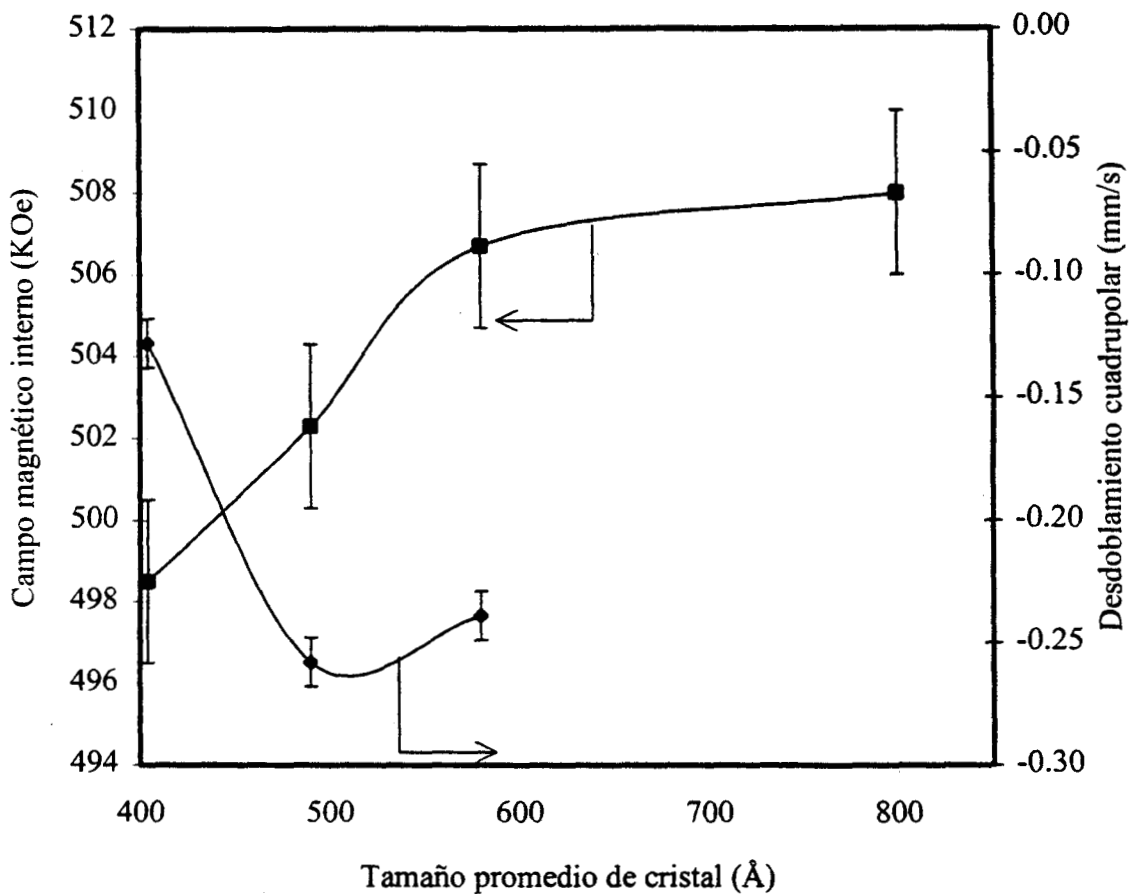


Figura 4.23 Correlación entre los parámetros Mössbauer y el tamaño promedio de cristal de la fase segregada de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (■) Campo magnético (ΔH) y (◆) Desdoblamiento cuadrupolar

En la última columna de la Tabla 4.4, se presenta la relación que existe entre el área que está bajo la curva del sexteto correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el área del doblete correspondiente al ZnFe_2O_4 , con el objeto de calcular *grosso modo* la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregado. Se observó que dicha relación disminuyó a medida que aumentó la temperatura de calcinación, lo que concuerda con nuestros resultados de DRX. Debido a la aparente desaparición de la fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observado por ambas técnicas, se pueden proponer dos modelos: 1). Por este método de preparación se obtiene una ferrita inestable con una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie, la cual se difunde a través de la estructura espinela a medida que aumenta la temperatura de calcinación. 2) Considerando que se agregaron cantidades estequiométricas, la segregación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sugiere la presencia de una fase microcristalina de ZnO (no detectada por DRX) que reacciona con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para formar ZnFe_2O_4 al calcinar a temperaturas más altas.

Cuando se incorpora aluminio en ambas series de catalizadores se observa claramente que el centro del doblete no se mueve considerablemente (corrimiento isomérico), sin embargo, el intervalo entre los picos del doblete crece (desdoblamiento cuadrupolar). Los parámetros Mössbauer calculados a partir del ajuste de los espectros se presentan en la figura 4.24: se observa que todos los parámetros muestran una dependencia lineal con el contenido de aluminio de la estructura espinela. Los valores de corrimiento isomérico (C.I.) son todos característicos del Fe^{3+} en posición octaédrica en todo el rango de concentración de aluminio, y no varían apreciablemente con la temperatura de calcinación pero si disminuyen ligeramente con el contenido de aluminio. Lo que indica un aumento en

la densidad de electrones "s" en el núcleo del Fe^{3+} a medida que aumenta el contenido del aluminio. Por lo tanto, se confirma lo que se observó en los catalizadores coprecipitados: el grado de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ aumenta ligeramente el grado de covalencia de los enlaces Fe-O.

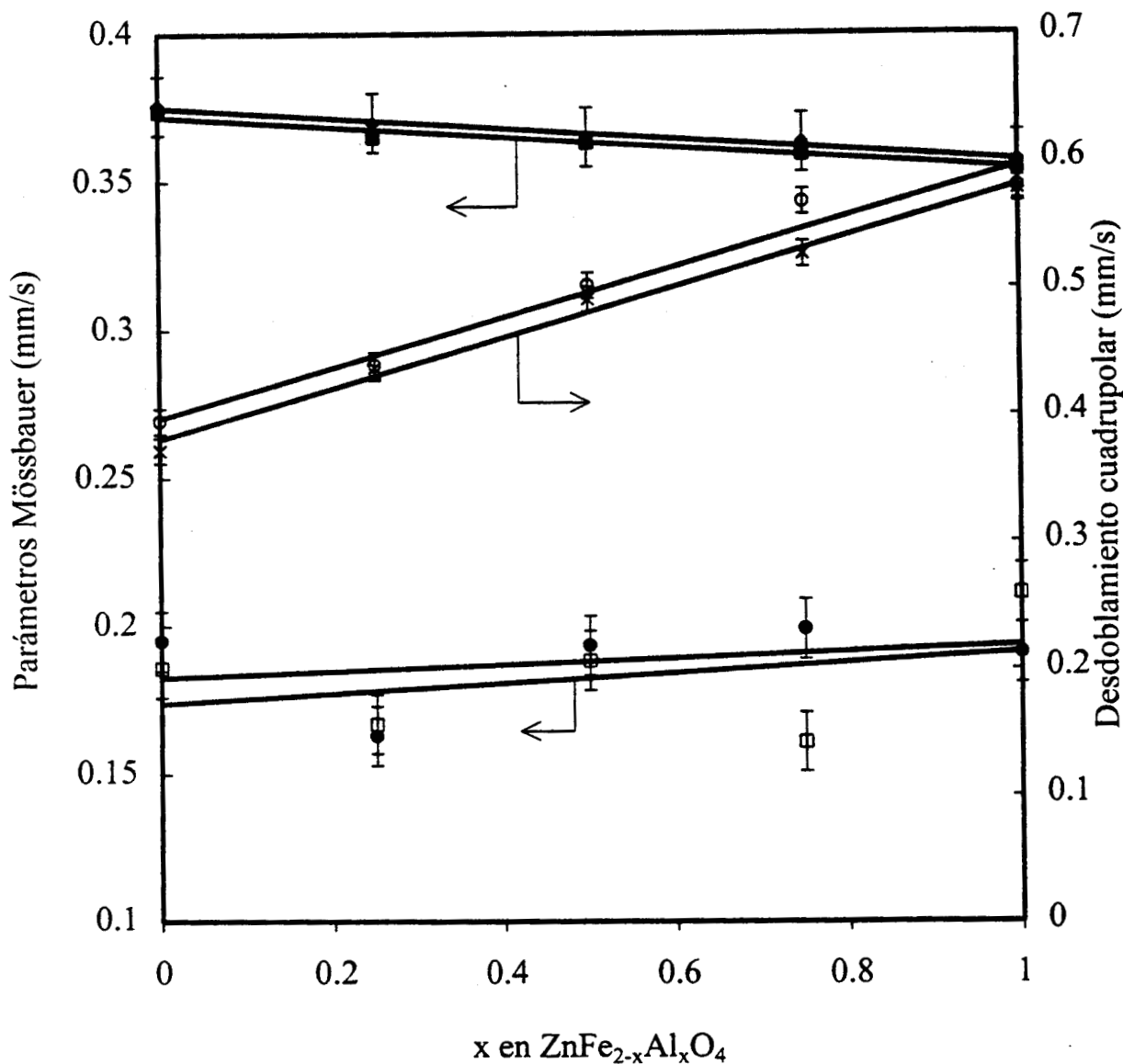


Figura 4.24 Efecto de la concentración de aluminio (x) en los parámetros Mössbauer en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (◆) C.I. H550. (○) D.C. H550, (●) $\Gamma/2$ H550, (■) C.I. H750, (x) D.C. H750 y (□) $\Gamma/2$ 750

El parámetro de desdoblamiento cuadrupolar (D.C.) presenta un incremento lineal con el valor de x , grado de sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos de la estructura espinela (figura 4.24). Este resultado concuerda con los obtenidos por DRX. La mayor parte de aluminio está incorporado a la red de la estructura espinela. Por lo tanto, la simetría de la distribución electrónica alrededor del núcleo de Fe^{3+} decrece, la distorsión de la red se debe entonces a la sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos vecinos. Tal distorsión del gradiente de campo eléctrico causa un aumento en el valor del D.C. que está asociado al acomodamiento espacial de los cationes sustituyentes (Al^{3+}) en los sitios octaédricos de la estructura espinela^(50,51).

En los catalizadores H550-m, el valor del desdoblamiento cuadrupolar (con un error experimental de 0.01mm/s) es prácticamente igual al de las muestras H750-m, y por lo tanto el aluminio se introduce en la estructura desde la síntesis del material y no con el tratamiento de calcinación. Dichos resultados concuerdan con los parámetros de red que tampoco mostraron variación con la temperatura de calcinación. En la Figura 4.25 se observa que los parámetros de D.C. obtenidos por espectroscopia Mössbauer se correlacionan linealmente con los parámetros de red obtenidos por DRX, con una pendiente de -1.3 . Por lo tanto, podemos concluir que el incremento en el desdoblamiento cuadrupolar se debe exclusivamente a la deformación del octaedro FeO_6 debido a la presencia de cationes más pequeños en la estructura, igual que en el método de coprecipitación. Sin embargo, los catalizadores preparados por coprecipitación presentaron variaciones tanto en el parámetro de red (DRX) como en el parámetro de D.C.

(espectroscopia Mössbauer) con la temperatura de calcinación y cuando se prepararon por el método hidrotérmico estas variaciones no se observaron.

El ancho a media altura del pico de absorción (0.2 mm/s), también presentado en la Figura 4.25, resultó ser independiente del valor de x.

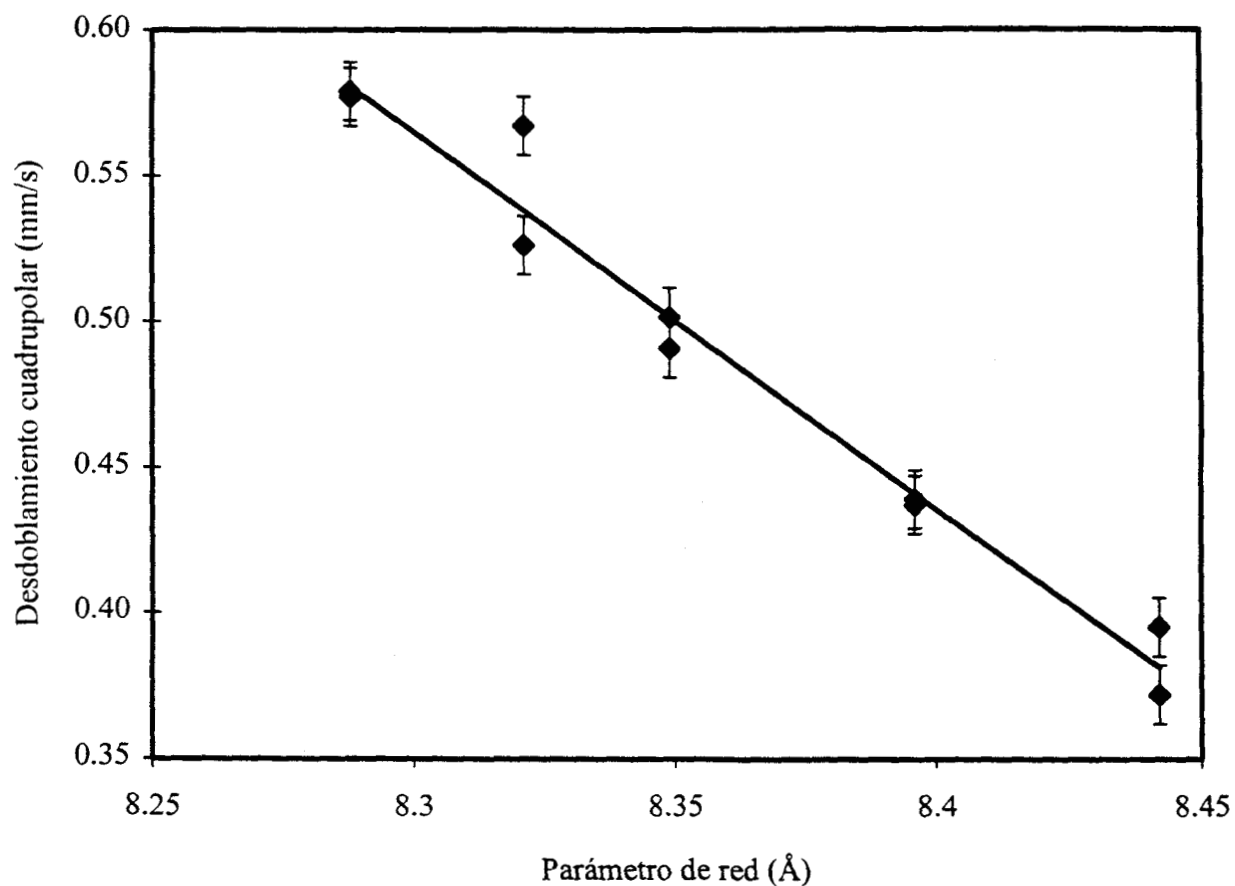
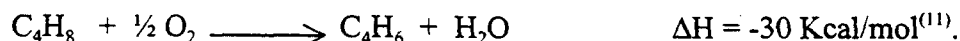


Figura 4.25 Correlación de los parámetros de red (DRX) y los parámetros de desdoblamiento cuadrupolar (Mössbauer) de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico. (●) H550 y (◆) H750.

El corrimiento isomérico resultó muy similar independientemente del método de preparación, con una ligera disminución a medida que aumenta el contenido de Al^{3+} , lo cual indica que en todos los casos únicamente se tiene Fe^{3+} y que se modifica ligeramente el grado de covalencia de los enlaces Fe-O. El parámetro de desdoblamiento cuadrupolar (D.C) para las muestras hidrotérmicas resultaron muy similares independientemente de la temperatura de calcinación, mientras que para las coprecipitadas el desdoblamiento cuadrupolar de las muestras calcinadas a 550°C , resultaron más grandes que las calcinadas a 750°C . Sin embargo, las muestras C750, H550 y H750 presentaron una pendiente muy similar (-1.4 y -1.3 para las coprecipitadas e hidrotérmicas respectivamente) al relacionar linealmente su valor de desdoblamiento cuadrupolar con el parámetro de red. Este comportamiento de las muestras C550 se puede explicar asumiendo que por el método de coprecipitación el precursor es una mezcla de hidróxidos de los metales correspondientes y que a 550°C los iones OH^- aún no se han eliminado por completo y contribuyen a cambiar el gradiente de campo eléctrico de Fe^{3+} . Por lo tanto, al calcinar a 750°C la cristalización es completa, los iones OH^- se han eliminado y no contribuyen a modificar el gradiente de campo eléctrico del Fe^{3+} , de acuerdo con resultados obtenidos por Pradel y colaboradores⁽⁹²⁾ la completa estabilización del ZnFe_2O_4 se da a los 715°C . Para el caso de los catalizadores hidrotérmicos estas diferencias no se observan porque el proceso de cristalización se alcanza desde la síntesis del material.

4.4 Propiedades catalíticas en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno

La deshidrogenación oxidativa del 1-buteno a butadieno transcurre de acuerdo al siguiente esquema:



Esta reacción no está limitada por el equilibrio termodinámico, lo que hace posible obtener altos rendimientos en un intervalo de temperaturas relativamente bajo de 350 a 450° C. El hidrógeno que se produce durante la deshidrogenación se elimina del medio de reacción mediante la formación de agua. Es un proceso autorregenerable, pues el oxígeno presente en la alimentación inhibe la formación de depósitos carbonosos en el catalizador. Sin embargo, junto con la reacción principal de deshidrogenación ocurren otras dos reacciones en paralelo o en serie, como son la isomerización del 1-buteno a *cis* y *trans*-2-buteno (transposición de la doble ligadura de la olefina) y la oxidación del reactivo y/o productos a CO₂, como se ilustra en la figura 4.26.

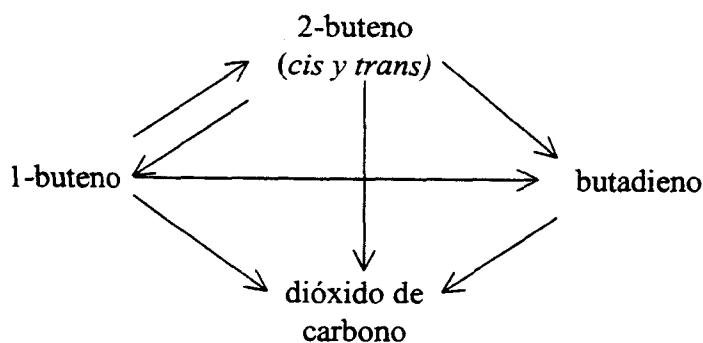


Figura 4.26 Esquema global de reacciones que ocurren durante la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno

4.4.1 Catalizadores coprecipitados

Se estudiaron las propiedades catalíticas en la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno, variando la temperatura de calcinación y el contenido de aluminio, con el objeto de examinar las propiedades óxido-reductoras del hierro en los catalizadores. En la figura 4.27 se presentan las curvas de desactivación. Se observa que todos los catalizadores calcinados a 550° C se desactivan a medida que transcurre el tiempo de reacción, mientras que en los calcinados a 750° C, sólo los de alto contenido de aluminio (C750-0.75 y C750-1.0) presentaron una ligera desactivación. En la figura 4.28 se presenta la distribución de productos para los catalizadores calcinados a 550° C, se observa que el rendimiento a butadieno, disminuye ligeramente en los primeros 20 minutos de reacción y posteriormente permanece constante, sin embargo, en el caso de los rendimientos a 2-butenos se mantiene la tendencia a seguir disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de reacción, mientras que los rendimientos a CO₂ permanecen constantes. Estos resultados indican que hay un bloqueo tanto de los sitios de deshidrogenación en las etapas iniciales de la reacción como de los sitios de isomerización. La desactivación que se observa con los catalizadores C750 con alto contenido de aluminio se debe al bloqueo de los sitios de isomerización probablemente por la formación de depósitos de carbono en los sitios ácidos que son responsables de la producción de los 2-butenos. En estos catalizadores únicamente se observa una disminución del rendimiento a 2-butenos mientras que los rendimientos a butadieno y CO₂ prácticamente permanecen constantes, figura 4.29.

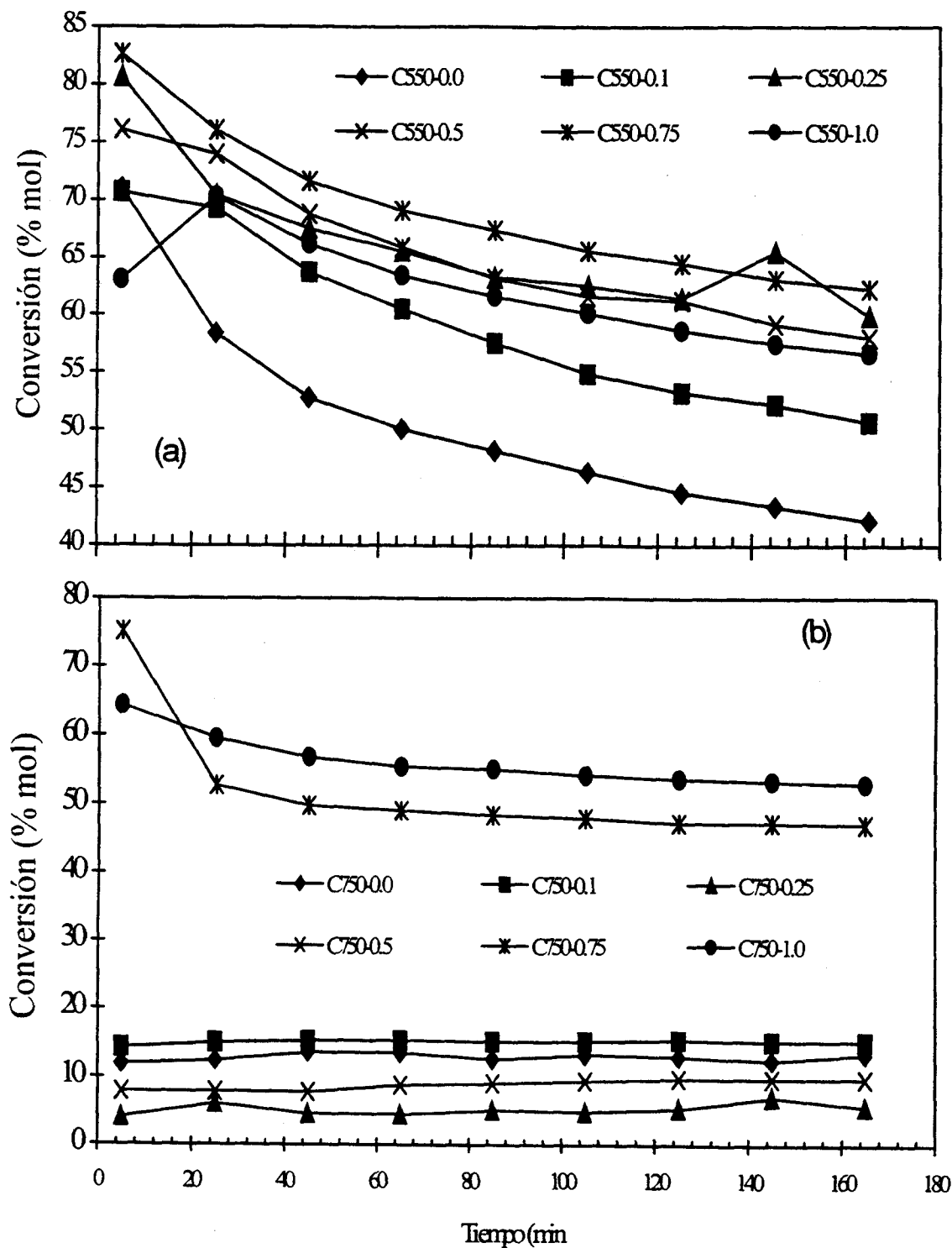


Figura 4.27 Curvas de conversión contra tiempo en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno sobre catalizadores coprecipitados. (a) Calcinados a 550° C y (b) Calcinados a 750° C

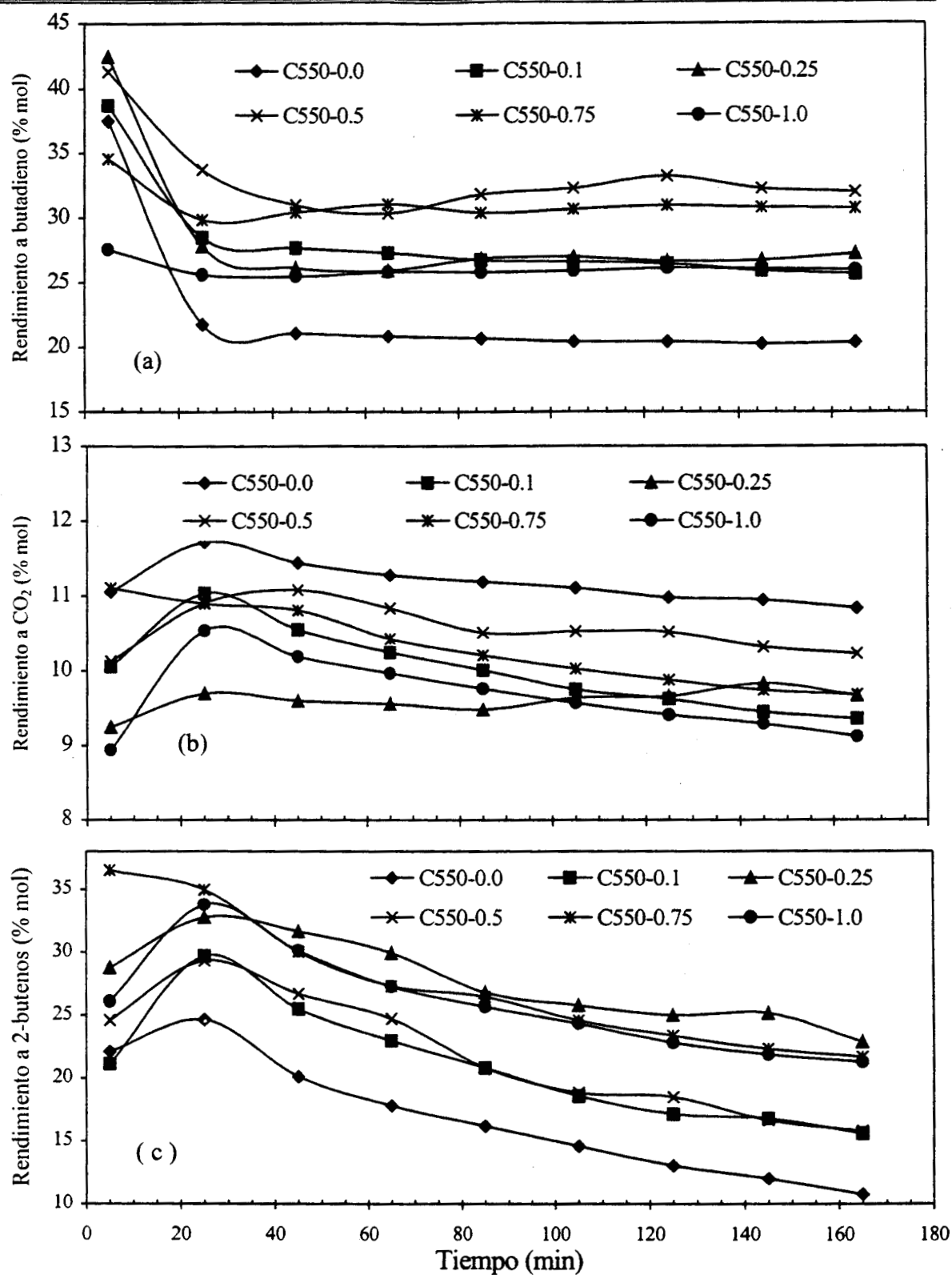


Figura 4.28 Curvas de rendimiento contra tiempo: (a) Butadieno, (b) CO₂, y (c) 2-butenos en los catalizadores coprecipitados calcinados a 550° C.

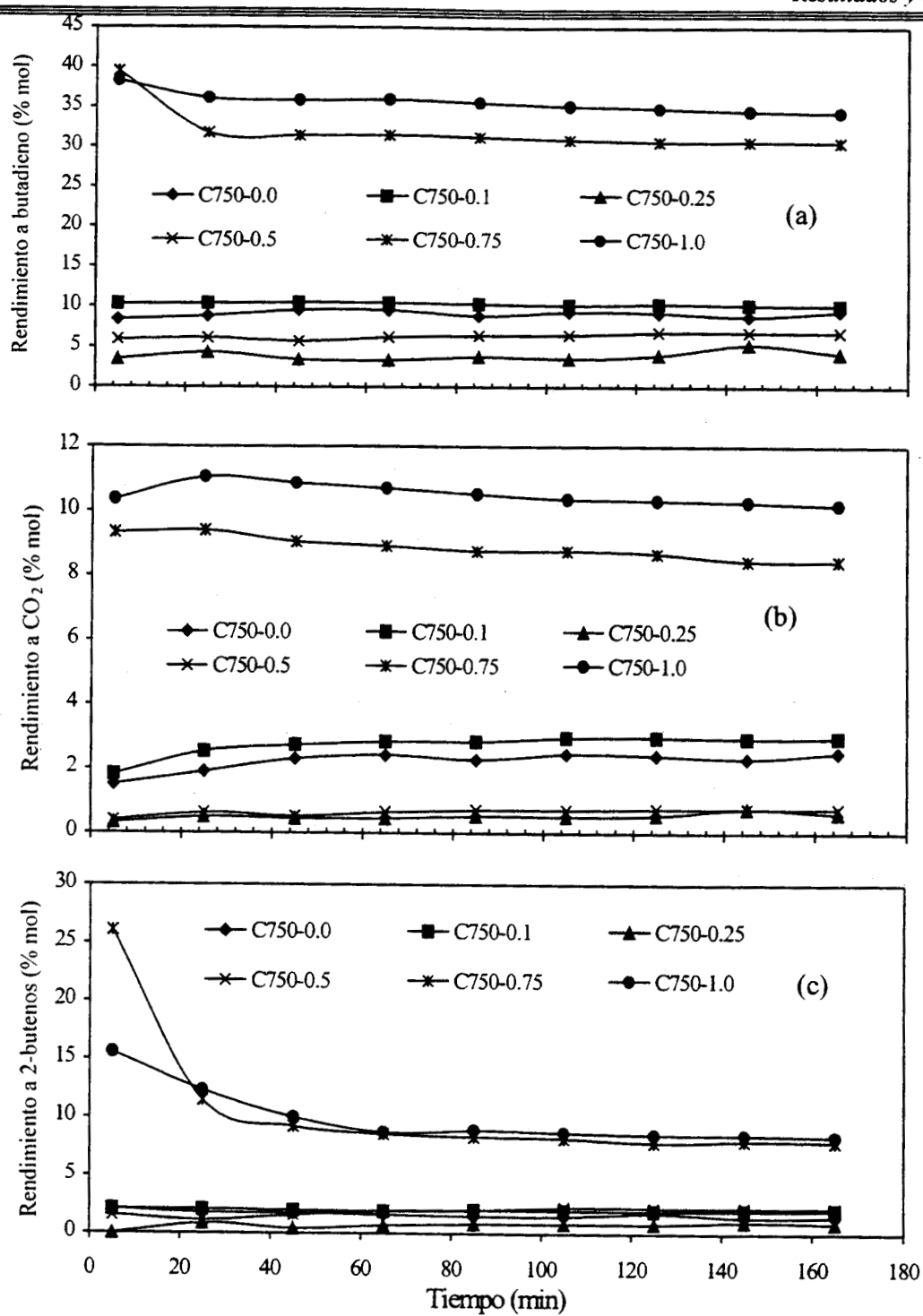


Figura 4.29 Curvas de rendimiento contra tiempo: (a) Butadieno, (b) CO₂ y (c) 2-butenos en los catalizadores coprecipitados calcinados a 750° C

Como se puede observar en las figuras 4.28 y 4.29, las tendencias del rendimiento a 2-butenos difieren significativamente. En efecto, en los catalizadores calcinados a 550° C (figura 4.28 c) los valores iniciales del rendimiento a 2-butenos son del orden del 30% y tienden a disminuir con el tiempo de reacción, mientras que en los catalizadores calcinados a 750° C los rendimientos a 2-butenos permanecen en un intervalo del 1 al 3% para las muestras con $x = 0$ a 0.5, y para los catalizadores con mayor contenido de aluminio (C750-0.75 y C750-1.0) se desactivan en los primeros 40 minutos y posteriormente se mantienen constantes. Estos resultados indican que los sitios ácidos responsables de la isomerización disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación de 550° C a 750° C. Los anterior se relaciona directamente con nuestros resultados Mössbauer en donde observamos la modificación del gradiente de campo eléctrico del Fe^{3+} por la presencia de iones OH^- en los catalizadores calcinados a 550° C y estos iones contribuyen a aumentar la acidez de los catalizadores y por lo tanto el rendimiento a 2-butenos.

En la Tabla 4.6 se presenta la conversión y los rendimientos de los diferentes productos, tomados después de 1 h de reacción (65 min). El más alto rendimiento a butadieno (36 %) se alcanzó en la muestra C750-1.0, mientras que el más bajo se obtuvo con la muestra C750-0.25. A baja temperatura de calcinación el rendimiento a butadieno no es muy sensible a los cambios en los valores de x . El rendimiento a CO_2 no cambia considerablemente con el contenido de aluminio en los catalizadores C550, sin embargo para las muestras C750 el rendimiento a CO_2 resultó más bajo que el obtenido con la serie

C550, Tabla 4.6, pero tiende a aumentar de la misma manera que el rendimiento a butadieno.

Tabla 4.6. Resultados de conversión y rendimiento de los catalizadores Fe-Al-Zn-O obtenidos por coprecipitación^a

Catalizador	Conversión (% mol)	Rendimiento (% mol)			Relación ^b <i>cis/trans</i>
		Butadieno	CO ₂	2-Butenos	
C550-0.00	50	21	11	18	1.26
C550-0.10	61	27	10	23	1.22
C750-0.25	66	26	10	30	1.02
C550-0.50	66	30	11	25	1.04
C550-0.75	69	31	10	27	1.00
C550-1.00	63	26	10	27	0.97
C750-0.00	14	10	2	2	1.42
C750-0.10	20	14	3	3	1.62
C750-0.25	5	3	1	1	1.28
C750-0.50	9	6	1	2	1.09
C750-0.75	49	31	9	9	1.46
C750-1.00	55	36	11	9	1.31

^a Resultados de actividad tomados a 65 min de reacción

^b Calculados dividiendo la selectividades *cis* 2-buteno/*trans* 2-buteno

Como se ilustra en la figura 4.30, el grado de sustitución de Fe³⁺ por Al³⁺ en el catalizador determina tanto la conversión como el rendimiento en la deshidrogenación

oxidativa del 1-buteno si los catalizadores se calcinan a 550° C. Se comprueba que tanto la conversión como los rendimientos a butadieno y 2-butenos muestran los mismos comportamientos: aumentan con la introducción de aluminio, se estabilizan en un intervalo de concentraciones de $0.1 \leq x \leq 0.5$ y posteriormente vuelve a aumentar alcanzando un máximo a una concentración de aluminio de $x = 0.75$. Los rendimientos a CO_2 , aparentemente, no cambian con la concentración de aluminio.

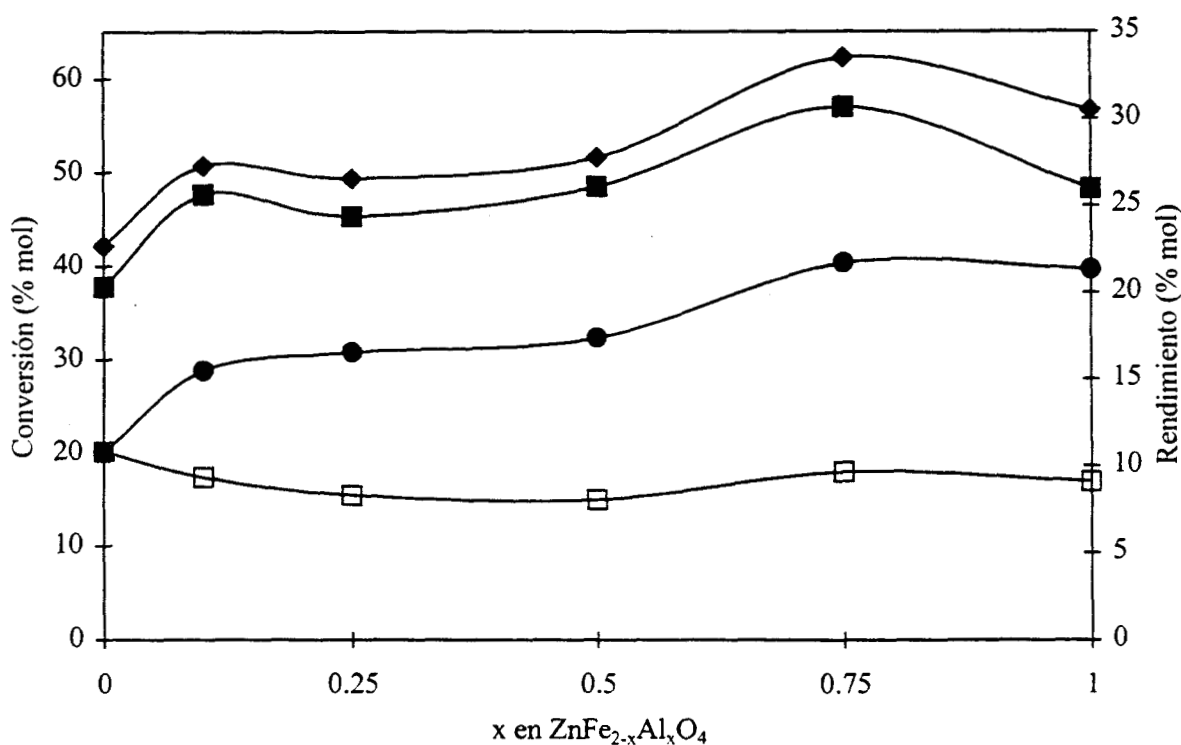


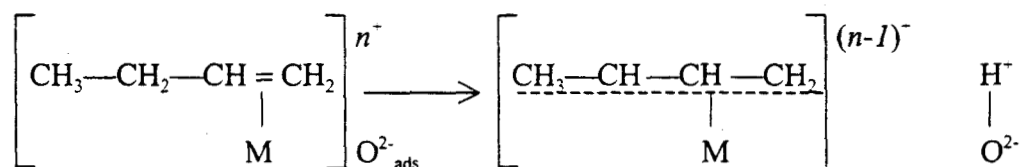
Figura 4.30 Efecto de la concentración de aluminio (x) sobre la conversión y el rendimiento en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno con catalizadores obtenidos por el método de coprecipitación calcinados a 550° C. (◆) Conversión, (■) Butadieno, (●) 2-butenos y (□) CO_2 . Datos tomados a 3h de reacción.

Los catalizadores calcinados a 750° C presentaron un comportamiento muy complejo tanto en la conversión como en el rendimiento en los diferentes productos. Estos resultados pueden explicarse por la fuerte sinterización que ocurre en los poros al calcinar a 750° C, principalmente en los catalizadores C750-0.25 y C750-0.5, donde la actividad disminuyó a niveles más bajos el área superficial también disminuyó de 37 a 0.4 m²/g y de 50 a 0.6 m²/g respectivamente. Por otra parte, precisamente en estos catalizadores no se observó segregación de una fase extra de α -Fe₂O₃. Por lo tanto esta disminución de la actividad en los catalizadores C750-0.25 y C750-0.5 se puede atribuir a la ausencia del α -Fe₂O₃ en estos materiales. Zhang y colaboradores⁽⁵⁷⁾ estudiaron el efecto de la segregación del α -Fe₂O₃ en la síntesis del ZnFe₂O₄ por coprecipitación y su influencia en la actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno y observaron el mismo efecto, la segregación de una pequeña cantidad de α -Fe₂O₃ (ca. 3%) promueve en gran escala la actividad catalítica del ZnFe₂O₄. Para explicar este fenómeno recurren a la teoría del sinergismo propuesto por Delmon y colaboradores^(55,56), quienes también agregan un óxido metálico al ZnFe₂O₄^(53,54) para aumentar la actividad y estabilidad del material en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno.

Debido a que el zinc y el aluminio son metales no reducibles, ambos son virtualmente inactivos en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos⁽⁴⁵⁾; la formación del butadieno proviene exclusivamente de un sitio activo Fe³⁺, que es el único metal reducible en el catalizador, lo que significa que la reacción procede por un mecanismo redox. Sin embargo, no se observó ningún efecto de dilución del aluminio en los sitios de

hierro, porque el rendimiento de butadieno no sufrió ningún cambio drástico comparado con el ZnFe_2O_4 puro, sino que por el contrario éste aumentó con la introducción del aluminio. Estos resultados pueden atribuirse al cambio del gradiente de campo eléctrico en el núcleo de Fe^{3+} (discutido en nuestros resultados Mössbauer) creado por la tensión que ejerce en la estructura la presencia del Al^{3+} en los sitios octaédricos vecinos del Fe^{3+} . En otras palabras, existe una transferencia de electrones o un desplazamiento de la nube electrónica del Fe^{3+} al O^{2-} en el enlace Fe-O. Por lo tanto, el entorno electrónico del Fe^{3+} está deficiente de electrones lo que favorece la adsorción 1-buteno. Por otro lado, el desplazamiento de la nube electrónica hacia los átomos de oxígeno enlazados a los átomos de Fe^{3+} y Al^{3+} los hace más básicos que los átomos de oxígeno únicamente enlazados al Fe^{3+} en el ZnFe_2O_4 . Este aumento en la basicidad de los átomos de oxígeno favorece la disociación tipo ácido-base del enlace C-H durante la activación de la molécula de 1-buteno para producir butadieno y CO_2 , por lo que se inhibe el efecto de dilución del sitio activo.

Este proceso se puede representar de la siguiente manera ^(4,69):



De acuerdo con el mecanismo aceptado para la deshidrogenación oxidativa (figura 2.2), es un oxígeno adsorbido el que realiza la activación del hidrocarburo mediante la sustracción de un primer hidrógeno. Sin embargo, la sustracción del segundo hidrógeno la realiza el oxígeno de la red. Estas son las dos etapas lentas de la reacción y es en esta última

en donde la introducción del aluminio contribuye a aumentar la velocidad de sustracción del segundo hidrógeno del complejo π -C₄H₇, formado mediante el incremento de la basicidad del oxígeno de la red, debido a un incremento de la densidad de electrones alrededor del átomo de oxígeno. En la Figura 4.31 se propone un mecanismo para la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno sobre ferritas de zinc-aluminio, a diferencia del mecanismo propuesto por Gibson y Hightower⁽⁴⁴⁾, se indica en primer lugar, que la adsorción del hidrocarburo se lleva a cabo directamente sobre un centro metálico (Fe³⁺) y no en una zona de vacancias, y por otra parte, el cambio del gradiente del campo eléctrico del Fe³⁺, causado por la presencia del aluminio en los sitios vecinos, que contribuye a aumentar la velocidad de adsorción del hidrocarburo. A su vez, esto origina un incremento en la basicidad del oxígeno de la red que favorece la sustracción del protón del hidrocarburo.

El cambio de posición de la doble ligadura del 1-buteno para producir cis y trans 2-buteno, figura 4.26, es una reacción que ocurre en paralelo durante la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno. La isomerización del doble enlace se ve favorecida con los catalizadores calcinados a más baja temperatura, así como con los de alto contenido de aluminio, para valores de x mayores que 0.25 (Tabla 4.6). Para catalizadores calcinados a más alta temperatura, las reacciones de isomerización disminuyen. Lo que se atribuye a la ausencia de iones OH⁻ en el material. Por otro lado, el aumento del rendimiento de 2-butenos con la concentración de Al³⁺ en los catalizadores calcinados a una misma temperatura, se debe a una mayor exposición del Al³⁺ en la superficie y dicho centro

metálico es un sitio para la adsorción del 1-buteno pero no puede efectuar un ciclo de oxidación reducción por lo que la olefina se desorbe modificando únicamente la posición de la doble ligadura.

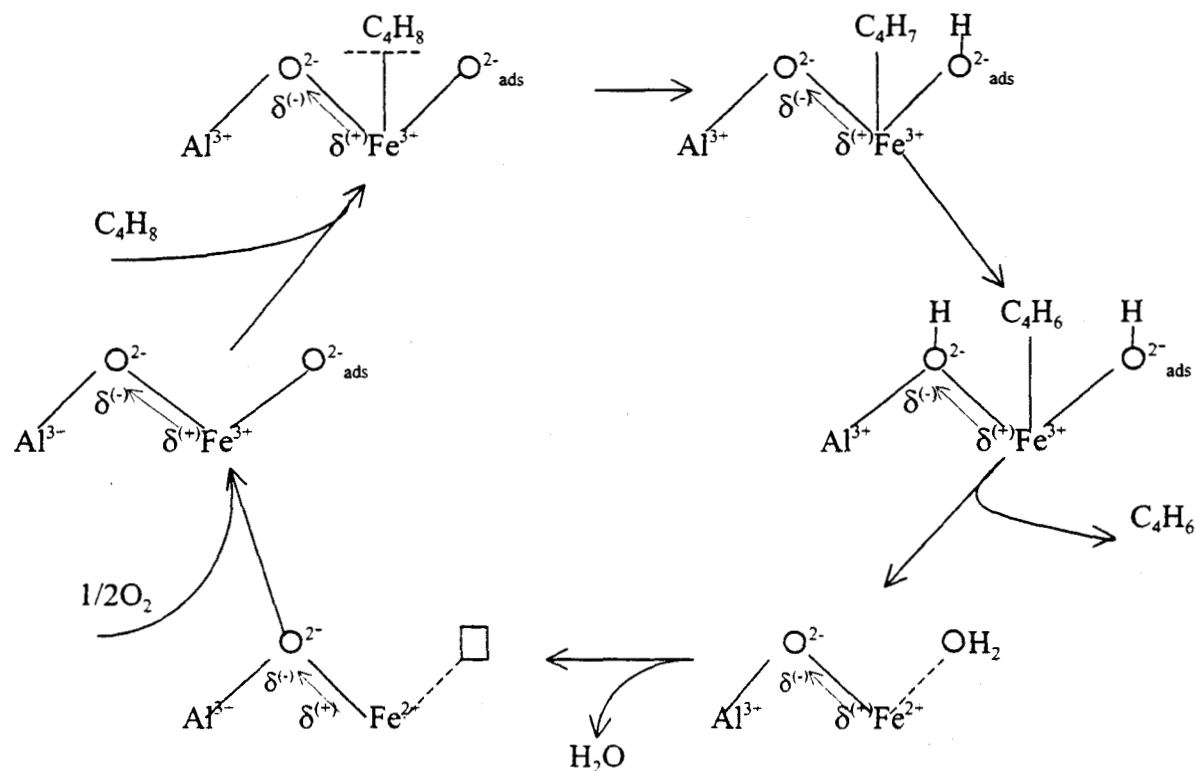


Figura 4.31 Mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno sobre ferrita de aluminio-zinc.

La isomerización de la doble ligadura es una reacción de prueba⁽⁹³⁾ para evaluar el carácter ácido y básico de los materiales. En reacciones catalizadas por sólidos ácidos se sigue un mecanismo cuyo paso principal es la formación de un ión carbenio⁽⁹⁴⁾ como intermediario mientras que en reacciones catalizadas por sólidos básicos se sigue un

mecanismo que incluye la formación de un intermediario π -alílico⁽⁹³⁾. Estos dos mecanismos originan diferentes relaciones cis 2-buteno/trans 2-buteno. Una relación cis/trans menor que 1.0 indica un comportamiento ácido mientras que una relación cis/trans mayor que 1.0 indica un comportamiento básico⁽⁹³⁾. En las muestras tratadas a 550° C la relación cis 2-buteno/trans 2-buteno disminuyó con el aumento del valor de x, indicando entonces que la introducción del aluminio en la red de la estructura espinela aumenta la acidez del sólido.

4.4.2 Catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico

Se evaluaron las propiedades catalíticas de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico en la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno. Las curvas de desactivación de los catalizadores calcinados a 550° C y 750° C se presentan en la figura 4.32. Se observa que en los catalizadores calcinados a 550° C, figura 4.32a, la introducción de aluminio estabiliza el material, inhibe la desactivación y favorece la conversión de 1-buteno, en un intervalo de concentración de aluminio es $0.25 \leq x \leq 0.75$. El catalizador H550-1.0 presentó inicialmente los mismos niveles de conversión que la muestra que no contiene aluminio, H550-0.0, solo que en el primero se observó una mayor estabilidad del material y se desactivó durante los primeros 25 minutos de reacción. Sin embargo, al calcinar los catalizadores 750° C (figura 4.32b), las tendencias observadas para los calcinados a 550° C se invirtieron, ahora el catalizador que no contiene aluminio H750-0.0 y el de mayor contenido de aluminio H750-1.0, presentaron las conversiones más altas y no

se desactivaron. La introducción de aluminio en el intervalo de concentraciones $0.25 \leq x \leq 0.75$ causa un efecto contrario al de los calcinados a 550°C , se desactivan, se inhibe la conversión de 1-buteno.

La distribución de productos, graficada en la figura 4.33 para los catalizadores H550, presentaron el mismo comportamiento que la conversión, los rendimientos a butadieno y CO_2 aumentan y se estabilizan mientras que los rendimientos a 2-butenos disminuyen, en el intervalo de concentraciones de aluminio de $0.25 \leq x \leq 0.75$, mientras que para las muestras H550-0.0 y H550-1.0 los rendimientos a butadieno y CO_2 no mostraron el periodo de estabilización en las etapas iniciales de la reacción. Los rendimientos a 2-butenos en el catalizador H550-0.0 mantuvo un tendencia decreciente en el transcurso de la reacción y para el sólido H550-1.0 solo mostró desactivación los primeros 25 min de reacción.

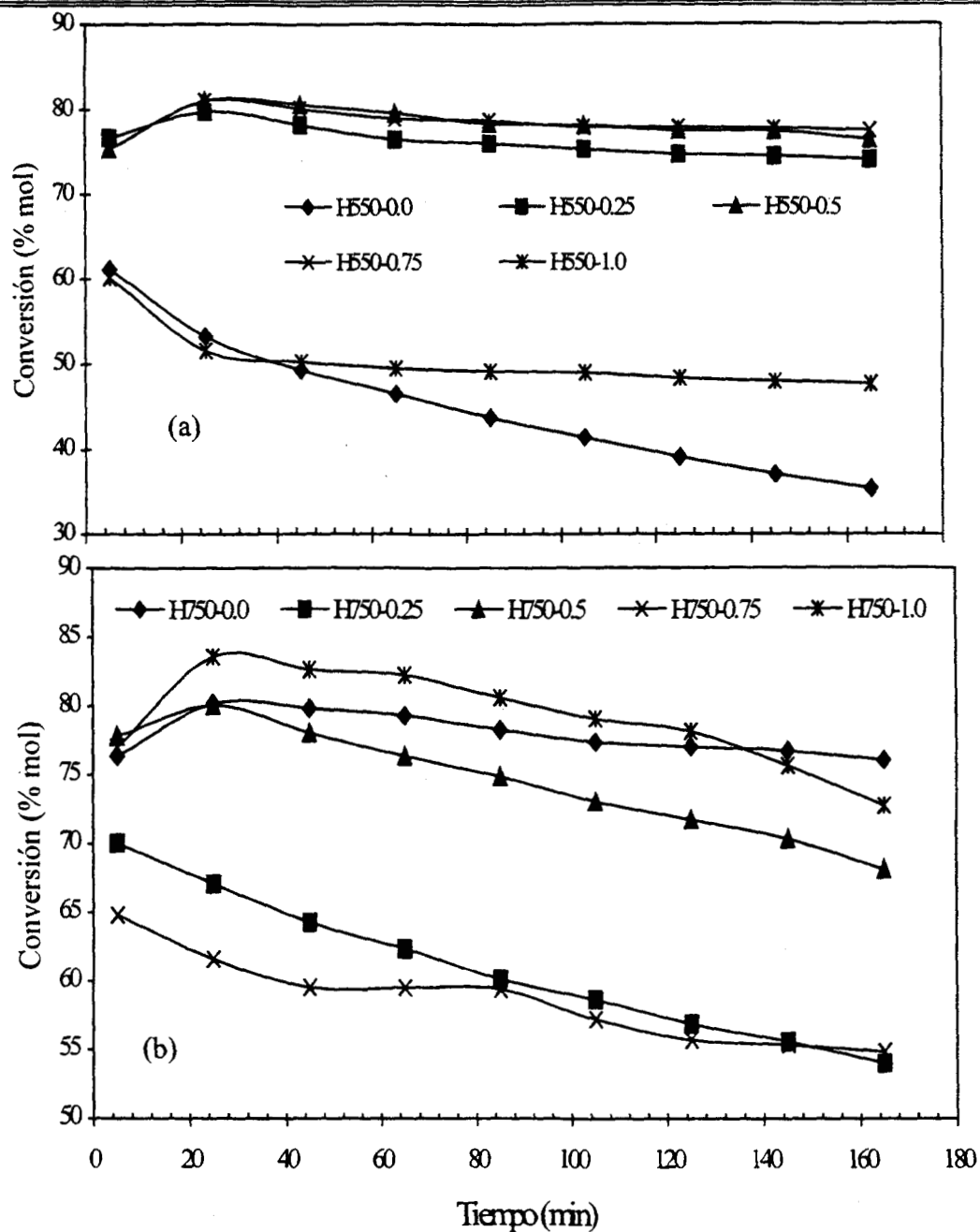


Figura 4.32 Curvas de conversión contra tiempo en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno sobre los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico calcinados a: (a) 550°C y (b) 750°C.

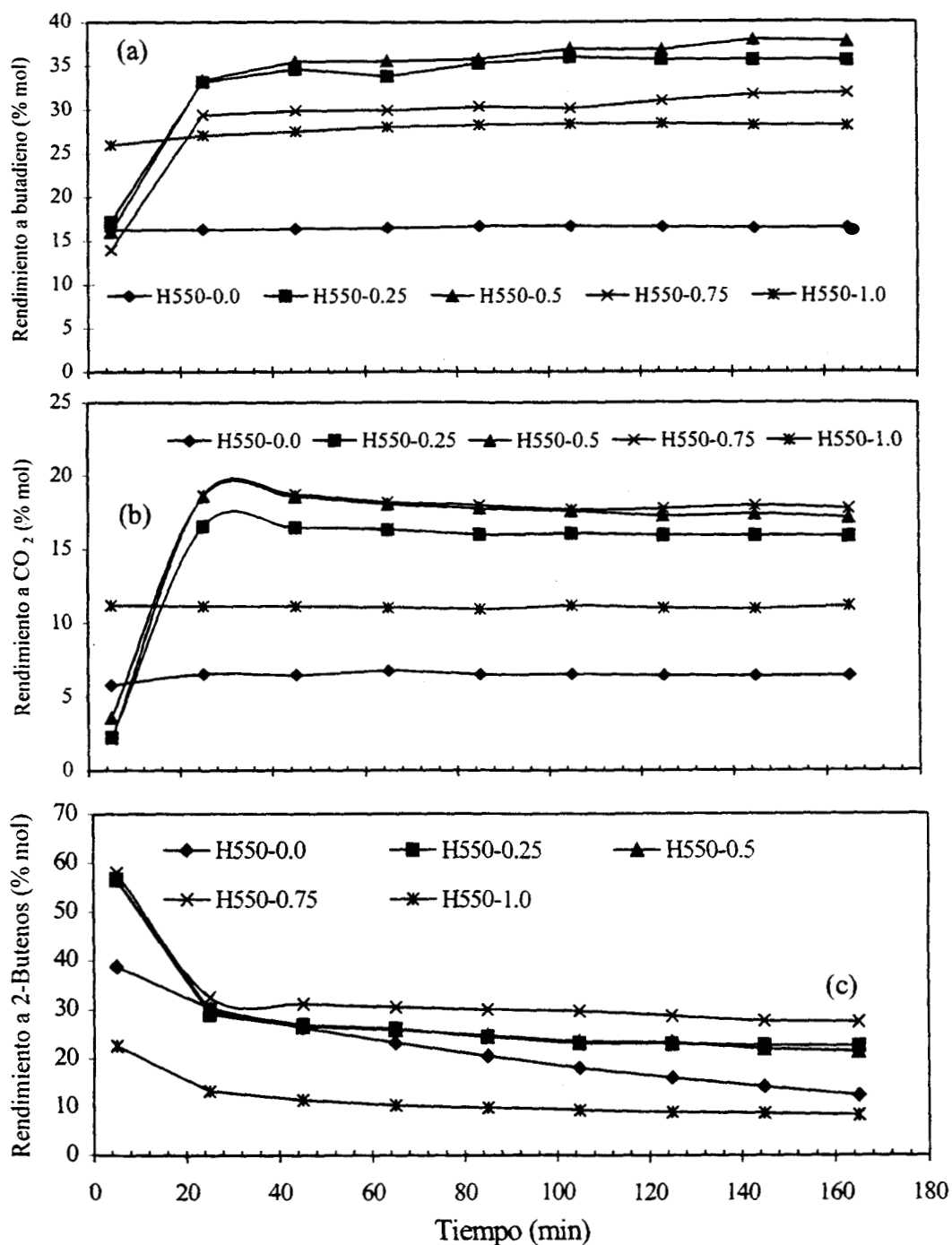


Figura 4.34 Curvas de rendimiento contra tiempo: (a) butadieno, (b) CO₂ y (c) 2-butenos en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico, calcinados a 550°C.

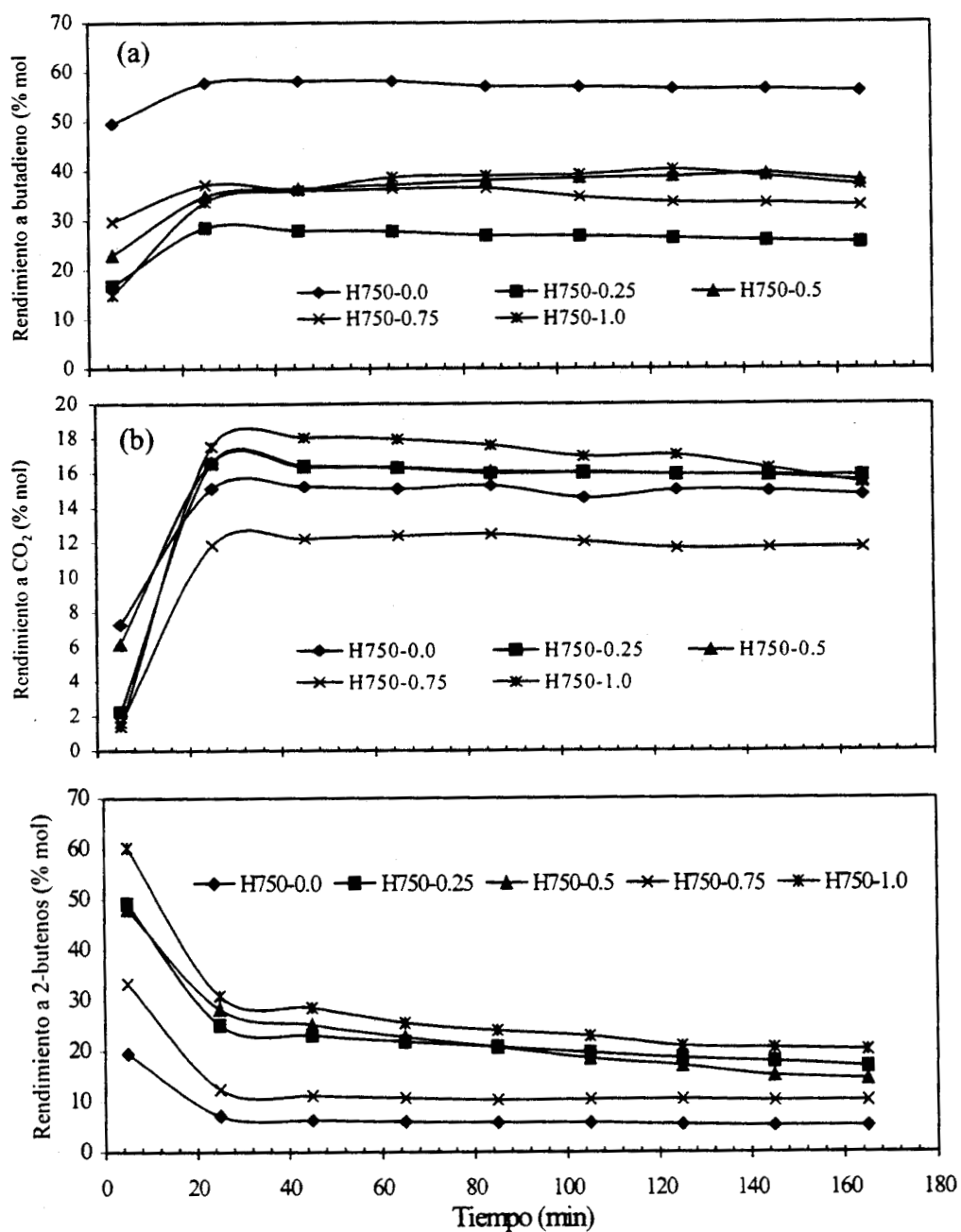


Figura 4.35 Curvas de rendimiento contra tiempo: (a) Butadieno, (b) CO₂ y (c) 2-butenos, en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico calcinados a 750° C.

En los catalizadores H750, Figura 4.34, se observa un efecto completamente contrario al que presentan los catalizadores calcinados a 550° C. En este caso el catalizador que no contiene aluminio (H750-0.0) presentó el mayor rendimiento a butadieno. El efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores que no contienen aluminio es muy notorio, pues aumenta y estabiliza el nivel de conversión y el rendimiento a butadieno. De acuerdo con nuestros resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer al calcinar este catalizador a 750° C, el α -Fe₂O₃ que se segrega durante la síntesis, desaparece casi completamente y se difunde a través de la estructura espinela creando una mayor cantidad de sitios activos de Fe³⁺ en la superficie del catalizador y son estos sitios los responsables del aumento de la actividad y selectividad a butadieno.

En los catalizadores que contienen aluminio ($0.25 \leq x \leq 0.75$) los rendimientos a los diferentes productos permanecen muy similares a los que se obtienen con los catalizadores calcinados a 550° C; la conversión decrece ligeramente con la temperatura de calcinación. Además se observa una ligera desactivación debida probablemente a un bloqueo de los sitios responsables de la isomerización por deposición de carbono en los sitios ácidos del material, ya que los rendimientos a 2-butenos disminuyen con el tiempo.

El efecto de la sustitución isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺ en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno está graficado en la Figura 4.35. La introducción del aluminio favorece la conversión del 1-buteno, los rendimientos a 2-butenos, CO₂ y butadieno en un intervalo de concentraciones de $0.25 \leq x \leq 0.75$. Es evidente que el

aumento en la producción de 2-butenos los catalizadores con $x > 0.75$ se debe a la activación de la molécula del 1-buteno en un sitio no reducible en el cual ocurre únicamente la transposición del doble enlace⁽⁴⁵⁾. Este catalizador presentó una área superficial más alta ($73 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo tanto la cantidad de aluminio expuesto en la superficie es mayor y este mecanismo se representa en la figura 4.36.

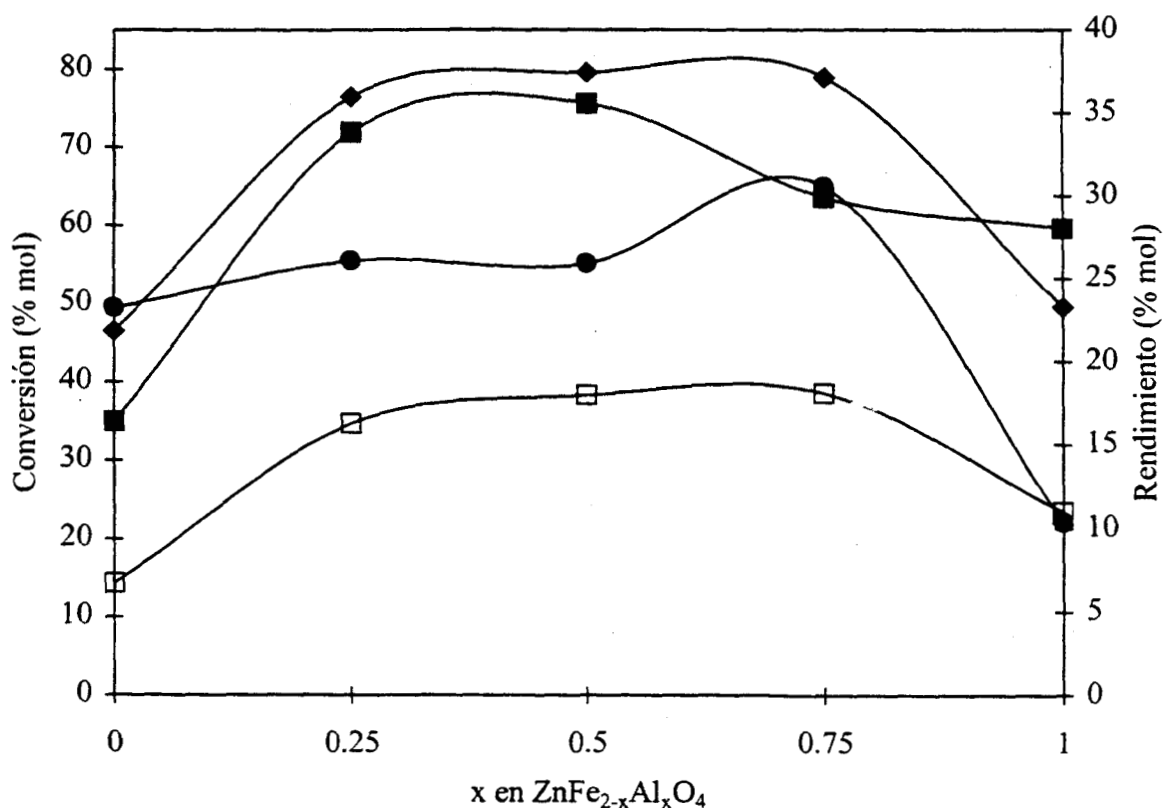


Figura 4.36 Efecto de la concentración de aluminio (x) sobre la conversión y el rendimiento en la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno con catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico calcinados a 550°C . (◆) Conversión, (■) Butadieno, (●) 2-butenos y (□) CO_2 . Datos tomados a 65 min de reacción.

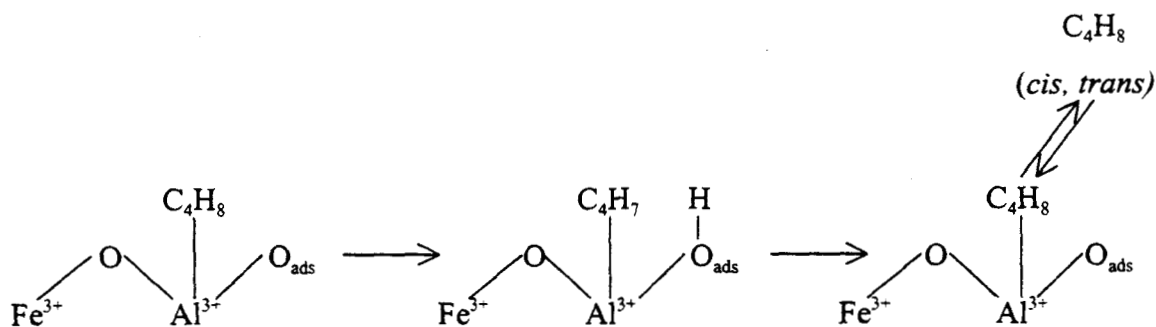


Figura 4.36 Mecanismo propuesto para la isomerización del 1-buteno en un sitio no reducible.

En la Tabla 4.7 se presentan las propiedades catalíticas en la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno a butadieno de las muestras preparadas por el método hidrotérmico en función de la temperatura de calcinación y de la concentración de aluminio. En general se observó un comportamiento complejo. En las muestras calcinadas a $550^\circ C$, se observa claramente un efecto favorable, aunque no lineal, con la adición de aluminio, tanto en la conversión como en el rendimiento a butadieno que aumentan del 47 al 80 % y del 16 al 36 % respectivamente al aumentar la concentración de aluminio de 0.0 a 0.5. Por otro lado, este efecto favorable para la reacción no se observa cuando los catalizadores se calcinaron a $750^\circ C$, sino que se observa una disminución drástica en el rendimiento a butadieno del 58% al 39% al aumentar la concentración de aluminio de 0.0 a 1.0. El rendimiento a CO_2 y a 2-butenos se ve favorecido también por la presencia de aluminio en la ferrita, pasa del 7 al 18% y del 23 al 31% respectivamente en las muestras calcinadas a $550^\circ C$. Sin embargo, en las muestras calcinadas a $750^\circ C$, el rendimiento a CO_2 aparentemente no depende de la concentración de aluminio, y el rendimiento a 2-butenos crece con el contenido de aluminio.

En la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno, la adsorción del hidrocarburo en un sitio reducido o sobre un metal irreducible produce trans y cis 2-buteno, es decir que ocurre un acomodamiento de la doble ligadura de la olefina (figura 4.36), y dependiendo de la acidez o de la basicidad del material catalítico se favorece la producción de una u otra olefina. En la Tabla 4.7 se presenta también la relación cis-2-buteno/trans-2-buteno y se observa en ambas series H550 y H750 que esta relación disminuye conforme crece el contenido de aluminio en el catalizador.

Tabla.4.7 Conversión y rendimiento del sistema catalítico Zn-Fe-Al-O obtenido por el método hidrotérmico^a.

Catalizador	Conversión (mol %)	Rendimiento (mol %)			Relación ^b cis/trans
		Butadieno	CO ₂	2-Butenos	
H550-0.00	47	16	7	23	1.14
H550-0.25	76	34	16	26	1.03
H550-0.50	80	36	18	26	0.93
H550-0.75	79	30	18	31	0.89
H550-1.00	50	28	11	10	1.21
H750-0.00	79	58	15	6	1.30
H750-0.25	63	28	13	22	1.09
H750-0.50	76	37	16	23	1.01
H750-0.75	59	36	12	11	1.19
H750-1.00	82	39	18	26	0.96

^a Resultados de actividad catalítica tomados a 65 min de reacción.

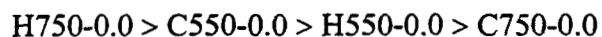
^b Calculado dividiendo la selectividad cis-2-buteno/trans-2-buteno.

4.4.3 Comparación entre catalizadores coprecipitados e hidrotérmicos

Si se comparan los resultados de la actividad catalítica en la deshidrogenación del 1-buteno de los catalizadores que no contienen aluminio, se observa un efecto muy marcado del método de preparación. En las muestras calcinadas a 550° C, (C550-0.0 y H550-0.0) el nivel de conversión prácticamente permanece constante (de 50 y 47% respectivamente) independientemente del método de preparación. Sin embargo, al calcinar a 750° C el catalizador preparado por el método hidrotérmico (H750-0.0) presentó un nivel de conversión de 1-buteno seis veces más alto que el que se obtiene si el catalizador se prepara por coprecipitación (C750-0.0). Por otra parte, los catalizadores calcinados a 550° C, mostraron, ambos, una desactivación progresiva durante las tres horas de prueba (figuras 4.27a y 4.32a), aunque el catalizador H550-0.0 presentó una conversión ligeramente menor que el C550-0.0. El efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores en la reacción depende del método de preparación: para los catalizadores preparados por el método hidrotérmico la conversión del 1-buteno aumenta con la temperatura de calcinación, mientras que se observó un comportamiento opuesto para las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación.

Los rendimientos a butadieno y a CO₂ de los catalizadores que no contienen aluminio preparados por los dos métodos permanecen constantes en el transcurso de la reacción, en las muestras C550-0.0 y H750-0.0 se observó un periodo de estabilización al inicio de la reacción. Por lo tanto, los sitios reducibles responsables de las reacciones de deshidrogenación no se desactivan durante las tres horas de reacción. Por otra parte, el

catalizador C750-0.0 (preparado por coprecipitación y calcinado a 750° C) mostró rendimientos a butadieno y a CO₂ más bajos (10 Y 2% respectivamente) que los catalizadores C550-0.0 (21 y 11% respectivamente), mientras que el catalizador H750-0.0 presentó rendimientos a butadieno y a CO₂ más altos (58 y 15%) que su correspondiente calcinado a 550° C (16 y 7%). Este comportamiento es el mismo que el que se describió para la conversión del 1-buteno:



Los rendimientos a 2-butenos resultaron prácticamente constantes en el intervalo de tiempo de la reacción en los catalizadores calcinados a 750° C, mientras que en los catalizadores calcinados a 550° C resultaron más altos y disminuyeron durante el transcurso de la reacción. Por lo tanto, la desactivación observada en los catalizadores H550-0.0 y C550-0.0 se atribuye al bloqueo de los sitios de isomerización responsables de la formación de los 2-butenos. La conversión sobre los catalizadores calcinados a 550° C proviene predominantemente de las reacciones de isomerización de la doble ligadura. Rennard y Kelh⁽⁴²⁾ han propuesto que los sitios catalíticos responsables de la producción de los 2-butenos en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno sobre ferritas son los sitios de hierro reducidos a Fe²⁺ en la espinela, en los que se forma un intermediario alílico mediante la sustracción de un hidrógeno alílico de la molécula de 1-buteno. La isomerización procede entonces según un mecanismo inverso⁽⁹⁵⁾. En efecto, una característica de las ferritas o de las espinelas es impedir la sobrerreducción del sólido más allá del Fe²⁺, debido a que tiene un fila ininterrumpida de cationes Fe³⁺ en posiciones octaédricas y hace una deslocalización más eficiente de las cargas evitando de esta manera la sobrerreducción del sólido y por lo

tanto la segregación de fases, por lo que el complejo formado se vuelve a desorber modificando únicamente la posición de la doble ligadura. Si lo anterior fuera cierto, se observaría una disminución en los rendimientos a butadieno y CO_2 y un aumento en los rendimientos a 2-butenos a medida que se desarrolla la reacción. En este trabajo se observó que los rendimientos a butadieno y CO_2 permanecieron constantes, indicando que los sitios responsables de la formación de los 2-butenos deben ser diferentes de los sitios responsables de la producción de butadieno y CO_2 , de acuerdo con Iizuka y col⁽⁹⁶⁾. Resultados similares se han observado en MgFe_2O_4 ⁽⁴⁴⁾ y en CoFe_2O_4 ⁽⁴⁵⁾ en los que se encontró que la isomerización y la deshidrogenación se desarrollan en sitios diferentes⁽⁹⁷⁾, pero según Kung⁽⁴⁾ la implicación de estos sitios en el mecanismo de reacción aún no ha sido explorada. Probablemente estos son sitios que por su ubicación dentro de la estructura no permiten la reducción del catión a niveles más bajos, es decir, no realizan o no soportan la deslocalización de la carga en un estado de oxidación más bajo, por lo que el complejo $\pi\text{-C}_4\text{H}_7$ formado se vuelve a desorber produciendo el cis o trans 2-buteno.

La deshidrogenación oxidativa del 1-buteno es función del tamaño de cristal del catalizador^(98,99), *i.e.* la actividad debe disminuir cuando aumenta el tamaño de cristalito. Esta dependencia se comprobó en los catalizadores obtenidos por coprecipitación C550-0.0 y C750-0.0, mientras que en los catalizadores preparados por el método hidrotérmico, aunque el tamaño promedio de cristalito aumenta en H750-0.0, la actividad también aumenta (Tabla 4.8). La producción de butadieno requiere de sitios de hierro (Fe^{3+}) expuestos en la superficie, y según los resultados de rayos X y de Mössbauer, en el

H750-0.0 el hierro del α -Fe₂O₃ se difunde y ocupa los sitios vacantes de la estructura espinela del ZnFe₂O₄. Por lo tanto, aunque el tamaño promedio de los cristales aumentó en el catalizador H750-0.0, existe una mayor cantidad de sitios activos de hierro (Fe³⁺) expuestos en la superficie de la estructura espinela, y son estos sitios los que promueven la conversión y la selectividad a butadieno.

Tabla 4.8 Comparación de los resultados de actividad^a de los catalizadores obtenidos por coprecipitación y por el método hidrotérmico

x en ZnFe _{2-x} Al _x O ₄	Catalizadores coprecipitados							
	Conversión (% mol)		Rendimiento (% mol)					
			Butadieno		CO ₂		2-Butenos	
	550 °C	750 °C	550 °C	750 °C	550 °C	750 °C	550 °C	750 °C
0.0	50	14	21	10	11	2	18	2
0.1	51	20	27	14	10	3	23	3
0.25	66	5	26	3	10	1	30	1
0.5	66	9	30	6	11	1	25	2
0.75	69	49	31	31	10	9	27	9
1.0	63	55	26	36	10	11	27	9
Catalizadores hidrotérmicos								
0.0	47	79	16	58	7	15	23	6
0.25	76	63	34	28	16	13	26	22
0.5	80	76	36	37	18	16	26	23
0.75	79	59	30	36	18	12	31	11
1.0	50	82	28	39	11	18	10	26

^a Resultados de actividad tomados a 65 min de reacción

Como ya se mencionó, en los catalizadores calcinados a 550° C se observa un efecto promotor de la sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en la reacción de deshidrogenación oxidativa del 1-buteno, tanto en las muestras coprecipitadas como en las tratadas hidrotérmicamente, calcinadas a 550° C. Este efecto es más pronunciado en los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmico que en los obtenidos por coprecipitación (Tabla 4.8). En todas las muestras con aluminio, excepto la H550-1.0, tanto la conversión como los rendimientos a los diferentes productos son más altos en las muestras hidrotérmicas que en las coprecipitadas. Por otro lado el catalizador H750-0.0 fue el catalizador que presentó mayor rendimiento a butadieno y la introducción de aluminio no promueve el rendimiento a butadieno en los catalizadores, este comportamiento del catalizador H750-0.0 se atribuyó a la difusión del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la ZnFe_2O_3 .

V. CONCLUSIONES

La introducción del aluminio en los sitios octaédricos de la estructura espinela del $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ se logró por dos métodos de preparación: coprecipitación e hidrotérmico. Por el método de coprecipitación se forma la estructura espinela a 550°C . Por el tratamiento hidrotérmico es posible formar la estructura espinela desde el tratamiento con presión autógena a 140°C , sin necesidad del tratamiento de calcinación a todas las concentraciones de aluminio experimentadas ($0 \leq x \leq 1.0$). Lo anterior se asoció a la química del método utilizado, mientras que por el método de coprecipitación la cristalización ocurre por la difusión térmica de los iones OH^- del gel con la temperatura de calcinación, por el método hidrotérmico el proceso de cristalización ocurre por una depolimerización causado por los grupos OH^- del hidrogel obtenido por precipitación.

La sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en los sitios octaédricos de la ferrita de zinc ocasiona los siguientes efectos:

1. Favorece la segregación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando los catalizadores se preparan por coprecipitación y se calcinan a 750°C y cuando se preparan por el método hidrotérmico la inhibe.
2. Inhibe el crecimiento de los cristales cuando se preparan por coprecipitación mientras que cuando se preparan por el método hidrotérmico presentó diferentes comportamientos dependiendo de la temperatura de calcinación, a 550°C favorece el crecimiento de los cristales y se estabiliza independientemente de la concentración de aluminio, a 750°C

favorece el crecimiento solo hasta una concentración de aluminio de 0.25, a mayores concentraciones el tamaño promedio de cristal disminuye.

3. Por los dos métodos de preparación se observa una contracción de la celda unitaria de la espinela debido a la introducción de un metal de radio iónico más pequeño. Esta deformación se extiende a la superficie modificando la morfología y la porosidad de los materiales.
4. La densidad de electrones "s" en el núcleo de Fe^{3+} aumenta ligeramente a medida que aumenta la concentración de Al^{3+} en $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ lo que indica un incremento ligero del grado de covalencia de los enlaces Fe-O
5. El gradiente de campo eléctrico del núcleo del Fe^{3+} se modifica a medida que aumenta el grado de sustitución del Fe^{3+} por Al^{3+} , asociado al acomodamiento espacial del aluminio en los sitios octaédricos de la estructura. Esto indica un desplazamiento de la nube electrónica hacia el O^{2-} en el enlace Fe-O-Al lo que hace que los átomos de oxígeno sean más básicos.
6. Promueve la conversión del 1-buteno y el rendimiento a butadieno solo en los catalizadores calcinados a 550°C aunque este metal no es activo para la reacción. El desplazamiento de la nube electrónica que se establece del Fe^{3+} al O^- en los enlaces Fe-O-Al, da origen a átomos de oxígeno más básicos y se favorece la disociación tipo ácido-base durante la activación de la molécula del 1-buteno. Por tal motivo, no se observa la dilución de los sitios activos en la deshidrogenación oxidativa del 1-buteno a butadieno.

El efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores depende del método de preparación:

1. Favorece la segregación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los catalizadores coprecipitados mientras que en los catalizadores tratados hidrotérmicamente promueve la difusión de éste a través de la estructura espinela de la ferrita a medida que aumenta la temperatura.
2. Favorece el crecimiento de los cristales más drásticamente en los catalizadores coprecipitados y ligeramente en los catalizadores tratados hidrotérmicamente.
3. Disminuye de manera considerable el área superficial de los catalizadores obtenidos por coprecipitación, mientras que en los preparados por el método hidrotérmico el efecto de la temperatura de calcinación fue menos severo, lo que se asoció a los diferentes procesos de cristalización entre un método y otro.
4. Modifica los parámetros de red en los catalizadores coprecipitados debido probablemente a que la estructura se vuelve más rica en aluminio por la segregación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, en los catalizadores tratados hidrotérmicamente la temperatura no tiene ningún efecto sobre este parámetro porque el aluminio se incorpora desde la síntesis y el tratamiento de calcinación se da a un material ya cristalino.
5. Mayor distorsión del gradiente de campo eléctrico alrededor del Fe^{3+} se observó en las muestras coprecipitadas calcinadas a 550°C que las correspondientes calcinadas a 750°C lo que se asoció a los iones OH^- presentes en la estructura que aún no se eliminan a 550°C y que contribuyen a modificar el gradiente de campo eléctrico en el núcleo de Fe^{3+} . En los catalizadores hidrotérmicos el efecto de la temperatura de calcinación sobre este parámetro no fue muy notorio.

6. El efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica fue muy drástico en los catalizadores coprecipitados tanto la conversión como el rendimiento a los diferentes productos disminuyó considerablemente. Sin embargo, en los catalizadores hidrotérmicos este efecto de la temperatura de calcinación resultó contrario, se observó una promoción de la conversión y rendimiento a butadieno con el aumento en la temperatura de calcinación, excepto en H750-0.25 y H750-0.75. Lo anterior se explicó en función de la sinterización ó disminución del área superficial que fue más drástico en los catalizadores coprecipitados que en los hidrotérmicos.

El mayor rendimiento a butadieno (58%) se observó en el catalizador obtenido por el método hidrotérmico calcinado a 750° C sin aluminio. Lo que se asoció a la difusión de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segregada durante la síntesis en la espinela del ZnFe_2O_4 originando una mayor cantidad de sitios Fe^{3+} en la superficie lo que aumenta la actividad y rendimiento a butadieno. Por lo tanto, el catalizador más activo y selectivo para la deshidrogenación oxidativa de 1-buteno a butadieno se obtuvo por el método hidrotérmico sin necesidad de introducir aluminio.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. P. Mars y W. Van Krevelen, *Special Supp. Chem. Eng. Sci.*, **3**, 41 (1954).
2. S. Carrá y L. Forni, *Catal. Rev.*, **5**, 159 (1971).
3. S. Carrá y P. Forzatti, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **15**, 1 (1977).
4. H.H. Kung, **TRANSITION OXIDE METAL: SURFACE CHEMISTRY AND CATALYSIS**. *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, V. **45**, Nueva York, E.U. (1989).
5. T. Hutson, R.D. Skinner y R.S. Logan, *Hydrocarbon Processing.*, 133 (Junio 1974).
6. D.H. Chickering, **OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF N-BUTANE OVER MIXED METAL OXIDE CATALYSTS**. Tesis Doctoral. Rice University. E.U.A. (1981).
7. M.A. Chaar, D. Patel y H.H. Kung, *J. Catal.*, **109**, 463 (1988).
8. F.C. Newman, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 43 (1970).
9. Welch, L.J. Croce y H.F. Christmann, *Hydrocarbon Processing*, 131 (noviembre 1978).
10. D.A. Vankleeck, **OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF BUTENES OVER MANGANESE FERRITE**. Tesis Doctoral. Rice University. E.U.A. (1981).
11. T.J. Park, **OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF BUTENES OVER ZINC FERRITE CATALYSTS**. Tesis Doctoral. Rice University. E.U.A. (1987).
12. A. Yoshioka, H.Hokari, R.Sato, H. Yamamoto y K. Okamura, *Hydrocarbon Processing*, 97 (noviembre 1984).
13. K. Majima, Y. Ozawa, S. Katsuyama y H. Nagai, *Mater. Trans. JIM.*, **36**, 458 (1995).
14. M.I. Baraton, G. Busca, V. Lorenzelli y R.J. Willey, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 275 (1994).
15. J. W. Linnet y M.M. Rahman, *J. Phys. Chem.Solids*, **33**, 1465 (1972).
16. T. Komada, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji, e Y. Tamaura, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1413 (1995).
17. A. Pathak y P. Pramanik, *Mater. Manufac. Processes*, **8**, 491 (1993).
18. C.J. Brinker y G.W. Scherer, **SOL-GEL SCIENCE, THE PHYSISCS AND CHEMISTRY OF SOL-GEL PROCESSING**. Academic press, N.Y. E.U.A.(1990).
19. K. Suresh y K.C. Patil, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1074 (1995).
20. M. Sisk, I. Kilbride y A.J. Berker, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 153 (1995).
21. J.T. Richardson, **PRINCIPLES OF CATALYST DEVELOPMENT (Cap. 7)** Plenum press, New York, E.U.A. (1989).
22. J. Livage, M. Henry y C. Sánchez, *Solid state chem.*, **18**, 259 (1988).
23. D.W. Breck, **ZEOLITE MOLECULAR SIEVES**. Jonh Wiley & sons, Inc., E.U.A. (1974).
24. R. Szostak, **MOLECULAR SIEVES PRINCIPLES OF SYNTHESIS AND IDENTIFICATION**. Van Nostrand Reinhold. New York, E.U.A. (1976).

25. M.L. Guzmán, CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA THERMODYNAMIQUE ET DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION DE LA MAZZITE. Tesis doctoral, Universidad de Montpellier II (1997).
26. F. Di Renzo, *Catal. Today.*, **41**, 37 (1998).
27. L.B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2105 (1980).
28. X. Yi, Q. Yitai, L. Jing, C. Zuyao y Y. Li, *Mat. Sci. Eng.*, **B34**, L1 (1995).
29. W. J. Lee y T.T. Fang, *J. of Mat. Sci.*, **30**, 4349 (1995)
30. M.A. Vergés, ;. Martínez y E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, **8**, 2916 (1993).
31. N.N. Greenwood, CRISTALES IÓNICOS, DEFECTOS RETICULARES Y NO ESTEQUIOMETRÍA. Ed. Alambra. España, p.70 (1970).
32. J. Smit y P.J. Wijn, FERRITES. John Wiley & sons publishers. New York, E.U.A. (1959).
33. C.O.Aerán, J.L. Rodríguez, y M.C. Trobajo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 321 (1992).
34. P. Porta, F.S. Stone y R.G. Turner, *J. Solid State Chem.*, **11**, 135 (1974).
35. A. Navrotsky y O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 (1967).
36. H.C. Yao y M. Shelef, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2490 (1974).
37. M. Shelef, M. A. Z. Wheeler y H.C. Yao, *Surf. Sci.*, **47**, 697 (1975).
38. G.C. Allen, S.J. Harris, J.A. Jutson y J.M. Dyke., *App. Surf. Sci.*, **37**, 111 (1989).
39. J.P. Beaufils e Y. Barbaux, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 301 (1982).
40. P.A.J.M. Angevaare, J.R.S. Aarden, J.R. Linn, A.P. Zuur y V. Ponec, *J. Electron Espectrosc. Relat. Phenom.*, **54**, 795 (1990).
41. J. P. Jacobs, A. Malta, J.G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Ponec y H.H. Brongersma, *J. Catal.*, **147**, 294 (1994).
42. R.J. Rennard y W.L. Kelh, *J. Catal.*, **21**, 282 (1971).
43. F.E. Massoth y D.A. Scarpiello, *J. Catal.*, **21**, 294 (1971).
44. M.A. Gibson y J.W. Hightower, *J. Catal.*, **41**, 420 (1976).
45. W.R. Cares y J.W. Hightower, *J. Catal.*, **23**, 193 (1971).
46. J. S. Sterred y H.G. McIlvried, *Ind. Eng. Process Des. Develop.*, **13**, 54 (1974).
47. W. Hanqing, F. Liangpo, C. Yingwu, M. Dexun, C. Qiuzi y J. Anbei, *Sci. Sin.*, **22**, 1397 (1979).
48. B.L. Yang, D.S. Cheng y S.B. Lee, *App. Catal.*, **70**, 161 (1991).
49. E.N. Amirbekov, F.V. Aliev, V.Y. Danyushevskii, A.D. Kuliev, V.I. Yakerson y A.M. Rubinshtein, *Kinet. Catal.*, **22**, 1317 (1981).
50. G.M. Bancroft, M.D. Osborne y M.E. Fleet, *Solid state communications*, **47**, 623 (1983).
51. M.D. Osborne, M.E. Fleet y G.M. Bancroft, *J. Sol. State. Chem.*, **53**, 174 (1984).

-
-
52. J.A. Toledo, M.A. Valenzuela, H. Armendariz, G. Aguilar-Ríos, B. Zapata, A. Montoya, N. Nava, e I. Schifter, *Catal. Lett.*, **30**, 279 (1995).
 53. F.Y. Qiu, L.T. Weng, E. Sham, P. Ruíz y B. Delmon, *App. Catal.*, **51**, 235 (1989).
 54. F.Y. Qiu, L.T. Weng, E. Sham, P. Ruíz y B. Delmon, 2nd. Int. Conference Spillover. Junio 12-16, Leipzig, D.D.R. (1989).
 55. B. Delmon y S. Ceckiewicz, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, **93**, 163 (1984).
 56. B. Delmon, *J. Catal.*, **97**, 287 (1986).
 57. M. Zhang, R. Lan, J. Liu, X. Chen y W. Zhou, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 637 (1992).
 58. B.L. Yang y H.H. Kung, *J. Catal.*, **77**, 410 (1982).
 59. Y. Takita y J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **83**, 683 (1979).
 60. V.S. Muzykantov, V.V. Popolovskii, G.K. Borescov, G.I. Panov y R.A. Shkrabina, *Kinet. Catal.*, **13**, 385 (1970).
 61. V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32**, 1 (1990).
 62. B.L. Yang y H.H. Kung, *J. Catal.*, **75**, 329 (1982).
 63. H.H. Kung, M.C. Kung y B.L. Yang, *J. Catal.*, **69**, 506 (1981).
 64. M.C. Kung, W.H. Cheng y H.H. Kung, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1737 (1979).
 65. B.L. Yang, M.C. Kung y H.H. Kung, *J. Catal.*, **89**, 172 (1984).
 66. H.H. Kung, B. Kundalkar, M.C. Kung y W.H. Cheng, *J. Phys. Chem.*, **84**, 382 (1980).
 67. M.C. Kung and H.H. Kung, *Surf. Sci.*, **104**, 253 (1981).
 68. F. Cavani, F. Trifiro y A. Vaccari., *Catal. Today.*, **11**, 173 (1991).
 69. H. Armendariz, J.A. Toledo, G. Aguilar-Ríos, M.A. Valenzuela, P. Salas, A. Cabral, H. Jiménez e I. Schifter, *J. Mol. Catal.*, **92**, 325 (1994).
 70. T. Pannaparayil y S. Komarneni, *IEEE Trans. Mag.*, **25**, 4233 (1989).
 71. Z. Gao, T. Wu y S. Peng, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1715 (1994).
 72. L.V. Azaroff, *ELEMENTS OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY*. Mc. Graw Hill. Londres, Inglaterra., p. 552 (1968).
 73. H.P. Klug y L.E. Alexander, *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES*. John Wiley & sons Inc. Nueva York, E.U.A. p. 562 (1974).
 74. D. Schoroeer, *MÖSSBAUER EFFECT METHODOLOGY*. I.J. Gruverman, Ed. Plenum press. New York, E.U.A. **5**, 141 (1969).
 75. M. Rodriguez Gallego, *LA DIFRACCION DE LOS RAYOS X.*, alhambra, Madrid, España (1982)
 76. R. Furuichi, S. Nakano, S. Shimada y T. Ishii. *Solid State Ionics*, **63**, 195 (1993).
 77. D.R. Lide, *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*. CRC press. 71st edition, p. 12-1 (1990-1991).
 78. R.W. Grimes, A. B. Anderson y A.H. Heuer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1 (1989).

-
-
79. C.N. Satterfield, HETEROGENEOUS CATALYSIS IN PRACTICE., Mc Graw Hill, E.U.A. (1980).
 80. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
 81. G.D. Parfitt y K.S. Sing, CHARACTERIZATION OF POWDER SURFACES., Academic press, New York, E.U.A. (1976).
 82. A.W. Adamson. PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES., Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, E.U.A. (1976).
 83. J.A. Dumesic y H. Topsøe, *Adv. Catal.*, **26**, 121 (1977).
 84. H. M. Gager y M.C. Hobson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, 1 (1975).
 85. W. Künding, K.J. Ando, R.H. Lindquist y G. Constabaris, *J. Phys.*, **B17**, 467 (1967).
 86. R.S. Drago, PHYSICAL METHODS IN CHEMISTRY, W.B. Saunders Co. E.U.A. (1977).
 87. M.D. Sundararajan, A. Narayanasamy, T. Nagarajan, L. Häggström, C.S. Swamy y K.V. Ramanujachary. *J. Phys. C: Solid. State Phys.*, **17**, 2953 (1984).
 88. B.J. Liaw, D.S. Cheng y B.L. Yang, *J. Catal.*, **118**, 312 (1989).
 89. S. Soled, *J. Catal.*, **81**, 252 (1983).
 90. A.Z. Hryniewicz, A.J. Pustowka, B.D. Sawicka y J.A. Sawicki, *Phys. Stat. Sol.*, **9** 607 (1972).
 91. S. Music, S. Popovic, I. Czako-Nagy y S. Dalipi, *Croatica chemica acta.*, **67**, 337 (1994).
 92. J. Pradel, S. Catillo, J.P. Traverse, R. Grezes y M. Darcy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1801 (1993).
 93. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, NEW SOLID ACIDS AND BASES, THEIR CATALYTIC PROPERTIES. Editado por B. Delmon y J.T. Yates. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **51**, 215 (1989).
 94. J.S. Buchanan, J.G. Santiesteban y W.O. Haag, *J. Catal.*, **158**, 279 (1996).
 95. R.J. Rennard, R.A. Innes y H.E. Swift, *J. Catal.*, **30**, 128 (1973).
 96. T. Iizuka, H. Tatsumi and K. Tanabe, *Aust. J. chem.*, **35**, 919 (1982).
 97. H.H. Kung y M.C. Kung, *Adv. Catal.*, **33**, 159 (1985).
 98. B. L. Yang, F. Hong y H.H. Kung, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2531 (1984).
 99. F. Hong, B.L. Yang, L.H. Schwartz y H.H. Kung, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2525 (1984).
 100. E.H. Lee, *Catal. Rev.*, **8**, 285 (1973).
 101. G.V. Sansonov, THE OXIDE HANDBOOK. IFP/Plenum., N.Y. USA. (1973).
 102. M. Misono, K. Sakata, F. Ueda, Y. Nozawa y Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 648 (1980).
 103. D. Patel, P. J. Andersen y H.H. Kung, *J. Catal.*, **125**, 132 (1990).

-
104. O.S. Owen, M. C. Kung y H.H. Kung, *Catal. Lett.*, **12**, 45 (1992).
 105. A.H. Morrish and G.A. Sawatsky, *Proc. Int. Conf. on Ferrites*, Tokyo Press. Tokyo, Japón, 144 (1971).
 106. D. Singh, J. K. Gehlawat y M.S. Rao, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47**, 127 (1990).
 107. S.C. Shenov y M.S. Rao, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 95 (1986).
 108. U.S. Ozkan, M.R. Smith and S.A. Driscoll, *J. Catal.*, **123**, 173 (1990).
 109. L. Ya Margolis, *CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBONS*. Moscu, USSR. (1963).
 110. Young-Chul Kim. W. Ueda and Y. Moro-oka, *App. Catal.*, **70**, 189 (1991).
 111. A.V. Annapragada, *THE OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON Fe-P-O CATALYSTS*. Tesis Doctoral. University of Michigan. E.U.A. (1989).
 112. B.C. Gates, J.R. Katzer y G.C.A. Schuit, *CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESSES*. Mc. Graw Hill. N.Y. E.U.A. (1979).
 113. G.W. Keulkus, L.D. Krenzke y T.M. Netermann, *Adv. Catal.*, **27**, 183 (1978).
 114. M.M. Andrushkevich, G.R. Kotel'nikov, R.A. Buyanov, L.M. Plyasova, M.V. Villert y V.K. Abranov, *Kinet. Catal.*, **19**, 360 (1978).
 115. W.R. Cares y J.W. Hightower, *J. Catal.*, **39**, 36 (1975).
 116. M. Iawamoto, Y. Yoda, M. Misono y T. Seiyama, **51**, 2765 (1978).
 117. K. Sakata, F. Ueda, M. Misono y Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 324 (1980).
 118. R.J. Willey, H. Lai y J.B. Peri, *J. Catal.*, **130**, 319 (1991).
 119. G.R. Dube y V.S. Darshne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1299 (1992).