



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN CATALÍTICA
DEL SISTEMA
ZIRCONIA-HETEROPOLIÁCIDO
TIPO KEGGIN SOL-GEL.**

TESIS QUE PRESENTA EL

M. en Q. JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

México, D. F., Noviembre del 2002

DEDICATORIA:

Muy especialmente dedico esta tesis a mi esposa *.Maria Elena Manríquez* y a mis hijas *Karen, Paty y Ale*, por su motivación, paciencia e inmenso amor y cariño.

A mis padres *Reyna Rosas y José Hernández* quienes me forjaron y a quienes debo todo lo que soy.

A mis hermanos: *Ana, Alma y Antonio*.

A DIOS, POR DARME LA OPORTUNIDAD

AGRADECIMIENTOS:

Quiero agradecer a:

La *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa* por todo el apoyo que me brindo siempre para realizar este trabajo.

A la *Dra. Tessy López* por toda su ayuda incondicional, sus enseñanzas y su amistad desde que ingrese a mis estudios de postgrado.

A todos mis compañeros y amigos Emma, Jesús, Albino, Noe, Enelio Valentín, y a todos aquellos que me brindaron su tiempo, sus conocimientos, sus comentarios y sus aportaciones para enriquecer este trabajo.

Al Dr. Ricardo Gómez por la ayuda otorgada.

Con un reconocimiento especial al Dr. Esteban López por su gran labor de enseñanza y ayuda incondicional.

INDICE

Antecedentes	1
Objetivos	2
Introducción	3
1. Heteropoliácidos tipo Keggin	6
Preparación y propiedades de los heteropoliácidos	9
Efecto del pH	9
Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos	10
Heteropoliácidos (HPA) soportados	11
2. Generalidades del ZrO_2	13
Estructura del óxido de zirconio	14
Estabilidad de la fase tetragonal	15
ZrO_2 como catalizador	15
3. Método Sol-Gel	17
Química de los alcóxidos metálicos	20
Hidrólisis y condensación	21
Papel de catalizador de hidrólisis	23
Estructura de los condensados	24
Gelación	25
Añejamiento	25
Secado	25
Estabilización química, calcinación	25

	Experimental y Caracterización	27
4.	Preparación de muestras	27
5.	Análisis Térmico (ATD y ATG).	30
6.	Análisis Textural	33
7.	Difracción de Rayos-X	40
8.	Espectroscopia Raman	46
9.	Espectroscopia FTIR	49
10.	Adsorción de piridina	51
11.	Termodesorción programada de amoniaco	53
12	Actividad catalítica	55
	12.1 Etapas en la deshidratación de alcoholes	56
	A. Proceso de eliminación	56
	B. Dirección de la eliminación cis o trans	58
	C. Formación del alqueno más sustituido	58
	D. Formación del alqueno menos sustituido	59
	12.2 Descripción de la reacción de evaluación	64
	 Resultados y Discusión	 69
13.	Análisis Térmico (ATD y ATG).	69
14.	Análisis textural	76
15.	Difracción de Rayos-X	80
16.	Espectroscopia Raman	90
17.	Espectroscopia FTIR	95
18.	Tipo de sitios ácidos	101
19.	Termodesorción Programada de Amoniaco	105
20.	Descomposición de 2-propanol	110

21.	Deshidratación 4-metil,2-pentanol	118
22.	Isomerización de 1-buteno	123
	Conclusiones	129
	Bibliografía	131

Antecedentes

Sólidos ácidos como las zeolitas, alúmina y sílice-alúmina amorfas, heteropoliácidos, o zirconia sulfatada han encontrado diversas aplicaciones en la catálisis heterogénea. La capacidad de los sólidos ácidos para actuar como catalizadores es una consecuencia de la presencia de tipos diferentes de sitios ácidos. En general, los sólidos ácidos presentan sitios ácidos tanto tipo Brönsted como tipo Lewis. Si una reacción es catalizada por una de estas especies (Brönsted o Lewis) la actividad catalítica será determinada por (i) la concentración, (ii) la fuerza ácida y su distribución y (iii) la accesibilidad a los sitios activos correspondientes.

Estos sólidos ácidos o catalizadores ácidos son de una importancia fundamental ya que son empleados para catalizar una amplia variedad de reacciones relacionadas con la refinación del petróleo. También son ampliamente usados en la síntesis de fármacos como en química fina. Algunas reacciones importantes en el ámbito industrial son la *alquilación* y la *isomerización*. En la alquilación de aromáticos, como ejemplos se incluyen el octil-fenol y el nonano-fenol, preparados respectivamente de la alquilación de 1-octeno y noneno con fenol, así como también octil-benceno y nonano-benceno, preparados respectivamente de la alquilación de benceno con 1-octeno o noneno. El proceso de isomerización requiere de catalizadores ácidos fuertes para obtener compuestos con alto índice de octano. Generalmente, en estos procesos químicos se utiliza como catalizador ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, y trifluoruro de boro. Debido a que estos catalizadores presentan problemas de contaminación ambiental y una fuerte corrosión en la infraestructura de los procesos industriales convencionales, es necesario el desarrollo y aplicación de nuevos tipos de catalizadores sólidos ácidos que no presenten los problemas anteriores, lo que implicaría un reemplazo de los catalizadores convencionales.

Objetivos

Hipótesis:

Tratando de mejorar la calidad del medio ambiente con el uso de gasolinas más ecológicas y sustituyendo los ácidos minerales empleados en los procesos petroquímicos, se pretende obtener catalizadores sólidos ácidos fuertes activos en reacciones de deshidratación y de isomerización. Utilizando como precursores de síntesis ácido tungstofosfórico (ATF) y n-butóxido de zirconio. Además, se analizará el efecto del medio de preparación sobre las propiedades texturales (área específica, acidez y tipo de acidez que desarrollen), se evaluará la actividad de los catalizadores sintetizados, y se identificará el mejor sistema catalítico. A manera de detalle se mencionan los objetivos particulares.

Objetivos particulares a alcanzar en este estudio.

1. Sintetizar los sistemas ATF-ZrO₂ por el método sol-gel modificando las propiedades estructurales del sólido resultante variando la concentración de ATF (15 y 25% en peso).
2. Caracterizar el sistema ATF-ZrO₂ por técnicas espectroscópicas.
3. Estudiar el efecto del medio de síntesis (pH 3, 5 y 7) en las propiedades de polimerización (hidrólisis/condensación) del alcóxido de zirconio.
4. Estudiar la estabilidad del ATF en función del medio de síntesis y de la concentración.
5. Determinar la distribución de sitios ácidos así como el tipo de sitios ácidos presentes en los sólidos.
6. Después de caracterizar los diferentes sólidos, se medirá su actividad catalítica en las reacciones de deshidratación de alcoholes (isopropanol y 4-metil,2-pentanol) y de isomerización de 1-buteno.
7. Se determinará la existencia de un efecto entre el ATF y ZrO₂ en la actividad.

Introducción

Debido a las actuales normas ambientales, un objetivo primordial es la sustitución de líquidos ácidos fuertes convencionales como H_2SO_4 y HF por sólidos ácidos. Las ventajas adquiridas por esta sustitución son una fácil separación del catalizador de la mezcla de reacción, una menor corrosión y un proceso más seguro. Por tal motivo, los catalizadores sólidos ácidos son usados extensivamente en la industria del petróleo y petroquímica [1,2] obteniéndose una gran variedad de productos. Entre estos productos se incluyen monómeros, combustibles, lubricantes, etc. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los sólidos ácidos son: obtención de gasolinas alquiladas a partir de isobutano y olefinas C_3/C_4 , aromáticos alquilados a partir de substratos de aromáticos y olefinas, y una gran variedad de procesos de acilación de aromáticos.

Las zeolitas son los catalizadores sólidos ácidos más utilizados. Su alta estabilidad térmica, acidez variable y la forma selectiva de estos materiales favorece su aplicación sobre diversos procesos, abarcando un intervalo amplio de transformaciones moleculares. Los sitios ácidos más fuertes en las zeolitas han resultado tener una fuerza ácida aproximadamente igual al 80% de H_2SO_4 [3]. En ocasiones ciertas zirconias modificadas poseen sitios ácidos significativamente más fuertes que los existentes en las zeolitas.

Entre de los sólidos ácidos fuertes existen algunos que presentan una fuerza ácida mayor que la del H_2SO_4 al 100% [3]. La medición de fuerza ácida, tanto de líquidos como sólidos, es obtenida con la función de acidez de Hammet (H_0) [4]. Valores negativos de H_0 corresponden a sólidos ácidos fuertes. El valor H_0 del H_2SO_4 al 100% es -11.94 ; de esta manera, si un sólido presenta una función de acidez $H_0 < -11.94$ se le denominará como sólido **superácido**. Los cinco tipos de sólidos superácidos existentes [5] son:

- Líquidos superácidos depositados sobre óxidos,
- Combinación de sales inorgánicas (tales como $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$),
- Iones sulfato depositados en óxidos metálicos ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$),
- Polímeros de intercambio iónico pentafluorados, y
- Heteropoliácidos.

De estos, el sólido superácido más fuerte es el $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ con una función de acidez $\text{H}_0 = -16.04$ [1]. La figura 1, ilustra la superioridad del $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ en la reacción de acilación del clorobenceno [1]. El óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la zeolita del tipo ZSM-5 no muestran actividad en esta reacción a las mismas condiciones.

Además, el catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ es activo en reacciones de alquilación, acilación e isomerización esqueletal de parafinas [1,2,6-9], siendo estas reacciones demandantes de centros ácidos fuertes. Además de estos iones, otros oxoaniones como WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} [1,10-14] y cationes de metales de transición [15-17], producen sitios ácidos muy fuertes en la superficie del ZrO_2 . Además, la adición de tungsteno estabiliza la fase tetragonal del ZrO_2 , produciendo un sólido con una gran área superficial. Estos catalizadores sólidos, usados en reacciones catalizadas por ácidos, se desactivan rápidamente, debido a los depósitos de residuos de carbono, derivados de la oligomerización de olefinas, los cuales envenenan los sitios activos.

Existen otros materiales eficientes como los heteropoliácidos (HPA) con estructura tipo Keggin los que desarrollan acidez fuerte y se encuentra en el límite entre los sólidos ácidos y superácidos (ver figura 1) [18-21]. El más representativo de estos sólidos es el ácido tungstofosfórico (ATF), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, activo en varias reacciones en fase líquida a temperatura moderada [22].

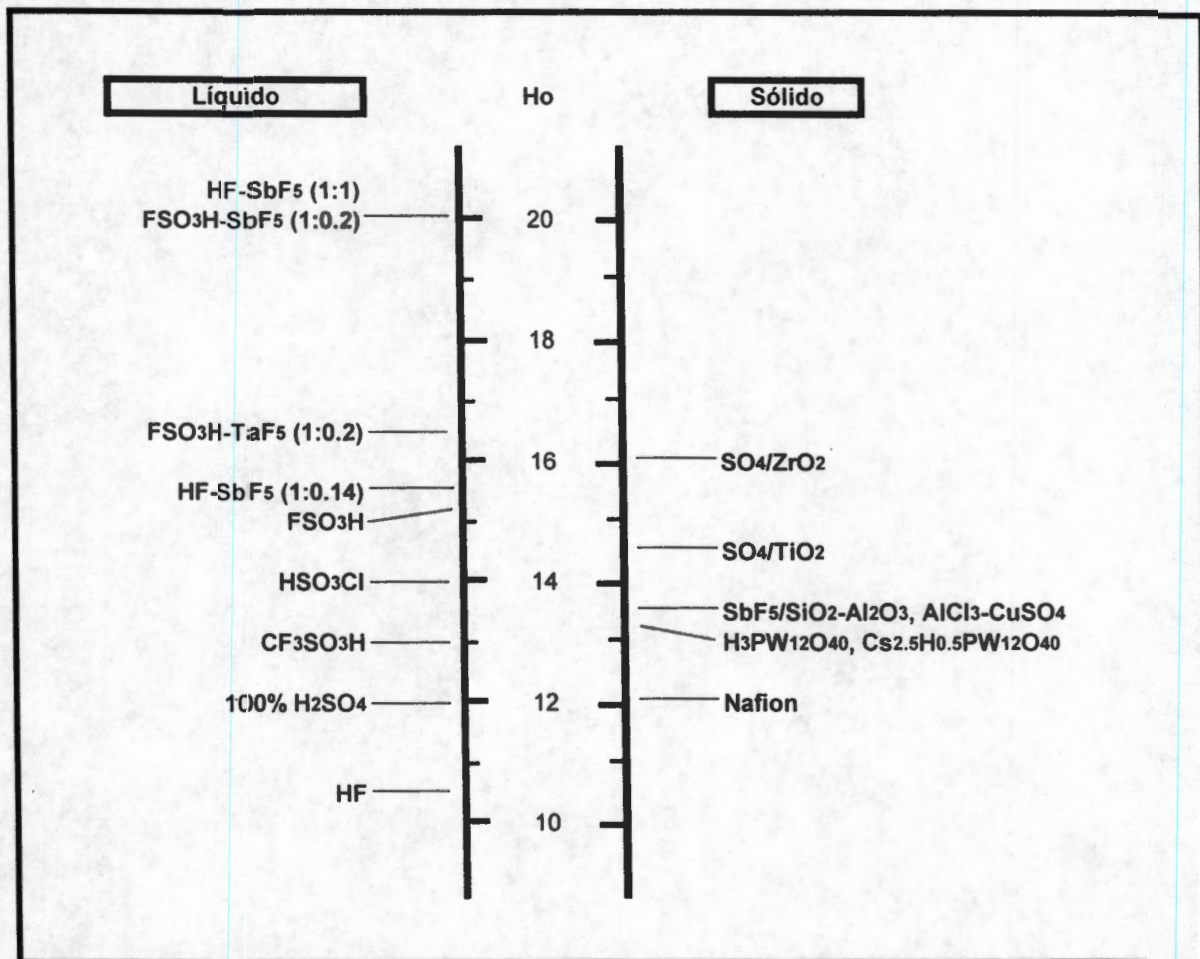
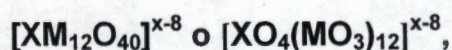


Figura 1. Fuerza ácida de líquidos y sólidos superácidos [5].

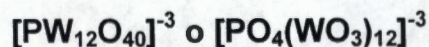
Los catalizadores de HPA soportados presentan una mayor actividad catalítica que los sólidos ácidos ordinarios como las zeolitas y la sílice-alúmina [23]. Esta actividad catalítica depende de la interacción que exista entre el tipo de soporte y el HPA y de las condiciones del pretratamiento. Debido a que las áreas superficiales de los HPA son relativamente pequeñas (1-10 m²/g) [24,25] cuando se emplean como catalizadores en fase sólido-gas generalmente se depositan sobre sólidos ácidos débiles o neutros como SiO₂ [22], carbón activado [26-28], resinas ácidas de intercambio iónico [29], SiO₂-Al₂O₃ y TiO₂ [30-32]. Soportes como Al₂O₃ y MgO que muestran basicidad superficial causan la descomposición de los heteropolianiones [24,33]. A continuación se ampliará la información sobre el ácido tungstofosfórico y el soporte ZrO₂, que son motivo de este trabajo.

1. Heteropoliácidos tipo Keggin.

Los heteropolicompuestos o heteropoliácidos (HPA) forman un amplio grupo de ácidos polibásicos y sus sales con aniones complejos de alto peso molecular. Estos compuestos incorporan diversos oxoaniones dentro de su estructura teniendo octaedros metal-oxígeno como la unidad base estructural [23,34,35]. Dentro de una amplia variedad de HPA, los que poseen estructura tipo Keggin son los más importantes para la catálisis, incluyéndose los heteropolianiones, los cuales tienen iones centrales cuyos radios iónicos oscilan entre los 0.5 y 1.02 Å y como ligandos, iones de oxígeno coordinados a su vez por óxidos de los grupos V y VI de la tabla periódica. Los heteropolicompuestos, pueden representarse por la fórmula general:



donde X es el átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc.), x es el estado de oxidación del anión tipo Keggin, y M es el ion metálico (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.). En tal forma, podemos citar al ácido tungstofosfórico como:



La estructura Keggin [36] (figura 2), está compuesta de un tetraedro central PO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 (donde M es W o Mo) arreglados en cuatro grupos de tres octaedros compartiendo los bordes, M_3O_{13} . En esta estructura existen cuatro tipos de átomos de oxígeno (internos, bordes, esquinas y terminales) [24].

La estructura secundaria enlaza estas unidades poli aniónicas, dependiendo del grado de hidratación. Por ejemplo, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ($[H_5O_2]_3PW_{12}O_{40}$) es mostrado en la figura 3. [24]. En este caso, los poli aniones constituyen dos series de arreglos tridimensionales, en los cuales, los átomos de oxígeno terminal (O_t) de los polianiones están conectados por puentes $(H_2O)_2H^+$. Estas dos series generan un arreglo tipo cúbico centrado en el cuerpo (ccc), con parámetro de red, a_0 de 12 Å. Cuando la estructura secundaria es deshidratada, pierde sus seis moléculas de H_2O , un protón

localizado en la misma posición que ocupaban las especies $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ interacciona con cuatro oxígenos terminales O_t . Ya que todos los oxígenos terminales son equivalentes el protón es intercambiado rápidamente entre ellos [20].

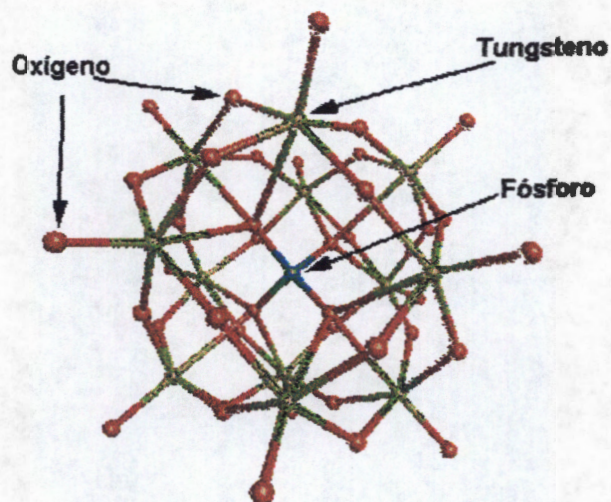


Figura 2. Heteropolianión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (ATF) con estructura Keggin.

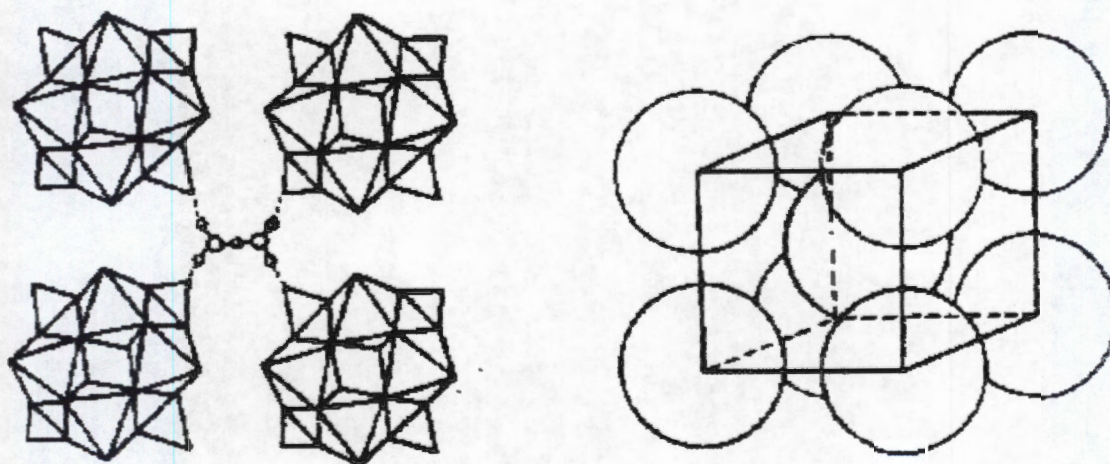


Figura 3. Estructura secundaria $(\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}_5\text{O}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; cada $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ está enlazado con cuatro poli aniones, arreglo ccc de los poli aniones.

Dentro de los heteropolicompuestos, los que poseen estructura tipo Keggin son térmicamente más estables y se sintetizan muy fácilmente, además de tener propiedades de gran valor para la catálisis [20,24,37,38], tales como: (1) acidez Brönsted fuerte, (2) habilidad para catalizar reacciones redox, (3) alta solubilidad en agua y solventes orgánicos oxigenados y (4) alta termoestabilidad en el estado sólido. Estas propiedades ocasionan que los HPA tengan una aplicación potencial como catalizadores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

Debido a la naturaleza variable y altamente polar de los heteropoliácidos, algunas moléculas polares como agua, alcoholes (moléculas que contienen oxígeno), amoníaco, y piridina (moléculas que contienen nitrógeno) son fácilmente absorbidas en el interior de su estructura (ver Figura 4). Mientras que las moléculas no polares, como los hidrocarburos, son adsorbidas solamente en su superficie. La absorción de las moléculas polares depende de la basicidad y del tamaño de cada molécula. Este proceso de absorción-desorción es acompañado por cambios en las distancias entre los polianiones; en los cuales las moléculas son absorbidas. La rápida difusión de moléculas polares, el fácil rearrreglo estructural, y la facultad de que ciertas reacciones procedan en el interior de la estructura de los heteropoli compuestos, han sido asociadas a la "fase pseudo-líquida [24,39,40].

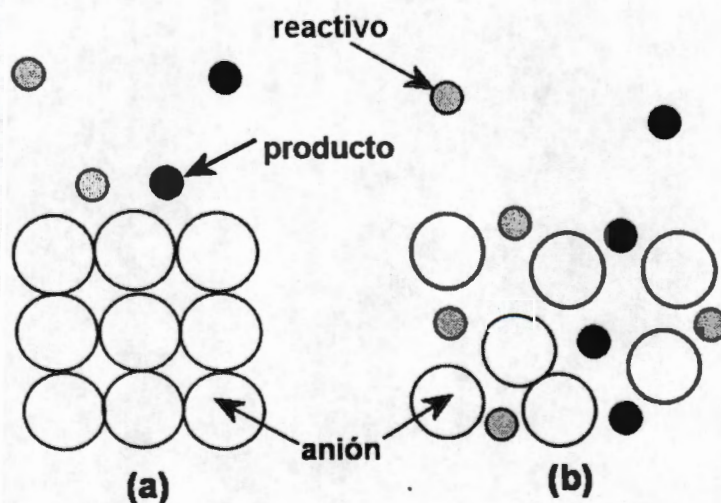
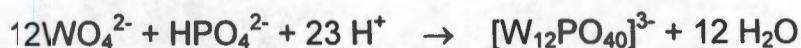


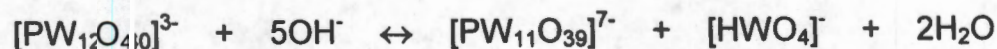
Figura 4. Reacciones en superficie (adsorción) (a), reacciones en el interior de la estructura (absorción) (b) conocida como fase pseudo-líquida.

Preparación y propiedades de los heteropoliácidos. Debido a sus aplicaciones, la preparación de los HPA cada vez esta siendo más importante. Tales compuestos como ATF están disponibles comercialmente como hidratos cristalinos. Los HPAs son preparados usualmente por acidificación de una solución acuosa que contienen la sal del hetero elemento y el molibdato o tungstato del metal alcalino, seguido de la extracción del HPA con éter o mediante intercambio iónico [34,35], por ejemplo:



Sus propiedades texturales, estabilidad térmica y contenido de agua de cristalización en los HPA, dependerán de los elementos que los constituyen y de su estructura. El ácido 12-tungstofosfórico es térmicamente más estable dentro de la familia de los HPA, su descomposición 450-470°C [20] ocasiona la pérdida de actividad. Estos compuestos generalmente contienen un gran número de moléculas de H₂O. Esta es removida entre los 100 y los 250°C y sus áreas superficiales son muy bajas, ya que llegan a ser de entre 1 a 10 m²/g [23,41].

Efecto del pH. La estabilidad de los heteropolianiones tipo Keggin, en solución acuosa, ha sido estudiada extensamente por algunos autores [35,42], y se encuentra directamente relacionada al pH. Pope y Moffat [35,41] reportaron que en solución acuosa, el intervalo de estabilidad de [PW₁₂O₄₀]³⁻ es limitado. A pH 8 - 7.5, esta especie se transforma rápidamente y reversiblemente en la fase lacunar [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, por la reacción:



Para la descomposición de [PW₁₂O₄₀]³⁻ en [PO₄]³⁻ y [WO₄]²⁻, Kyle [42] mostró evidencias de [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ o [PW₉O₃₄]⁹⁻ como especies intermediarias en soluciones débilmente alcalinas (pH 7-9), en estas condiciones, la transformación de [PW₁₂O₄₀]³⁻ en [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ es instantánea, mientras que la degradación a [PW₉O₃₄]⁹⁻ toma algunos

segundos y el periodo para la descomposición total varía de minutos a horas, dependiendo de la temperatura y del pH [28]. Por estas razones y para mantener la estructura del anión Keggin intacta, se decidió mantener el pH de hidrólisis entre 3 y 7 en la obtención de los sólidos.

Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos. Los Heteropoliácidos son ácidos fuertes del tipo Brønsted. La caracterización estructural de los sitios protónicos en el HPA ayuda al entendimiento de su actividad catalítica. Los sitios protónicos en el cristal hexahidratado del ATF, están representados como iones diacuahidrónico, $H_5O_2^+$, cada uno de estos iones está unido a cuatro heteropolianiones vecinos, formando enlaces de hidrógeno con los oxígenos terminales $W=O$ (Figura 5a) [20]. En el ATF deshidratado, de acuerdo con datos de RMN de ^{17}O [43], los protones están localizados predominantemente sobre los oxígenos terminales (Figura 5b). Estequiométricamente, cada protón está compartido por cuatro oxígenos terminales como en el ATF hexahidratado.

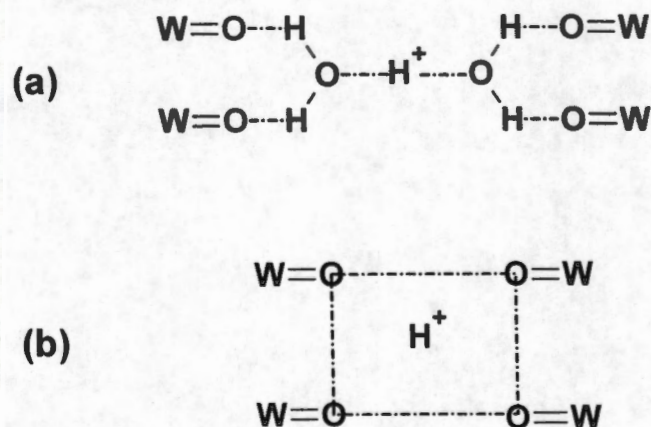


Figura 5. Localización de los protones en el ATF, (a) ATF hexahidratado, (b) ATF deshidratado.

La acidez Brönsted de los HPA es más fuertes que aquellos sólidos ácidos convencionales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, y zeolitas del tipo X y Y [38,44]. La fuerte acidez que posee el ATF hace posible su aplicación en algunas reacciones, tanto en fase líquida como en fase gas a temperaturas moderadas. En la tabla 1 se muestran algunas reacciones típicas catalizadas por ATF. En soluciones orgánicas, estos compuestos son mucho más activos que los ácidos minerales en algunos tipos de reacciones tales como la descomposición de éteres, en la isomerización y descomposición de ésteres. Existen reacciones que ya han sido comercializadas como la hidratación de propeno, n-buteno e isobuteno, debido a que estos heteropoliácidos trabajan muy bien en presencia del agua [24].

Tabla 1. Comparación de la actividad catalítica del ATF con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Reacción	Catalizador*	Temp. (°C)	Relac. ^a	Ref.
2-propanol → propeno + DIPE + H ₂ O	ATF	150	100	45,46,47
Isobuteno + CH ₃ OH → MTBE	ATF/SiO ₂	90	300	48
Ac. isobutrico → propeno + CO + H ₂ O	ATF	240	4	49
Benceno + CH ₃ OH → tolueno	ATF	250	∞ ^b	50
Tolueno → benceno + xileno	ATF	250	∞ ^b	50
Metanol → hidrocarburos	ATF	352	--	47,51

* ATF - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

^a Relación entre las actividades catalíticas del ATF y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

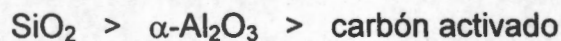
^b $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una gran actividad arriba de 400°C.

Heteropoliácidos (HPA) soportados. La eficiencia en actividad de los HPA en reacciones catalizadas por ácidos ha sido comparada con la actividad del ácido sulfúrico en fase líquida [52]. Sin embargo, como los HPA son altamente solubles en medios polares, es difícil separarlos de los productos de reacción. Además, en el caso particular, el ATF posee un área superficial específica baja y algunos de sus protones ácidos se encuentran en el interior del sólido, inaccesibles para catalizar reacciones de hidrocarburos no polares. Esto ha motivado el desarrollo de una nueva familia de catalizadores de HPA soportados, lo que incrementa el número de sitios activos. Muchos soportes han sido investigados como carbón activado [26,53-57], alumina

[53,54,58], titanía [32,53,54,58,59] y sílice [53,54,58,60-63]. En general, sólidos con basicidad débil o que no poseen basicidad superficial son preferidos como soportes, ya que sólidos básicos (por ejemplo MgO) causan la descomposición de los HPA [64].

El ATF soportado se ha utilizado en diversas reacciones tales como: (1) hidratación de olefinas [63], (2) deshidratación de alcoholes [53,54,57,60], (3) alquilación [53,63], (4) isomerización estructural de olefinas [61], y (5) conversión de metanol a gasolinas [65].

Aunque el SiO_2 es un soporte inerte, se ha reportado que a ciertos contenidos de HPA, existe una interacción química entre el HPA y el SiO_2 [66]. Datos obtenidos por termodesorción programada de amoníaco [67a] indican que la fuerza ácida del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ depositado en diferentes soportes disminuye conforme a la serie siguiente:



Recientemente, Okuhara y col. [67b] han depositado ATF sobre una sílice mesoporosa (MCM-41), obteniendo un material con mayor actividad catalítica que una zeolita H-ZSM-5 en la reacción de isomerización de n-alcanos.

2. Generalidades del ZrO_2 .

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potencialmente útiles en una formulación catalítica, se basa en estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos entre los que se incluyen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , y ZrO_2 . Este último especialmente, ha demostrado un uso potencial en diferentes reacciones, bien sea como parte activa, como promotor o como soporte.

El óxido de zirconio se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El zirconio (Zr) se descubrió primero por Klaproth en 1789 y aislado como metal por Berzelius en 1824. De los casi 20 minerales con contenido de circonio, sólo dos tienen importancia comercial. El circón, un silicato de zirconio ($ZrSiO_4$), es la fuente primaria de suministro, y el baddeleyite, un óxido de zirconio, es una fuente menor de suministro. Las calidades del circón disponibles comercialmente son típicamente con un mínimo 64.5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras las calidades de baddeleyite tienen típicamente un mínimo 96-99% ZrO_2 [68].

El ZrO_2 en la actualidad está considerado como el soporte catalítico con mayor importancia para su uso en numerosas reacciones. Esto, en virtud de la gran cantidad de desarrollos y estudios que se han realizado en los últimos cinco años.

El ZrO_2 , como soporte catalítico se ha utilizado tanto con metales no nobles como nobles, de igual manera se ha aplicado en una gran variedad de reacciones. Un ejemplo representativo es el catalizador Cu/ZrO_2 el cual presenta cambios significativos en la actividad y selectividad en varias reacciones.

Una de estas reacciones es la de gas de síntesis para la obtención de productos oxigenados, que por cierto es una de sus mayores aplicaciones como soporte ya que es un catalizador más activo y selectivo en comparación con catalizadores de cobre soportados en ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 [15,69].

Estructura del óxido de zirconio. La química en medio acuoso de los compuestos de zirconio esta dominada por la tendencia de formar enlaces zirconio-oxígeno [70,71]. Esto lleva a la formación de varios tipos de compuestos polimórficos representados en la Figura 6. La formación de estas estructuras poliméricas dependerá de la química de coordinación del zirconio, y estas estructuras proveen las bases para la estructura cristalina en hidróxidos y óxidos de zirconio.

Es necesario evaluar los ZrO_2 diferentes para determinar cual es el mas apropiado para la aplicación intencional. Como se menciona en el párrafo anterior el ZrO_2 puede existir en tres polimorfos diferentes, bien-definidos: (1) la fase monoclinica es la forma a temperatura ambiente y estable hasta aproximadamente $1170^\circ C$, (2) fase tetragonal obtenida a $1200^\circ C$ y estable hasta $2370^\circ C$; y (3) la fase cúbica obtenida a $2370^\circ C$ [68], siendo esta última capaz de transformarse en simetría ortorrómbica, (Fig. 6). Estas fases pueden ser estabilizadas por la adición de dopantes [72,73].

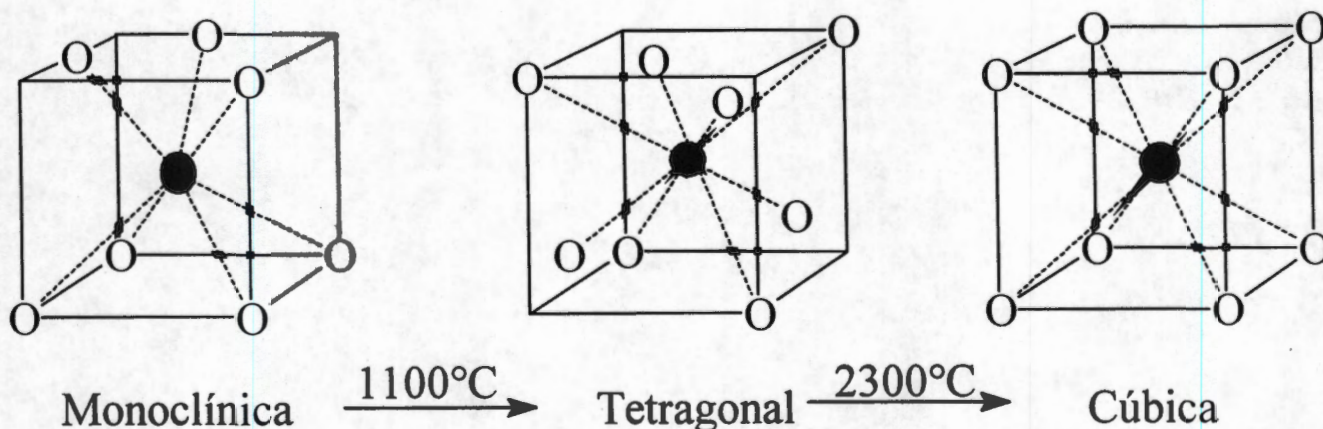


Figura 6. Fases cristalográficas del ZrO_2 ; (a) Tetragonal, (b) Monoclínica, (c) Cúbica.

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable

entre los 450-500°C. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de zirconio [74,75]. La transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se incrementa la temperatura de calcinación [76,77].

La forma tetragonal metaestable es una estructura de tipo fluorita (CaF_2) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de zirconio esta rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro elongado [78]. En la estructura monoclinica el zirconio se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran en una coordinación tetraédrica por un catión Zr^{4+} , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos y cada Zr^{4+} se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes. Ésta fase se obtiene desde los 2300 °C hasta 2700 °C.

Estabilidad de la fase tetragonal del ZrO_2 . Con el fin de obtener cerámicos con mayor resistencia mecánica y térmica, es importante el optimizar la estabilidad de la fase tetragonal-metaestable del ZrO_2 (t- ZrO_2). La presencia de impurezas tales como aniones SO_4^{2-} [79] u óxidos de cromo [80] incrementan la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 , mientras que la presencia de impurezas Na^+ decrece la estabilidad de esta fase [81]. Se ha demostrado que en la preparación de estos materiales el pH de precipitación tiene una influencia muy fuerte en la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 [82]. Sin embargo, Wang y Lin [83] concluyeron que en diferentes valores de pH utilizados durante el proceso sol-gel del ZrO_2 no hubo influencia sobre la temperatura y la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 .

ZrO_2 como catalizador. El ZrO_2 es activo en procesos químicos tales como síntesis de metanol [84], deshidratación de alcoholes [85], hidrogenación de CO [86,87], de olefinas [88] y de dienos [89]. Sin embargo, la acidez del ZrO_2 puro es muy débil para catalizar reacciones químicas más demandantes en donde los ácidos fuertes son



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN CATALÍTICA
DEL SISTEMA
ZIRCONIA-HETEROPOLIÁCIDO
TIPO KEGGIN SOL-GEL.**

TESIS QUE PRESENTA EL

M. en Q. JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

México, D. F., Noviembre del 2002

DEDICATORIA:

Muy especialmente dedico esta tesis a mi esposa *.Maria Elena Manríquez* y a mis hijas *Karen, Paty y Ale*, por su motivación, paciencia e inmenso amor y cariño.

A mis padres *Reyna Rosas y José Hernández* quienes me forjaron y a quienes debo todo lo que soy.

A mis hermanos: *Ana, Alma y Antonio*.

A DIOS, POR DARME LA OPORTUNIDAD

AGRADECIMIENTOS:

Quiero agradecer a:

La *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa* por todo el apoyo que me brindo siempre para realizar este trabajo.

A la *Dra. Tessy López* por toda su ayuda incondicional, sus enseñanzas y su amistad desde que ingrese a mis estudios de postgrado.

A todos mis compañeros y amigos Emma, Jesús, Albino, Noe, Enelic, Valentín, y a todos aquellos que me brindaron su tiempo, sus conocimientos, sus comentarios y sus aportaciones para enriquecer este trabajo.

Al Dr. Ricardo Gómez por la ayuda otorgada.

Con un reconocimiento especial al Dr. Esteban López por su gran labor de enseñanza y ayuda incondicional.

INDICE

Antecedentes	1
Objetivos	2
Introducción	3
1. Heteropoliácidos tipo Keggin	6
Preparación y propiedades de los heteropoliácidos	9
Efecto del pH	9
Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos	10
Heteropoliácidos (HPA) soportados	11
2. Generalidades del ZrO ₂	13
Estructura del óxido de zirconio	14
Estabilidad de la fase tetragonal	15
ZrO ₂ como catalizador	15
3. Método Sol-Gel	17
Química de los alcóxidos metálicos	20
Hidrólisis y condensación	21
Papel del catalizador de hidrólisis	23
Estructura de los condensados	24
Gelación	25
Añejamiento	25
Secado	25
Estabilización química, calcinación	25

Experimental y Caracterización	27
4. Preparación de muestras	27
5. Análisis Térmico (ATD y ATG).	30
6. Análisis Textural	33
7. Difracción de Rayos-X	40
8. Espectroscopia Raman	46
9. Espectroscopia FTIR	49
10. Adsorción de piridina	51
11. Termodesorción programada de amoniaco	53
12. Actividad catalítica	55
12.1 Etapas en la deshidratación de alcoholes	56
A. Proceso de eliminación	56
B. Dirección de la eliminación cis o trans	58
C. Formación del alqueno más sustituido	58
D. Formación del alqueno menos sustituido	59
12.2 Descripción de la reacción de evaluación	64
 Resultados y Discusión	 69
13. Análisis Térmico (ATD y ATG).	69
14. Análisis textural	76
15. Difracción de Rayos-X	80
16. Espectroscopia Raman	90
17. Espectroscopia FTIR	95
18. Tipo de sitios ácidos	101
19. Termodesorción Programada de Amoniaco	105
20. Descomposición de 2-propanol	110

21.	Deshidratación 4-metil,2-pentanol	118
22.	Isomerización de 1-buteno	123
	Conclusiones	129
	Bibliografía	131

Antecedentes

Sólidos ácidos como las zeolitas, alúmina y sílice-alúmina amorfas, heteropoliácidos, o zirconia sulfatada han encontrado diversas aplicaciones en la catálisis heterogénea. La capacidad de los sólidos ácidos para actuar como catalizadores es una consecuencia de la presencia de tipos diferentes de sitios ácidos. En general, los sólidos ácidos presentan sitios ácidos tanto tipo Brønsted como tipo Lewis. Si una reacción es catalizada por una de estas especies (Brønsted o Lewis) la actividad catalítica será determinada por (i) la concentración, (ii) la fuerza ácida y su distribución y (iii) la accesibilidad a los sitios activos correspondientes.

Estos sólidos ácidos o catalizadores ácidos son de una importancia fundamental ya que son empleados para catalizar una amplia variedad de reacciones relacionadas con la refinación del petróleo. También son ampliamente usados en la síntesis de fármacos como en química fina. Algunas reacciones importantes en el ámbito industrial son la *alquilación* y la *isomerización*. En la alquilación de aromáticos, como ejemplos se incluyen el octil-fenol y el nonano-fenol, preparados respectivamente de la alquilación de 1-octeno y noneno con fenol, así como también octil-benceno y nonano-benceno, preparados respectivamente de la alquilación de benceno con 1-octeno o noneno. El proceso de isomerización requiere de catalizadores ácidos fuertes para obtener compuestos con alto índice de octano. Generalmente, en estos procesos químicos se utiliza como catalizador ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, y trifluoruro de boro. Debido a que estos catalizadores presentan problemas de contaminación ambiental y una fuerte corrosión en la infraestructura de los procesos industriales convencionales, es necesario el desarrollo y aplicación de nuevos tipos de catalizadores sólidos ácidos que no presenten los problemas anteriores, lo que implicaría un reemplazo de los catalizadores convencionales.

Objetivos

Hipótesis:

Tratando de mejorar la calidad del medio ambiente con el uso de gasolinas más ecológicas y sustituyendo los ácidos minerales empleados en los procesos petroquímicos, se pretende obtener catalizadores sólidos ácidos fuertes activos en reacciones de deshidratación y de isomerización. Utilizando como precursores de síntesis ácido tungstofosfórico (ATF) y n-butóxido de zirconio. Además, se analizará el efecto del medio de preparación sobre las propiedades texturales (área específica, acidez y tipo de acidez que desarrollen), se evaluará la actividad de los catalizadores sintetizados, y se identificará el mejor sistema catalítico. A manera de detalle se mencionan los objetivos particulares.

Objetivos particulares a alcanzar en este estudio.

1. Sintetizar los sistemas ATF-ZrO₂ por el método sol-gel modificando las propiedades estructurales del sólido resultante variando la concentración de ATF (15 y 25% en peso).
2. Caracterizar el sistema ATF-ZrO₂ por técnicas espectroscópicas.
3. Estudiar el efecto del medio de síntesis (pH 3, 5 y 7) en las propiedades de polimerización (hidrólisis/condensación) del alcóxido de zirconio.
4. Estudiar la estabilidad del ATF en función del medio de síntesis y de la concentración.
5. Determinar la distribución de sitios ácidos así como el tipo de sitios ácidos presentes en los sólidos.
6. Después de caracterizar los diferentes sólidos, se medirá su actividad catalítica en las reacciones de deshidratación de alcoholes (isopropanol y 4-metil,2-pentanol) y de isomerización de 1-buteno.
7. Se determinará la existencia de un efecto entre el ATF y ZrO₂ en la actividad.

Introducción

Debido a las actuales normas ambientales, un objetivo primordial es la sustitución de líquidos ácidos fuertes convencionales como H_2SO_4 y HF por sólidos ácidos. Las ventajas adquiridas por esta sustitución son una fácil separación del catalizador de la mezcla de reacción, una menor corrosión y un proceso más seguro. Por tal motivo, los catalizadores sólidos ácidos son usados extensivamente en la industria del petróleo y petroquímica [1,2] obteniéndose una gran variedad de productos. Entre estos productos se incluyen monómeros, combustibles, lubricantes, etc. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los sólidos ácidos son: obtención de gasolinas alquiladas a partir de isobutano y olefinas C_3/C_4 , aromáticos alquilados a partir de substratos de aromáticos y olefinas, y una gran variedad de procesos de acilación de aromáticos.

Las zeolitas son los catalizadores sólidos ácidos más utilizados. Su alta estabilidad térmica, acidez variable y la forma selectiva de estos materiales favorece su aplicación sobre diversos procesos, abarcando un intervalo amplio de transformaciones moleculares. Los sitios ácidos más fuertes en las zeolitas han resultado tener una fuerza ácida aproximadamente igual al 80% de H_2SO_4 [3]. En ocasiones ciertas zirconias modificadas poseen sitios ácidos significativamente más fuertes que los existentes en las zeolitas.

Entre de los sólidos ácidos fuertes existen algunos que presentan una fuerza ácida mayor que la del H_2SO_4 al 100% [3]. La medición de fuerza ácida, tanto de líquidos como sólidos, es obtenida con la función de acidez de Hammet (H_0) [4]. Valores negativos de H_0 corresponden a sólidos ácidos fuertes. El valor H_0 del H_2SO_4 al 100% es -11.94 ; de esta manera, si un sólido presenta una función de acidez $H_0 < -11.94$ se le denominará como sólido **superácido**. Los cinco tipos de sólidos superácidos existentes [5] son:

- Líquidos superácidos depositados sobre óxidos,
- Combinación de sales inorgánicas (tales como $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$),
- Iones sulfato depositados en óxidos metálicos ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$),
- Polímeros de intercambio iónico pentafluorados, y
- Heteropoliácidos.

De estos, el sólido superácido más fuerte es el $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ con una función de acidez $H_0 = -16.04$ [1]. La figura 1, ilustra la superioridad del $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ en la reacción de acilación del clorobenceno [1]. El óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la zeolita del tipo ZSM-5 no muestran actividad en esta reacción a las mismas condiciones.

Además, el catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ es activo en reacciones de alquilación, acilación e isomerización esqueletal de parafinas [1,2,6-9], siendo estas reacciones demandantes de centros ácidos fuertes. Además de estos iones, otros oxoaniones como WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} [1,10-14] y cationes de metales de transición [15-17], producen sitios ácidos muy fuertes en la superficie del ZrO_2 . Además, la adición de tungsteno estabiliza la fase tetragonal del ZrO_2 , produciendo un sólido con una gran área superficial. Estos catalizadores sólidos, usados en reacciones catalizadas por ácidos, se desactivan rápidamente, debido a los depósitos de residuos de carbono, derivados de la oligomerización de olefinas, los cuales envenenan los sitios activos.

Existen otros materiales eficientes como los heteropoliácidos (HPA) con estructura tipo Keggin los que desarrollan acidez fuerte y se encuentra en el límite entre los sólidos ácidos y superácidos (ver figura 1) [18-21]. El más representativo de estos sólidos es el ácido tungstofosfórico (ATF), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, activo en varias reacciones en fase líquida a temperatura moderada [22].

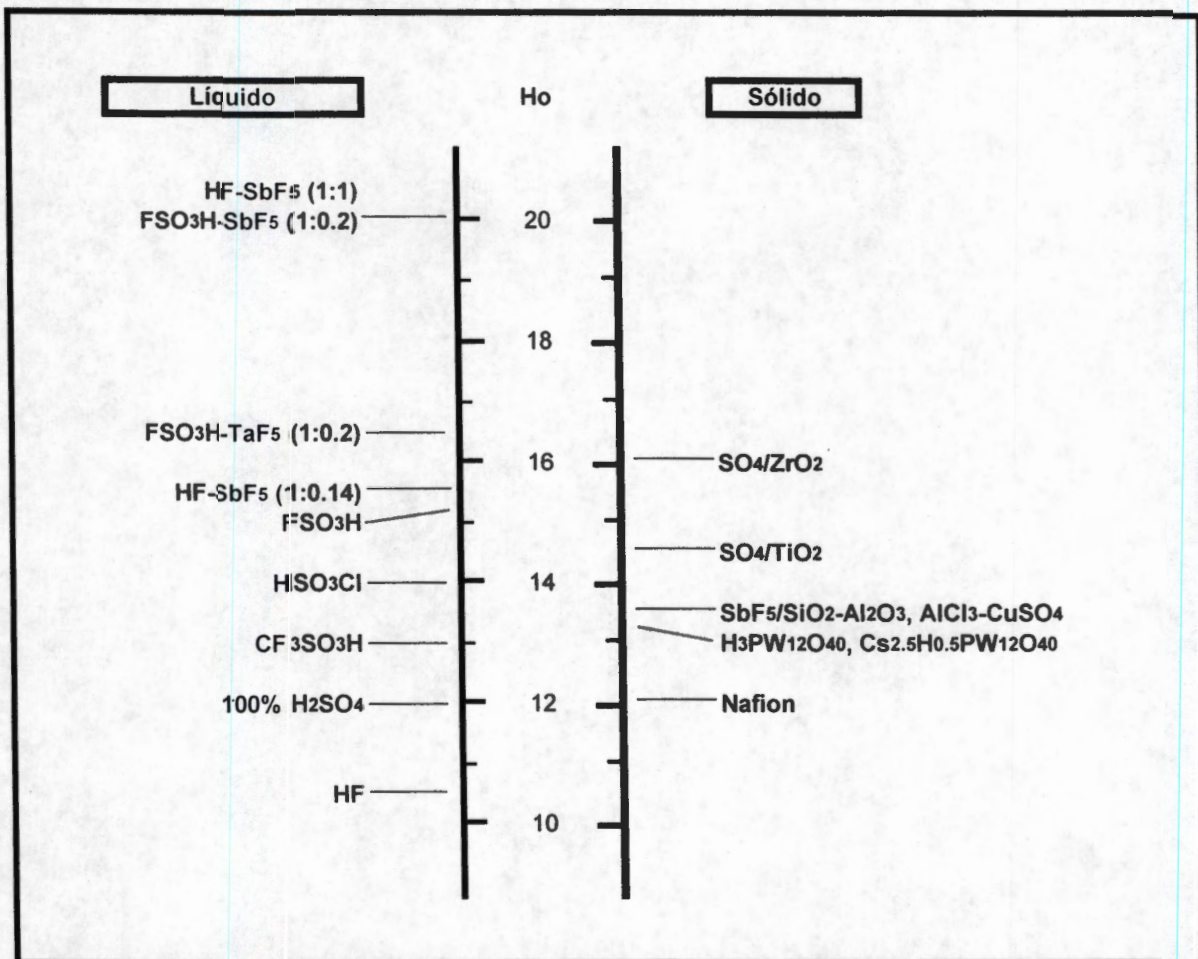
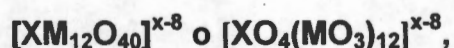


Figura 1. Fuerza ácida de líquidos y sólidos superácidos [5].

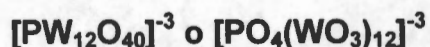
Los catalizadores de HPA soportados presentan una mayor actividad catalítica que los sólidos ácidos ordinarios como las zeolitas y la sílice-alúmina [23]. Esta actividad catalítica depende de la interacción que exista entre el tipo de soporte y el HPA y de las condiciones del pretratamiento. Debido a que las áreas superficiales de los HPA son relativamente pequeñas (1-10 m²/g) [24,25] cuando se emplean como catalizadores en fase sólido-gas generalmente se depositan sobre sólidos ácidos débiles o neutros como SiO₂ [22], carbón activado [26-28], resinas ácidas de intercambio iónico [29], SiO₂-Al₂O₃ y TiO₂ [30-32]. Soportes como Al₂O₃ y MgO que muestran basicidad superficial causan la descomposición de los heteropolianiones [24,33]. A continuación se ampliará la información sobre el ácido tungstofosfórico y el soporte ZrO₂, que son motivo de este trabajo.

1. Heteropoliácidos tipo Keggin.

Los heteropolicompuestos o heteropoliácidos (HPA) forman un amplio grupo de ácidos polibásicos y sus sales con aniones complejos de alto peso molecular. Estos compuestos incorporan diversos oxoaniones dentro de su estructura teniendo octaedros metal-oxígeno como la unidad base estructural [23,34,35]. Dentro de una amplia variedad de HPA, los que poseen estructura tipo Keggin son los más importantes para la catálisis, incluyéndose los heteropolianiones, los cuales tienen iones centrales cuyos radios iónicos oscilan entre los 0.5 y 1.02 Å y como ligandos, iones de oxígeno coordinados a su vez por óxidos de los grupos V y VI de la tabla periódica. Los heteropolicompuestos, pueden representarse por la fórmula general:



donde X es el átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc.), x es el estado de oxidación del anión tipo Keggin, y M es el ion metálico (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.). En tal forma, podemos citar al ácido tungstofosfórico como:



La estructura Keggin [36] (figura 2), está compuesta de un tetraedro central PO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 (donde M es W o Mo) arreglados en cuatro grupos de tres octaedros compartiendo los bordes, M_3O_{13} . En esta estructura existen cuatro tipos de átomos de oxígeno (internos, bordes, esquinas y terminales) [24].

La estructura secundaria enlaza estas unidades poli aniónicas, dependiendo del grado de hidratación. Por ejemplo, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ($[H_5O_2]_3PW_{12}O_{40}$) es mostrado en la figura 3. [24]. En este caso, los poli aniones constituyen dos series de arreglos tridimensionales en los cuales, los átomos de oxígeno terminal (O_t) de los polianiones están conectados por puentes $(H_2O)_2H^+$. Estas dos series generan un arreglo tipo cúbico centrado en el cuerpo (ccc), con parámetro de red, a_0 de 12 Å. Cuando la estructura secundaria es deshidratada, pierde sus seis moléculas de H_2O , un protón

localizado en la misma posición que ocupaban las especies $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ interacciona con cuatro oxígenos terminales O_t . Ya que todos los oxígenos terminales son equivalentes el protón es intercambiado rápidamente entre ellos [20].

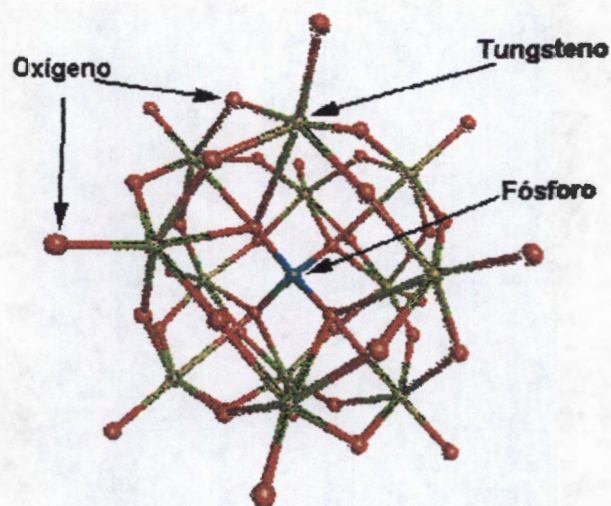


Figura 2. Heteropolianión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (ATF) con estructura Keggin.

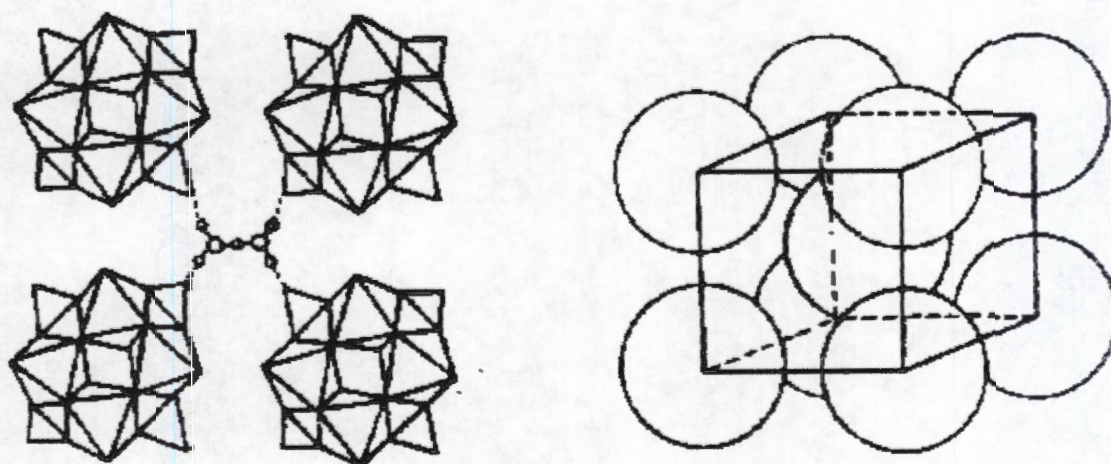


Figura 3. Estructura secundaria $(\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}_5\text{O}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; cada $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ está enlazado con cuatro poli aniones, arreglo ccc de los poli aniones.

Dentro de los heteropolicompuestos, los que poseen estructura tipo Keggin son térmicamente más estables y se sintetizan muy fácilmente, además de tener propiedades de gran valor para la catálisis [20,24,37,38], tales como: (1) acidez Brønsted fuerte, (2) habilidad para catalizar reacciones redox, (3) alta solubilidad en agua y solventes orgánicos oxigenados y (4) alta termoestabilidad en el estado sólido. Estas propiedades ocasionan que los HPA tengan una aplicación potencial como catalizadores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

Debido a la naturaleza variable y altamente polar de los heteropoliácidos, algunas moléculas polares como agua, alcoholes (moléculas que contienen oxígeno), amoníaco, y piridina (moléculas que contienen nitrógeno) son fácilmente absorbidas en el interior de su estructura (ver Figura 4). Mientras que las moléculas no polares, como los hidrocarburos, son adsorbidas solamente en su superficie. La absorción de las moléculas polares depende de la basicidad y del tamaño de cada molécula. Este proceso de absorción-desorción es acompañado por cambios en las distancias entre los polianiones; en los cuales las moléculas son absorbidas. La rápida difusión de moléculas polares, el fácil rearrreglo estructural, y la facultad de que ciertas reacciones procedan en el interior de la estructura de los heteropoli compuestos, han sido asociadas a la "fase pseudo-líquida" [24,39,40].

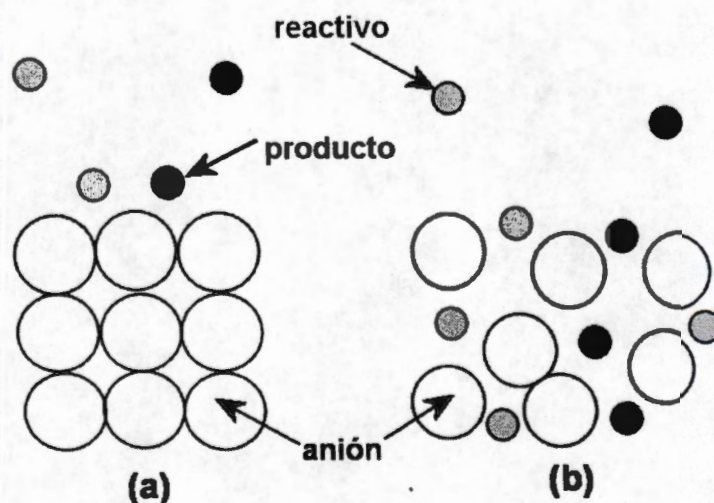
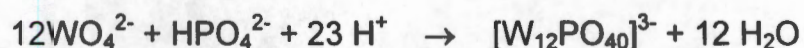


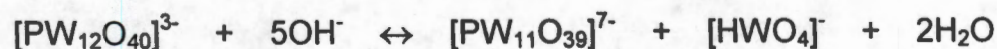
Figura 4. Reacciones en superficie (adsorción) (a), reacciones en el interior de la estructura (absorción) (b) conocida como fase pseudo-líquida.

Preparación y propiedades de los heteropoliácidos. Debido a sus aplicaciones, la preparación de los HPA cada vez esta siendo más importante. Tales compuestos como ATF están disponibles comercialmente como hidratos cristalinos. Los HPAs son preparados usualmente por acidificación de una solución acuosa que contienen la sal del hetero elemento y el molibdato o tungstato del metal alcalino, seguido de la extracción del HPA con éter o mediante intercambio iónico [34,35], por ejemplo:



Sus propiedades texturales, estabilidad térmica y contenido de agua de cristalización en los HPA, dependerán de los elementos que los constituyen y de su estructura. El ácido 12-tungstofosfórico es térmicamente más estable dentro de la familia de los HPA, su descomposición 450-470°C [20] ocasiona la pérdida de actividad. Estos compuestos generalmente contienen un gran número de moléculas de H₂O. Esta es removida entre los 100 y los 250°C y sus áreas superficiales son muy bajas, ya que llegan a ser de entre 1 a 10 m²/g [23,41].

Efecto del pH. La estabilidad de los heteropolianiones tipo Keggin, en solución acuosa, ha sido estudiada extensamente por algunos autores [35,42], y se encuentra directamente relacionada al pH. Pope y Moffat [35,41] reportaron que en solución acuosa, el intervalo de estabilidad de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es limitado. A pH 8 - 7.5, esta especie se transforma rápidamente y reversiblemente en la fase lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, por la reacción:



Para la descomposición de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ en $[\text{PO}_4]^{3-}$ y $[\text{WO}_4]^{2-}$, Kyle [42] mostró evidencias de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ o $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ como especies intermediarias en soluciones débilmente alcalinas (pH 7-9), en estas condiciones, la transformación de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ en $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ es instantánea, mientras que la degradación a $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ toma algunos

segundos y el periodo para la descomposición total varía de minutos a horas, dependiendo de la temperatura y del pH [28]. Por estas razones y para mantener la estructura del anión Keggin intacta, se decidió mantener el pH de hidrólisis entre 3 y 7 en la obtención de los sólidos.

Heteropoliácidos como catalizadores sólidos ácidos. Los Heteropoliácidos son ácidos fuertes del tipo Brønsted. La caracterización estructural de los sitios protónicos en el HPA ayuda al entendimiento de su actividad catalítica. Los sitios protónicos en el cristal hexahidratado del ATF, están representados como iones diacuahidrónico, $H_5O_2^+$, cada uno de estos iones está unido a cuatro heteropolianiones vecinos, formando enlaces de hidrógeno con los oxígenos terminales $W=O$ (Figura 5a) [20]. En el ATF deshidratado, de acuerdo con datos de RMN de ^{17}O [43], los protones están localizados predominantemente sobre los oxígenos terminales (Figura 5b). Estequiométricamente, cada protón está compartido por cuatro oxígenos terminales como en el ATF hexahidratado.

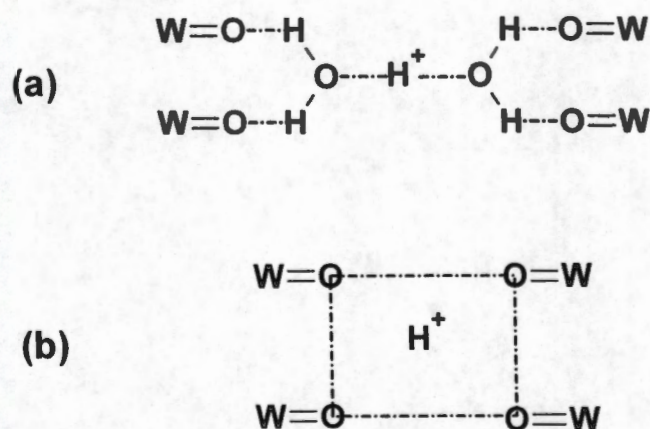


Figura 5. Localización de los protones en el ATF, (a) ATF hexahidratado, (b) ATF deshidratado.

La acidez Brönsted de los HPA es más fuertes que aquellos sólidos ácidos convencionales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, y zeolitas del tipo X y Y [38,44]. La fuerte acidez que posee el ATF hace posible su aplicación en algunas reacciones, tanto en fase líquida como en fase gas a temperaturas moderadas. En la tabla 1 se muestran algunas reacciones típicas catalizadas por ATF. En soluciones orgánicas, estos compuestos son mucho más activos que los ácidos minerales en algunos tipos de reacciones tales como la descomposición de éteres, en la isomerización y descomposición de ésteres. Existen reacciones que ya han sido comercializadas como la hidratación de propeno, n-buteno e isobuteno, debido a que estos heteropoliácidos trabajan muy bien en presencia del agua [24].

Tabla 1. Comparación de la actividad catalítica del ATF con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Reacción	Catalizador*	Temp. (°C)	Relac. ^a	Ref.
2-propanol → propeno + DIPE + H ₂ O	ATF	150	100	45,46,47
Isobuteno + CH ₃ OH → MTBE	ATF/SiO ₂	90	300	48
Ac. isobutírico → propeno + CO + H ₂ O	ATF	240	4	49
Benceno + CH ₃ OH → tolueno	ATF	250	∞ ^b	50
Tolueno → benceno + xileno	ATF	250	∞ ^b	50
Metanol → hidrocarburos	ATF	352	--	47,51

* ATF - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

^a Relación entre las actividades catalíticas del ATF y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

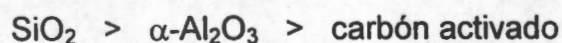
^b $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una gran actividad arriba de 400°C.

Heteropoliácidos (HPA) soportados. La eficiencia en actividad de los HPA en reacciones catalizadas por ácidos ha sido comparada con la actividad del ácido sulfúrico en fase líquida [52]. Sin embargo, como los HPA son altamente solubles en medios polares, es difícil separarlos de los productos de reacción. Además, en el caso particular, el ATF posee un área superficial específica baja y algunos de sus protones ácidos se encuentran en el interior del sólido, inaccesibles para catalizar reacciones de hidrocarburos no polares. Esto ha motivado el desarrollo de una nueva familia de catalizadores de HPA soportados, lo que incrementa el número de sitios activos. Muchos soportes han sido investigados como carbón activado [26,53-57], aunqu

[53,54,58], titanía [32,53,54,58,59] y sílice [53,54,58,60-63]. En general, sólidos con basicidad débil o que no poseen basicidad superficial son preferidos como soportes, ya que sólidos básicos (por ejemplo MgO) causan la descomposición de los HPA [64].

El ATF soportado se ha utilizado en diversas reacciones tales como: (1) hidratación de olefinas [63], (2) deshidratación de alcoholes [53,54,57,60], (3) alquilación [53,63], (4) isomerización estructural de olefinas [61], y (5) conversión de metanol a gasolinas [65].

Aunque el SiO_2 es un soporte inerte, se ha reportado que a ciertos contenidos de HPA, existe una interacción química entre el HPA y el SiO_2 [66]. Datos obtenidos por termodesorción programada de amoníaco [67a] indican que la fuerza ácida del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ depositado en diferentes soportes disminuye conforme a la serie siguiente:



Recientemente, Okuhara y col. [67b] han depositado ATF sobre una sílice mesoporosa (MCM-41), obteniendo un material con mayor actividad catalítica que una zeolita H-ZSM-5 en la reacción de isomerización de n-alcanos.

2. Generalidades del ZrO_2 .

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potencialmente útiles en una formulación catalítica, se basa en estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos entre los que se incluyen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , y ZrO_2 . Este último especialmente, ha demostrado un uso potencial en diferentes reacciones, bien sea como parte activa, como promotor o como soporte.

El óxido de zirconio se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El zirconio (Zr) se descubrió primero por Klaproth en 1789 y aislado como metal por Berzelius en 1824. De los casi 20 minerales con contenido de circonio, sólo dos tienen importancia comercial. El circón, un silicato de zirconio ($ZrSiO_4$), es la fuente primaria de suministro, y el baddeleyite, un óxido de zirconio, es una fuente menor de suministro. Las calidades del circón disponibles comercialmente son típicamente con un mínimo 64.5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras las calidades de baddeleyite tienen típicamente un mínimo 96-99% ZrO_2 [68].

El ZrO_2 en la actualidad está considerado como el soporte catalítico con mayor importancia para su uso en numerosas reacciones. Esto, en virtud de la gran cantidad de desarrollos y estudios que se han realizado en los últimos cinco años.

El ZrO_2 , como soporte catalítico se ha utilizado tanto con metales no nobles como nobles, de igual manera se ha aplicado en una gran variedad de reacciones. Un ejemplo representativo es el catalizador Cu/ZrO_2 el cual presenta cambios significativos en la actividad y selectividad en varias reacciones.

Una de estas reacciones es la de gas de síntesis para la obtención de productos oxigenados, que por cierto es una de sus mayores aplicaciones como soporte ya que es un catalizador más activo y selectivo en comparación con catalizadores de cobre soportados en ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 [15,69].

Estructura del óxido de zirconio. La química en medio acuoso de los compuestos de zirconio esta dominada por la tendencia de formar enlaces zirconio-oxígeno [70,71]. Esto lleva a la formación de varios tipos de compuestos polimórficos representados en la Figura 6. La formación de estas estructuras poliméricas dependerá de la química de coordinación del zirconio, y estas estructuras proveen las bases para la estructura cristalina en hidróxidos y óxidos de zirconio.

Es necesario evaluar los ZrO_2 diferentes para determinar cual es el mas apropiado para la aplicación intencional. Como se menciona en el párrafo anterior el ZrO_2 puede existir en tres polimorfos diferentes, bien-definidos: (1) la fase monoclinica es la forma a temperatura ambiente y estable hasta aproximadamente $1170^\circ C$, (2) fase tetragonal obtenida a $1200^\circ C$ y estable hasta $2370^\circ C$; y (3) la fase cúbica obtenida a $2370^\circ C$ [68], siendo esta última capaz de transformarse en simetría ortorrómbica, (Fig. 6). Estas fases pueden ser estabilizadas por la adición de dopantes [72,73].

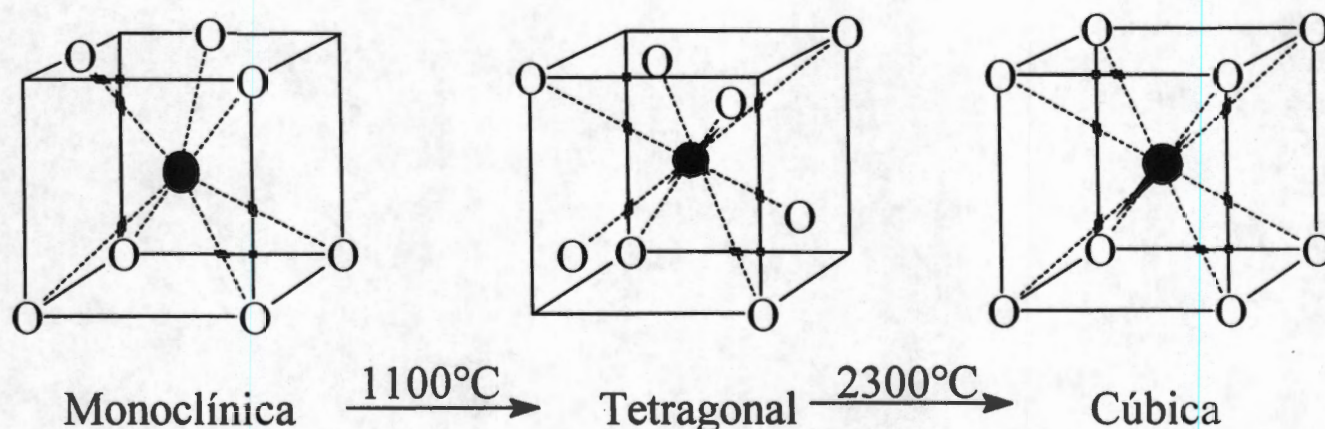


Figura 6. Fases cristalográficas del ZrO_2 ; (a) Tetragonal, (b) Monoclinica, (c) Cúbica.

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable

entre los 450-500°C. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de zirconio [74,75]. La transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se incrementa la temperatura de calcinación [76,77].

La forma tetragonal metaestable es una estructura de tipo fluorita (CaF_2) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de zirconio esta rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro elongado [78]. En la estructura monoclinica el zirconio se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran en una coordinación tetraédrica por un catión Zr^{4+} , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos y cada Zr^{4+} se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes. Ésta fase se obtiene desde los 2300 °C hasta 2700 °C.

Estabilidad de la fase tetragonal del ZrO_2 . Con el fin de obtener cerámicos con mayor resistencia mecánica y térmica, es importante el optimizar la estabilidad de la fase tetragonal-metaestable del ZrO_2 (t- ZrO_2). La presencia de impurezas tales como aniones SO_4^{2-} [79] u óxidos de cromo [80] incrementan la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 , mientras que la presencia de impurezas Na^+ decrece la estabilidad de esta fase [81]. Se ha demostrado que en la preparación de estos materiales el pH de precipitación tiene una influencia muy fuerte en la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 [82]. Sin embargo, Wang y Lin [83] concluyeron que en diferentes valores de pH utilizados durante el proceso sol-gel del ZrO_2 no hubo influencia sobre la temperatura y la estabilidad de la fase t-metaestable ZrO_2 .

ZrO_2 como catalizador. El ZrO_2 es activo en procesos químicos tales como síntesis de metanol [84], deshidratación de alcoholes [85], hidrogenación de CO [86,87], de olefinas [88] y de dienos [89]. Sin embargo, la acidez del ZrO_2 puro es muy débil para catalizar reacciones químicas más demandantes en donde los ácidos fuertes son

necesarios. En la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos pesados a partir de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), la adición de ZrO_2 sobre catalizadores que contienen cobalto y sílice produce una excelente actividad y selectividad para la obtención de hidrocarburos de cadena larga, los cuales pueden después ser hidrotratados para dar combustibles sintéticos [90]. La incorporación del ZrO_2 dentro del catalizador trimodal automotriz, aumenta la estabilidad térmica y reduce la migración del rodio dentro de la matriz de la alumina.

Se ha demostrado que mediante la incorporación de grupos sulfato en la superficie del ZrO_2 se incrementa la acidez. Este ZrO_2 sulfatado actúa como un catalizador activo en reacciones de alquilación, acilación e isomerización esquelética de parafinas [1,2,6-8], lo cual es un proceso que exige la existencia de centros ácidos fuertes. La adición del sulfato al ZrO_2 mejora su estabilidad térmica. Sin embargo, muchos resultados de la literatura sugieren que el funcionamiento de este catalizador ácido de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ está relacionado con las características del soporte. Por ejemplo, altas áreas superficiales específicas de geles precipitados microcristalinos ocasionan una mejoría en la actividad catalítica. En vez de sulfato, otros oxoaniones como el tungstato y el molibdato depositados sobre ZrO_2 hidratada produce sólidos con centros ácidos más fuertes [1]. Por otro lado el estado de hidratación del ZrO_2 determina la cantidad relativa de los sitios ácidos de tipo Lewis o Brönsted del catalizador. Algunas transiciones cristalográficas son observadas durante la calcinación del ZrO_2 , principalmente las fases tetragonal metaestable y monoclinica.

Por otro lado, la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales dependen en gran medida tanto del método como de los parámetros de preparación [91]. La preparación del hidróxido de zirconio usualmente se realiza por la precipitación de una solución de sal de zirconio mediante la adición de una base [92].

3. Método Sol-Gel.

Un proceso que ha ganado, en los últimos años, una gran notoriedad en el campo de los vidrios y los cerámicos es el método sol-gel. Este método produce una gran variedad de estructuras inorgánicas a partir de precursores alcóxidos metálicos monoméricos. Aunque este proceso fue descubierto a finales de 1800s, fue estudiado más profundamente desde los inicios de 1930, a principios de 1970s un interés mayor [93,94] se origino cuando monolitos de geles inorgánicos fueron formados a temperaturas bajas y convertidos a vidrios [95]. Por medio de este proceso óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada, y resistencia térmica, pueden producirse a temperaturas bajas, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales [95,96]. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores a elevadas temperaturas, refuerzo de fibras, y en catálisis [97].

Entre las motivaciones para usar el proceso sol-gel están la alta pureza, el tamaño pequeño y homogéneo de las partículas y la baja temperatura de preparación asociadas con los materiales obtenidos, comparado con los métodos tradicionales en la preparación de polvos. La meta del procesamiento sol-gel y el procesamiento ultra-estructural, es en general controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la preparación. La aplicación del concepto de manipulación molecular en la producción de cerámicas, vidrios, compósitos y soportes catalíticos, requiere de una aplicación de sistemas multi-componentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores correspondientes.

Los **soles** son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un **coloide** es una suspensión en donde el tamaño de partículas de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Este sol puede ser

desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un **gel** el cual es una red sólida desordenada y ramificada, con poros de dimensiones sub-micrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón. El **punto de gelación** es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semi-sólido (gel), dando lugar este procedimiento al método **sol-gel** [98,99].

Cuando el exceso de líquido es removido como fase gas de la estructura sólida interconectada del gel bajo condiciones hipercríticas, la estructura no se colapsa y se produce un **aerogel** de baja densidad [95] (ver figura 7). Cuando el líquido de los poros es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica (llamada **secado**), ocurre un encogimiento y el material es llamado **xerogel** [95] (ver figura 7). Un gel se define como **secado** cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100 y 180°C, resultando en un gel **estabilizado**. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: **hidrólisis** (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la **condensación** de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxidación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los gels a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

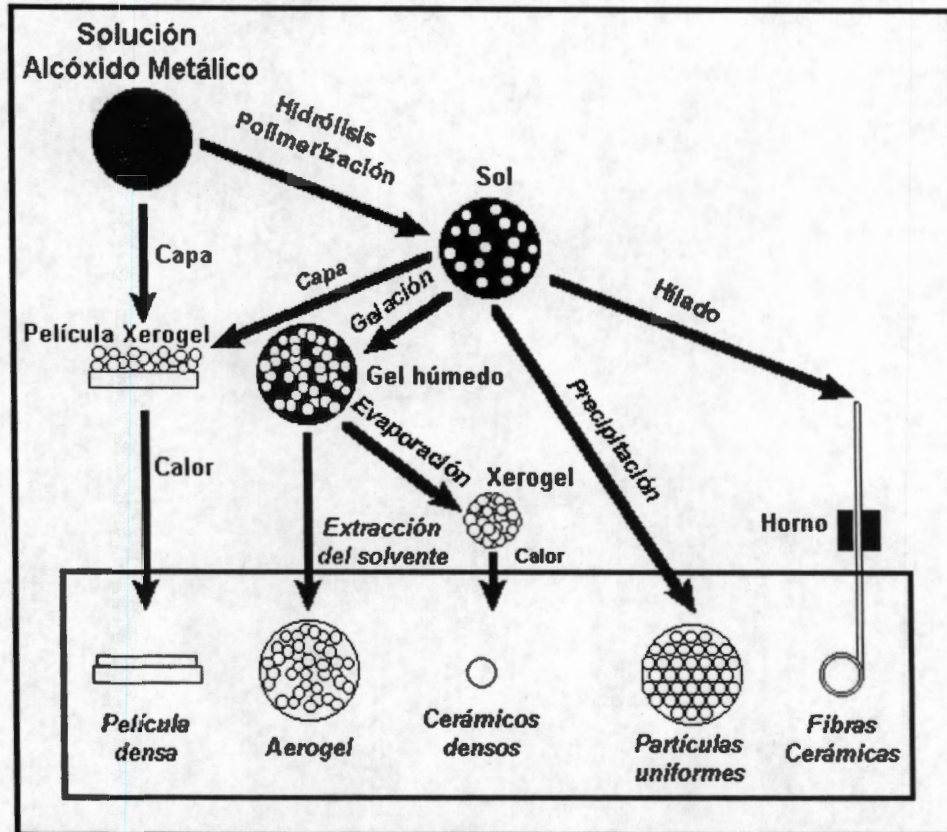
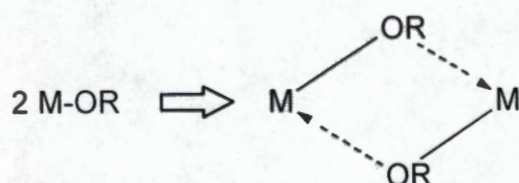


Figura 7. Proceso Sol-Gel

Tres rutas principales de sistemas sol-gel son propuestas [100], dependiendo si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa, un sólido agregado formado de sub-unidades coloidales, o un agente formando arreglos en solución orgánica. Las soluciones de precursores iónicos son desestabilizadas por cambios en el pH de la solución o temperatura iniciando el proceso de hidrólisis seguido por el de condensación [95,100-103]. En el segundo caso, se inicia con agregados de partículas coloidales en un solvente (suspensión), la cual es peptizada por la adición de algún electrolito u otro solvente, con la posibilidad de una subsecuente re-agregación [104,105]. El efecto fisicoquímico fundamental en operación es el cambio en el potencial zeta superficial y por consiguiente la energía de interacción entre las partículas coloidales. Los alcóxidos metálicos [106-108] son los precursores más importantes para la formación de óxidos.

Química de los alcóxidos metálicos. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales están formados por grupos alcoxi enlazados a un átomo de un metal ó metaloide [106]. El tetraetóxido de silicio (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, es el alcóxido más ampliamente estudiado.

En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico, cuyas propiedades fisicoquímicas han sido reportadas por Bradley [106]. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) se distinguen de los alcóxidos de silicio: a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía olación, oxolación ó puenteo alcoxi. Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares, siempre formando oligómeros vía puentes alcoxi, un mecanismo A_N similar a la olación:



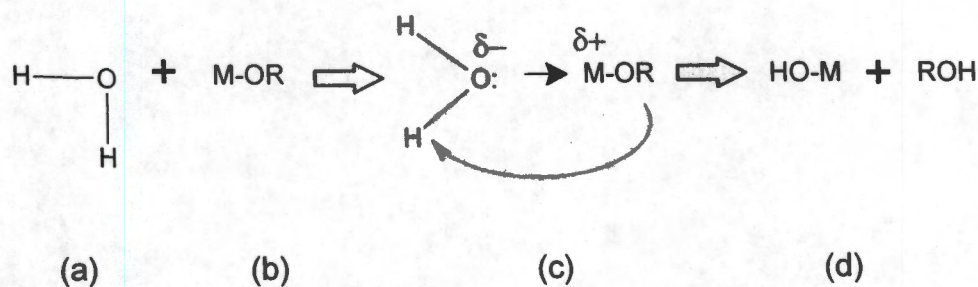
En solventes polares tales como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol. La alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su utilización se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

Hidrólisis y condensación. Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que lleva a formar hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. La reacción completa se puede escribir:



Donde, $z = 4$ y $n = 1$ a 4 .

Pero esta reacción está formada por dos procesos químicos denominados, hidrólisis y condensación, los cuales están involucrados en la formación de la estructura del óxido metálico. Para los metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N), la cual involucra la adición nucleofílica (A_N) etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.

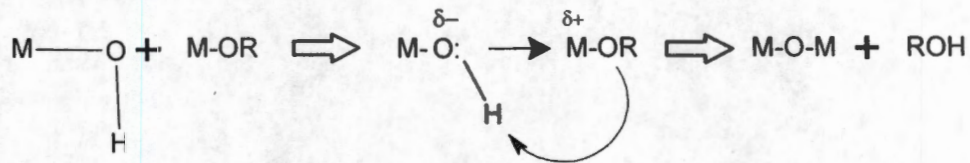


La distribución de carga gobierna la termodinámica de esta reacción, la cual estará favorecida cuando:

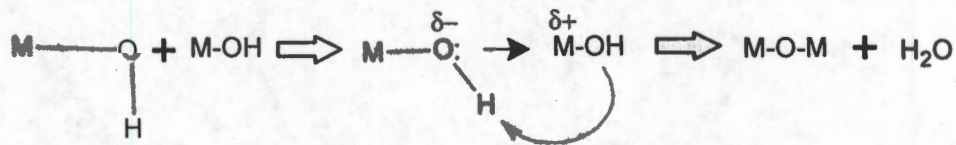
- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sea fuerte: $\delta(O) \ll 0$ y $\delta(M) \gg 0$.
- La facilidad del grupo saliente sea alta: $\delta(ROH) \gg 0$.

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos, alcoxolación, oxolación y olación.

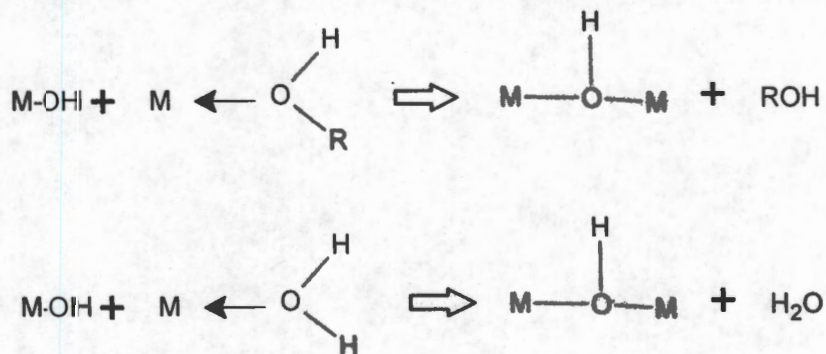
a) Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



c) Olación: cuando $N-Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación:



La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación están gobernadas por la fuerza del nucleófilo entrante, el carácter electrofílico del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente.

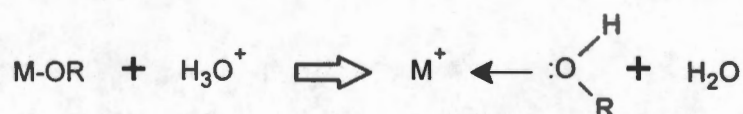
Es importante resaltar que estas cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación) y su relativa contribución van a afectar directamente la estructura,

textura y morfología del óxido resultante. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como [109]:

- a) Internas: naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- b) Externas: relación de hidrólisis (h = agua/alcóxido), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

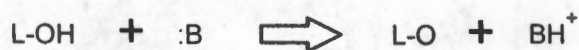
No es nuestra intención hacer una descripción exhaustiva de cada parámetro, para ello se recomienda consultar las referencias [95,106,109-111].

Papel del catalizador. Los catalizadores ácidos o bases pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes,



eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición. Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes grupos ligando alcóxido puede influir en la ruta de la reacción de condensación [109]. La condensación catalizada por un ácido es dirigida principalmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando un polímeros más extendidos y mucho menos ramificados (ver figura 8). Esta tendencia es consistente con la observación de que la utilización de los catalizadores ácidos combinada con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos. Altas concentraciones de ácido ($\text{H}^+/\text{M} = 1$) retardan severamente la reacción de condensación [112].

En condiciones alcalinas se producen nucleófilos fuertes vía la desprotonación del ligando hidroxilo:



Donde L = M ó H y B = OH⁻ ó NH₃. La reacción de condensación es promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas (ver figura 8).

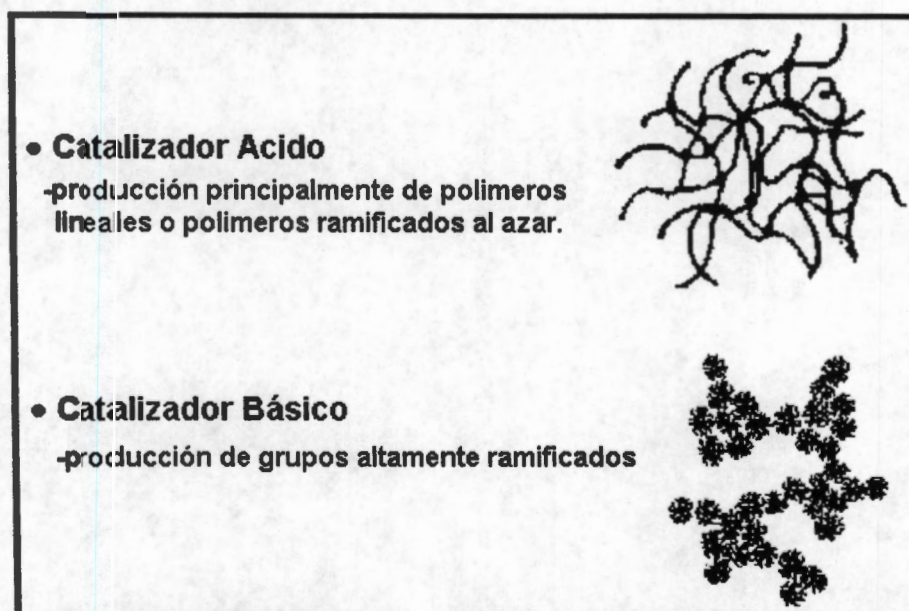


Figura 8. Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis.

Estructura de los condensados. La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxoalación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende tanto de los parámetros internos tales como, naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente y temperatura. Desgraciadamente, debido a la rápida cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, hay muy poca información disponible relacionada con la evolución progresiva de la estructura en los sistemas de óxidos de transición.

Gelación. Con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional, el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación, t_g . No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico [93]. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previó a la gelación. En la gelación, la viscosidad se incrementa grandemente.

Añejamiento. El añejamiento del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la polli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada ó modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Secado. Durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel, a menos que el proceso de secado sea controlado y se disminuya la energía superficial del líquido, mediante la adición de surfactantes, o mediante la destilación supercrítica, o con la obtención de tamaño de poros monodispersos mediante el control de velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Estabilización química, calcinación. La eliminación de los grupos OH o deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización ó reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización.

El proceso final será la densificación del sistema (reducción substancial del número de poros), esto se realizará generalmente por encima de los 1000°C.

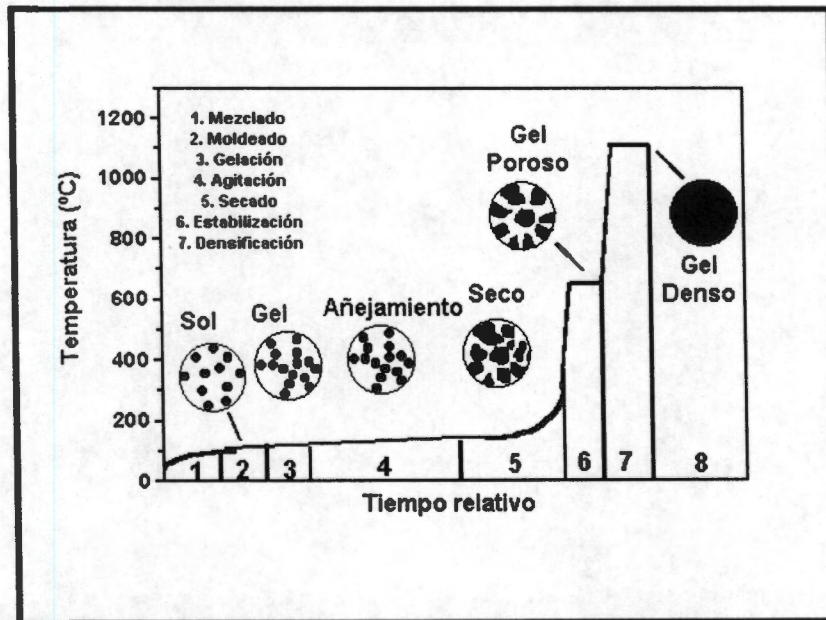


Figura 9. Secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales.

Experimental y Caracterización

4. Preparación de muestras.

Acido tungstofosfórico (ATF) en relación de 15 y 25 % en peso en ZrO_2 fueron preparados utilizando el método sol-gel en diferentes medios de reacción, dependiendo del catalizador utilizado para hidrólisis del alcóxido de zirconio. Los catalizadores de hidrólisis utilizados fueron: Ácido clorhídrico (pH 3), ácido acético (pH 5) e hidróxido de amonio (pH 7). El procedimiento general de síntesis se describe a continuación (ver figura 10).

25ATF-ZrO₂-pH. Agitando continuamente a 70°C, se pone a reflujo n-butóxido de zirconio (0.162 moles) disuelto en etanol (50 ml) durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución al valor deseado con el uso del catalizador de hidrólisis correspondiente: HCl (35.6% en volumen de HCl en agua) para un pH de 3, ácido acético (glacial) para pH de 5, e NH_4OH para pH de 7. Una vez ajustado el pH, se adiciona mediante goteo lento ATF (0.00231 moles para 25% en peso). Finalmente, se adicionó a la solución H_2O (0.654 moles), manteniendo una relación constante de H_2O/n -butóxido de zirconio = 4. La solución final se dejó en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel.

El gel obtenido es secado a 100°C en estufa de vacío por 24 horas. Posteriormente, el sólido obtenido se calcina a 400°C durante 4 horas, utilizando un horno tubular y flujo de aire.

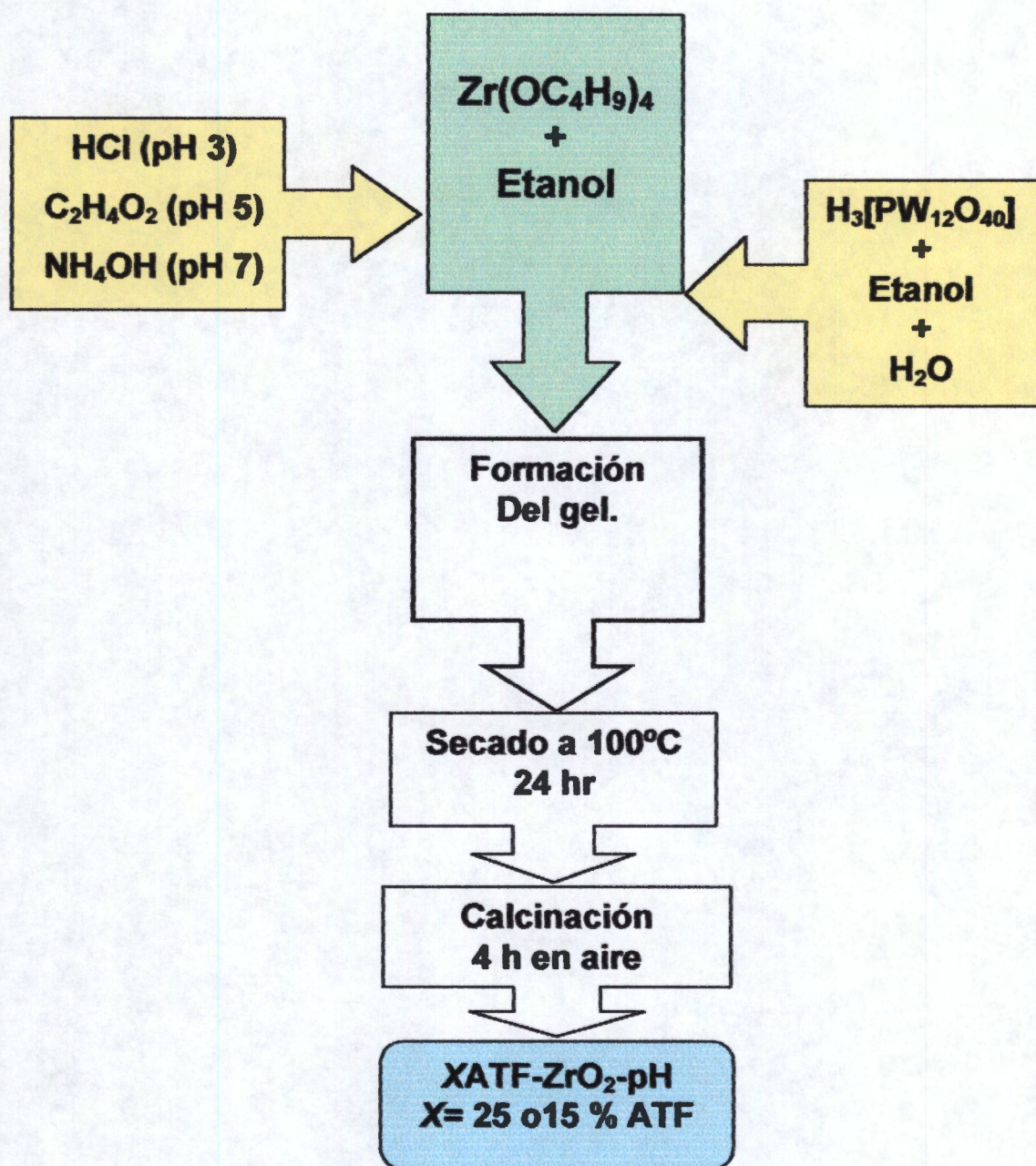


Figura 10. Síntesis de catalizadores XATF-ZrO₂-pH por el método sol-gel.

15ATF-ZrO₂-pH. Agitando continuamente a 70°C, se pone a reflujo n-butóxido de zirconio (0.162 moles) disuelto en etanol (50 ml) durante 10 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, se ajusta el pH de la solución al valor deseado con el uso del catalizador de hidrólisis correspondiente: HCl (35.6% en volumen de HCl en agua) para un pH de 3, ácido acético (glacial) para pH de 5, e NH₄OH para pH de 7. Una vez ajustado el pH, se adiciona mediante goteo lento ATF (0.00122 moles para 15% en peso). Finalmente, se adicionó a la solución H₂O (0.654 moles), manteniendo una relación constante de H₂O/n-butóxido de zirconio = 4. La solución final se dejó en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel.

El gel obtenido es secado a 100°C en estufa de vacío por 24 horas. Posteriormente, el sólido obtenido se calcina a 400°C durante 4 horas, utilizando un horno tubular y flujo de aire.

En la Tabla 2 se enlista la nomenclatura de los diferentes sistemas ATF-ZrO₂, así como su composición.

Tabla 2. Composición de los diferentes sólidos sol-gel.

Sólido	Moles alcóxido	Moles ATF	% peso ATF	pH síntesis	% peso W	% peso WO ₃
25ATF-ZrO ₂ -3	0.162	0.00231	25	3	19.15	24.15
15ATF-ZrO ₂ -3	0.162	0.00122	15	3	11.47	14.5
25ATF-ZrO ₂ -5	0.162	0.00231	25	5	19.15	24.15
15ATF-ZrO ₂ -5	0.162	0.00122	15	5	11.47	14.5
25ATF-ZrO ₂ -7	0.162	0.00231	25	7	19.15	24.15
15ATF-ZrO ₂ -7	0.162	0.00122	15	7	11.47	14.5

5. Análisis Térmico (ATD y ATG)

El análisis térmico de los sólidos se realizó de la siguiente manera: todas las muestras fueron saturadas con vapor de agua a temperatura ambiente durante 24 h en un recipiente cerrado herméticamente antes del análisis térmico. La pérdida de peso y los patrones térmicos de los sólidos se registraron simultáneamente en un aparato Netzch STA-409EP mediante una tasa de calentamiento lineal (10°C/min) en atmósfera de aire estático. El material de referencia utilizado fue ZrO₂ activado a 1200°C.

El análisis térmico reúne un conjunto de técnicas instrumentales que permiten la medición de los cambios en las propiedades de un material como una función de la temperatura. Independientemente de la variable que se este midiendo (energía, masa, longitud, diferencia de temperaturas, etc.), dentro de estas técnicas tenemos como las más representativas el análisis termogravimétrico (ATG), el análisis térmico diferencial (ATD), el análisis termomecánico (ATM) y el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El **análisis termogravimétrico (ATG)** [113,114] se basa en medir la variación del peso del sólido conforme se incrementa linealmente la temperatura, desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200 °C. Una curva de pérdida de masa contra temperatura permite conocer la estabilidad térmica, las velocidades de reacción, los procesos de reacción y descomposición de la muestra, permitiendo esto determinar cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por:

- (1) La cantidad de moléculas de agua localizadas en la superficie, determinándose el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles presentes.
- (2) La pérdida de moléculas de agua de cristalización o de alguna otra sustancia, que causa una descomposición de la muestra.
- (3) La descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una prólisis provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.

- (4) Es posible observar un aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por una oxidación en un intervalo de temperatura generalmente alto.

El aparato necesario para realizar un análisis termogravimético incluye: 1) una balanza analítica sensible en cuyo platillo de platino o Al se coloca la muestra; 2) horno, programado por lo general para aumentar la temperatura en forma lineal a una velocidad preestablecida (típicamente de 0.5 a 25°C/min.); 3) un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno y 4) un registrador que proporciona una gráfica de la masa de la muestra en función de la temperatura. A menudo, se necesita un equipo auxiliar para proporcionar una atmósfera inerte alrededor de la muestra.

El análisis termogravimétrico (ATG) presenta dos formas principales de operación: La termogravimetría estática o isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante; y la termogravimetría dinámica, en la que la muestra se calienta en una forma programada. Este último ATG es el de mayor interés en la práctica.

En el *Análisis Térmico Diferencial* (ATD) [113,114] consiste en medir la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra de estudio y un material inerte de referencia, generalmente se utiliza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, observando de esta manera las transformaciones térmicas en cierto intervalo de temperatura. Estas transformaciones involucran los calores de reacción, cambios de fase o cambios estructurales. Si el ΔH es positivo (reacción endotérmica), la temperatura de la muestra disminuye en comparación con la temperatura de la muestra de referencia. Si el ΔH es negativo (reacción exotérmica), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de referencia. El ATD es más utilizado que el TGA porque no se limita a las reacciones en las que ocurre un cambio de masa, por otro lado, una reacción con $\Delta H = 0$ no puede ser observada. Tanto la muestra como la referencia se calientan linealmente por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de

referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente. En la tabla 3 se presentan algunas interpretaciones posibles de experimentos ATD.

Tabla 3. Interpretación de experimentos ATD.

Dirección	Pico			
	Endotérmico		Exotérmico	
Reversible	Si	No	Si	No
Ancho (pico)	No	Si	Usualmente	Usualmente
Perdida de masa	No	Si	No	Si
Interpretación	Transición del sólido o fusión	Deshidratación Descomposición perdida ligantes.	Cristalización Transiciones del sólido	Descomposición (oxidación)
Estudios adicionales	Microscopia	DRX, Espectroscopias	DRX	DRX

6. Análisis Textural.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C a partir de las cuales se calculó el área superficial, la distribución de volumen de poro y el volumen total de poro se midieron en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2000. Antes de realizar la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron activadas para eliminar los compuestos volátiles adsorbidos en la superficie.

El área específica fue determinada por el método BET, mediante los isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , los datos de adsorción del gas se miden en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ($P/P_0 = 1$), donde P es la presión del adsorbato en equilibrio y P_0 es la presión saturada en el equilibrio. El volumen y distribución de tamaño de poro, se calculó a partir de las isothermas BET aplicando el modelo BJH (Barret, Joyner & Halenda).

El fenómeno de sorción se puede subdividir en dos fenómenos el de adsorción y el de desorción. El fenómeno de adsorción se ocasiona por que existe un exceso de energía libre en la superficie del sólido que es originado por las diferencias en las propiedades termodinámicas de la superficie y la malla cristalina. Los sólidos que manifiestan la presencia de mallas cristalinas se pueden caracterizar por diferentes niveles de instauración de electrones y esto determina la interacción entre la sustancia presente en la superficie y en toda la masa del material, y las interacciones se denominan por ser tipo físico e interacciones de tipo químico.

Las interacciones de tipo físico presentan uniones adsorbato-adsorbente como fuerza de dispersión o también fuerzas de adsorción a temperaturas menores o cercanas al punto de ebullición de la sustancia que se encuentra en la superficie del sólido, donde se involucran calores de adsorción menores a 8 Kcal/mol. En la adsorción de tipo químico se encuentran involucrados calores de adsorción características a reacciones químicas con transferencia de electrones, en este caso desorber una sustancia equivale a consumir cierta energía, que debe ser proporcional al rompimiento de un enlace químico. Los calores involucrados para ser considerados de tipo

quimisorción están en el intervalo de 8 a 200 Kcal/mol. Un proceso de fisorción es reversible, en cambio, un proceso de quimisorción es irreversible, a menos que halla cambios térmicos llevando consigo una reducción en la energía de activación. En la superficie del sólido se logra mantener un equilibrio tipo condensación- evaporación de tal forma que a presiones altas se obtiene mayor adsorción superficial, este fenómeno lleva una pérdida de grados de libertad de la sustancia adsorbida, y la variación de la entalpía debe ser menor que cero ($-\Delta H$), por lo que en estos procesos al incrementar la temperatura se presenta la desorción de la sustancia adsorbida. La determinación de la cantidad de sustancia adsorbida se hace conociendo la presión y la concentración que se necesita de está al inicio y principalmente al final, cuando la cantidad de sustancia que se utiliza esta en equilibrio.

Por definición la textura de un sólido es conocida si podemos describir su arquitectura espacial en el rango de dimensiones entre 0.3 nm (limite inferior) y 1 mm (limite superior). También puede conocerse la textura de un cuerpo sólido si conocemos su área superficial y también la localización y magnitud de todas las ondulaciones en su superficie.

Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Cuanto más pequeña es una partícula, más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido.

La IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY)

[115] clasifica los poros de acuerdo con su tamaño como sigue:

Microporos, < 2 nm de diámetro (20 Å)

Mesoporos, 2 – 50 nm de diámetro (20-500 Å)

Macroporos, > 50 nm de diámetro (mayores a 500 Å)

El estudio de la textura de sólidos (tamaño, forma y distribución de poros) se realiza con la adsorción física de gases siendo este método ideado por Brunauer, Emmet y Teller [116,117], conocido como método BET. Ésta es una técnica sencilla y confiable, y se lleva a cabo cuando un gas o líquido (adsorbato) por ejemplo: Nitrógeno, argón, agua o alcoholes, siendo el más usado y apropiado el nitrógeno, entra en contacto íntimo con el sólido (adsorbente). El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por la adsorción capa por capa en meso y macroporos, obteniéndose datos experimentales para reproducir isothermas de adsorción. La forma de las isothermas depende de la textura porosa del sólido. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC se distinguen seis tipos, pero solamente cuatro son los usualmente encontrados en la caracterización de catalizadores [118-121] (ver figura 11).

- *Sólidos Microporosos* (Tipo I ó Tipo Langmuir). Esta isoterma reversible es cóncava hacia el eje p/p_s y se aproxima a un valor límite cuando $p/p_s \rightarrow 1$. Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos de diámetro inferior a 25 Å, con superficies externas relativamente pequeñas (p. ej; carbones activados, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos porosos), y la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área superficial interna. La adsorción inicia a presión relativa baja, la parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) de gas adsorbido. El relleno total de los poros requiere de presión relativa alta. Llenos los microporos, la adsorción continua sobre la superficie externa, describiendo un comportamiento similar a los sólidos macro o mesoporosos.

- *Sólidos Macroporosos (Tipo II)*. Esta es la forma normal de la isoterma reversible que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso. Este comportamiento representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que la parte lineal al inicio de la adsorción, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de comenzar la adsorción en multicapa.
- *Sólidos Mesoporosos (Tipo IV)*. Rasgos característicos de este tipo de isoterma son su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos, y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativamente alta. La parte inicial de la isoterma se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II obtenida. Este tipo de isotermas lo presentan sólidos con un diámetro de poro superficial de 200 Å.
- *Sólidos Ultramicroporosos Uniformes (Tipo VI)*. Debido a que la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes, una isoterma escalonada debe ser obtenida, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada escalón corresponde a la adsorción sobre grupos de sitios diferentes y la altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

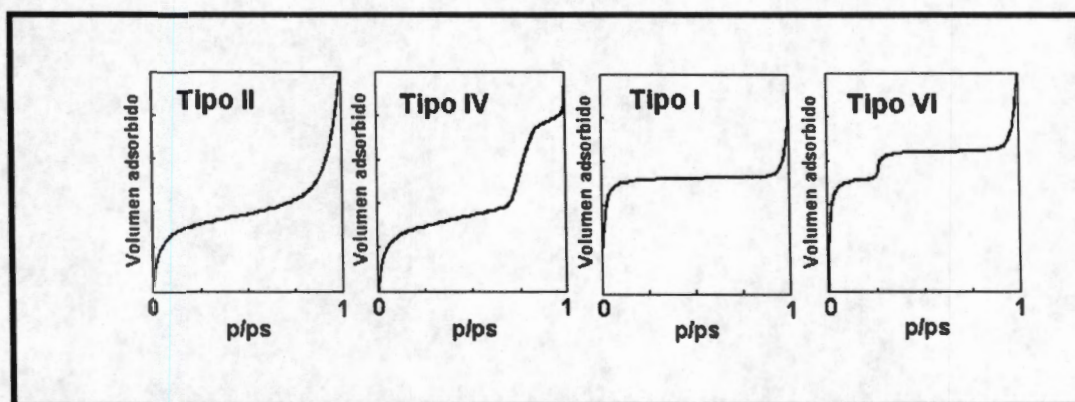


Figura 11. Tipos de isothermas de adsorción de nitrógeno.

La desorción del adsorbato, después de que se logra la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos ocurre usualmente a una presión inferior a la condensación capilar dando una *histéresis*. Ésta es debida a la forma del poro, tales ciclos de *histéresis* pueden presentar una amplia variedad de formas (Figura 12) y clasificados por la IUPAC [115,118,122] como sigue:

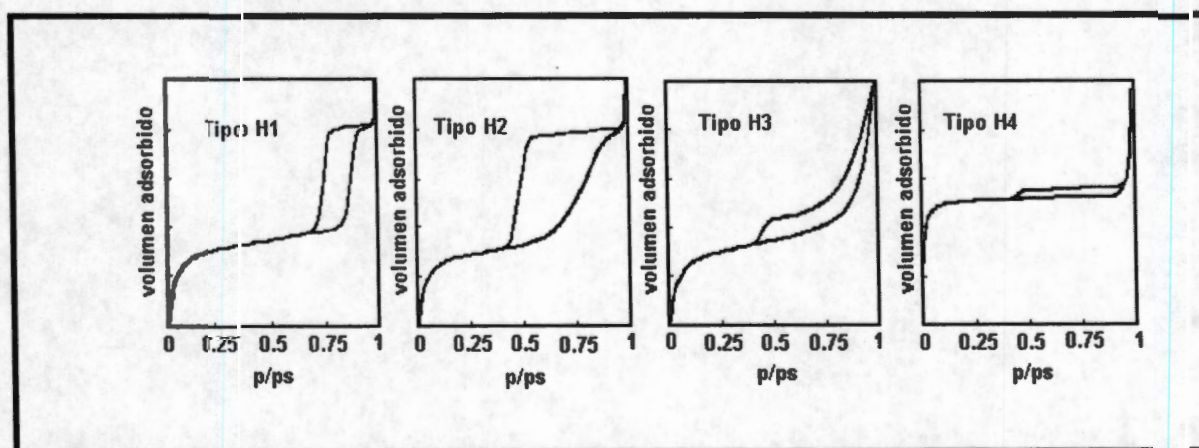


Figura 12. Tipos de histéresis de las isothermas de adsorción de nitrógeno

- (1) Histéresis tipo H1. Las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe, por otros medios, que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas

aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poro.

- (2) Histéresis tipo H2. El ciclo del tipo H2 es especialmente difícil de interpretar; en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpo anchos (conocidos frecuentemente como poros en "cuello de botella"), pero ahora se sabe que esta es una visión demasiado simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de interconexión en la red de poros.
- (3) Histéresis tipo H3. Esta no presenta una adsorción límite a p/p_s alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija (láminas o placas).
- (4) Histéresis tipo H4. se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de láminas o placas, pero en este caso, el carácter Tipo I de la isoterma indica existencia de microporosidad.

Los modelos simples de poros [115] (figura 13) que existen, aunque son idealizados, están suficientemente cerca del sistema real encontrados en la práctica y estos son:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| • Poros cilíndricos | histéresis tipo H1. |
| • Poros en forma de tintero | histéresis tipo H2. |
| • Poros en forma tipo embudo | histéresis tipo libre. |
| • Poros en forma de placas paralelas | histéresis tipo H3. |
| • Cavidad entre esferas de contacto | histéresis tipo H1. |

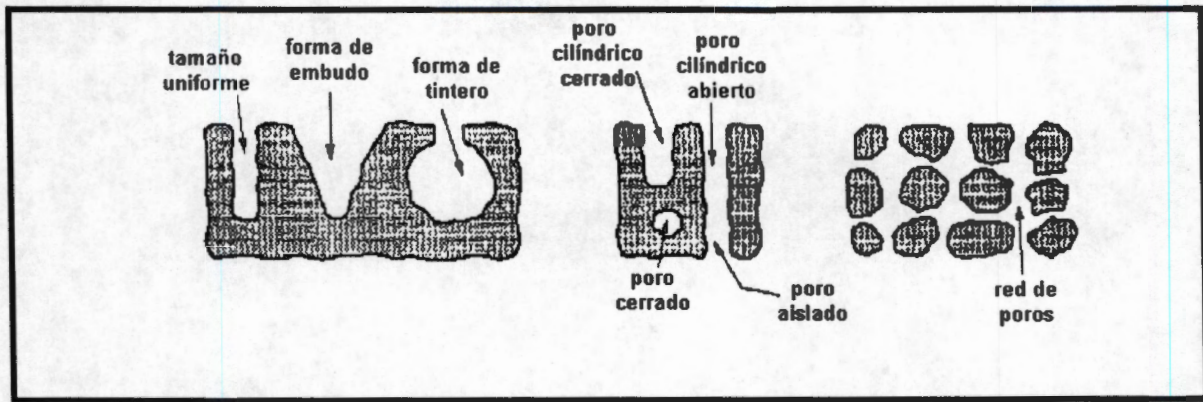


Figura 13. Tipos de poros.

7. Difracción de Rayos-X.

Los patrones de difracción de rayos X, se obtuvieron en un goniómetro de Siemens, modelo D 500, adaptado con monocromador de haz secundario con radiación K_{α} (1.5406 Å) del Cu, el cual se opero con un voltaje de 35 kv, corriente de 25 mA, la constante de tiempo fue de 4 seg, intervalo angular de 4 a 70° y velocidad angular de 2°/min.

La porción del espectro electromagnético que está entre la luz ultravioleta y la radiación gamma se llama la región de Rayos X. Los Rayos X, los cuales están en un intervalo aproximado de longitudes de onda de 0.1 a 100 Å, se producen siempre que una partícula eléctricamente cargada y moviéndose con suficiente energía sufre una brusca desaceleración. En los tubos de Rayos X se emplean electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de unas decenas de miles de voltios que se dirigen contra el ánodo o anticátodo metálico, la longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones incidentes. En el lugar del impacto se producen Rayos X que radian en todas direcciones, pero sólo una mínima parte de la energía de los electrones se transforma en Rayos X. Más del 99% del total de energía cinética del electrón se disipa en forma de calor. La distribución de la energía radiante entre las diferentes longitudes de onda del espectro de Rayos X es materia de primera importancia para los varios métodos de análisis de los cristales y las diferentes técnicas de radiografía industrial.

Los elementos y sus compuestos químicos generalmente se encuentran en alguna forma en los tres estados de agregación de la materia; sólido, líquido y gaseoso. En los sólidos y líquidos la distancia entre sus átomos es del orden de algunos Å (contienen 10^{22} - 10^{23} átomos por cm^3). En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como "patrón", que no es más que un arreglo tridimensional de lo que se conoce como "celda unitaria". Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún material o pedazo de un material podemos decir que se trata de un cristal. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura, se encuentra limitada por el tamaño del

crystal (en que la estructura es periódica), puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstrom. La característica esencial de un cristal es la periodicidad en su estructura; cuando no se cuenta con esta característica en los materiales podemos decir que se trata de un material "amorfo". Los cristales consisten en un arreglo tridimensional ordenado de iones, que se mantienen en posiciones fijas por medio de fuerzas coulómbicas balanceadas. Estos cristales poseen estructuras geométricas definidas que muchas veces resultan evidentes en su apariencia exterior. Todos estos cristales, al ser alcanzados por un haz de Rayos X, los difunden simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como **difracción**. Así, por ejemplo, las caras definidas y los planos de partición que resultan evidentes en las gemas, indican la disposición ordenada de los iones que constituyen los cristales. El estudio de la geometría externa de los cristales se llama "cristalografía óptica". El estudio de la disposición geométrica de los iones y las moléculas en los cristales se denomina "cristalografía de rayos X". Los conocimientos relativos a la forma en que ordenan los iones y las moléculas en los cristales se puede utilizar para predecir la estructura externa de éstos, lo que las hace ciencias complementarias.

La observación de los Rayos X difractados sólo en ciertas direcciones permitidas es enteramente análoga a la difracción de la luz por una red. Tanto en el cristal como en la red, los ángulos permitidos son determinados solamente por la distancia que se repite de la estructura periódica y por la longitud de onda de la radiación. La estructura detallada de las líneas paralelas en la red afectará las intensidades en los ángulos permitidos, pero el espaciado de la red es la única propiedad de ésta incluida en la ecuación:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$$

que es la formula para la red de difracción lineal. Análogamente, las distancias entre puntos idénticos en un cristal comprende la única información requerida en las ecuaciones cristalográficas correspondientes. Puesto que los cristales tienen estructuras periódicas tridimensionales, se necesitan tres ecuaciones:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = h\lambda$$

$$b(\cos \beta_0 - \cos \beta) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = l\lambda$$

Estas ecuaciones, se llaman ecuaciones de Laue. Los ángulos entre el rayo incidente y los ejes de la celda unidad a , b , c , son α_0 , β_0 , γ_0 y α , β y γ son los ángulos correspondientes para el rayo difractado. Interferencia constructiva ocurrirá sólo para valores de estos ángulos en los que h , k , l en las ecuaciones anteriores son enteros.

Poco después del descubrimiento de la difracción de Rayos X, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de luz por un espejo plano, reformularon la difracción de los Rayos X y desarrollaron una expresión analítica muy simple que, como se verá más adelante, es equivalente a las ecuaciones de Laue, pero resulta mucho más sencilla. Efectivamente, los Bragg, al estudiar la reflexión de los Rayos X sobre caras exfoliadas de halita (NaCl) y al usar radiación monocromática, comprobaron que:

- a) La reflexión de los Rayos X tenía lugar al incidir sobre sólidos cristalinos, esto es, a un ángulo de incidencia θ correspondía otro θ de reflexión.
- b) A diferencia con el fenómeno de reflexión de la luz, los Rayos X se reflejaban en sólo una mínima proporción.
- c) La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de θ que dependían.
 1. De la λ de los rayos X utilizados.
 2. del tipo de cristal empleado.
 3. De la orientación cristalográfica del cristal.

Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal.

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual al número entero de longitudes de onda. Esto se ilustra en la Fig. 14, en donde los Rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$, mayor que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda$$

En donde n es un entero. Se deduce por geometría elemental que

$$AB = BC = d \text{ sen } \theta$$

Por consiguiente,

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

y esta es la conocida ley de Bragg [123]: Esta ecuación puede visualizarse como una refracción de los rayos X provocada por los planos cristalográficos (hkl) los cuales se encuentran separados una distancia d_{hkl} .

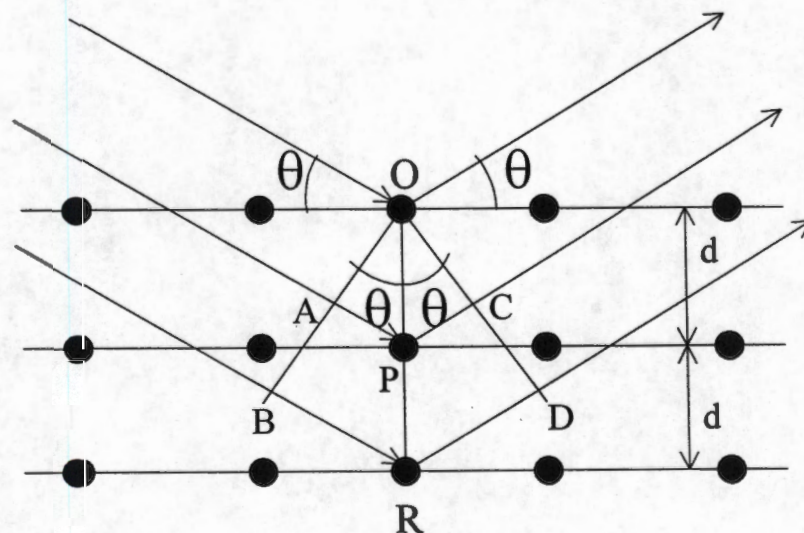


Figura 14. Demostración de la ley de Bragg, en la reflexión por los planos atómicos de un cristal.

Desde su descubrimiento en 1912 por *Von Laue*, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

El diagrama de difracción de rayos-X de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo de su arreglo atómico. Así, para identificar la fase cristalina de un compuesto, los difractogramas de los sólidos se comparan con las tarjetas clasificadas del "Joint Committee of Power Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)" el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

Las fracciones en volumen de las fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 fueron determinadas siguiendo el método de Toraya et al. [124]. Primero, se integran las intensidades de las reflexiones (111) de las fases tetragonal meta estable y de la fase monoclinica (-111) y (111). [Nota: En la literatura, el rotulo del pico tetragonal puede variar entre (111) para una red centrada en la cara y (101) para una red centrada en el cuerpo]. La relación de intensidades es definida como:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_l(111)}$$

Finalmente, la fracción en volumen de la fase monoclinica se determino a partir de:

$$V_m = \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m}$$

8. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de los sólidos ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Labram micro-Raman ISA. La línea de excitación fue de 632.8 nm de un láser de He-Ne. El poder del láser sobre las muestras se mantuvo bajo (aprox. 1mW) para evitar efectos térmicos.

La espectroscopia Raman se basa en las transiciones vibracionales y rotacionales, similares a la espectroscopia infrarroja. Dado que las reglas de selección son diferentes, la información obtenida frecuentemente complementa la obtenida por los estudios de infrarrojo y proporciona información estructural muy valiosa.

En un experimento Raman, un rayo monocromático de luz ilumina la muestra; observaciones de luz dispersada en ángulo recto respecto al rayo incidente (ver figura 15) son realizadas. Un requisito importante es que el detector se encuentre en ángulo recto a la fuente de luz. Un problema que puede ocurrir es la absorción del rayo de luz monocromática (el cual conduce a la descomposición) causando fluorescencia. Este problema es minimizado con la selección de una línea láser apropiada: el láser de He-Ne da una línea de 6328 Å (rojo); el láser de Ar da líneas de 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 y 5145 Å (azul-verde) (el Ar⁺ líneas a 4880 y 5145 son usadas frecuentemente); y el láser de Kr da líneas a 5682 y 6471 Å.

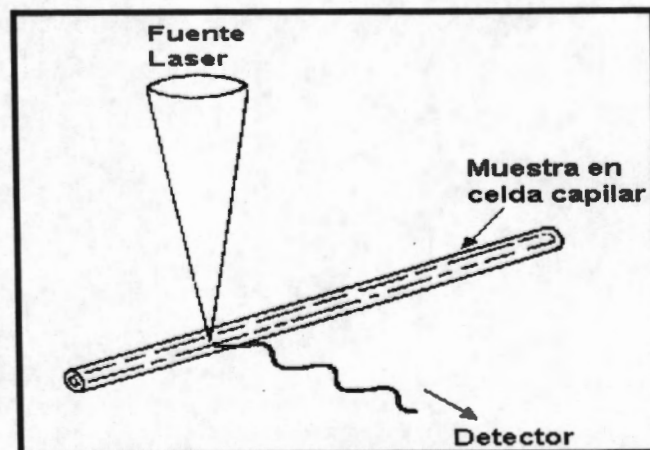


Figura 15. Esquema de un experimento Raman.

Un *cuanto* de luz incidente de frecuencia ν^0 y energía $h\nu^0$ incide sobre una molécula y es dispersado con la misma frecuencia inalterada. Esto es conocido como una dispersión Rayleigh. El mecanismo implica la inducción de un momento dipolar, D , en la molécula cuando ésta se localiza en el campo del vector eléctrico de la radiación. Los electrones en la molécula son forzados a tener oscilaciones de la misma frecuencia que la radiación, por lo que este dipolo oscilante radia energía en todas direcciones, lo que explica la dispersión Rayleigh. Si el fotón es absorbido y re-emitido durante el proceso se produce lo que se conoce como fluorescencia. La diferencia entre dispersión y fluorescencia depende del tiempo de vida de la especie formada en la colisión fotón-molécula.

El proceso de dispersión describe la correspondencia que existe entre una colisión elástica de la molécula con el fotón. En una colisión inelástica, dispersión Raman [125], la molécula en su estado vibracional fundamental acepta energía del fotón que ha sido dispersado, excitando a la molécula a un estado vibracional de mayor energía, mientras la radiación incidente ahora es dispersada con energía $h(\nu^0 - \nu_v)$. En la medición de la luz dispersada en ángulo recto, se detecta una frecuencia $\nu^0 - \nu_v$, llamada línea Stokes (ver figura 16). La medición del valor de ν_v es idéntica a la frecuencia infrarroja que debe excitar este modo de vibración si fuera activo en infrarrojo.

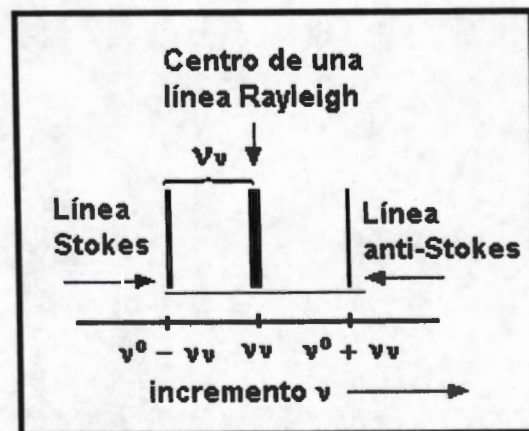


Figura 16. Esquema de las líneas observadas en un espectro Raman.

Una molécula en el estado excitado vibracional $v = 1$ puede colisionar con un *cuanto* de luz incidente de frecuencia ν^0 . La molécula retorna a su estado fundamental cediendo su energía adicional $h\nu_v$ al fotón. Este cuando es dispersado tendrá una frecuencia $\nu^0 + \nu_v$. La línea espectral con esta frecuencia es conocida como una línea anti-Stokes (Figura 16). Debido a la distribución Boltzmann, existen menos moléculas en el estado $v = 1$ que en $v = 0$, por lo tanto la intensidad de la línea anti-Stokes es menor que la de la línea Stokes.

En otras palabras, la espectroscopia Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias [126]. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada (ν_1), una vibración doblemente degenerada (ν_2) y dos vibraciones triplemente degeneradas (ν_3 y ν_4); de ellas, sólo ν_3 y ν_4 son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman.

9. Espectroscopia FTIR.

Las muestras frescas y calcinadas (400, 600 y 800°C) fueron analizadas en el mediano infrarrojo. Estas muestras fueron diluidas con KBr (3% en peso) y sometidas a una presión de 5 toneladas obteniendo una pastilla 1 cm de diámetro. La pastilla es colocada en un porta muestras y se analiza en un equipo Nicolet 170-SX.

La espectroscopia FTIR es una excelente técnica para investigar de manera cualitativa el comportamiento de los grupos funcionales (bandas estructurales) de los sólidos, y se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y microondas, la cual abarca de los 4000 a los 400 cm^{-1} .

Los núcleos de los átomos enlazados experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. (Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación y, por consiguiente, ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda. Un enlace O-H, por ejemplo, absorbe energía a unos 3330 cm^{-1} (3.0 μm); una radiación con esta longitud de onda, produce un aumento en las *vibraciones de alargamiento* del enlace O-H, el cual consiste en un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye. Este mismo enlace absorbe también unos 1250 cm^{-1} (8.0 μm), fenómeno relacionado con un aumento en las *vibraciones de flexión*, estas vibraciones son de diferentes tipos: de

tijera, de oscilación, y de torsión en el plano. Estos distintos tipos de vibración se denominan modos fundamentales de vibración.

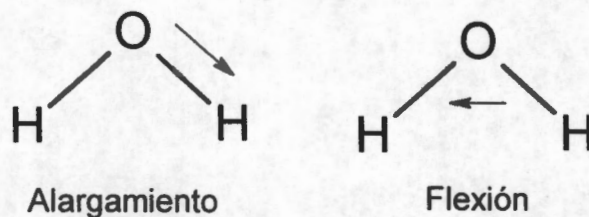


Figura 17. Modos de vibración de alargamiento y flexión.

Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace. Ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares originan absorciones mucho más intensas.

La sensibilidad de los diferentes métodos espectroscópicos puede aumentar en forma significativa si se le aplica la Transformada de Fourier (FT), obteniendo como resultado la recuperación de señales débiles en un fondo ruidoso. En la espectroscopia infrarroja la longitud de onda de la radiación electromagnética tiene la misma frecuencia de vibración de las moléculas en la muestra. De esta manera, un espectrómetro es un instrumento capaz de medir la intensidad de una banda estrecha de radiación electromagnética continua en un rango amplio de longitud de onda.

10. Adsorción de Piridina.

Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en la superficie de los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 y conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", así como la adsorción y termodesorción de la piridina. Las muestras calcinadas se comprimen en pastillas delgadas ("autosoportadas"), cuyo peso es de aproximadamente 0.017 g.

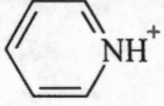
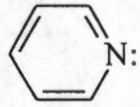
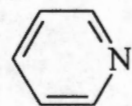
La piridina se ha usado ampliamente como adsorbato en medidas de termodesorción programada. Tiene la ventaja de ser una base más débil que el amoníaco, por lo tanto se adsorbe selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes. Su gran tamaño, sin embargo, restringe su accesibilidad a poros pequeños [127].

De acuerdo con la definición de acidez, cuando la conversión involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, la acidez es del tipo Brönsted, mientras que si la especie adsorbida comparte su par electrónico con la superficie del sólido, la acidez es de tipo Lewis. Como los métodos para determinar la cantidad de sitios ácidos y la fuerza ácida (TDP de NH_3) no distinguen entre el tipo de estos sitios ácidos, para deducir la acción catalítica de un sólido ácido es necesario distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis.

Aplicando la espectroscopia infrarroja es posible distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis, si a la superficie de un sólido se le adsorbe una molécula básica como la piridina. Esta base se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos Brönsted y Lewis y pueden ser identificadas y cuantificadas mediante espectroscopia infrarroja.

En la tabla 4 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Tabla 4. Bandas características de piridina adsorbida en sitios ácidos.

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda (cm ⁻¹)
Ion piridinio (Brönsted)		1638, 1620, 1545 y 1490
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)		1620, 1577, 1490 y 1450
Piridina fisisorbida		pico muy ancho a 3000

De estas reacciones es posible obtener información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en la región espectral de 1700 a 1400 cm⁻¹. La cuantificación experimental de la acidez requiere de un sistema especial o celda que permita tener un vacío confiable y un control adecuado de la temperatura.

11. Termodesorción Programada de Amoniac.

Los análisis fueron efectuados en un equipo ALTAMIRA AMI-3 con detector de conductividad térmica y utilizando una mezcla calibrada de NH_3 /Helio al 20% (v/v) LINDE y como gas de arrastre He (UAP LINDE). Primeramente, los sólidos (100 mg de muestra) se activaron durante 1 h a la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y con flujo de helio. Después de esto, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Una vez purgada la muestra, se satura con amoniac mediante un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ de 20% de NH_3 en He durante 30 min. A continuación, una corriente de He fluye a través de la muestra para eliminar el exceso de amoniac gaseoso y débilmente adsorbido a 25°C durante 30 min. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoniac de la muestra mediante el incremento lineal de la temperatura ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), lo cual constituye en sí el análisis de TDP.

Cuando una base gaseosa es adsorbida sobre un sitio fuertemente ácido es más estable que una base adsorbida sobre un sitio ácido débil, lo que ocasiona que sea más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida en los sitios ácidos; aquellos sitios débiles donde se lleva a cabo la fisisorción son evacuados preferentemente. Las mediciones cuantitativas de la cantidad de base desorbida en función de las temperaturas de desorción nos proporcionan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas de las superficies de los sólidos [128].

Un registro de la concentración del material desorbido, es una función del tiempo en el curso de la desorción térmica, el cual puede ser presentado como un perfil de desorción o también como un termograma de desorción. La temperatura máxima de la banda de desorción esta relacionada con la fuerza de los sitios ácidos (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva esta relacionada con la cantidad de sitios ácidos presentes (acidez extrínseca).

La molécula prueba más usada en los experimentos de TPD es el amoníaco. Debido a sus características (base fuerte, tamaño pequeño, etc) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes y débiles) y aún en aquellos de alto impedimento estérico.

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en cantidad equimolar, para formar interacciones sobre la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido en particular. Así, después de saturar la superficie de un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco serán desorbidas cuando se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles las soltarán a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$), los de fuerza media a temperatura media ($200 \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$) y los fuertes a altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Las moléculas de amoníaco desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica.

12. Actividad catalítica

Para que un catalizador específico sea útil en un proceso catalítico, las características más importantes que debe reunir son:

1. Alta actividad
2. Selectividad
3. Vida promedio considerable sin desactivación.

El objeto de las pruebas de laboratorio es poder evaluarlos en condiciones operacionales similares a las de los procesos industriales, esto consecuentemente, favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas de presión y temperatura, referida a algún parámetro característico del catalizador como la masa, el área específica, sitio activo, etc.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para reproducir aproximadamente las posibles transformaciones (primarias o secundarias) que suceden en los procesos industriales. Por ejemplo, se puede obtener información muy valiosa concerniente a la desintegración catalítica estudiando la transformación de alcanos, en donde la actividad del catalizador no sólo produce desintegración catalítica, sino que también puede activar reacciones secundarias tales como transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones modelo [12].

El uso de reacciones modelo permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por qué un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios (naturaleza, disposición espacial y fuerza) deben ser conocidas. Las reacciones modelo que se emplearon en este trabajo para el

estudio de la actividad catalítica de los diferentes sólidos obtenidos fueron las reacciones de deshidratación de 2-propanol, 4-metil,2-pentanol y isomerización estructural de 1-buteno.

La deshidratación de alcoholes produce principalmente olefinas y se puede efectuar tanto con catalizadores sólidos ácidos como con básicos, siendo menos activos los últimos. Ejemplo de catalizadores ácidos empleados en la deshidratación industrial: Al_2O_3 (el más versátil), fosfatos metálicos, óxidos metálicos, y resinas de intercambio cationico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos tales como ThO_2 y ZrO_2 rinden productos de eliminación Hoffmann [130,131]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como MgO y CaO , está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

El efecto de las condiciones de preparación se reporta como un factor determinante en las propiedades texturales de los sólidos. El catalizador de hidrólisis, empleado en la preparación de los sólidos ATF- ZrO_2 , es un factor importante sobre el área superficial, la acidez, así como la actividad [132].

12.1 Etapas en la deshidratación de alcoholes [133].

A. Proceso de eliminación.

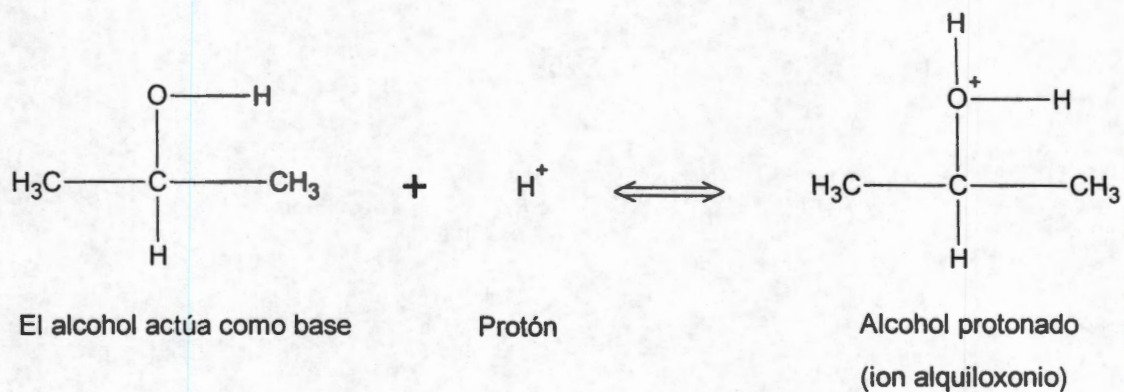
En química orgánica, el término eliminación se refiere normalmente a la pérdida de dos átomos o grupos de una molécula. En las reacciones de eliminación más comunes, se forman enlaces múltiples mediante la pérdida de grupos unidos a átomos adyacentes. El proceso se denomina normalmente una 1,2-eliminación o una β -eliminación a causa de la disposición relativa de los dos grupos que se separan.



(1,2- o β -eliminación)

La deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ó ácido para-toluensulfónico ocurre a 250°C.

La deshidratación de alcoholes es un ejemplo típico de una reacción por pasos y reversible, con un mecanismo iónico que involucra la formación de iones carbonio como intermediarios. En el primer paso el alcohol actúa como una base y acepta un protón formándose un alcohol protonado, ion oxonio, éste paso requiere baja energía de activación, por lo tanto es muy rápido:



En el segundo paso el enlace carbono-oxígeno del alcohol protonado se debilita y la molécula puede separarse en una molécula de agua y en un carbocatión. Este paso requiere una alta energía de activación, es muy lento y por lo tanto determinante de velocidad para la reacción total.

En el tercer paso, bajo estas condiciones de reacción la mayoría de los cationes pierden un protón por el choque con una molécula de alcohol, formando el propileno y el alcohol protonado.

B. Dirección de la eliminación *cis* o *trans*.

Muchos sustratos poseen más de una clase de átomos de hidrógeno en β que pueden perderse en la reacción de eliminación. Algunas reacciones de eliminación conducen a la formación de mezclas de alquenos; otras producen sólo un isómero entre los posibles. Es común designar la dirección de la eliminación por el grado de sustitución del doble enlace carbono-carbono del producto. Cuando se forma el alqueno más sustituido se dice que el proceso transcurre con orientación Saytzeff. La formación del alqueno menos sustituido es el resultado de la orientación Hoffmann.

C. Formación del alqueno más sustituido.

La formación del alqueno más sustituido (producto Saytzeff) corresponde generalmente a la formación del alqueno más estable. No es por tanto sorprendente encontrar que el estado de transición que conduce al alqueno más sustituido pueda ser también de menor energía que el que conduce al alqueno menos sustituido.

El alqueno más sustituido producido en la reacción existirá normalmente como una mezcla de estereoisómeros E y Z (trans y cis). La relación isomérica E/Z depende de las interacciones estéricas en el estado de transición que conduce a cada isómero. Normalmente está favorecida la formación del isómero con los grupos más voluminosos situados en lados opuestos del doble enlace.

Cuando una reacción de eliminación transcurre con mecanismos $\text{E}1$, la formación del carbocatión intermedio es el paso que controla la velocidad. Además dan lugar predominantemente al producto más sustituido (Saytzeff).

D. Formación del alqueno menos sustituido.

La formación del alqueno menos sustituido predomina en la eliminación de grupos salientes pequeños, como grupos OH y halógenos. Muchos factores pueden contribuir a la formación del alqueno menos sustituido, pero se cree generalmente que las interacciones estéricas son las más importantes.

También se considera como posible factor contribuyente a la relación isomérica entre los alquenos producto de la reacción, la acidez relativa de los átomos de hidrógeno en β terminales e internos. Un átomo de hidrógeno terminal tiende a ser más ácido dado que su base conjugada, un carbanión menos sustituido, es más estable.

Básicamente la descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación), como se muestra en la Figura 18. A altas temperaturas (300-600°C) puede tener lugar la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO₂. Además se ha reportado la formación de éteres a bajas temperaturas a partir de etanol [134]. El primer paso en la reacción de deshidratación es la formación de un ion carbonio, debido a la abstracción del grupo OH del alcohol por los sitios ácidos del catalizador.

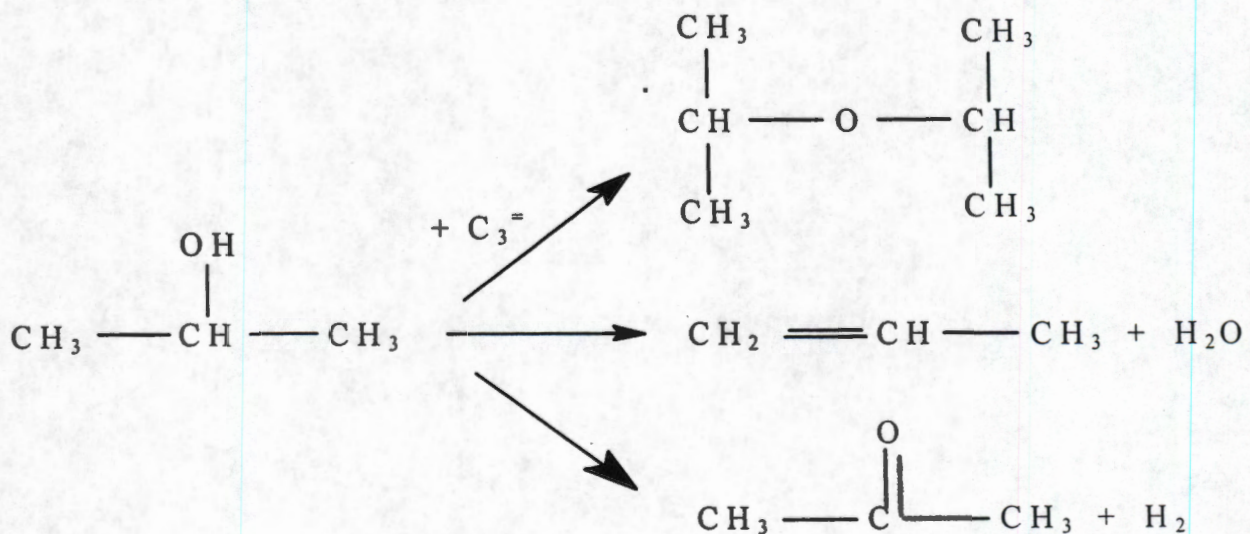


Figura 18. Rutas de descomposición de 2-propanol.

Los heteropoliácidos son altamente activos en las reacciones de deshidratación de alcoholes. La actividad catalítica del $H_3PW_{12}O_{40}$ es más alta que la de la zeolita tipo Y [23]. La deshidratación con heteropoliácidos es única, debido a que la reacción no sólo ocurre sobre la superficie del sólido, sino también dentro de la estructura del sólido [46,135,136]. La descomposición de 2-propanol ha sido utilizada por diversos autores [137,138] para determinar la acidez de distintos catalizadores. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos por Pizzio y col. [28,54,60] en la descomposición de 2-propanol catalizada por ATF ($H_3PW_{12}O_{40}$) soportado sobre carbón, TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 (Spheralite y Akzo), en donde se ve claramente la función que pueden tener los soportes sobre la actividad del ATF.

Tabla 5. Descomposición de 2-propanol con catalizadores ATF soportados.

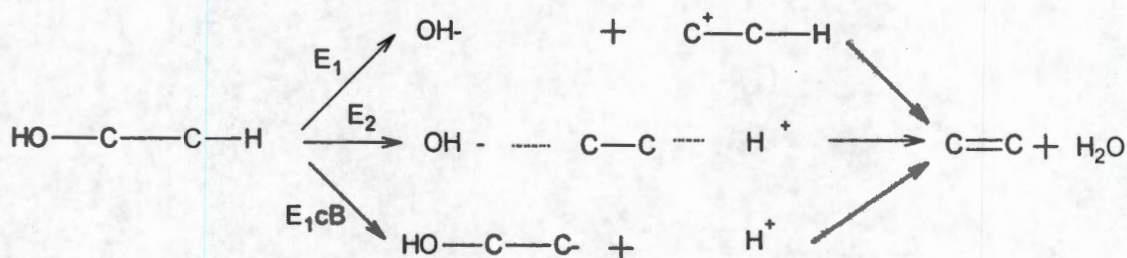
Catalizador Temp. reac. 180°C	Conversión de 2-propanol (% mol)	Conversión específica (1/mg ATF)
ATF-puro	40.0	0.113
ATF- SiO_2	49.6	0.376
ATF- TiO_2	30.4	0.377
ATF-Carbón	25.3	0.186
ATF- Al_2O_3 (Akzo)	14.2	0.112
ATF- Al_2O_3 (Spheralite)	4.3	0.038

Estos resultados muestran que, excepto cuando el ATF se soporta sobre Al_2O_3 (Spheralite y Akzo), los valores de conversión específica son mayores a los del ATF puro. Debido a la naturaleza pseudo-líquida de los heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes, todos los protones en el $H_3PW_{12}O_{40}$ participan en la reacción, lo que explica la alta actividad que presenta.

Estudios previos en la deshidratación de 1-butanol han demostrado que las selectividades de los productos son afectadas por las propiedades ácido-base del catalizador [139]. Además, se ha demostrado que cationes como Na^+ y Mg^{2+} sobre

alúmina disminuyen la actividad catalítica, mientras que aniones como PO_3^- y Cl^- aumentan la actividad catalítica [139].

Diferentes esquemas de reacción para la deshidratación de alcoholes a olefinas han sido propuestos [140], estos siempre se han basado sobre un mecanismo ácido-base, como el que se muestra a continuación.



Mecanismo E1cB. El primer paso de la deshidratación es la formación de un carbanión indicando que un enlace C-H se pierde o se rompen. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente básicos tales como La_2O_3 , ThO_2 , y óxidos alcalino-térreos.

Mecanismo E1. El primer paso de la deshidratación es la formación de un *ion carbenio* por la abstracción de un grupo OH. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente ácidos tales como aluminosilicatos. Los centros ácidos A pueden ser tipo Brönsted o Lewis. En el primer caso los iones carbenio pueden producirse por medio de iones alquiloxonio.

Mecanismo E2. La eliminación de un protón y de un grupo hidroxilo del alcohol es concertada sin formación de intermediarios iónicos. La alúmina es un óxido típico E2.

Los tres mecanismos pueden distinguirse de varias maneras, aunque el método cinético no puede usarse. La distribución de productos es una de las claves más importantes. Con el mecanismo E1, la isomerización toma lugar en la etapa del ion carbenio. Entonces la formación de 2-buteno a partir de 1-butanol es indicativa del

mecanismo E1. Alta selectividad para 1-buteno (orientación Hofmann) a partir de 2-butanol es indicativa de E1cB, mientras que E1 y E2 dan principalmente 2-buteno (orientación Saytzeff).

Un conocimiento satisfactorio de las propiedades ácidas superficiales de un sólido requiere de la determinación del número o densidad de sitios y de la fuerza ácida. Además, se sabe que existen reacciones sensibles a la acidez como son: a) deshidratación, b) isomerización cis-trans, c) migración del doble enlace, e d) isomerización esqueletal.

A fin de caracterizar la fuerza ácida de los sólidos en un gran intervalo de acidez, se seleccionó la reacción de deshidratación de 4-metil,2-pentanol (4M2P) como una reacción modelo. Este método fue propuesto por Damon y col. [141,142]. Sobre catalizadores ácidos, 4M2P sufre diferentes tipos de reacción produciendo 12 diferentes tipos de olefinas (Tabla 6). Un paralelismo promedio entre el incremento de la fuerza ácida y la actividad en las diferentes reacciones es observado en la tabla 7.

La conversión de 4M2P es importante desde el punto de vista práctico como una ruta alternativa para obtener 4-metil,1penteno, este monómero es importante para la manufacturación de polímeros termoplásticos de interés por sus propiedades tecnológicas. [143,144].

Tabla 6. Rutas de deshidratación de 4-metil,2-pentanol.

Tipo de reacción	Olefinas	
(A) (1)-(2) Deshidratación	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
(B) isomerización <i>Cis-Trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	cis	trans
(C) migración =	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
(D) esqueletal isomerización	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	cis/trans	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

Tabla 7. Escala de acidez como una función del tipo de reacción.

Fuerza acida H_r	Tipo de reacción en 4M2P			
	(1)-(2) deshidratación	isomerización <i>cis-trans</i>	migración =	isomerización esqueletal
$H_r > 0.82$	+	-	-	-
$0.82 \geq H_r > -4.04$	+	+	-	-
$-4.04 \geq H_r > -6.63$	+	+	+	-
$-6.63 \geq H_r > -11.63$	+	+	+	+

12.2 Descripción de la reacción de evaluación.

La operación del reactor se puede efectuar en régimen diferencial o integral. El régimen diferencial se establece cuando se considera que la velocidad de la reacción es constante en todos los puntos del reactor, ya que la velocidad depende de la concentración promedio y no puntual. Esta condición se cumple cuando las conversiones son pequeñas y poco profundas. El régimen integral, se establece cuando la velocidad de reacción es grande. Debido a que las velocidades dependen de la concentración, las variaciones en la velocidad del fluido reactante cambian significativamente a su paso por el reactor, y es necesario utilizar la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo.

Las evaluaciones cinéticas se realizan en régimen diferencial principalmente porque:

1. Se minimizan los efectos de transporte de materia y energía.
2. Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor como tipo continuo de mezcla completa, lo que nos permite conocer fácilmente la velocidad de reacción.

Para establecer en cual de los dos regímenes de operación nos encontramos, se realiza un barrido de temperatura-tiempo, el cual consiste en variar la relación de temperatura, su incremento con el tiempo, y medir el grado de conversión (X_a)

alcanzado, con estos valores se realiza una gráfica de conversión contra temperatura, para definir el equilibrio termodinámico.

La velocidad de reacción se obtiene de la ecuación de diseño del reactor de mezcla completa:

$$(-r_a) = (1/M) F_{a0} X_a$$

Donde:

M = masa del catalizador (g)

F_{a0} = Flujo molar del reactivo (mol/g.s.)

(-r_a) = Velocidad específica de reacción (mol/g.s.)

X_a = Grado de conversión

Sabiendo que:

$$F_{a0} = C_{a0} V_0$$

donde:

C_{a0} = Concentración del reactivo a la entrada (gmol /L).

V₀ = Flujo volumétrico total (l/s).

Además:

$$X_a = (N_{a0} - N_a) / N_{a0}$$

donde:

N_{a0}, N_a = número de moles de A a la entrada y salida del reactor.

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de deshidratación de alcoholes en una planta de microreacción, utilizando un microreactor tubular de flujo continuo operado a presión atmosférica en régimen cinético diferencial continuo. Las condiciones de las diferentes evaluaciones se encuentran reportadas en las tablas 8, 9

y 10. Análisis típicos de las reacciones de deshidratación de alcoholes son mostrados en las figuras 19 y 20.

Tabla 8. Condiciones para la reacción de deshidratación de 2-Propanol.

Flujo de He	40 ml./min.
Presión del 2-Propanol	32-100 mm Hg
Peso del catalizador	0.05g
Activación	350°C, 1 h, flujo de He
Temperatura de reacción	100 a 150°C con incremento de 15°C
Tiempo de reacción	45 min, por temp, en intervalo de 15°C
Cromatógrafo	Varian Star 3600 CX
Tipo de detector	FID
Columna	Capilar de Megaboro GSQ

Tabla 9. Condiciones para la reacción de descomposición de 4-metil-2-pentanol.

Flujo de He	40 ml./min.
Presión 4-Metil,2-Pentanol	4.34 mm Hg
Peso del catalizador	0.01g diluido en 0.04 g material inerte
Activación	350°C, 1 h, flujo de He
Temperatura de reacción	95°C
Tiempo de reacción	210 min
Cromatógrafo	Varian Star 3600 CX
Tipo de detector	FID
Columna	Capilar PONA

Tabla 10. Condiciones para la reacción de isomerización 1-buteno.

Relación molar 1-isobuteno/H ₂	1
Peso del catalizador	0.1g
Activación	400°C, 1 h, flujo de N ₂
Temperatura de reacción	400°C
Tiempo de reacción	180 min
Cromatógrafo	Varian 3700
Tipo de detector	FID
Columna	Empacada KCl/Al ₂ O ₃

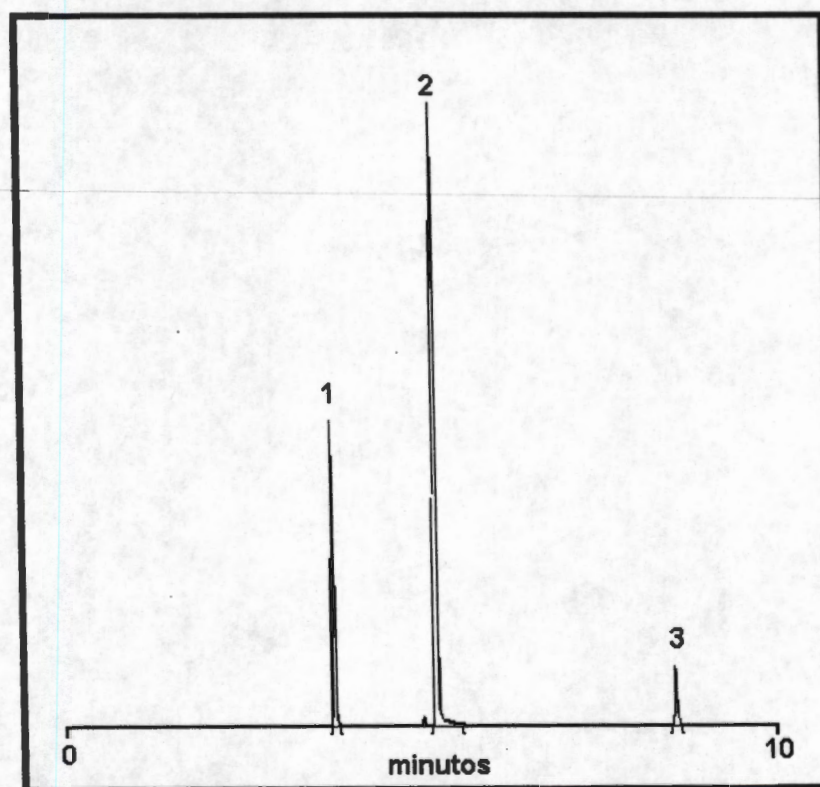


Figura 19. Cromatograma típico de la deshidratación de 2-propanol en un catalizador ATF-ZrO₂. 1, propeno; 2, 2-propanol; y 3, di-isopropil éter (DIPE).

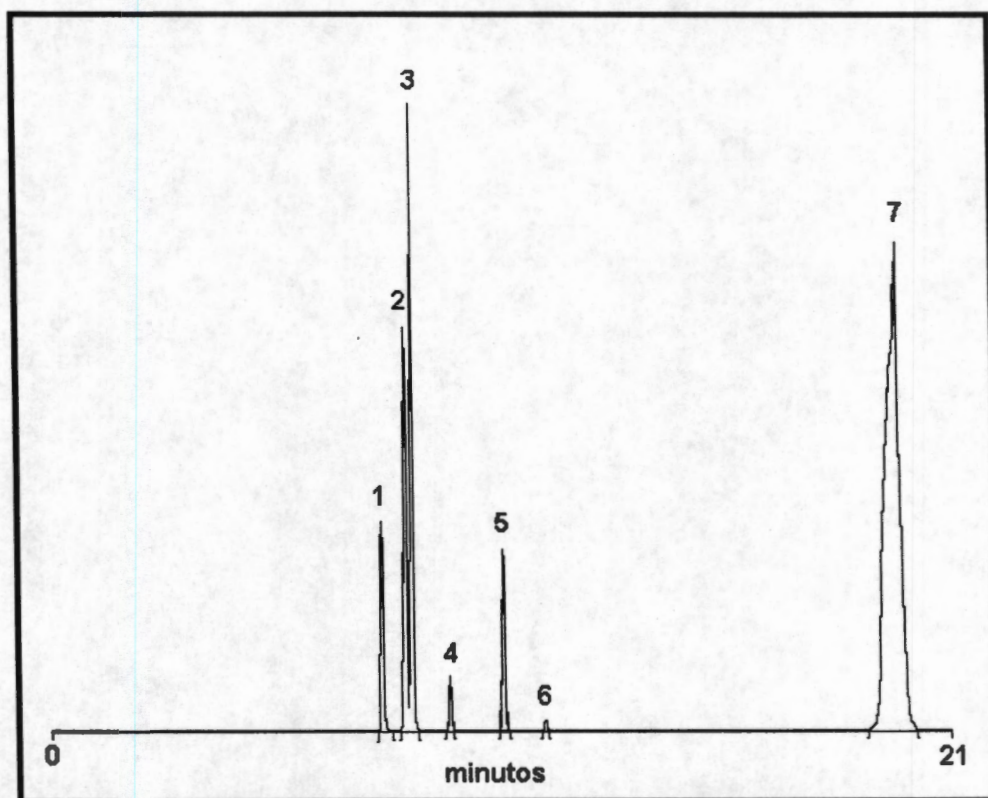


Figura 20. Cromatograma típico de la deshidratación de 4-metil,2-pentanol en un catalizador ATF-ZrO₂. 1, 4-metil,1-penteno; 2, *cis* 4-metil,2-penteno ; 3, *trans* 4-metil,2-penteno; 4, 2-metil,1-penteno; 5, 2-etil,1-buteno; 6, 3-etil,1-buteno; y 7, 4-metil,2-pentanol.

Resultados y Discusión.

13. Análisis Térmico (ATD y ATG).

En la Figura 21 se muestra el comportamiento térmico que presenta el $Zr(OH)_4$, el cual es obtenido por precipitación de sales solubles, este sólido será utilizado como referencia. El termograma muestra un pico endotérmico ancho cuyo máximo se encuentra a 105°C y un pico exotérmico a 440°C . El primer pico representa probablemente la conversión del $Zr(OH)_4$ en $ZrO_2 \cdot H_2O$ y con la consecuente deshidratación del producto en ZrO_2 amorfo. El proceso exotérmico involucra la cristalización de ZrO_2 amorfo a la fase tetragonal metaestable [76,145-147], lo cual concuerda con nuestros resultados DRX que se discutirán posteriormente.

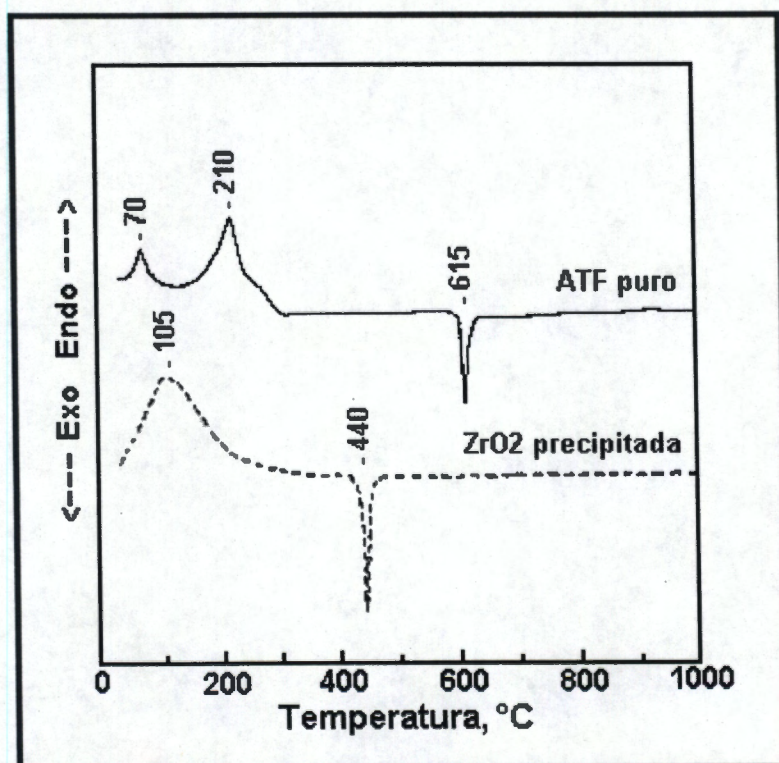


Figura 21. ATD de $H_3PW_{12}O_{40}$ puro (ATF) y $Zr(OH)_4$ obtenida por precipitación.

También en esta figura 21 se muestra el comportamiento térmico del ATF puro, existe un pico endotérmico a 70°C, el cual involucra la desorción de agua, formando $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [148]. Se ha reportado que entre 170 y 240°C, el ATF pierde 6 moléculas de agua, obteniéndose una especie anhidra estable hasta 410°C [148]. Este proceso endotérmico es observado a 210°C, lo que nos indica la ausencia de agua de cristalización, permaneciendo solo los protones libres ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A 615°C, se observa un proceso exotérmico, el cual nos indica la cristalización probable de especies WO_3 , formados por la descomposición del ATF [148,149].

Los comportamientos térmicos gravimétricos y diferenciales de los diferentes sólidos con 25 y 15 % de ATF en ZrO_2 y obtenidos con diferentes catalizadores de hidrólisis, son mostrados en las figuras 22--27, en estas figuras se observan cinco eventos termoquímicos en el curso del incremento de la temperatura.

En las figuras correspondientes se muestran los resultados ATD de las muestras con 25% de ATF. La conversión de los sólidos, por ejemplo, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ seco en ZrO_2 involucra dos eventos endotérmicos. El primer pico endotérmico entre 142 y 154°C corresponde a la desorción de moléculas de agua. El siguiente evento endotérmico entre 225 y 270°C, se encuentra parcialmente traslapado con el primero, este pico se debe a dos posibles razones: i) a las moléculas del precursor alcóxido que no reaccionaron continúan el proceso de hidrólisis utilizando las moléculas de agua retenidas dentro de la estructura del sólido [150], y ii) a las moléculas de agua conectadas con el ATF, por ejemplo, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las cuales son liberadas entre 200 y 240°C [148,151]. Esto último concuerda con el segundo pico endotérmico observado en ATF puro (ver Fig. 21). También se puede notar el efecto del catalizador de hidrólisis, a pH 3 se favorece la reacción de hidrólisis del alcóxido, mientras que a pH 5 y 7 la reacción de condensación es favorecida principalmente, ver figuras 22-27. A esta reacción de condensación se debe la existencia del precursor alcóxido retenido dentro de la estructura del gel y con el incremento de temperatura, este alcóxido sufre una reacción de oxidación (combustión), sufriendo una drástica caída en los perfiles ATD de los sólidos a pH 5 y 7, la cual es observada entre 240 y 340°C (ver figuras 24,

25, 26 y 27, respectivamente). La existencia del alcoxido precursor es confirmada con los resultados FTIR, que serán discutidos posteriormente.

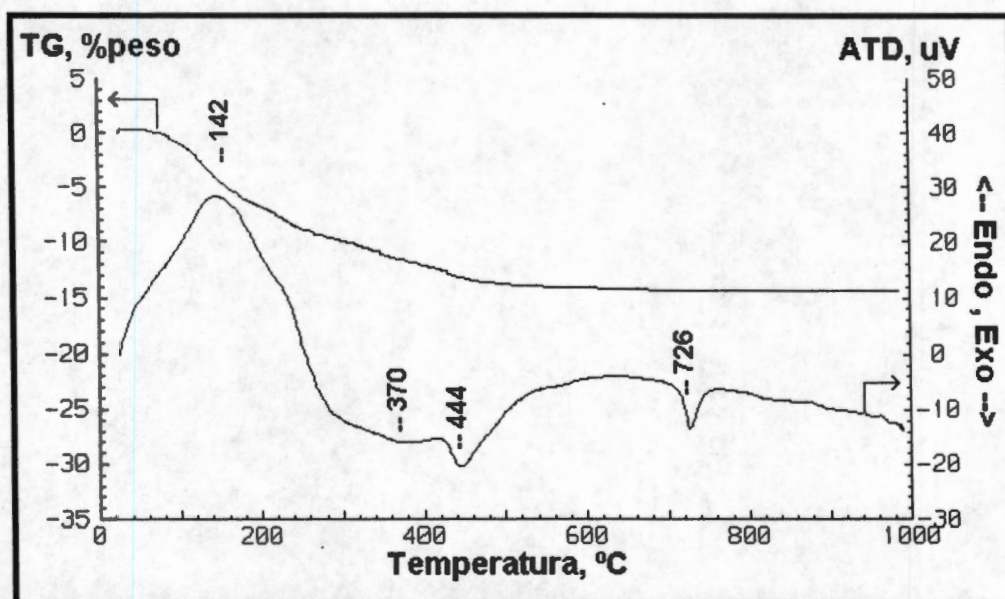


Figura 22. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-3.

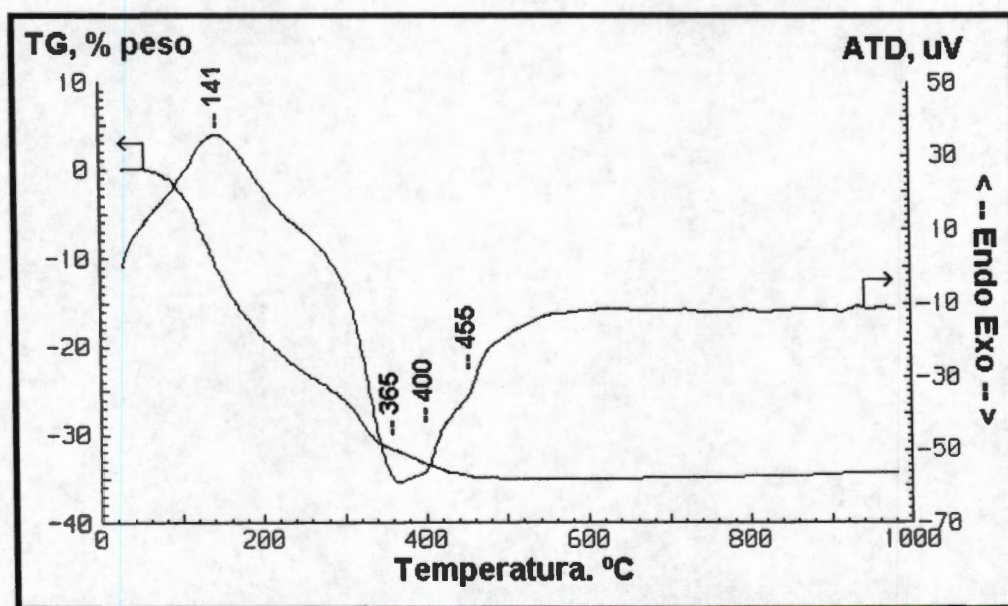


Figura 23. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-3.

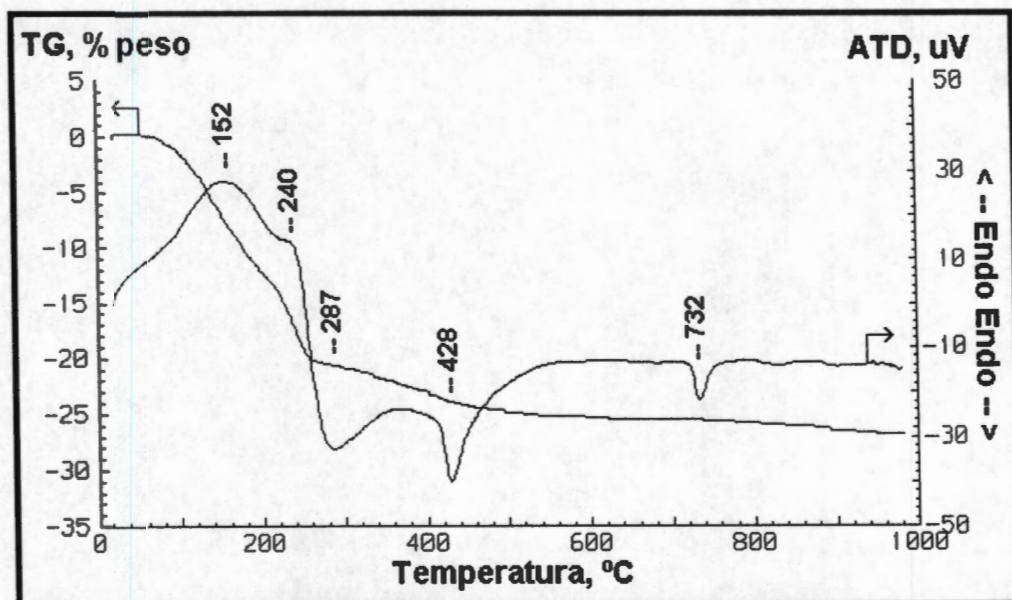


Figura 24. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-5.

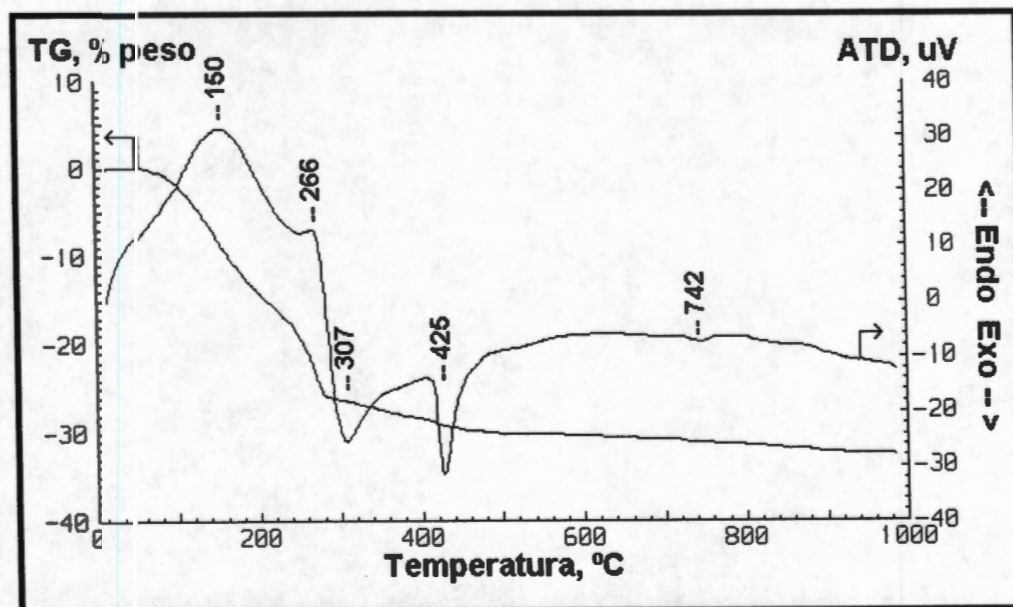


Figura 25. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-5.

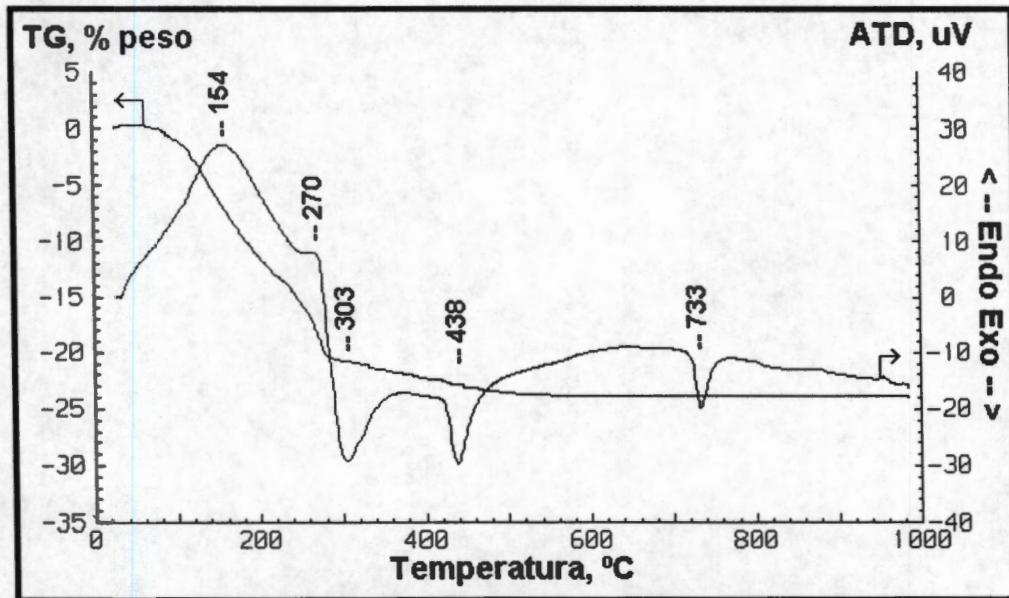


Figura 26. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-7.

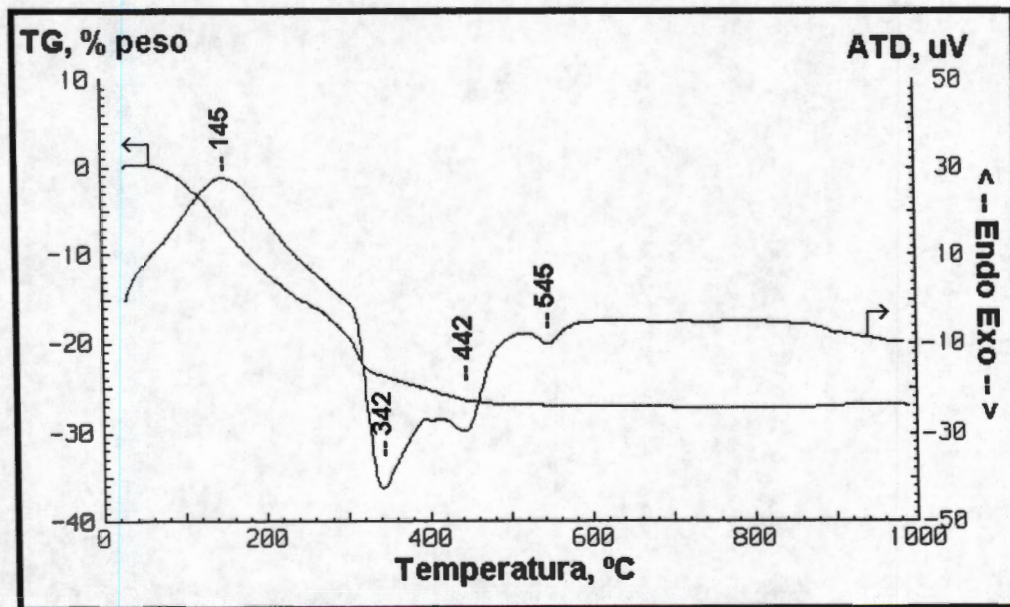


Figura 27. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-7.

El pico exotérmico entre 280 y 340°C, observado en los sólidos obtenidos a pH 5 y 7, está relacionado con el proceso de anclaje del ATF con el ZrO₂. Cuando la muestra es obtenida a pH 3, se observa un pico exotérmico muy ancho seguido por la pérdida de masa correspondiente a la producción de agua. Esta agua es formada por los tres protones libres que reaccionan con los grupos OH del ZrO₂, lo que origina la posible formación de enlaces Zr-O-W entre los oxígenos terminales W=O del ATF y las especies ≡Zr⁺. El proceso exotérmico de la formación de agua y el proceso endotérmico de deshidratación son simultáneos por lo que el pico es muy ancho [148,152], además el pH también favorece la existencia de grupos OH en la superficie, los cuales son deshidroxilados en esta etapa.

Cuando el pH de síntesis incrementa se favorece la reacción de condensación, esto afecta la existencia de grupos OH en la superficie del sólido, por lo que este evento es más estrecho.

Entre 420 y 450°C, se presenta un pico exotérmico originado por la cristalización parcial del ZrO₂ en la fase tetragonal metaestable [145]. Conforme el pH de reacción varía, la intensidad de este evento incrementa por lo que se espera que existan diferentes grados de transformación en los diferentes sólidos. Además, se ha reportado que la temperatura de descomposición de las unidades Keggin del ATF está entre 450 y 580°C [152], este proceso exotérmico no es observado claramente. Sin embargo, el incremento asintótico a la línea base de este pico exotérmico, enmascara este proceso de descomposición del ATF. Por último, existe un proceso exotérmico entre 720 y 740°C, este se debe a la cristalización de especies de WO₃ formados por la descomposición del ATF [148,149].

En la tabla 11 se resumen las características principales de los eventos termoquímicos durante el análisis térmico.

Tabla 11. Características de los eventos termoquímicos.

Evento	Características, ($T_{\max}^a/^\circ\text{C}$ y % pp ^b)			$\Delta T/T$ (interpretación)
	25ATF-Z-3	25ATF-Z-5	25ATF-Z-7	
I	142 (6 %)	152 (12 %)	154 (10.2%)	Endo (desorción H ₂ O)
II	225 (3%)	240 (8%)	270 (4.4%)	Endo (desorción H ₂ O)
III	370 ^c (2 %)	287 (5 %)	303 (6%)	Exo (anclaje ATF)
IV	444 (3 %)	428	438 (3 %)	Exo (cristalización ZrO ₂)
V	726	726	733	Exo (cristalización WO ₃)

^a Temperatura máxima del evento termoquímico determinado por las curvas ATG.

^b pp= pérdida de peso determinado por ATG.

^c Temperatura en la cual este evento en particular comienza (pico ancho).

14. Análisis Textural

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos 25ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C, son mostradas en las Figuras 28, 29 y 30. Todas las isothermas fueron del tipo IV [115,118], característica de sistemas mesoporosos bien desarrollados (tamaño de poro entre 20 y 500 Å [115]). Los sólidos con 15% en peso de ATF presentan el mismo tipo de isoterma de adsorción, por lo que no se muestran las figuras. La forma de la histéresis que presentaron los sólidos se debe a que el proceso de desorción no sigue el mismo camino que el proceso de adsorción, por lo que existe un lazo de histéresis del tipo H1, este comportamiento lo presentan modelos de aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular [118].

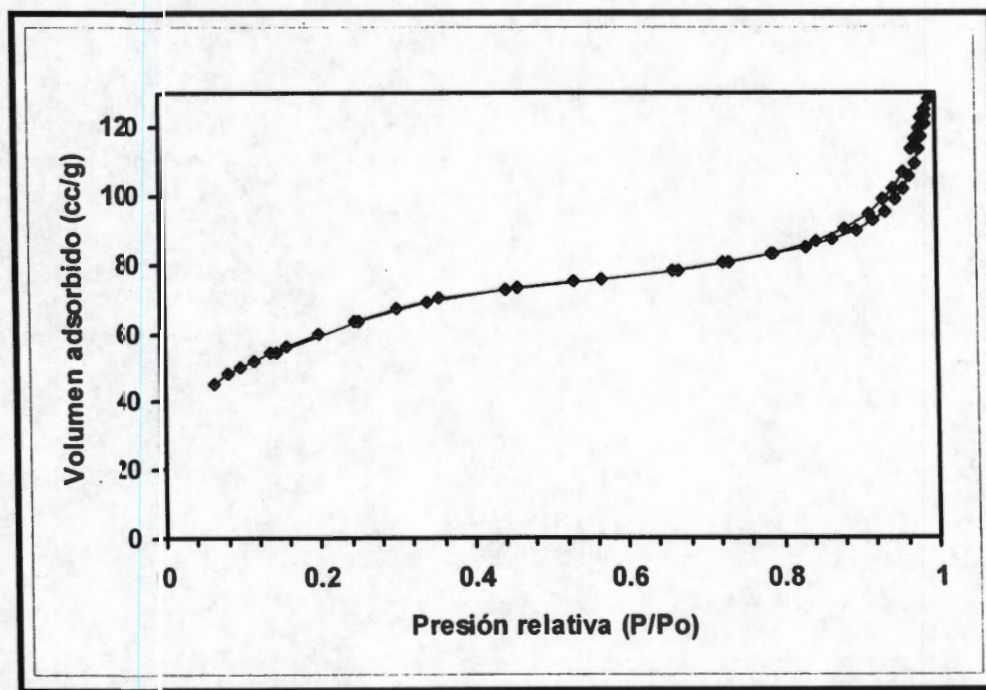


Figura 28. Isoterma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF-ZrO₂-3 calcinado a 400°C.

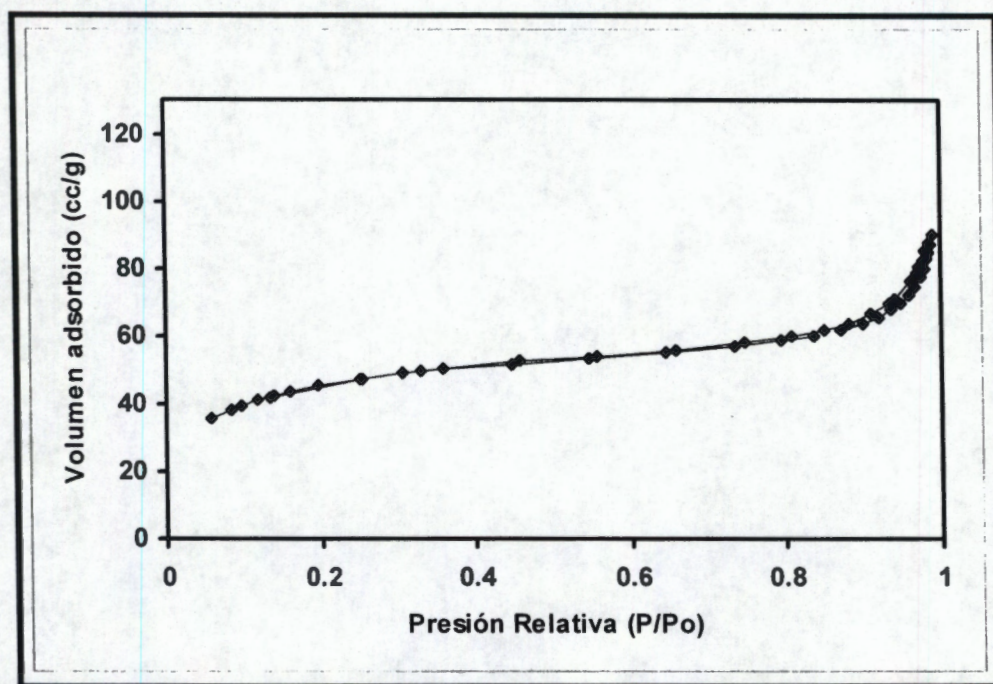


Figura 29. Isotherma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF-ZrO₂-5 calcinado a 400°C .

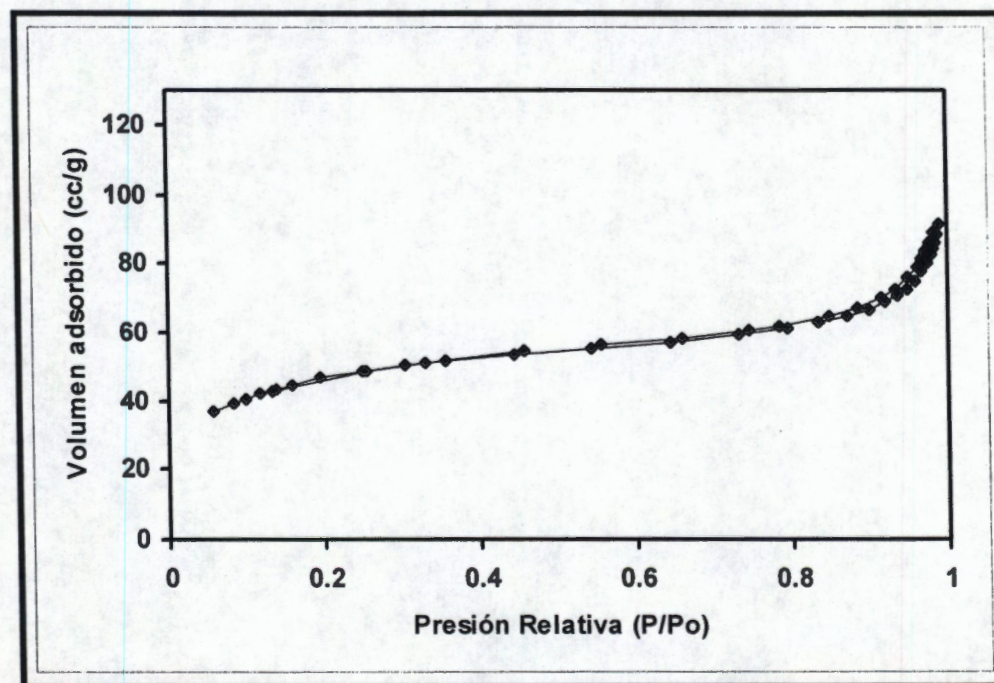


Figura 30. Isotherma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF-ZrO₂-7 calcinado a 400°C .

En la tabla 12 se muestran los valores texturales más importantes de los sólidos, obtenidos mediante la adsorción de N_2 a $-196^\circ C$. El ZrO_2 obtenido por precipitación y calcinado a $400^\circ C$ presenta sinterización con un área superficial de $132 \text{ m}^2/\text{g}$ [153]. Al introducir una pequeña cantidad de ATF disminuye el área superficial, pero cuando se incrementa a 25 % de ATF se observa una estabilización muy importante de las propiedades texturales, tal y como ocurre con la adición de sulfatos [154]. Por ejemplo, 25ATF- ZrO_2 a pH 3, 5 y 7 presentaron valores de área superficiales de 220, 164 y 168, respectivamente. Esto indica un incremento en el área superficial del 66, 24 y 27 % en comparación con el ZrO_2 puro. Además, la forma de los isothermas de los sólidos nos indican la presencia de microporosidad ($p/p_0 < 0.2$), de tal forma que, para obtener el área de los microporos se realizó la sustracción del área de los mesoporos (BJH) del área BET total. De estos resultados observamos que conforme incrementa el contenido de ATF se obtiene área de microporos, mientras que a menores contenidos de ATF, en los sólidos obtenidos a pH 3 y 5, no se observa la formación de microporos (Tabla 12).

Tabla 12. Propiedades Texturales de los sólidos ATF- ZrO_2 sol-gel.

Sólido*	Área superficial específica ^a (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)	Área de mesoporos ^b (m^2/g)	Diámetro promedio poro (mesoporos) ^b (Å)
ZrO_2	132	-	-	69
25ATF- ZrO_2 -3	220	74	146	45
15ATF- ZrO_2 -3	74	-	74	63
25ATF- ZrO_2 -5	164	88	76	51
15ATF- ZrO_2 -5	92	-	92	60
25ATF- ZrO_2 -7	168	87	81	49
15ATF- ZrO_2 -7	177	104	73	44

*Calcinaados a $400^\circ C$, 4 horas con flujo de aire.

^aMétodo Bet, ^bMétodo BJH.

Se ha reportado por los grupos de Kirkbir y Klein [155,156] que al utilizar HCl como catalizador de hidrólisis se obtienen sólidos con poros pequeños y uniformes (< 20-40Å), lo que genera áreas específicas grandes además de estabilidad térmica relativamente alta. El uso de ácidos orgánicos (como ácido acético) disminuye la resistencia del gel, sin afectar el tamaño del poro del material resultante. Mientras que en condiciones neutras se obtiene una distribución de poros no tan uniforme, lo que da como resultado áreas específicas intermedias. En la Tabla 12 se muestra que el ZrO_2 tiene un diámetro de poro promedio de 69 Å. Con la adición del ATF al ZrO_2 , los sólidos resultantes muestran una reducción del tamaño de los poros de 69 Å del ZrO_2 , formándose poros de entre 40 y 60 Å. Estos resultados se pueden explicar considerando que una unidad Kegin (UK) tiene aproximadamente 10 Å de diámetro, y su localización en los poros grandes (69 Å) reduce el tamaño de estos poros. Además podemos observar que aunque no existe un cambio drástico en el diámetro promedio de poro de los diferentes sólidos, se incrementa la población de poros con el mismo diámetro.

15. Difracción de Rayos-X.

A presión atmosférica el ZrO_2 puede existir en tres posibles estructuras: monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable por debajo de los $1170^\circ C$. La fase tetragonal ha sido observada a temperaturas entre 1170 y $2370^\circ C$. Finalmente, la fase cúbica es estable desde $2370^\circ C$ hasta el punto de fusión del ZrO_2 a $2680^\circ C$.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos calcinados a diferentes temperaturas y del ATF puro, se muestran en las figuras 31-37. A bajas temperaturas los patrones DRX muestran picos muy anchos característicos de un material amorfo o poco cristalino a la fase tetragonal metaestable del ZrO_2 .

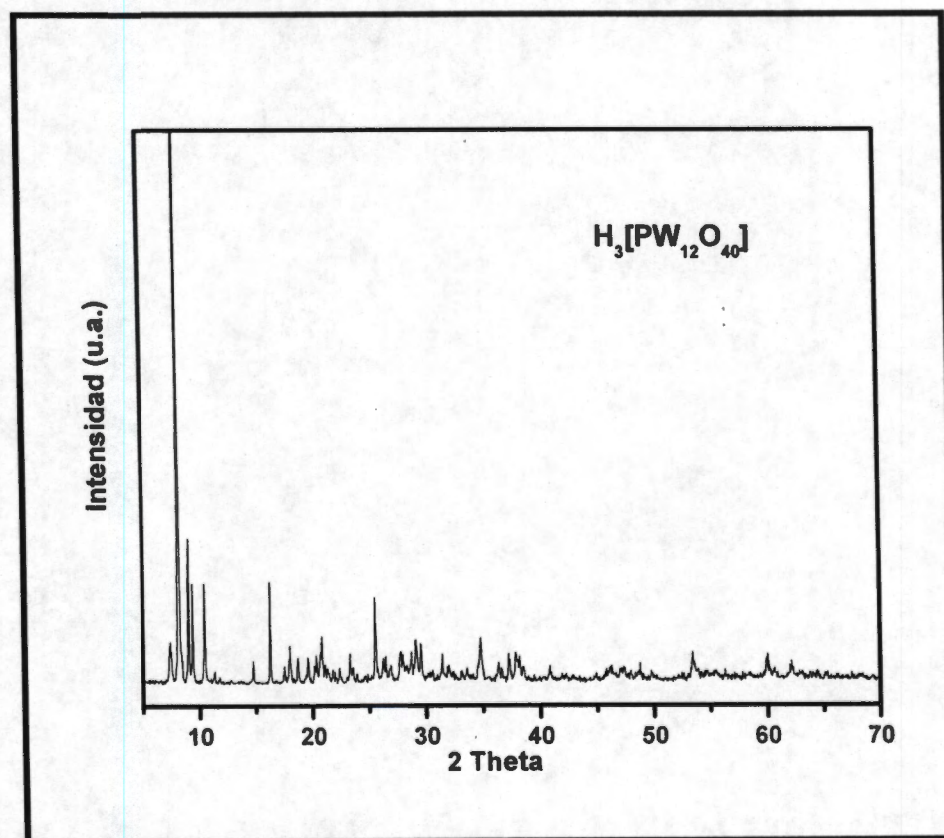


Figura 31. DRX del ácido tungstofosfórico puro (ATF).

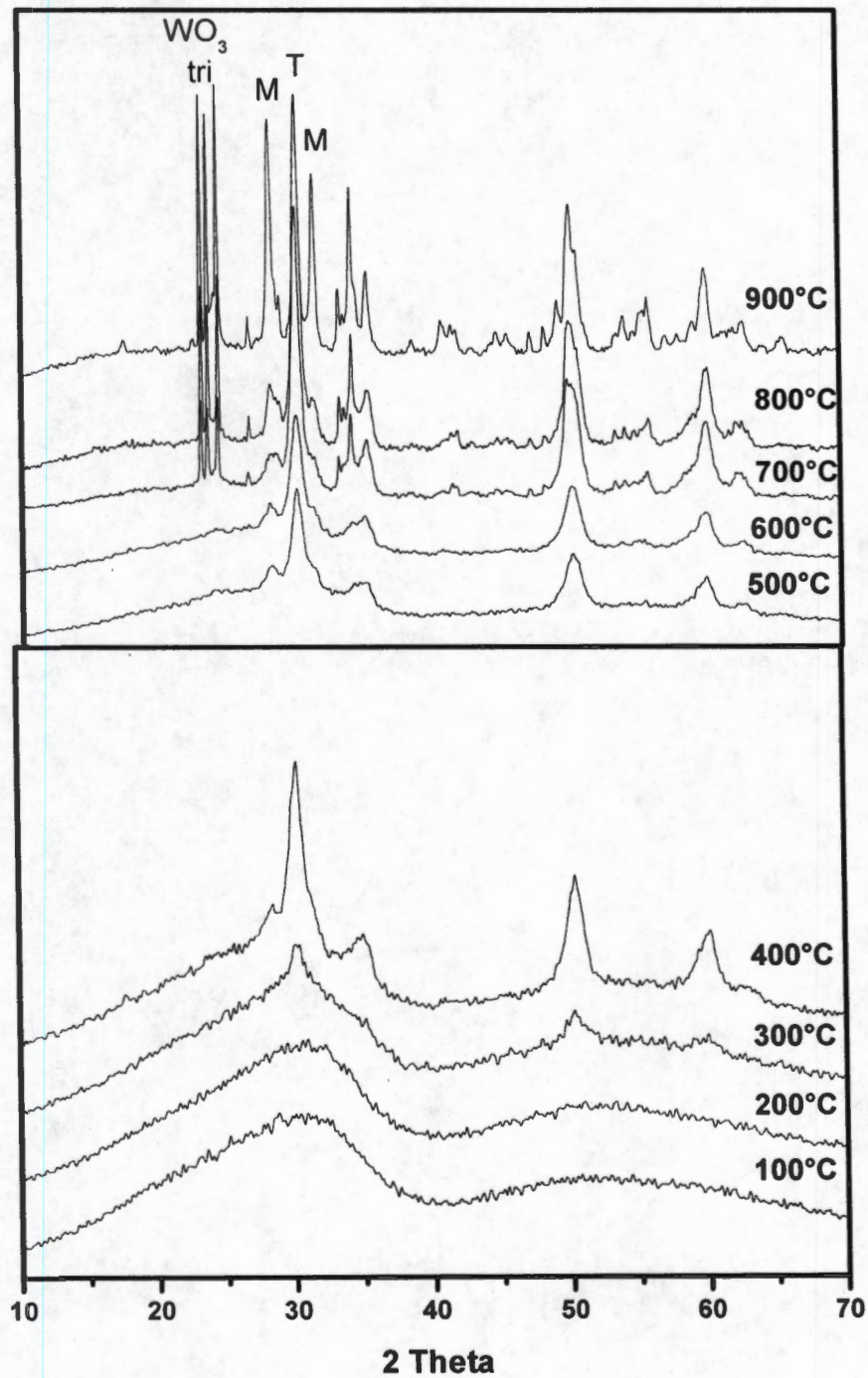


Figura 32. DRX del sólido 15ATF-ZrO₂-3 calcinado a diferentes temperaturas.

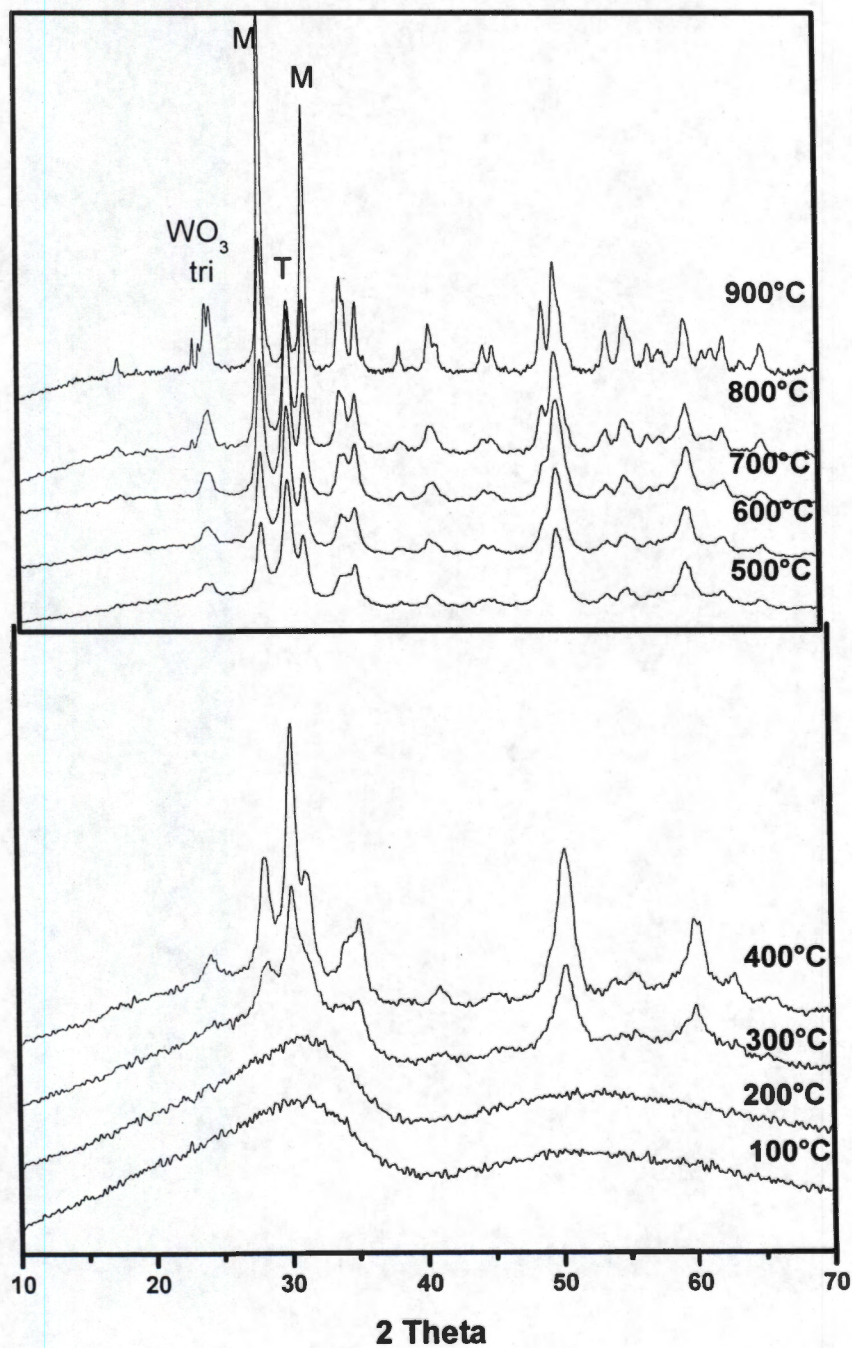


Figura 33. DRX del sólido 25ATF-ZrO₂-3 calcinado a diferentes temperaturas.

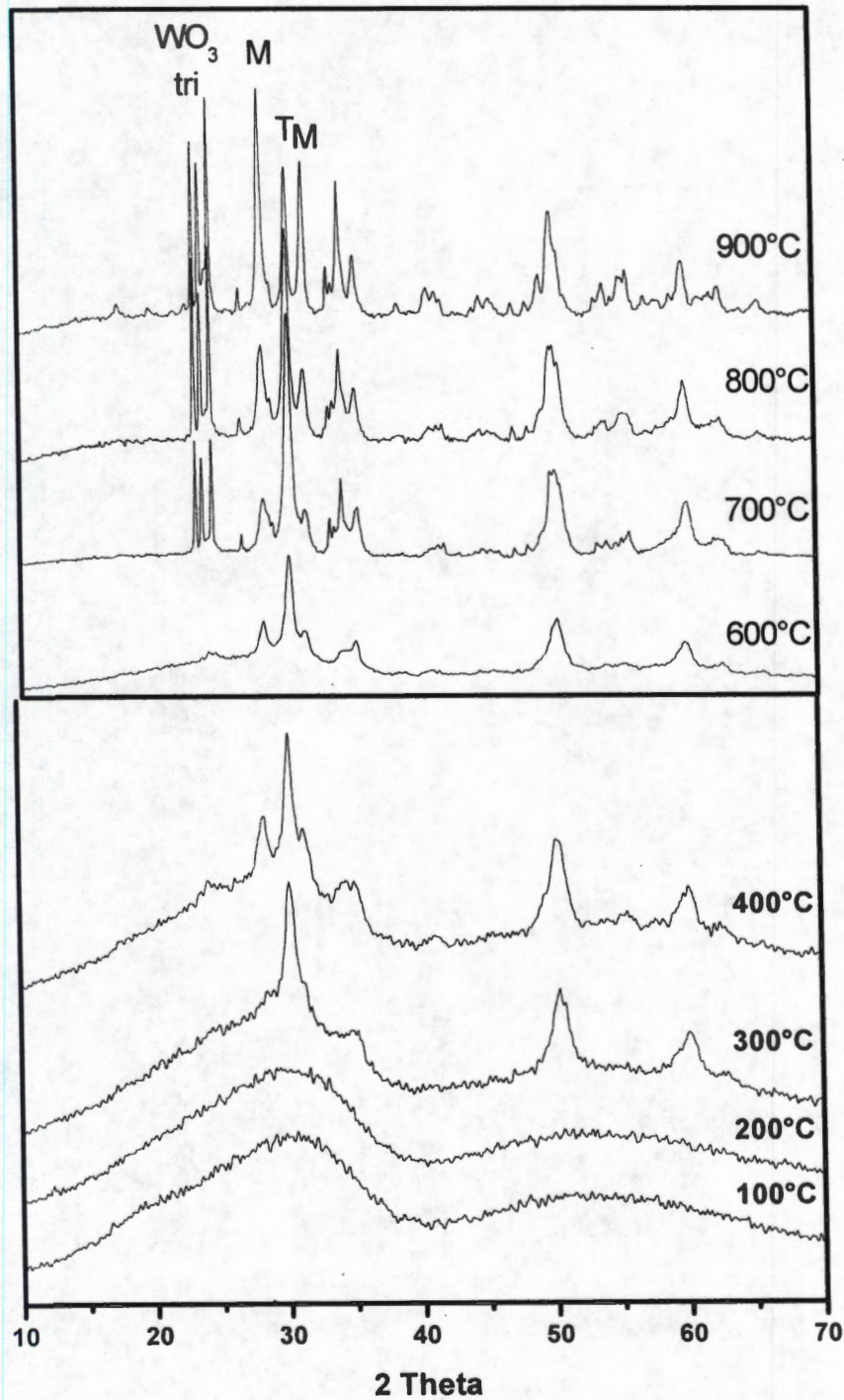


Figura 34. DRX del sólido 15ATF-ZrO₂-5 calcinado a diferentes temperaturas.

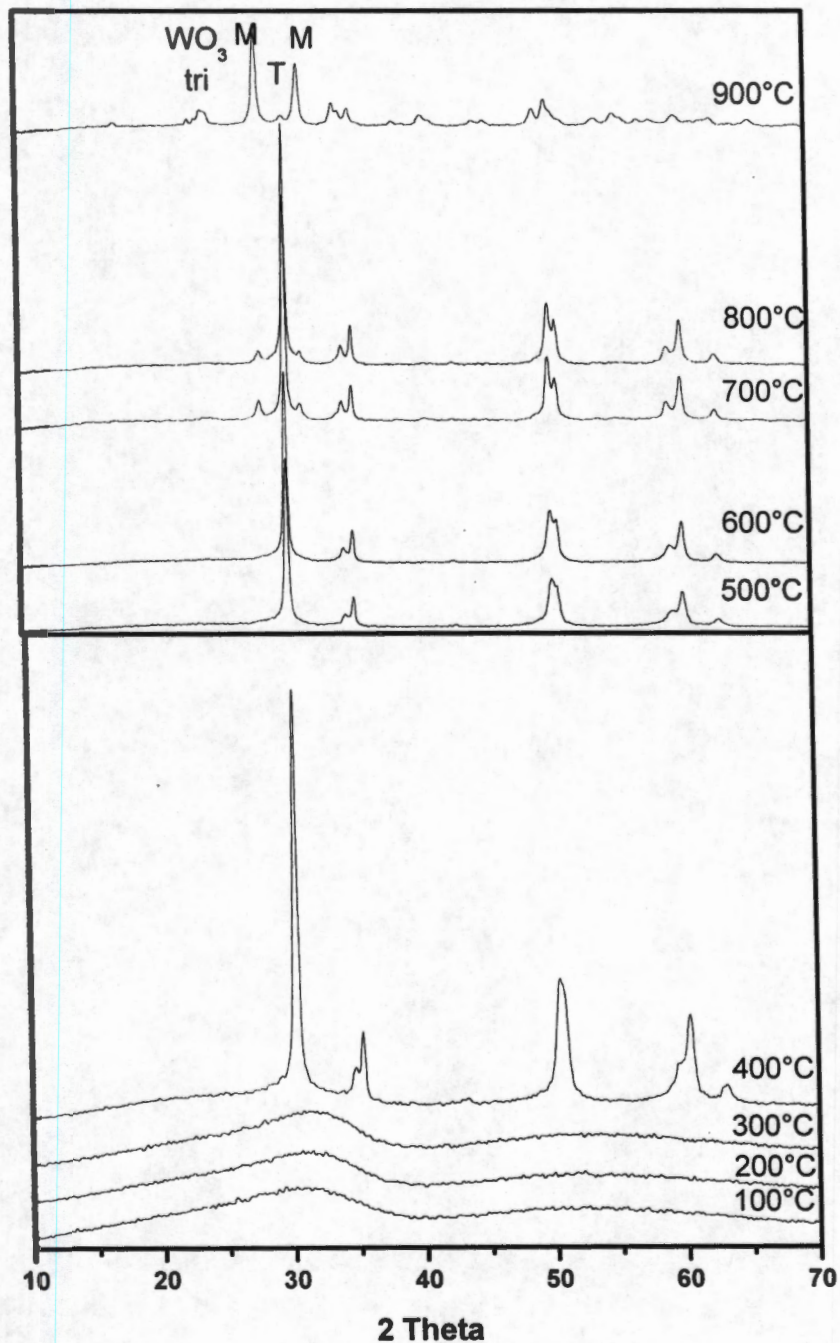


Figura 35. DRX del sólido 25ATF-ZrO₂-5 calcinado a diferentes temperaturas.

7. Difracción de Rayos-X.

Los patrones de difracción de rayos X, se obtuvieron en un goniómetro de Siemens, modelo D 500, adaptado con monocromador de haz secundario con radiación K_{α} (1.5406 Å) del Cu, el cual se opero con un voltaje de 35 kv, corriente de 25 mA, la constante de tiempo fue de 4 seg, intervalo angular de 4 a 70° y velocidad angular de 2°/min.

La porción del espectro electromagnético que está entre la luz ultravioleta y la radiación gamma se llama la región de Rayos X. Los Rayos X, los cuales están en un intervalo aproximado de longitudes de onda de 0.1 a 100 Å, se producen siempre que una partícula eléctricamente cargada y moviéndose con suficiente energía sufre una brusca desaceleración. En los tubos de Rayos X se emplean electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de unas decenas de miles de voltios que se dirigen contra el ánodo o anticátodo metálico, la longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones incidentes. En el lugar del impacto se producen Rayos X que radian en todas direcciones, pero sólo una mínima parte de la energía de los electrones se transforma en Rayos X. Más del 99% del total de energía cinética del electrón se disipa en forma de calor. La distribución de la energía radiante entre las diferentes longitudes de onda del espectro de Rayos X es materia de primera importancia para los varios métodos de análisis de los cristales y las diferentes técnicas de radiografía industrial.

Los elementos y sus compuestos químicos generalmente se encuentran en alguna forma en los tres estados de agregación de la materia; sólido, líquido y gaseoso. En los sólidos y líquidos la distancia entre sus átomos es del orden de algunos Å (contienen 10^{22} - 10^{23} átomos por cm^3). En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como "patrón", que no es más que un arreglo tridimensional de lo que se conoce como "celda unitaria". Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún material o pedazo de un material podemos decir que se trata de un cristal. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura, se encuentra limitada por el tamaño del

crystal (en que la estructura es periódica), puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstrom. La característica esencial de un cristal es la periodicidad en su estructura; cuando no se cuenta con esta característica en los materiales podemos decir que se trata de un material "amorfo". Los cristales consisten en un arreglo tridimensional ordenado de iones, que se mantienen en posiciones fijas por medio de fuerzas coulómbicas balanceadas. Estos cristales poseen estructuras geométricas definidas que muchas veces resultan evidentes en su apariencia exterior. Todos estos cristales, al ser alcanzados por un haz de Rayos X, los difunden simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como **difracción**. Así, por ejemplo, las caras definidas y los planos de partición que resultan evidentes en las gemas, indican la disposición ordenada de los iones que constituyen los cristales. El estudio de la geometría externa de los cristales se llama "cristalografía óptica". El estudio de la disposición geométrica de los iones y las moléculas en los cristales se denomina "cristalografía de rayos X". Los conocimientos relativos a la forma en que ordenan los iones y las moléculas en los cristales se puede utilizar para predecir la estructura externa de éstos, lo que las hace ciencias complementarias.

La observación de los Rayos X difractados sólo en ciertas direcciones permitidas es enteramente análoga a la difracción de la luz por una red. Tanto en el cristal como en la red, los ángulos permitidos son determinados solamente por la distancia que se repite de la estructura periódica y por la longitud de onda de la radiación. La estructura detallada de las líneas paralelas en la red afectará las intensidades en los ángulos permitidos, pero el espaciado de la red es la única propiedad de ésta incluida en la ecuación:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$$

que es la formula para la red de difracción lineal. Análogamente, las distancias entre puntos idénticos en un cristal comprende la única información requerida en las ecuaciones cristalográficas correspondientes. Puesto que los cristales tienen estructuras periódicas tridimensionales, se necesitan tres ecuaciones:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = h\lambda$$

$$b(\cos \beta_0 - \cos \beta) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = l\lambda$$

Estas ecuaciones, se llaman ecuaciones de Laue. Los ángulos entre el rayo incidente y los ejes de la celda unidad a , b , c , son α_0 , β_0 , γ_0 y α , β y γ son los ángulos correspondientes para el rayo difractado. Interferencia constructiva ocurrirá sólo para valores de estos ángulos en los que h , k , l en las ecuaciones anteriores son enteros.

Poco después del descubrimiento de la difracción de Rayos X, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de luz por un espejo plano, reformularon la difracción de los Rayos X y desarrollaron una expresión analítica muy simple que, como se verá más adelante, es equivalente a las ecuaciones de Laue, pero resulta mucho más sencilla. Efectivamente, los Bragg, al estudiar la reflexión de los Rayos X sobre caras exfoliadas de halita (NaCl) y al usar radiación monocromática, comprobaron que:

- a) La reflexión de los Rayos X tenía lugar al incidir sobre sólidos cristalinos, esto es, a un ángulo de incidencia θ correspondía otro θ de reflexión.
- b) A diferencia con el fenómeno de reflexión de la luz, los Rayos X se reflejaban en sólo una mínima proporción.
- c) La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de θ que dependían.
 1. De la λ de los rayos X utilizados.
 2. del tipo de cristal empleado.
 3. De la orientación cristalográfica del cristal.

Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal.

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual al número entero de longitudes de onda. Esto se ilustra en la Fig. 14, en donde los Rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$, mayor que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda$$

En donde n es un entero. Se deduce por geometría elemental que

$$AB = BC = d \text{ sen } \theta$$

Por consiguiente,

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

y esta es la conocida ley de Bragg [123]: Esta ecuación puede visualizarse como una refracción de los rayos X provocada por los planos cristalográficos (hkl) los cuales se encuentran separados una distancia d_{hkl} .

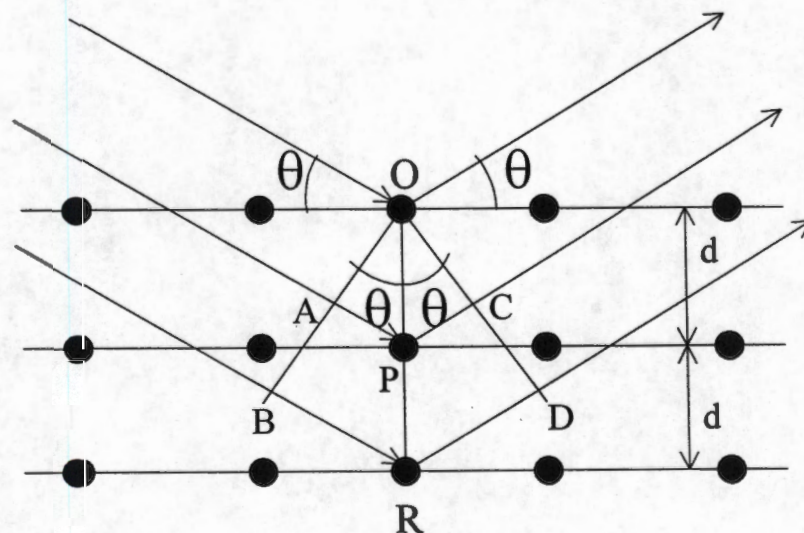


Figura 14. Demostración de la ley de Bragg, en la reflexión por los planos atómicos de un cristal.

Desde su descubrimiento en 1912 por *Von Laue*, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

El diagrama de difracción de rayos-X de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo de su arreglo atómico. Así, para identificar la fase cristalina de un compuesto, los difractogramas de los sólidos se comparan con las tarjetas clasificadas del "Joint Committee of Power Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)" el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

Las fracciones en volumen de las fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 fueron determinadas siguiendo el método de Toraya et al. [124]. Primero, se integran las intensidades de las reflexiones (111) de las fases tetragonal meta estable y de la fase monoclinica (-111) y (111). [Nota: En la literatura, el rotulo del pico tetragonal puede variar entre (111) para una red centrada en la cara y (101) para una red centrada en el cuerpo]. La relación de intensidades es definida como:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_l(111)}$$

Finalmente, la fracción en volumen de la fase monoclinica se determino a partir de:

$$V_m = \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m}$$

8. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de los sólidos ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Labram micro-Raman ISA. La línea de excitación fue de 632.8 nm de un láser de He-Ne. El poder del láser sobre las muestras se mantuvo bajo (aprox. 1mW) para evitar efectos térmicos.

La espectroscopia Raman se basa en las transiciones vibracionales y rotacionales, similares a la espectroscopia infrarroja. Dado que las reglas de selección son diferentes, la información obtenida frecuentemente complementa la obtenida por los estudios de infrarrojo y proporciona información estructural muy valiosa.

En un experimento Raman, un rayo monocromático de luz ilumina la muestra; observaciones de luz dispersada en ángulo recto respecto al rayo incidente (ver figura 15) son realizadas. Un requisito importante es que el detector se encuentre en ángulo recto a la fuente de luz. Un problema que puede ocurrir es la absorción del rayo de luz monocromática (el cual conduce a la descomposición) causando fluorescencia. Este problema es minimizado con la selección de una línea láser apropiada: el láser de He-Ne da una línea de 6328 Å (rojo); el láser de Ar da líneas de 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 y 5145 Å (azul-verde) (el Ar⁺ líneas a 4880 y 5145 son usadas frecuentemente); y el láser de Kr da líneas a 5682 y 6471 Å.

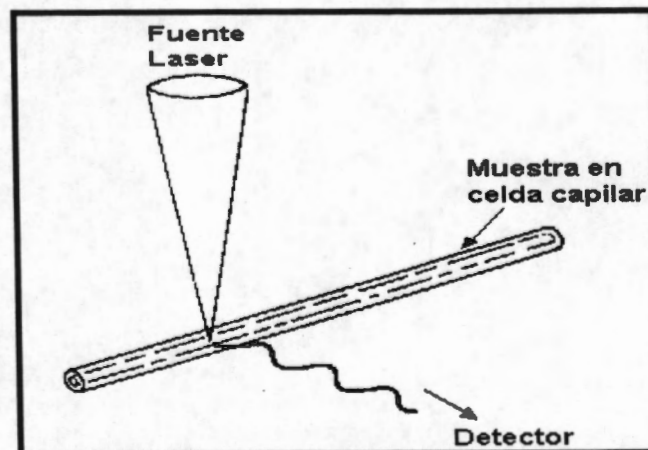


Figura 15. Esquema de un experimento Raman.

Un *cuanto* de luz incidente de frecuencia ν^0 y energía $h\nu^0$ incide sobre una molécula y es dispersado con la misma frecuencia inalterada. Esto es conocido como una dispersión Rayleigh. El mecanismo implica la inducción de un momento dipolar, D , en la molécula cuando ésta se localiza en el campo del vector eléctrico de la radiación. Los electrones en la molécula son forzados a tener oscilaciones de la misma frecuencia que la radiación, por lo que este dipolo oscilante radia energía en todas direcciones, lo que explica la dispersión Rayleigh. Si el fotón es absorbido y re-emitido durante el proceso se produce lo que se conoce como fluorescencia. La diferencia entre dispersión y fluorescencia depende del tiempo de vida de la especie formada en la colisión fotón-molécula.

El proceso de dispersión describe la correspondencia que existe entre una colisión elástica de la molécula con el fotón. En una colisión inelástica, dispersión Raman [125], la molécula en su estado vibracional fundamental acepta energía del fotón que ha sido dispersado, excitando a la molécula a un estado vibracional de mayor energía, mientras la radiación incidente ahora es dispersada con energía $h(\nu^0 - \nu_v)$. En la medición de la luz dispersada en ángulo recto, se detecta una frecuencia $\nu^0 - \nu_v$, llamada línea Stokes (ver figura 16). La medición del valor de ν_v es idéntica a la frecuencia infrarroja que debe excitar este modo de vibración si fuera activo en infrarrojo.

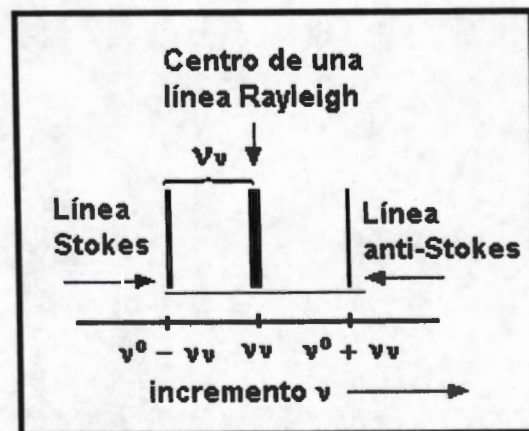


Figura 16. Esquema de las líneas observadas en un espectro Raman.

Una molécula en el estado excitado vibracional $v = 1$ puede colisionar con un *cuanto* de luz incidente de frecuencia ν^0 . La molécula retorna a su estado fundamental cediendo su energía adicional $h\nu_v$ al fotón. Este cuando es dispersado tendrá una frecuencia $\nu^0 + \nu_v$. La línea espectral con esta frecuencia es conocida como una línea anti-Stokes (Figura 16). Debido a la distribución Boltzmann, existen menos moléculas en el estado $v = 1$ que en $v = 0$, por lo tanto la intensidad de la línea anti-Stokes es menor que la de la línea Stokes.

En otras palabras, la espectroscopia Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias [126]. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada (ν_1), una vibración doblemente degenerada (ν_2) y dos vibraciones triplemente degeneradas (ν_3 y ν_4); de ellas, sólo ν_3 y ν_4 son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman.

9. Espectroscopia FTIR.

Las muestras frescas y calcinadas (400, 600 y 800°C) fueron analizadas en el mediano infrarrojo. Estas muestras fueron diluidas con KBr (3% en peso) y sometidas a una presión de 5 toneladas obteniendo una pastilla 1 cm de diámetro. La pastilla es colocada en un porta muestras y se analiza en un equipo Nicolet 170-SX.

La espectroscopia FTIR es una excelente técnica para investigar de manera cualitativa el comportamiento de los grupos funcionales (bandas estructurales) de los sólidos, y se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y microondas, la cual abarca de los 4000 a los 400 cm^{-1} .

Los núcleos de los átomos enlazados experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. (Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación y, por consiguiente, ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda. Un enlace O-H, por ejemplo, absorbe energía a unos 3330 cm^{-1} (3.0 μm); una radiación con esta longitud de onda, produce un aumento en las *vibraciones de alargamiento* del enlace O-H, el cual consiste en un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye. Este mismo enlace absorbe también unos 1250 cm^{-1} (8.0 μm), fenómeno relacionado con un aumento en las *vibraciones de flexión*, estas vibraciones son de diferentes tipos: de

tijera, de oscilación, y de torsión en el plano. Estos distintos tipos de vibración se denominan modos fundamentales de vibración.

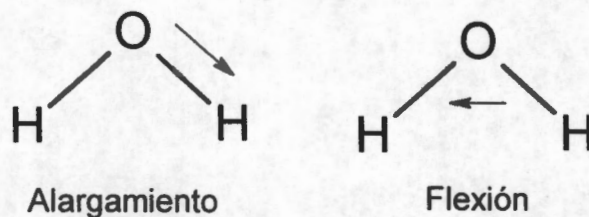


Figura 17. Modos de vibración de alargamiento y flexión.

Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace. Ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares originan absorciones mucho más intensas.

La sensibilidad de los diferentes métodos espectroscópicos puede aumentar en forma significativa si se le aplica la Transformada de Fourier (FT), obteniendo como resultado la recuperación de señales débiles en un fondo ruidoso. En la espectroscopia infrarroja la longitud de onda de la radiación electromagnética tiene la misma frecuencia de vibración de las moléculas en la muestra. De esta manera, un espectrómetro es un instrumento capaz de medir la intensidad de una banda estrecha de radiación electromagnética continua en un rango amplio de longitud de onda.

10. Adsorción de Piridina.

Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en la superficie de los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 y conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", así como la adsorción y termodesorción de la piridina. Las muestras calcinadas se comprimen en pastillas delgadas ("autosoportadas"), cuyo peso es de aproximadamente 0.017 g.

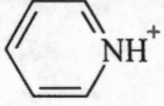
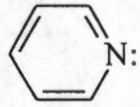
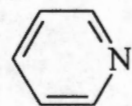
La piridina se ha usado ampliamente como adsorbato en medidas de termodesorción programada. Tiene la ventaja de ser una base más débil que el amoníaco, por lo tanto se adsorbe selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes. Su gran tamaño, sin embargo, restringe su accesibilidad a poros pequeños [127].

De acuerdo con la definición de acidez, cuando la conversión involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, la acidez es del tipo Brönsted, mientras que si la especie adsorbida comparte su par electrónico con la superficie del sólido, la acidez es de tipo Lewis. Como los métodos para determinar la cantidad de sitios ácidos y la fuerza ácida (TDP de NH_3) no distinguen entre el tipo de estos sitios ácidos, para deducir la acción catalítica de un sólido ácido es necesario distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis.

Aplicando la espectroscopia infrarroja es posible distinguir entre la acidez Brönsted y Lewis, si a la superficie de un sólido se le adsorbe una molécula básica como la piridina. Esta base se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos Brönsted y Lewis y pueden ser identificadas y cuantificadas mediante espectroscopia infrarroja.

En la tabla 4 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Tabla 4. Bandas características de piridina adsorbida en sitios ácidos.

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda (cm ⁻¹)
Ion piridinio (Brönsted)		1638, 1620, 1545 y 1490
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)		1620, 1577, 1490 y 1450
Piridina fisisorbida		pico muy ancho a 3000

De estas reacciones es posible obtener información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en la región espectral de 1700 a 1400 cm⁻¹. La cuantificación experimental de la acidez requiere de un sistema especial o celda que permita tener un vacío confiable y un control adecuado de la temperatura.

11. Termodesorción Programada de Amoniacco.

Los análisis fueron efectuados en un equipo ALTAMIRA AMI-3 con detector de conductividad térmica y utilizando una mezcla calibrada de NH_3 /Helio al 20% (v/v) LINDE y como gas de arrastre He (UAP LINDE). Primeramente, los sólidos (100 mg de muestra) se activaron durante 1 h a la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y con flujo de helio. Después de esto, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Una vez purgada la muestra, se satura con amoniaco mediante un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ de 20% de NH_3 en He durante 30 min. A continuación, una corriente de He fluye a través de la muestra para eliminar el exceso de amoniaco gaseoso y débilmente adsorbido a 25°C durante 30 min. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoniaco de la muestra mediante el incremento lineal de la temperatura ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), lo cual constituye en sí el análisis de TDP.

Cuando una base gaseosa es adsorbida sobre un sitio fuertemente ácido es más estable que una base adsorbida sobre un sitio ácido débil, lo que ocasiona que sea más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida en los sitios ácidos; aquellos sitios débiles donde se lleva a cabo la fisisorción son evacuados preferentemente. Las mediciones cuantitativas de la cantidad de base desorbida en función de las temperaturas de desorción nos proporcionan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas de las superficies de los sólidos [128].

Un registro de la concentración del material desorbido, es una función del tiempo en el curso de la desorción térmica, el cual puede ser presentado como un perfil de desorción o también como un termograma de desorción. La temperatura máxima de la banda de desorción esta relacionada con la fuerza de los sitios ácidos (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva esta relacionada con la cantidad de sitios ácidos presentes (acidez extrínseca).

La molécula prueba más usada en los experimentos de TPD es el amoníaco. Debido a sus características (base fuerte, tamaño pequeño, etc) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes y débiles) y aún en aquellos de alto impedimento estérico.

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en cantidad equimolar, para formar interacciones sobre la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido en particular. Así, después de saturar la superficie de un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco serán desorbidas cuando se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles las soltarán a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$), los de fuerza media a temperatura media ($200 \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$) y los fuertes a altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Las moléculas de amoníaco desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica.

12. Actividad catalítica

Para que un catalizador específico sea útil en un proceso catalítico, las características más importantes que debe reunir son:

1. Alta actividad
2. Selectividad
3. Vida promedio considerable sin desactivación.

El objeto de las pruebas de laboratorio es poder evaluarlos en condiciones operacionales similares a las de los procesos industriales, esto consecuentemente, favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas de presión y temperatura, referida a algún parámetro característico del catalizador como la masa, el área específica, sitio activo, etc.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para reproducir aproximadamente las posibles transformaciones (primarias o secundarias) que suceden en los procesos industriales. Por ejemplo, se puede obtener información muy valiosa concerniente a la desintegración catalítica estudiando la transformación de alcanos, en donde la actividad del catalizador no sólo produce desintegración catalítica, sino que también puede activar reacciones secundarias tales como transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones modelo [12].

El uso de reacciones modelo permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por qué un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios (naturaleza, disposición espacial y fuerza) deben ser conocidas. Las reacciones modelo que se emplearon en este trabajo para el

estudio de la actividad catalítica de los diferentes sólidos obtenidos fueron las reacciones de deshidratación de 2-propanol, 4-metil,2-pentanol y isomerización estructural de 1-buteno.

La deshidratación de alcoholes produce principalmente olefinas y se puede efectuar tanto con catalizadores sólidos ácidos como con básicos, siendo menos activos los últimos. Ejemplo de catalizadores ácidos empleados en la deshidratación industrial: Al_2O_3 (el más versátil), fosfatos metálicos, óxidos metálicos, y resinas de intercambio cationico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos tales como ThO_2 y ZrO_2 rinden productos de eliminación Hoffmann [130,131]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como MgO y CaO , está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

El efecto de las condiciones de preparación se reporta como un factor determinante en las propiedades texturales de los sólidos. El catalizador de hidrólisis, empleado en la preparación de los sólidos ATF- ZrO_2 , es un factor importante sobre el área superficial, la acidez, así como la actividad [132].

12.1 Etapas en la deshidratación de alcoholes [133].

A. Proceso de eliminación.

En química orgánica, el término eliminación se refiere normalmente a la pérdida de dos átomos o grupos de una molécula. En las reacciones de eliminación más comunes, se forman enlaces múltiples mediante la pérdida de grupos unidos a átomos adyacentes. El proceso se denomina normalmente una 1,2-eliminación o una β -eliminación a causa de la disposición relativa de los dos grupos que se separan.

B. Dirección de la eliminación *cis* o *trans*.

Muchos sustratos poseen más de una clase de átomos de hidrógeno en β que pueden perderse en la reacción de eliminación. Algunas reacciones de eliminación conducen a la formación de mezclas de alquenos; otras producen sólo un isómero entre los posibles. Es común designar la dirección de la eliminación por el grado de sustitución del doble enlace carbono-carbono del producto. Cuando se forma el alqueno más sustituido se dice que el proceso transcurre con orientación Saytzeff. La formación del alqueno menos sustituido es el resultado de la orientación Hoffmann.

C. Formación del alqueno más sustituido.

La formación del alqueno más sustituido (producto Saytzeff) corresponde generalmente a la formación del alqueno más estable. No es por tanto sorprendente encontrar que el estado de transición que conduce al alqueno más sustituido pueda ser también de menor energía que el que conduce al alqueno menos sustituido.

El alqueno más sustituido producido en la reacción existirá normalmente como una mezcla de estereoisómeros E y Z (trans y cis). La relación isomérica E/Z depende de las interacciones estéricas en el estado de transición que conduce a cada isómero. Normalmente está favorecida la formación del isómero con los grupos más voluminosos situados en lados opuestos del doble enlace.

Cuando una reacción de eliminación transcurre con mecanismos $\text{E}1$, la formación del carbocatión intermedio es el paso que controla la velocidad. Además dan lugar predominantemente al producto más sustituido (Saytzeff).

Los heteropoliácidos son altamente activos en las reacciones de deshidratación de alcoholes. La actividad catalítica del $H_3PW_{12}O_{40}$ es más alta que la de la zeolita tipo Y [23]. La deshidratación con heteropoliácidos es única, debido a que la reacción no sólo ocurre sobre la superficie del sólido, sino también dentro de la estructura del sólido [46,135,136]. La descomposición de 2-propanol ha sido utilizada por diversos autores [137,138] para determinar la acidez de distintos catalizadores. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos por Pizzio y col. [28,54,60] en la descomposición de 2-propanol catalizada por ATF ($H_3PW_{12}O_{40}$) soportado sobre carbón, TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 (Spheralite y Akzo), en donde se ve claramente la función que pueden tener los soportes sobre la actividad del ATF.

Tabla 5. Descomposición de 2-propanol con catalizadores ATF soportados.

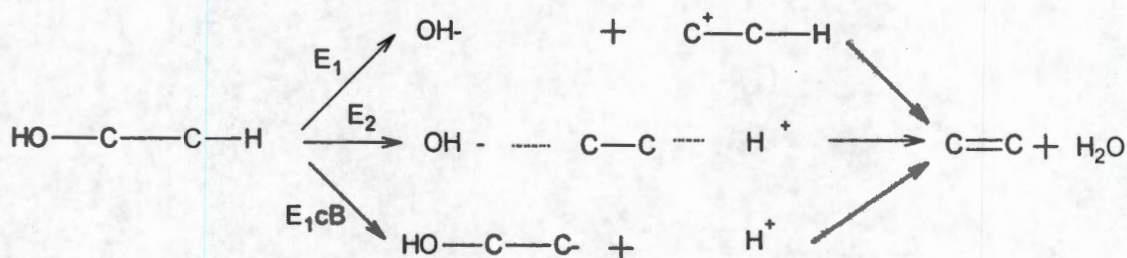
Catalizador Temp. reac. 180°C	Conversión de 2-propanol (% mol)	Conversión específica (1/mg ATF)
ATF-puro	40.0	0.113
ATF- SiO_2	49.6	0.376
ATF- TiO_2	30.4	0.377
ATF-Carbón	25.3	0.186
ATF- Al_2O_3 (Akzo)	14.2	0.112
ATF- Al_2O_3 (Spheralite)	4.3	0.038

Estos resultados muestran que, excepto cuando el ATF se soporta sobre Al_2O_3 (Spheralite y Akzo), los valores de conversión específica son mayores a los del ATF puro. Debido a la naturaleza pseudo-líquida de los heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes, todos los protones en el $H_3PW_{12}O_{40}$ participan en la reacción, lo que explica la alta actividad que presenta.

Estudios previos en la deshidratación de 1-butanol han demostrado que las selectividades de los productos son afectadas por las propiedades ácido-base del catalizador [139]. Además, se ha demostrado que cationes como Na^+ y Mg^{2+} sobre

alúmina disminuyen la actividad catalítica, mientras que aniones como PO_3^- y Cl^- aumentan la actividad catalítica [139].

Diferentes esquemas de reacción para la deshidratación de alcoholes a olefinas han sido propuestos [140], estos siempre se han basado sobre un mecanismo ácido-base, como el que se muestra a continuación.



Mecanismo E1cB. El primer paso de la deshidratación es la formación de un carbanión indicando que un enlace C-H se pierde o se rompen. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente básicos tales como La_2O_3 , ThO_2 , y óxidos alcalino-térreos.

Mecanismo E1. El primer paso de la deshidratación es la formación de un *ion carbenio* por la abstracción de un grupo OH. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente ácidos tales como aluminosilicatos. Los centros ácidos A pueden ser tipo Brönsted o Lewis. En el primer caso los iones carbenio pueden producirse por medio de iones alquiloxonio.

Mecanismo E2. La eliminación de un protón y de un grupo hidroxilo del alcohol es concertada sin formación de intermediarios iónicos. La alúmina es un óxido típico E2.

Los tres mecanismos pueden distinguirse de varias maneras, aunque el método cinético no puede usarse. La distribución de productos es una de las claves más importantes. Con el mecanismo E1, la isomerización toma lugar en la etapa del ion carbenio. Entonces la formación de 2-buteno a partir de 1-butanol es indicativa del

mecanismo E1. Alta selectividad para 1-buteno (orientación Hofmann) a partir de 2-butanol es indicativa de E1cB, mientras que E1 y E2 dan principalmente 2-buteno (orientación Saytzeff).

Un conocimiento satisfactorio de las propiedades ácidas superficiales de un sólido requiere de la determinación del número o densidad de sitios y de la fuerza ácida. Además, se sabe que existen reacciones sensibles a la acidez como son: a) deshidratación, b) isomerización cis-trans, c) migración del doble enlace, e d) isomerización esqueletal.

A fin de caracterizar la fuerza ácida de los sólidos en un gran intervalo de acidez, se seleccionó la reacción de deshidratación de 4-metil,2-pentanol (4M2P) como una reacción modelo. Este método fue propuesto por Damon y col. [141,142]. Sobre catalizadores ácidos, 4M2P sufre diferentes tipos de reacción produciendo 12 diferentes tipos de olefinas (Tabla 6). Un paralelismo promedio entre el incremento de la fuerza ácida y la actividad en las diferentes reacciones es observado en la tabla 7.

La conversión de 4M2P es importante desde el punto de vista práctico como una ruta alternativa para obtener 4-metil,1penteno, este monómero es importante para la manufacturación de polímeros termoplásticos de interés por sus propiedades tecnológicas. [143,144].

Tabla 6. Rutas de deshidratación de 4-metil,2-pentanol.

Tipo de reacción	Olefinas	
(A) (1)-(2) Deshidratación	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
(B) isomerización <i>Cis-Trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	cis	trans
(C) migración =	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
(D) esqueletal isomerización	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{cis/trans} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

Tabla 7. Escala de acidez como una función del tipo de reacción.

Fuerza acida H_r	Tipo de reacción en 4M2P			
	(1)-(2) deshidratación	isomerización <i>cis-trans</i>	migración =	isomerización esqueletal
$H_r > 0.82$	+	-	-	-
$0.82 \geq H_r > -4.04$	+	+	-	-
$-4.04 \geq H_r > -6.63$	+	+	+	-
$-6.63 \geq H_r > -11.63$	+	+	+	+

12.2 Descripción de la reacción de evaluación.

La operación del reactor se puede efectuar en régimen diferencial o integral. El régimen diferencial se establece cuando se considera que la velocidad de la reacción es constante en todos los puntos del reactor, ya que la velocidad depende de la concentración promedio y no puntual. Esta condición se cumple cuando las conversiones son pequeñas y poco profundas. El régimen integral, se establece cuando la velocidad de reacción es grande. Debido a que las velocidades dependen de la concentración, las variaciones en la velocidad del fluido reactante cambian significativamente a su paso por el reactor, y es necesario utilizar la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo.

Las evaluaciones cinéticas se realizan en régimen diferencial principalmente porque:

1. Se minimizan los efectos de transporte de materia y energía.
2. Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor como tipo continuo de mezcla completa, lo que nos permite conocer fácilmente la velocidad de reacción.

Para establecer en cual de los dos regímenes de operación nos encontramos, se realiza un barrido de temperatura-tiempo, el cual consiste en variar la relación de temperatura, su incremento con el tiempo, y medir el grado de conversión (X_a)

alcanzado, con estos valores se realiza una gráfica de conversión contra temperatura, para definir el equilibrio termodinámico.

La velocidad de reacción se obtiene de la ecuación de diseño del reactor de mezcla completa:

$$(-r_a) = (1/M) F_{a0} X_a$$

Donde:

M = masa del catalizador (g)

F_{a0} = Flujo molar del reactivo (mol/g.s.)

(-r_a) = Velocidad específica de reacción (mol/g.s.)

X_a = Grado de conversión

Sabiendo que:

$$F_{a0} = C_{a0} V_0$$

donde:

C_{a0} = Concentración del reactivo a la entrada (gmol /L).

V₀ = Flujo volumétrico total (l/s).

Además:

$$X_a = (N_{a0} - N_a)/N_{a0}$$

donde:

N_{a0}, N_a = número de moles de A a la entrada y salida del reactor.

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de deshidratación de alcoholes en una planta de microreacción, utilizando un microreactor tubular de flujo continuo operado a presión atmosférica en régimen cinético diferencial continuo. Las condiciones de las diferentes evaluaciones se encuentran reportadas en las tablas 8, 9

y 10. Análisis típicos de las reacciones de deshidratación de alcoholes son mostrados en las figuras 19 y 20.

Tabla 8. Condiciones para la reacción de deshidratación de 2-Propanol.

Flujo de He	40 ml./min.
Presión del 2-Propanol	32-100 mm Hg
Peso del catalizador	0.05g
Activación	350°C, 1 h, flujo de He
Temperatura de reacción	100 a 150°C con incremento de 15°C
Tiempo de reacción	45 min, por temp, en intervalo de 15°C
Cromatógrafo	Varian Star 3600 CX
Tipo de detector	FID
Columna	Capilar de Megaboro GSQ

Tabla 9. Condiciones para la reacción de descomposición de 4-metil-2-pentanol.

Flujo de He	40 ml./min.
Presión 4-Metil,2-Pentanol	4.34 mm Hg
Peso del catalizador	0.01g diluido en 0.04 g material inerte
Activación	350°C, 1 h, flujo de He
Temperatura de reacción	95°C
Tiempo de reacción	210 min
Cromatógrafo	Varian Star 3600 CX
Tipo de detector	FID
Columna	Capilar PONA

Tabla 10. Condiciones para la reacción de isomerización 1-buteno.

Relación molar 1-isobuteno/H ₂	1
Peso del catalizador	0.1g
Activación	400°C, 1 h, flujo de N ₂
Temperatura de reacción	400°C
Tiempo de reacción	180 min
Cromatógrafo	Varian 3700
Tipo de detector	FID
Columna	Empacada KCl/Al ₂ O ₃

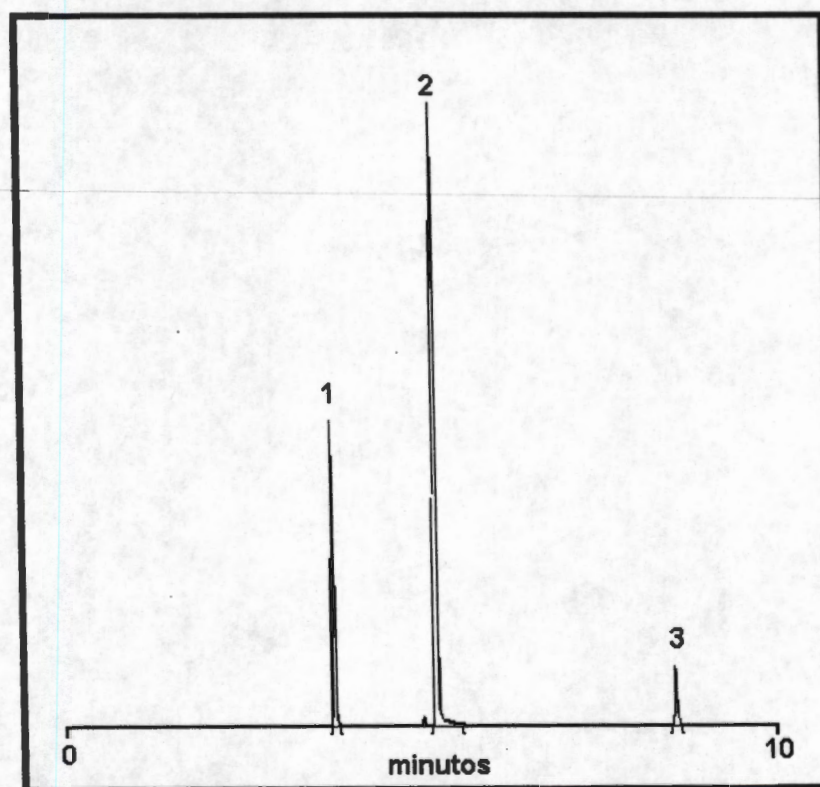


Figura 19. Cromatograma típico de la deshidratación de 2-propanol en un catalizador ATF-ZrO₂. 1, propeno; 2, 2-propanol; y 3, di-isopropil éter (DIPE).

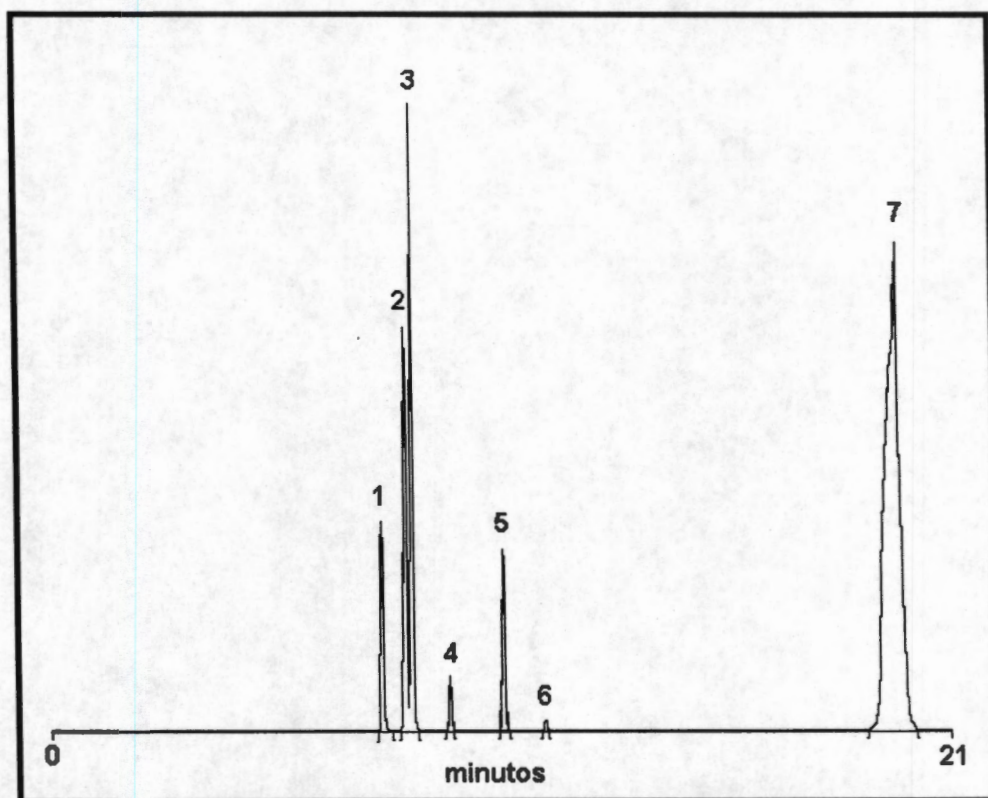


Figura 20. Cromatograma típico de la deshidratación de 4-metil,2-pentanol en un catalizador ATF-ZrO₂. 1, 4-metil,1-penteno; 2, *cis* 4-metil,2-penteno ; 3, *trans* 4-metil,2-penteno; 4, 2-metil,1-penteno; 5, 2-etil,1-buteno; 6, 3-etil,1-buteno; y 7, 4-metil,2-pentanol.

Resultados y Discusión.

13. Análisis Térmico (ATD y ATG).

En la Figura 21 se muestra el comportamiento térmico que presenta el $Zr(OH)_4$, el cual es obtenido por precipitación de sales solubles, este sólido será utilizado como referencia. El termograma muestra un pico endotérmico ancho cuyo máximo se encuentra a 105°C y un pico exotérmico a 440°C . El primer pico representa probablemente la conversión del $Zr(OH)_4$ en $ZrO_2 \cdot H_2O$ y con la consecuente deshidratación del producto en ZrO_2 amorfo. El proceso exotérmico involucra la cristalización de ZrO_2 amorfo a la fase tetragonal metaestable [76,145-147], lo cual concuerda con nuestros resultados DRX que se discutirán posteriormente.

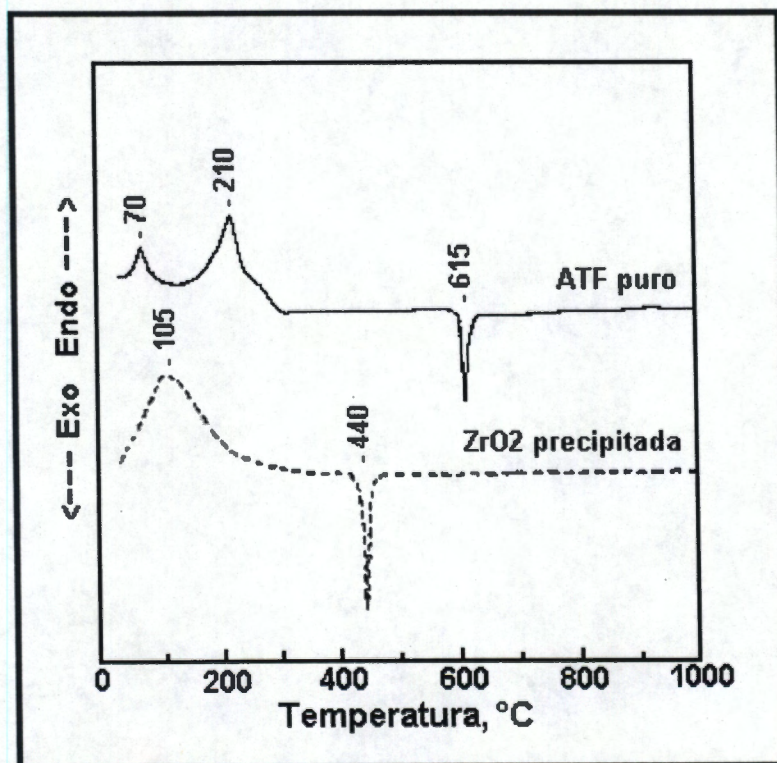


Figura 21. ATD de $H_3PW_{12}O_{40}$ puro (ATF) y $Zr(OH)_4$ obtenida por precipitación.

También en esta figura 21 se muestra el comportamiento térmico del ATF puro, existe un pico endotérmico a 70°C, el cual involucra la desorción de agua, formando $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [148]. Se ha reportado que entre 170 y 240°C, el ATF pierde 6 moléculas de agua, obteniéndose una especie anhidra estable hasta 410°C [148]. Este proceso endotérmico es observado a 210°C, lo que nos indica la ausencia de agua de cristalización, permaneciendo solo los protones libres ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A 615°C, se observa un proceso exotérmico, el cual nos indica la cristalización probable de especies WO_3 , formados por la descomposición del ATF [148,149].

Los comportamientos térmicos gravimétricos y diferenciales de los diferentes sólidos con 25 y 15 % de ATF en ZrO_2 y obtenidos con diferentes catalizadores de hidrólisis, son mostrados en las figuras 22--27, en estas figuras se observan cinco eventos termoquímicos en el curso del incremento de la temperatura.

En las figuras correspondientes se muestran los resultados ATD de las muestras con 25% de ATF. La conversión de los sólidos, por ejemplo, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ seco en ZrO_2 involucra dos eventos endotérmicos. El primer pico endotérmico entre 142 y 154°C corresponde a la desorción de moléculas de agua. El siguiente evento endotérmico entre 225 y 270°C, se encuentra parcialmente traslapado con el primero, este pico se debe a dos posibles razones: i) a las moléculas del precursor alcóxido que no reaccionaron continúan el proceso de hidrólisis utilizando las moléculas de agua retenidas dentro de la estructura del sólido [150], y ii) a las moléculas de agua conectadas con el ATF, por ejemplo, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las cuales son liberadas entre 200 y 240°C [148,151]. Esto último concuerda con el segundo pico endotérmico observado en ATF puro (ver Fig. 21). También se puede notar el efecto del catalizador de hidrólisis, a pH 3 se favorece la reacción de hidrólisis del alcóxido, mientras que a pH 5 y 7 la reacción de condensación es favorecida principalmente, ver figuras 22-27. A esta reacción de condensación se debe la existencia del precursor alcóxido retenido dentro de la estructura del gel y con el incremento de temperatura, este alcóxido sufre una reacción de oxidación (combustión), sufriendo una drástica caída en los perfiles ATD de los sólidos a pH 5 y 7, la cual es observada entre 240 y 340°C (ver figuras 24,

25, 26 y 27, respectivamente). La existencia del alcoxido precursor es confirmada con los resultados FTIR, que serán discutidos posteriormente.

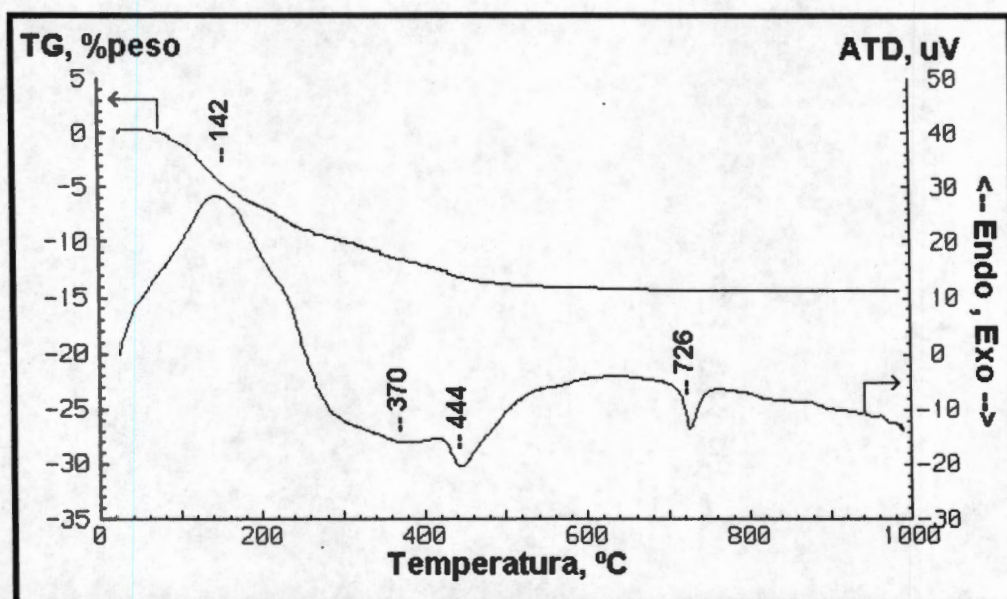


Figura 22. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-3.

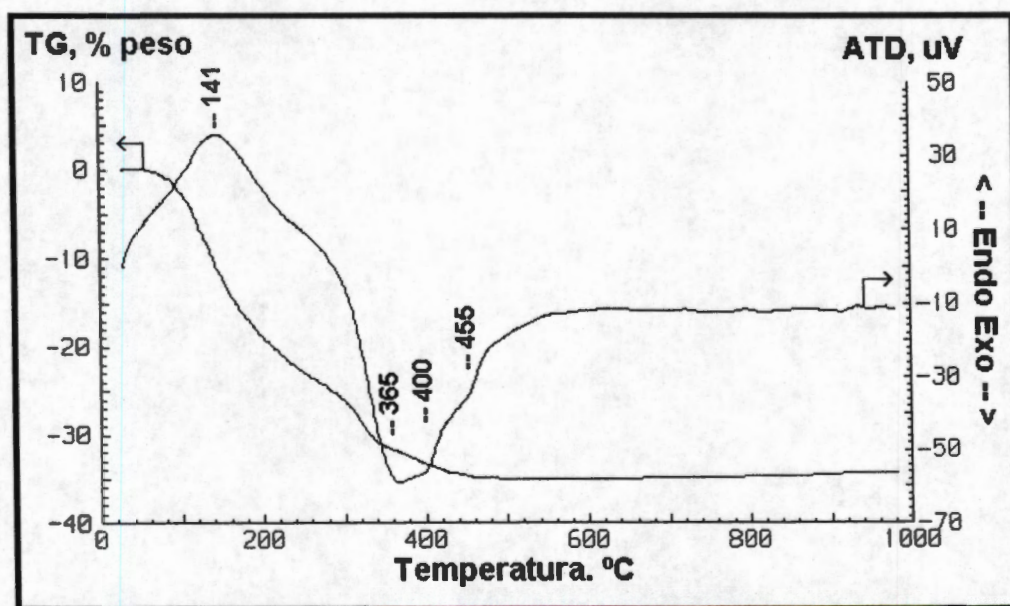


Figura 23. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-3.

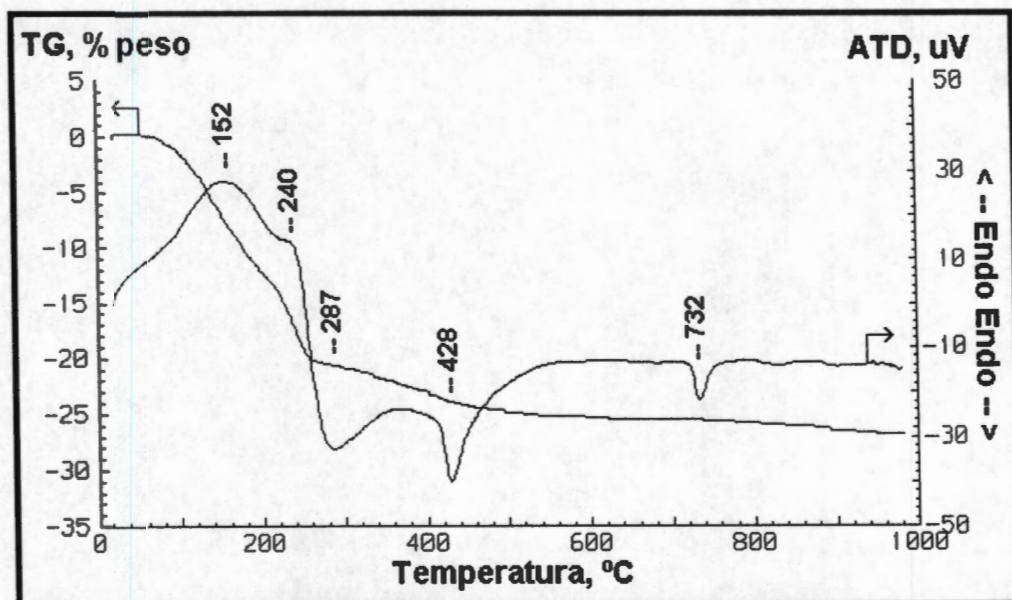


Figura 24. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-5.

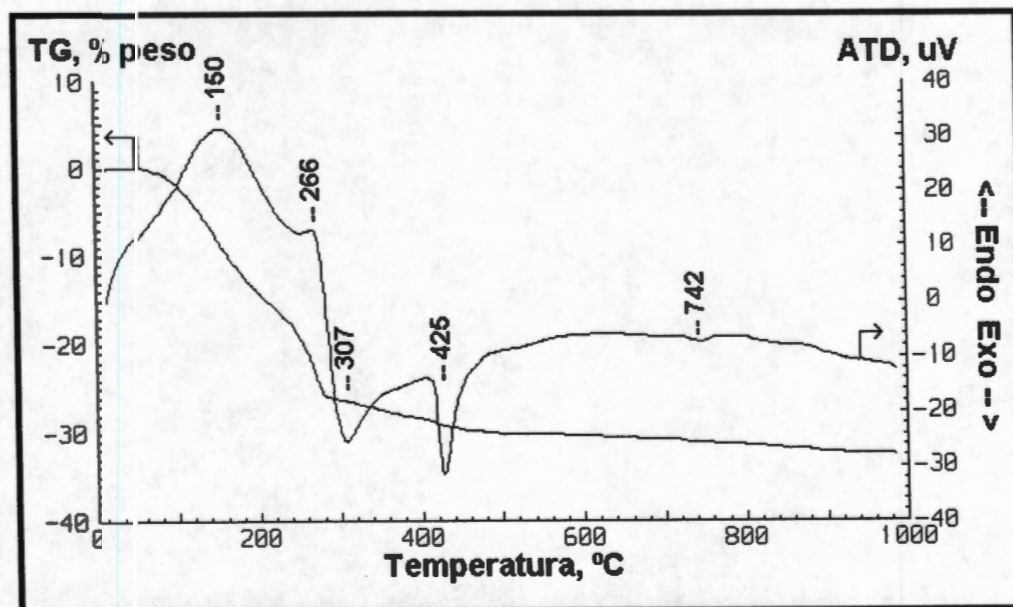


Figura 25. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-5.

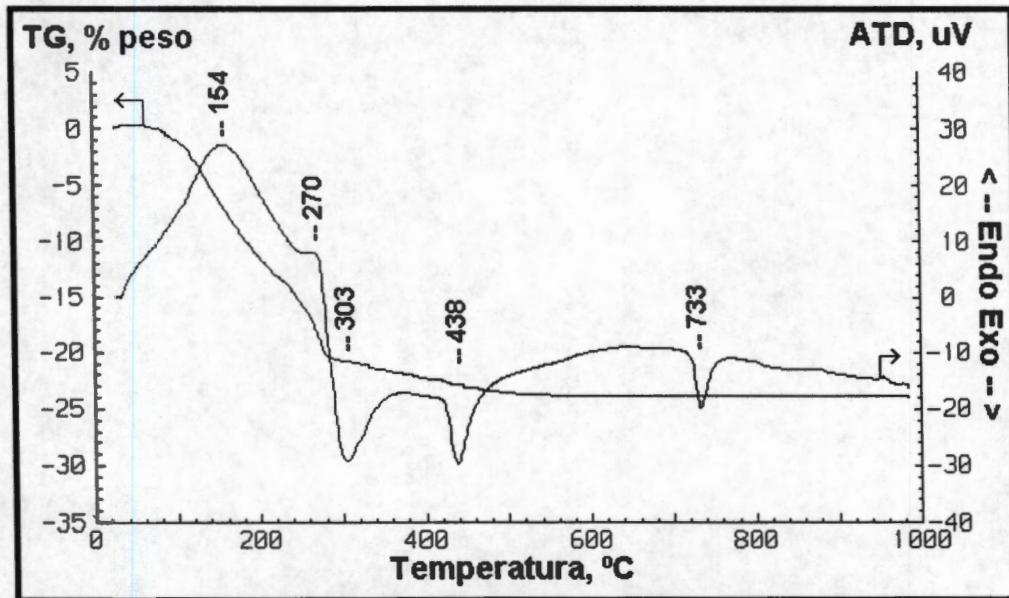


Figura 26. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 25ATF-ZrO₂-7.

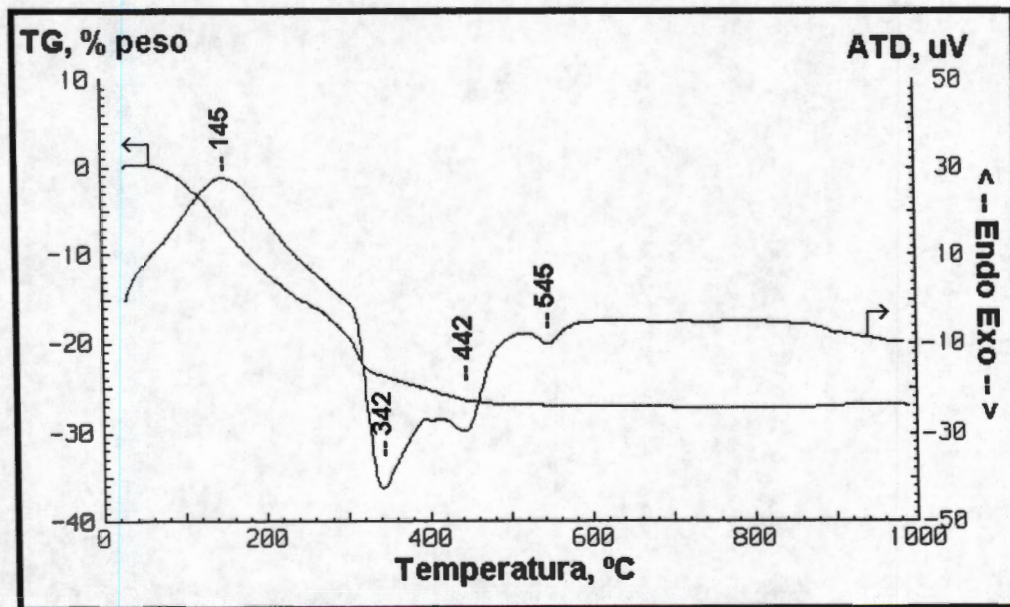


Figura 27. Análisis térmico (TG y TD) del sólido 15ATF-ZrO₂-7.

El pico exotérmico entre 280 y 340°C, observado en los sólidos obtenidos a pH 5 y 7, está relacionado con el proceso de anclaje del ATF con el ZrO₂. Cuando la muestra es obtenida a pH 3, se observa un pico exotérmico muy ancho seguido por la pérdida de masa correspondiente a la producción de agua. Esta agua es formada por los tres protones libres que reaccionan con los grupos OH del ZrO₂, lo que origina la posible formación de enlaces Zr-O-W entre los oxígenos terminales W=O del ATF y las especies ≡Zr⁺. El proceso exotérmico de la formación de agua y el proceso endotérmico de deshidratación son simultáneos por lo que el pico es muy ancho [148,152], además el pH también favorece la existencia de grupos OH en la superficie, los cuales son deshidroxilados en esta etapa.

Cuando el pH de síntesis incrementa se favorece la reacción de condensación, esto afecta la existencia de grupos OH en la superficie del sólido, por lo que este evento es más estrecho.

Entre 420 y 450°C, se presenta un pico exotérmico originado por la cristalización parcial del ZrO₂ en la fase tetragonal metaestable [145]. Conforme el pH de reacción varía, la intensidad de este evento incrementa por lo que se espera que existan diferentes grados de transformación en los diferentes sólidos. Además, se ha reportado que la temperatura de descomposición de las unidades Keggin del ATF está entre 450 y 580°C [152], este proceso exotérmico no es observado claramente. Sin embargo, el incremento asintótico a la línea base de este pico exotérmico, enmascara este proceso de descomposición del ATF. Por último, existe un proceso exotérmico entre 720 y 740°C, este se debe a la cristalización de especies de WO₃ formados por la descomposición del ATF [148,149].

En la tabla 11 se resumen las características principales de los eventos termoquímicos durante el análisis térmico.

Tabla 11. Características de los eventos termoquímicos.

Evento	Características, ($T_{\max}^a/^\circ\text{C}$ y % pp ^b)			$\Delta T/T$ (interpretación)
	25ATF-Z-3	25ATF-Z-5	25ATF-Z-7	
I	142 (6 %)	152 (12 %)	154 (10.2%)	Endo (desorción H ₂ O)
II	225 (3%)	240 (8%)	270 (4.4%)	Endo (desorción H ₂ O)
III	370 ^c (2 %)	287 (5 %)	303 (6%)	Exo (anclaje ATF)
IV	444 (3 %)	428	438 (3 %)	Exo (cristalización ZrO ₂)
V	726	726	733	Exo (cristalización WO ₃)

^a Temperatura máxima del evento termoquímico determinado por las curvas ATG.

^b pp= pérdida de peso determinado por ATG.

^c Temperatura en la cual este evento en particular comienza (pico ancho).

14. Análisis Textural

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos 25ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C, son mostradas en las Figuras 28, 29 y 30. Todas las isothermas fueron del tipo IV [115,118], característica de sistemas mesoporosos bien desarrollados (tamaño de poro entre 20 y 500 Å [115]). Los sólidos con 15% en peso de ATF presentan el mismo tipo de isoterma de adsorción, por lo que no se muestran las figuras. La forma de la histéresis que presentaron los sólidos se debe a que el proceso de desorción no sigue el mismo camino que el proceso de adsorción, por lo que existe un lazo de histéresis del tipo H1, este comportamiento lo presentan modelos de aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular [118].

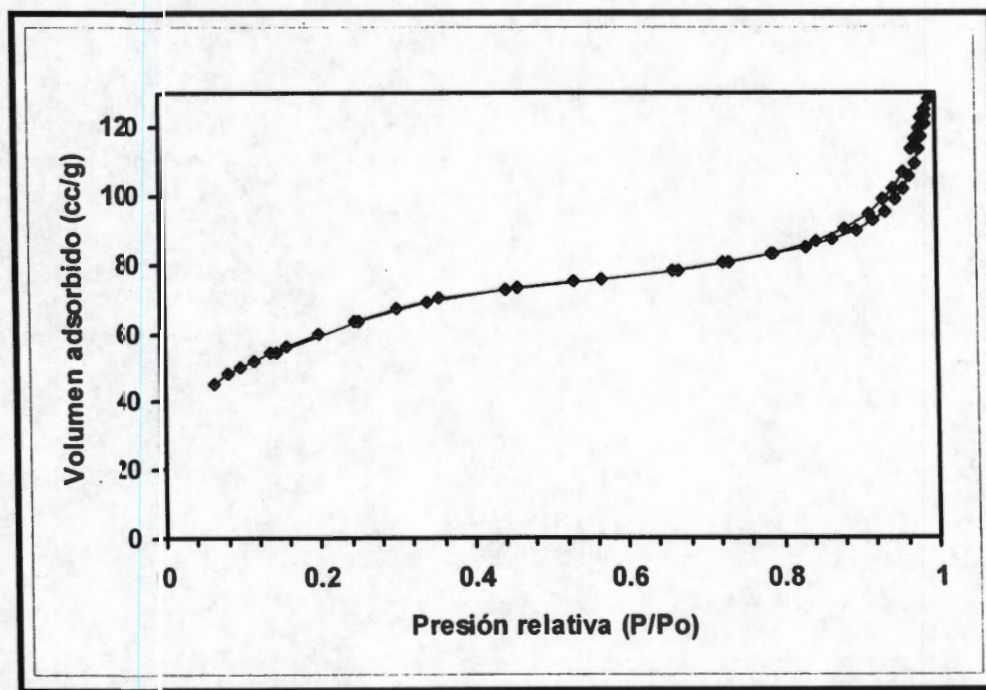


Figura 28. Isoterma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF-ZrO₂-3 calcinado a 400°C.

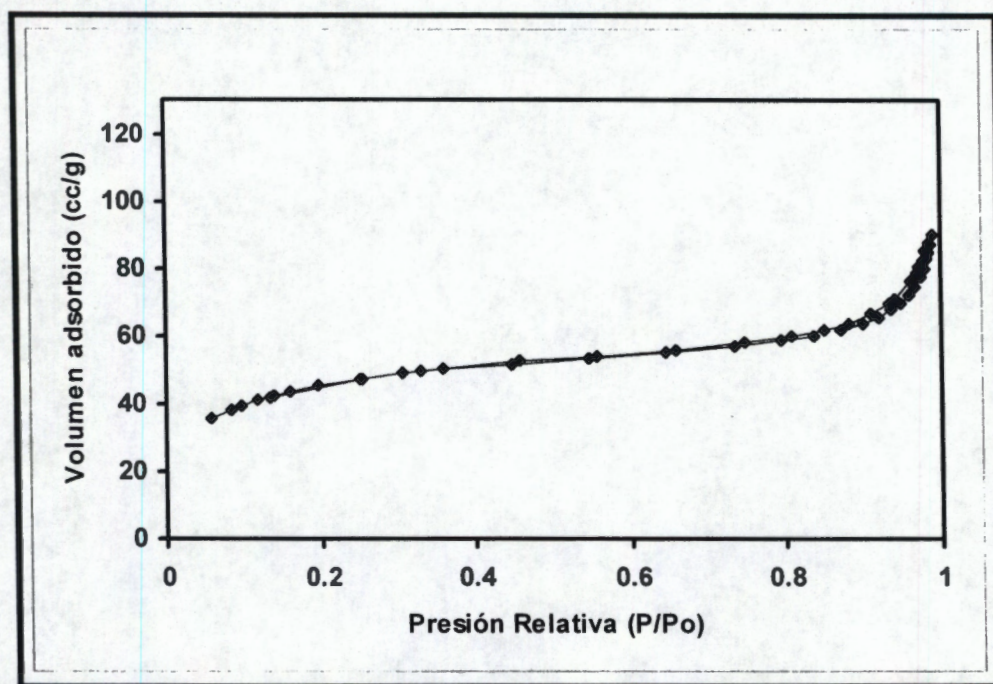


Figura 29. Isotherma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF- ZrO_2-5 calcinado a 400°C .

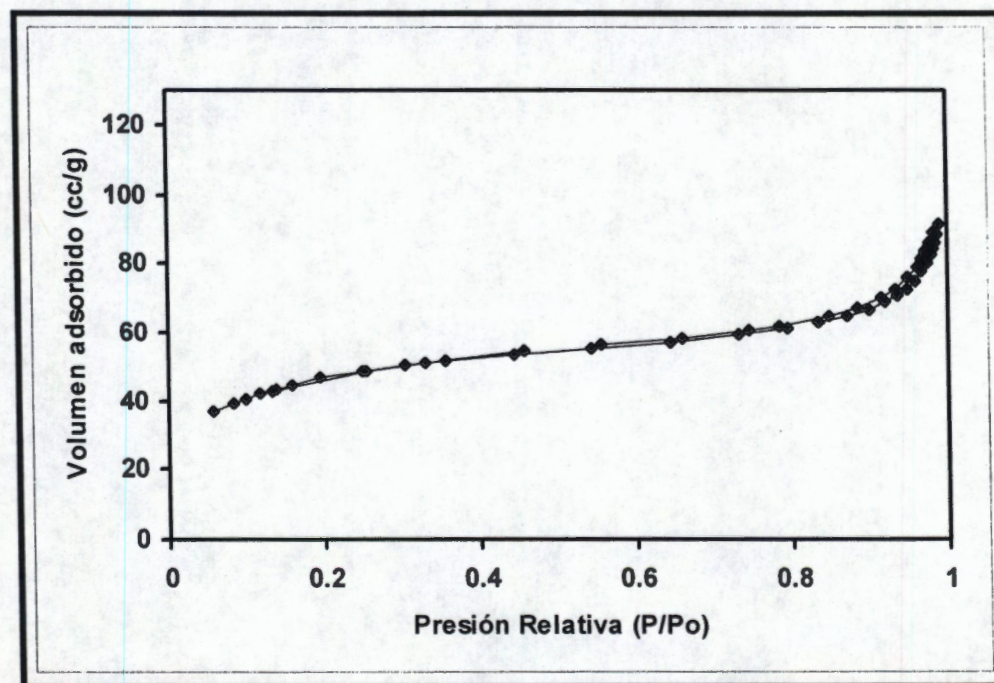


Figura 30. Isotherma adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C sobre 25ATF- ZrO_2-7 calcinado a 400°C .

En la tabla 12 se muestran los valores texturales más importantes de los sólidos, obtenidos mediante la adsorción de N_2 a $-196^\circ C$. El ZrO_2 obtenido por precipitación y calcinado a $400^\circ C$ presenta sinterización con un área superficial de $132 \text{ m}^2/\text{g}$ [153]. Al introducir una pequeña cantidad de ATF disminuye el área superficial, pero cuando se incrementa a 25 % de ATF se observa una estabilización muy importante de las propiedades texturales, tal y como ocurre con la adición de sulfatos [154]. Por ejemplo, 25ATF- ZrO_2 a pH 3, 5 y 7 presentaron valores de área superficiales de 220, 164 y 168, respectivamente. Esto indica un incremento en el área superficial del 66, 24 y 27 % en comparación con el ZrO_2 puro. Además, la forma de los isothermas de los sólidos nos indican la presencia de microporosidad ($p/p_0 < 0.2$), de tal forma que, para obtener el área de los microporos se realizó la sustracción del área de los mesoporos (BJH) del área BET total. De estos resultados observamos que conforme incrementa el contenido de ATF se obtiene área de microporos, mientras que a menores contenidos de ATF, en los sólidos obtenidos a pH 3 y 5, no se observa la formación de microporos (Tabla 12).

Tabla 12. Propiedades Texturales de los sólidos ATF- ZrO_2 sol-gel.

Sólido*	Área superficial específica ^a (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)	Área de mesoporos ^b (m^2/g)	Diámetro promedio poro (mesoporos) ^b (Å)
ZrO_2	132	-	-	69
25ATF- ZrO_2 -3	220	74	146	45
15ATF- ZrO_2 -3	74	-	74	63
25ATF- ZrO_2 -5	164	88	76	51
15ATF- ZrO_2 -5	92	-	92	60
25ATF- ZrO_2 -7	168	87	81	49
15ATF- ZrO_2 -7	177	104	73	44

*Calcinaados a $400^\circ C$, 4 horas con flujo de aire.

^aMétodo Bet, ^bMétodo BJH.

Se ha reportado por los grupos de Kirkbir y Klein [155,156] que al utilizar HCl como catalizador de hidrólisis se obtienen sólidos con poros pequeños y uniformes (< 20-40Å), lo que genera áreas específicas grandes además de estabilidad térmica relativamente alta. El uso de ácidos orgánicos (como ácido acético) disminuye la resistencia del gel, sin afectar el tamaño del poro del material resultante. Mientras que en condiciones neutras se obtiene una distribución de poros no tan uniforme, lo que da como resultado áreas específicas intermedias. En la Tabla 12 se muestra que el ZrO_2 tiene un diámetro de poro promedio de 69 Å. Con la adición del ATF al ZrO_2 , los sólidos resultantes muestran una reducción del tamaño de los poros de 69 Å del ZrO_2 , formándose poros de entre 40 y 60 Å. Estos resultados se pueden explicar considerando que una unidad Kegin (UK) tiene aproximadamente 10 Å de diámetro, y su localización en los poros grandes (69 Å) reduce el tamaño de estos poros. Además podemos observar que aunque no existe un cambio drástico en el diámetro promedio de poro de los diferentes sólidos, se incrementa la población de poros con el mismo diámetro.

15. Difracción de Rayos-X.

A presión atmosférica el ZrO_2 puede existir en tres posibles estructuras: monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable por debajo de los $1170^\circ C$. La fase tetragonal ha sido observada a temperaturas entre 1170 y $2370^\circ C$. Finalmente, la fase cúbica es estable desde $2370^\circ C$ hasta el punto de fusión del ZrO_2 a $2680^\circ C$.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos calcinados a diferentes temperaturas y del ATF puro, se muestran en las figuras 31-37. A bajas temperaturas los patrones DRX muestran picos muy anchos característicos de un material amorfo o poco cristalino a la fase tetragonal metaestable del ZrO_2 .

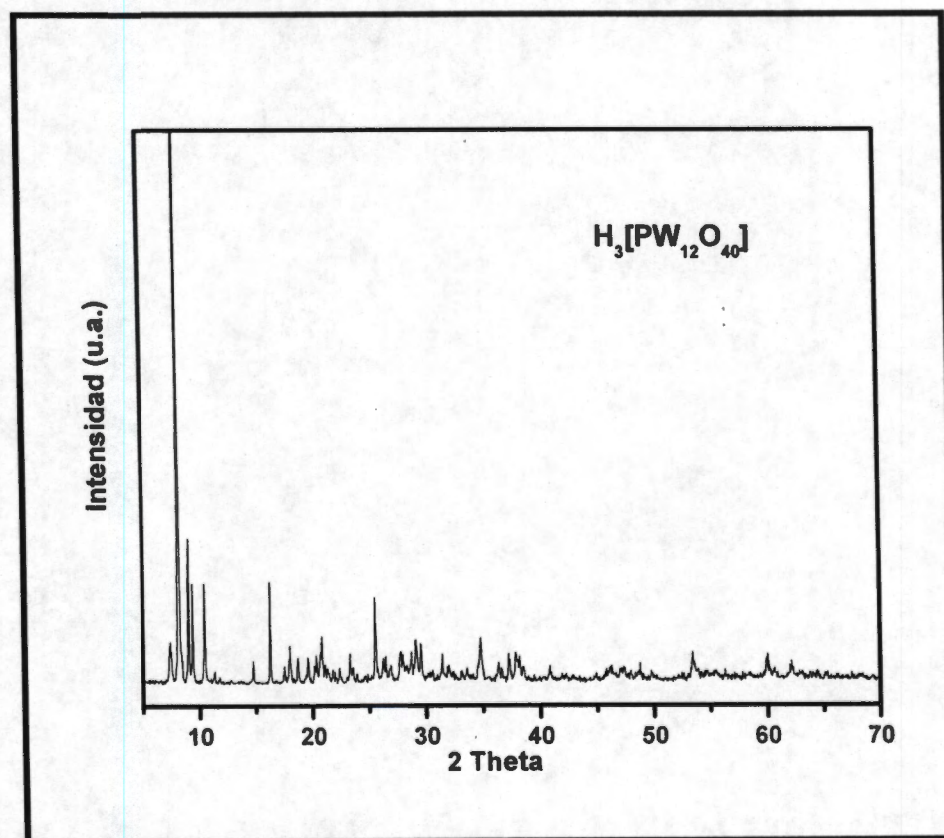


Figura 31. DRX del ácido tungstofosfórico puro (ATF).

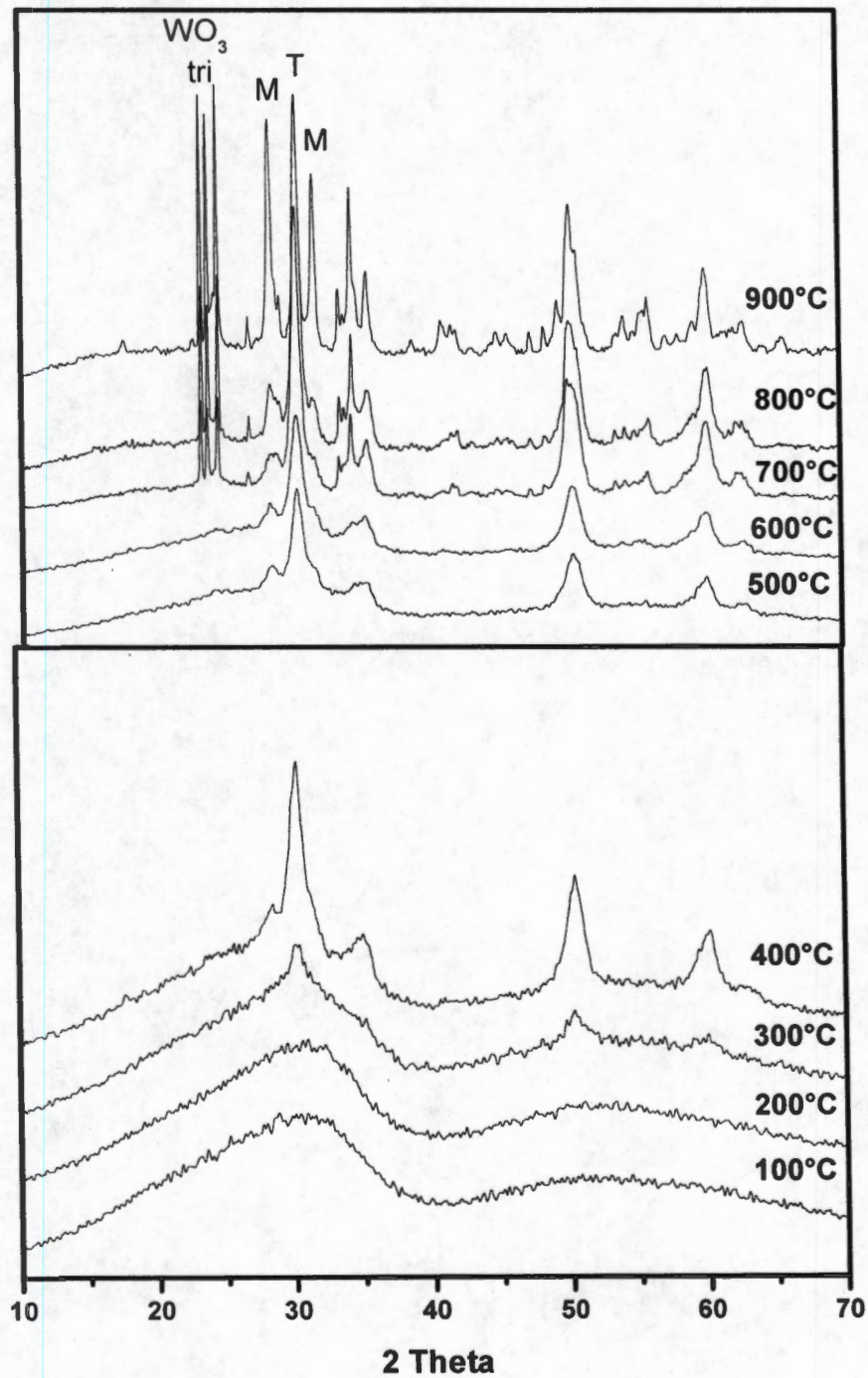


Figura 32. DRX del sólido 15ATF-ZrO₂-3 calcinado a diferentes temperaturas.

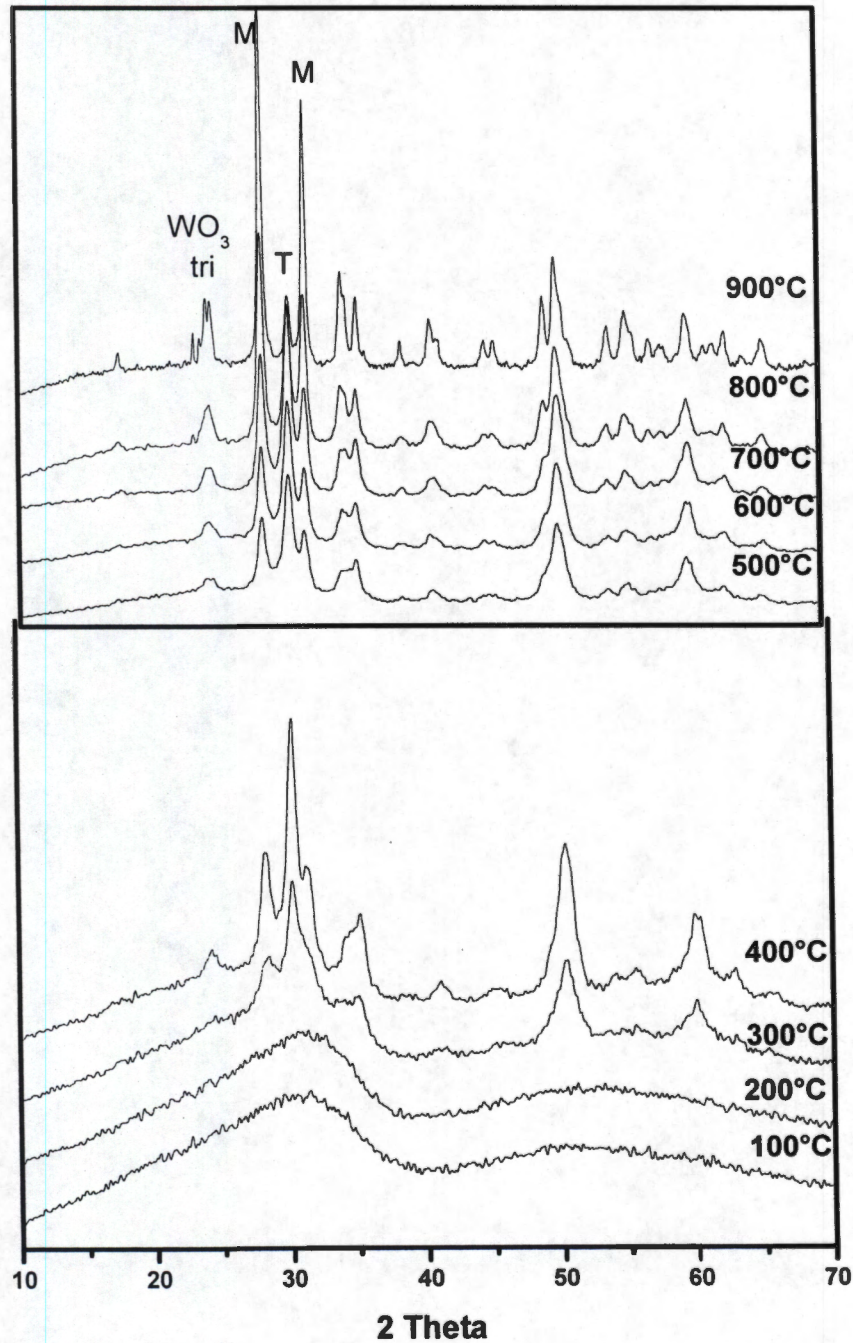


Figura 33. DRX del sólido 25ATF-ZrO₂-3 calcinado a diferentes temperaturas.

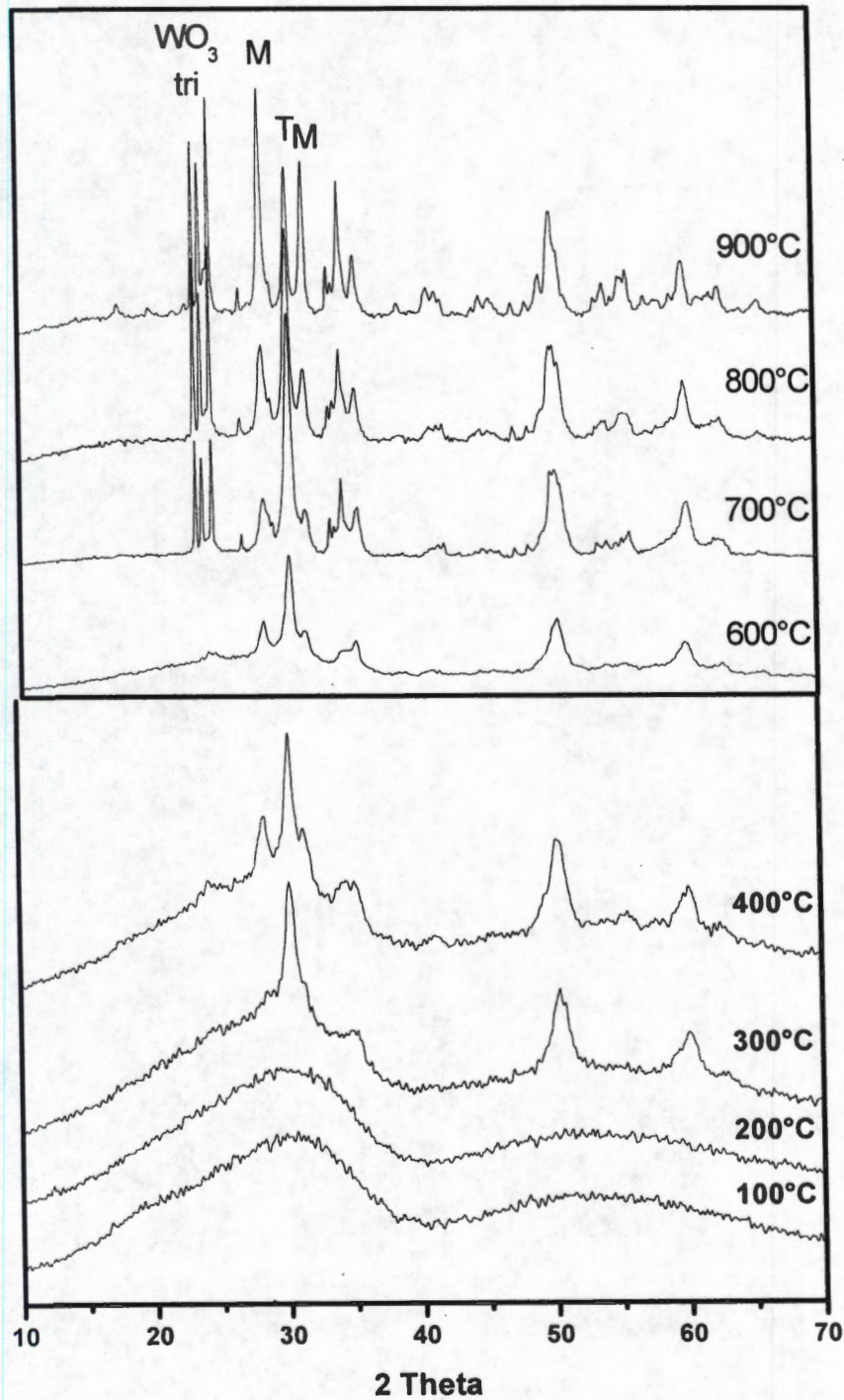


Figura 34. DRX del sólido 15ATF-ZrO₂-5 calcinado a diferentes temperaturas.

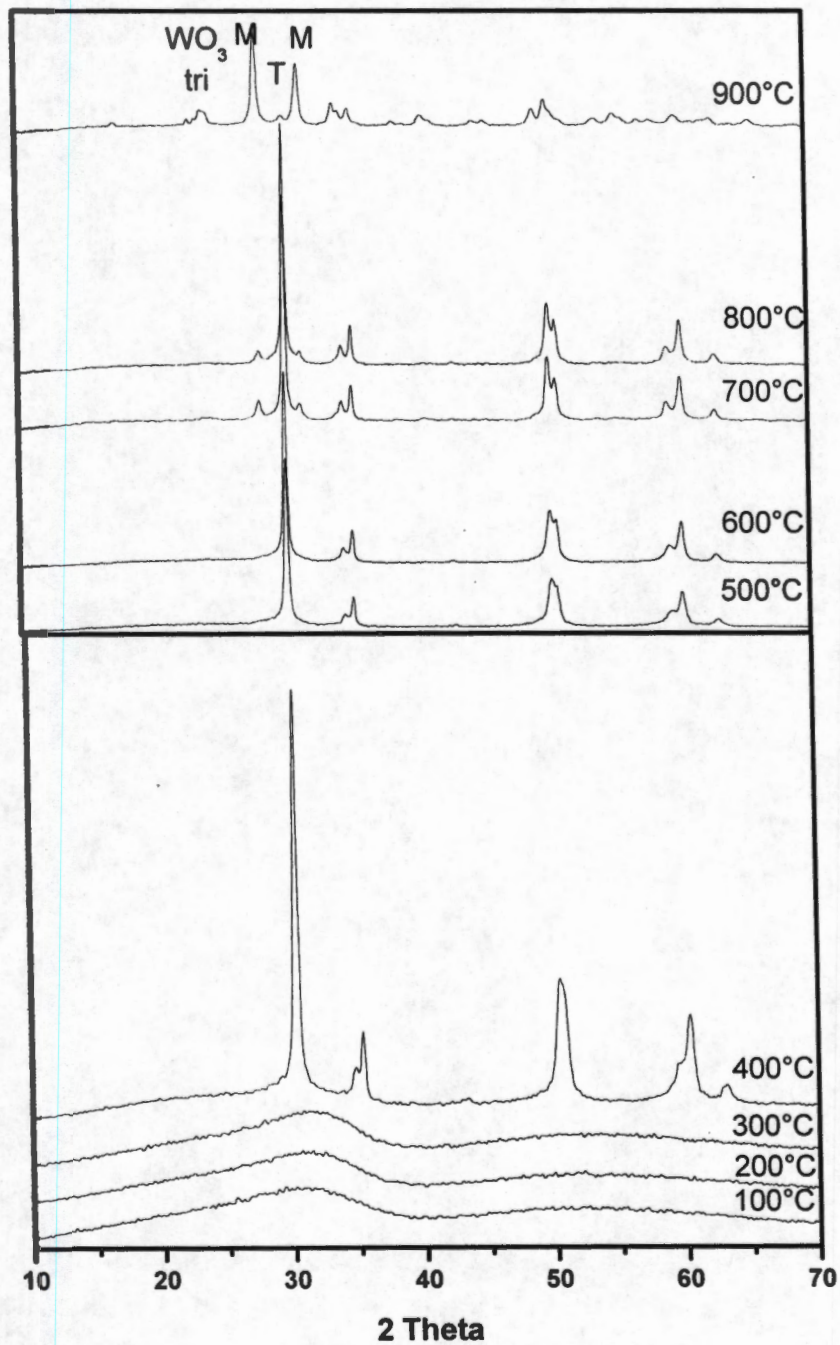


Figura 35. DRX del sólido 25ATF-ZrO₂-5 calcinado a diferentes temperaturas.

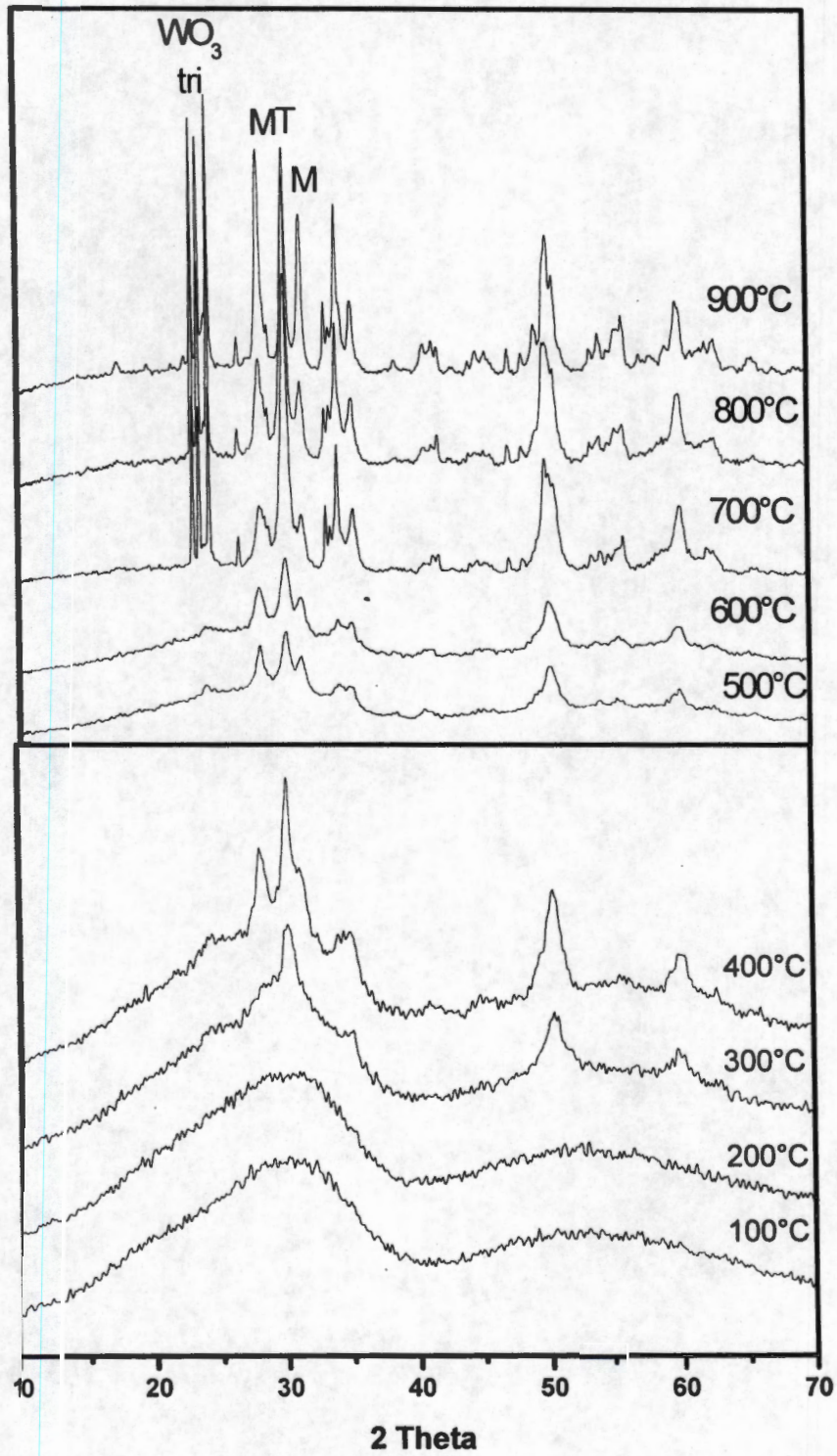


Figura 36 DIRX del sólido 15ATF-ZrO₂-7 calcinado a diferentes temperatura;

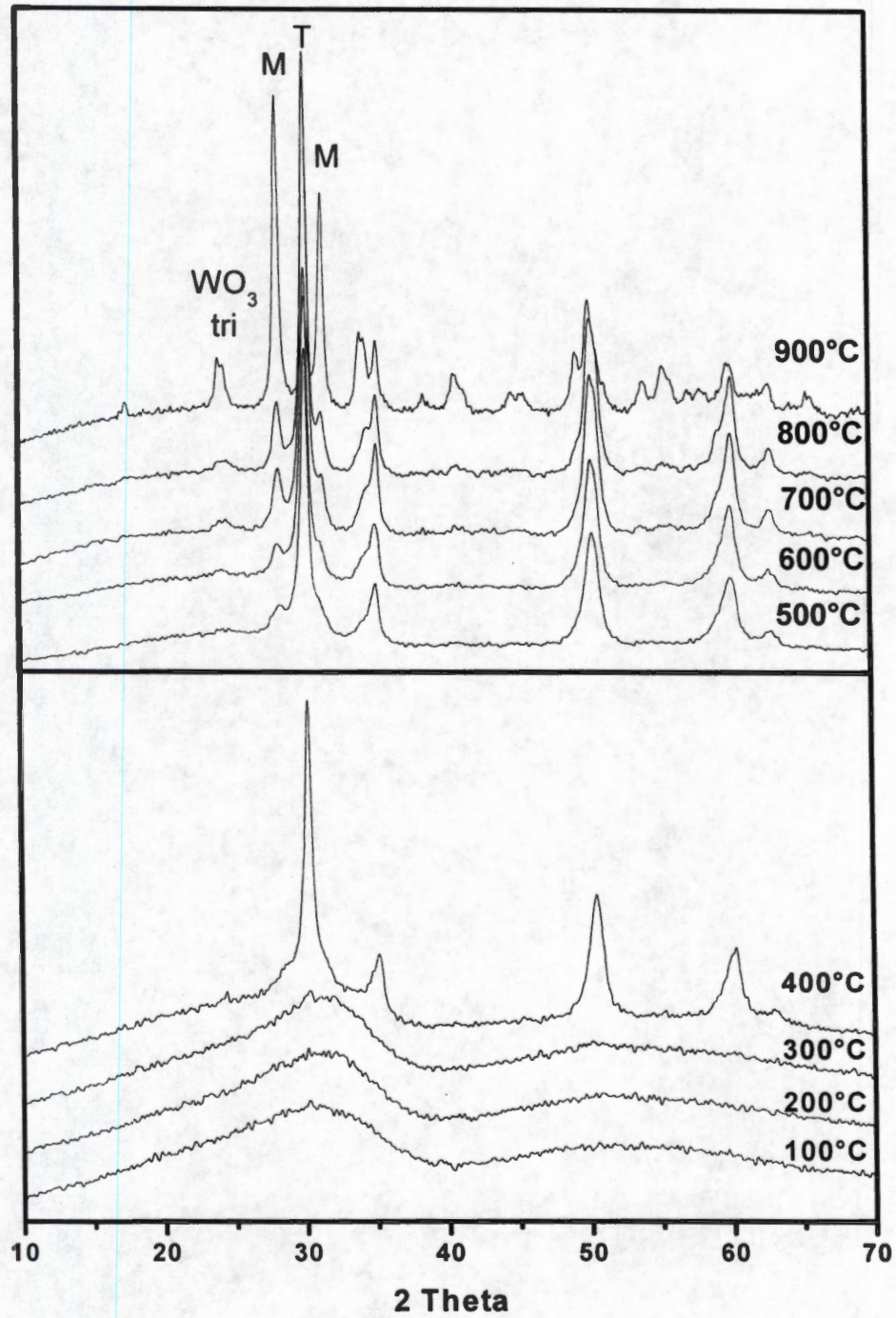


Figura 37. DRX del sólido 25ATF-ZrO₂-7 calcinado a diferentes temperaturas.

El espectro DRX del ATF puro reportado en la literatura, muestra un pico principal a $2\theta \sim 10.4^\circ$ [153,157]. La ausencia de este pico en los diferentes sólidos aun con 25 % en peso de ATF nos indica que, las partículas del ATF son demasiado pequeñas y/o se encuentran altamente dispersas aproximándose a una capa bidimensional de especies ATF. Estos resultados sugieren una fuerte interacción entre el ATF y el ZrO_2 . De acuerdo con estos resultados, Izumi y Bardin reportaron que los picos DRX característicos del HPA en el sólido con 20% en peso de ATF en SiO_2 solo son distinguibles por arriba de esa concentración de ATF [22,61], lo cual confirma la existencia de una capa bidimensional por debajo de una concentración crítica. Además, se requiere de un tamaño mínimo de los cristales de ATF ($\approx 50 \text{ \AA}$) para ser detectado por DRX.

Los resultados del tratamiento térmico de las muestras demuestran que antes de 300°C son sólidos amorfos, independientemente del catalizador de síntesis y la concentración. En todas las muestras con 15% de ATF (figuras 32, 34 y 36), la cristalización de los polimorfos del ZrO_2 , tetragonal (T) y monoclinica (M), ocurren con el incremento de temperatura, desarrollándose estas fases muy lentamente, además de que las intensidades de las reflexiones son bajas. La presencia de cada fase fue determinada por el pico (111) de la fase tetragonal a $2\theta \sim 30^\circ$ y los picos (-111) y (111) de la fase monoclinica a $2\theta \sim 28$ y 31.5° , respectivamente. Cuando HCl, CH_3COOH e NH_4OH son utilizados como catalizadores de hidrólisis, la estructura amorfa presenta un pico principal muy ancho con centro ubicado en la posición asociado con la reflexión (111) del ZrO_2 tetragonal a 400°C . Con el incremento de temperatura la fase tetragonal metaestable se transforma parcialmente a la fase monoclinica. A 600°C , picos asociados a las fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 son mas definidos; sin embargo, es aun evidente que existe una parte amorfa en los materiales, debido a que existe una desviación de la línea base entre 20 - 35° (2θ). A mayores temperaturas (700°C) esta desviación de la línea base desaparece, dando lugar a tres reflexiones muy fuertes asociadas al WO_3 triclinico y $W_{18}P_2O_{59}$ (WP); además de que los picos asociados al ZrO_2 tetragonal y monoclinico continúan incrementando su intensidad, el

porcentaje de cada una de estas fases esta en función del pH de síntesis [158]. Trazas de $Zr_2WO_4(PO_4)_2$ (WPZ) fueron detectadas a 900°C . Lo cual concuerda con los resultados obtenidos en análisis térmico.

$W_{18}P_2O_{59}$ [PDF Card No. 41-0371. Powder Difraccion File, ICDD, Pennsylvania, USA (2000)] y WO_3 [PDF Card No. 3-1395. Powder Difraccion File, ICDD, Pennsylvania, USA (2000)] tienen un espectro DRX similar; las tres reflexiones más intensas de ambos compuestos (23.098 , 23.567 y 24.327° , 2θ) [12,159] están prácticamente en la misma posición, variando solamente en sus intensidades relativas; sin embargo, la identificación de WP fue confirmada por tres picos pequeños relativamente a 33.239 , 47.198 y 48.33° (2θ) en donde su existencia solo se debe a esta fase. Por otro lado, la formación de WO_3 triclinico esta asociado con el incremento en la intensidad del pico a 24.327 (2θ) con el aumento de temperatura (900°C). Este comportamiento fue observado para las tres muestras, independientemente del valor del pH. (figuras 32, 34 y 36).

Mientras tanto, con mayor contenido de ATF (25%), figuras 33, 35 y 37, el comportamiento en la cristalización es completamente diferente. Los polimorfos del ZrO_2 aparecen entre $300-800^\circ\text{C}$ y $500-900^\circ\text{C}$, para un pH de 3 y 7, respectivamente; por otro lado, cuando se usa CH_3COOH como catalizador de síntesis, solo se forma la fase ZrO_2 tetragonal, presentando una buena cristalinidad entre $400-600^\circ\text{C}$, después, la transformación tetragonal-monoclínica es muy lenta. Arriba de 900°C , trazas de WP son detectadas, excepto para pH =7. En todas las muestras, 25ATF- ZrO_2 , la presencia de la fase amorfa no es vista después de calentar a 400°C .

Del análisis DRX se demuestra que la adición de ATF retarda la formación de la fase monoclínica del ZrO_2 . La estabilización de la fase tetragonal ZrO_2 por varios dopantes, incluyendo sulfatos, es un fenómeno conocido por la comunidad científica [160-162]. Además se ha demostrado que la fase tetragonal es más importante para la formación de centros ácidos [12,18].

En el sólido 25ATF-ZrO₂ obtenido a pH=3 calcinado a 400 y 600°C, se obtiene preferentemente la fase tetragonal del ZrO₂, mientras que cuando se calcina a 800°C, se obtiene una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, siendo esta ultima la de mayor concentración. Cuando el ATF se descompone, las especies WO₃ tienden a emigrar a la superficie del sólido, formando cristales mayores de 50 Å que son detectados por DRX, este efecto también favorece la formación de la fase monoclinica.

En la siguiente tabla se muestran las zonas de estabilización de fases de los diferentes sólidos.

Sistema ZrO₂-ATF SOL-GEL.

	ZrO ₂ - 15 % ATF			ZrO ₂ - 25 % ATF		
	pH=3	pH=5	pH=7	pH=3	pH=5	pH=7
Fresco	A	A	A	A	A	A
100	A	A	A	A	A	A
200	A	A	A	A	A	A
300	Zt*	Zt*	Zt*	Zt*+Zm*	A	A
400	Zt*+Zm*	Zt*+Zm*	Zt*+Zm*	Zt+Zm	Zt	Zt
500	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt	Zt+Zm*
600	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt	Zt+Zm
700	Zt+Zm+WP +W	Zt+Zm +WP+W	Zt+Zm +WP+W	Zt+Zm	Zt+Zm	Zt+Zm
800	Zt+Zm+WP +W	Zt+Zm +WP+W	Zt+Zm +WP+W	Zm+Zt	Zt+Zm	Zt+Zm
900	Zt+Zm+WP +W+WPZ	Zt+Zm+WP+ W+WPZ	Zt+Zm+WP+ W+WPZ	Zm+Zt+ WP*	Zm+Zt+WP	Zm+Zt
1000	Zm+WP +W+WPZ	Zm+WP +W+WPZ	Zm+WP +W+WPZ	Zm+WP*	Zm+WP*	ZmSS

A= amorfo

Zt= Zirconia Tetragonal, ZrO₂ (50-1089).

Zm= Zirconia Monoclinica, ZrO₂ (37-1484).

WP= W₁₈P₂O₅₉ (41-371).

W= Oxido de tungsteno triclinico, WO₃ (32-1395).

WPZ= Zr₂WO₄(PO)₄ (43-258).

SS= Solución sólida.

*= Trazas.

16. Espectroscopia Raman.

El espectro Raman del ATF puro mostrado en la figura 38 es el mismo al reportado en la literatura [148,163,164]. Algunas frecuencias importantes del ATF en la discusión son presentadas en la Tabla 13 con sus asignaciones respectivas. La estructura Keggin ilustrada en la figura 2, esta formada por un tetraedro central PO_4 rodeado por 12 octaedros WO_6 arreglados en cuatro grupos de tres octaedros compartiendo los bordes, W_3O_{13} . En esta estructura existen cuatro tipos de átomos de oxígeno (internos, O_a ; bordes, O_b ; esquinas O_c y terminales, O_d).

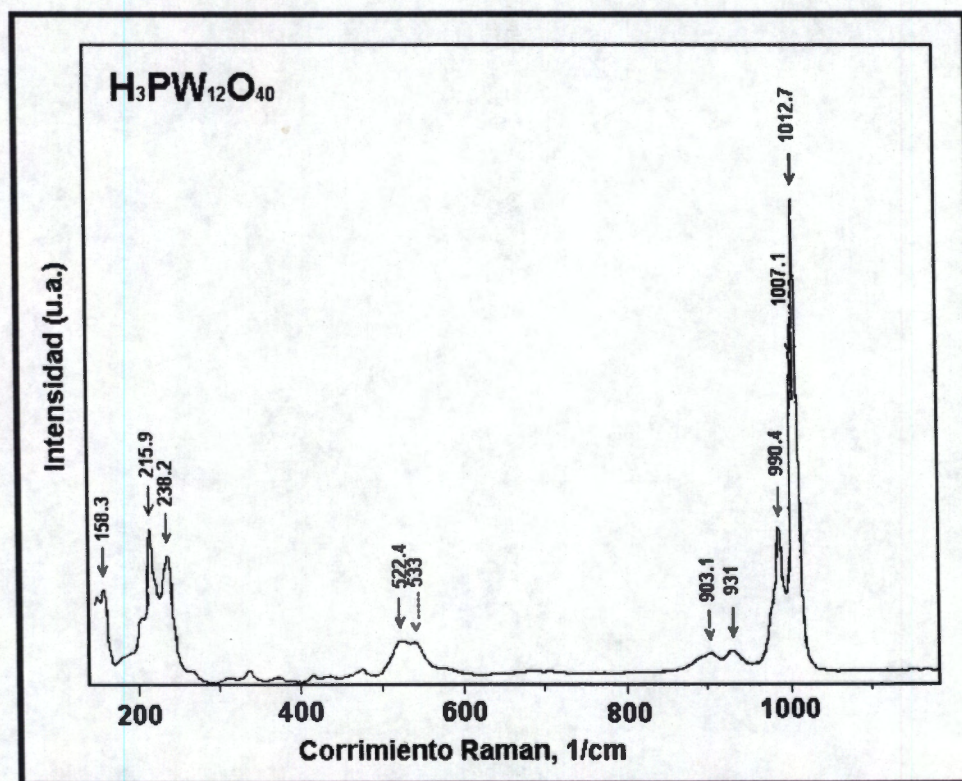


Figura 38. Espectro Raman del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ puro (ATF).

Tabla 13. Algunas asignaciones Raman correspondientes al ATF puro.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
ν_1 (P-O _a)	1012, 1007, 990
ν (M-O _d)	931,903
ν_s (W-O _c -W)	533
ν_4 (P-O _a)	522
ν (W-O _b -W)	238
ν_s (W-O _a)	215
R'-PO ₄	158

Los espectros Raman de la serie 15ATF-ZrO₂ obtenidos a diferentes valores de pH y calcinados a 400°C se muestran en la Figura 39. La existencia de bandas muy anchas entre 500-570 y cercana a 220 cm⁻¹, indica que las muestras son amorfas o poco cristalinas, lo que corrobora los resultados obtenidos por DRX. Además, debido a la anchura de estas bandas, las asignaciones propias del ATF (522, 238 y 215 cm⁻¹) se encuentran traslapadas. Las bandas a 181 y 394 cm⁻¹ son asignadas, al inicio de la cristalización del ZrO₂ a la fase tetragonal [165-167]. También en esta figura, claramente se puede observar el efecto del valor del pH de síntesis, las bandas asignadas a las vibraciones del fosfato (997 y 977 cm⁻¹) son claramente visibles en el sólido obtenido a pH de 3. Sin embargo, cuando el sólido es obtenido a pH 5 y 7, las bandas asignada a la vibración del fosfato desaparecen y la banda a 925 cm⁻¹ domina en el espectro, esta banda es característica de especies de oxido de tungsteno coordinados superficialmente [168]. Pequeñas bandas alrededor de 824 cm⁻¹ corresponden a la vibración del enlace W-O-W; la anchura de estas dos bandas (925 y 824 cm⁻¹) y la presencia de pequeños picos nos indica la existencia de una amplia distribución de especies con diferente geometría teniendo ordenes de enlace W-O variables. Una banda pequeña a 601 cm⁻¹, observada en el sólido obtenido a pH 3, es asignada a la posible formación de enlaces Zr-O-W, resultado de la interacción entre el ATF y el ZrO₂, este tipo de enlace es responsable de la formación de centros ácidos fuertes [12].

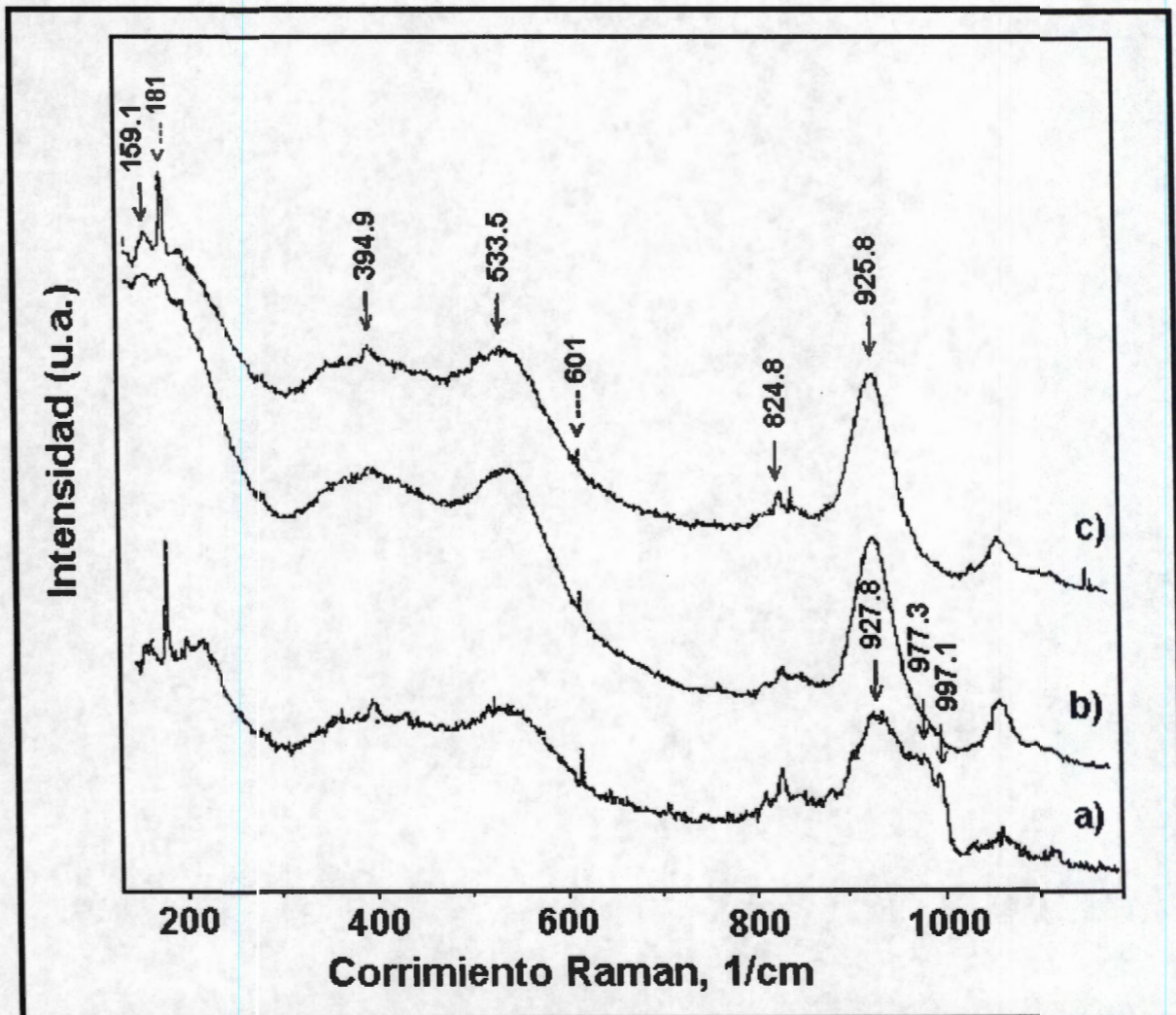


Figura 39. Espectros Raman de los sólidos calcinados a 400°C. a) 15ATF-ZrO₂-3, b) 15ATF-ZrO₂-5 y c) 15ATF-ZrO₂-7.

En la serie 25ATF-ZrO₂, el espectro Raman del sólido obtenido a pH 3 es cubierto completamente por la luminiscencia de la muestra (Figura 40 a), por lo que es imposible obtener información sobre este sólido. La existencia de bandas anchas también nos indica que las muestras son amorfas o poco cristalinas, lo cual provoca traslape de bandas lo que impide tener una clara identificación de las mismas. A valores de pH 5 y 7 Figura 40 b y c) los sólidos presentan tres bandas sobrepuestas y ligeramente corridas hacia el rojo, a 993, 976 y 938 cm⁻¹, estas tres bandas traslapadas corresponden a las bandas 1012, 1002 y 990 cm⁻¹ del ATF puro [163,164] asignadas a

la vibración del enlace formado por el P y los oxígenos internos (P-O_a), esto confirma la preservación de la estructura Keggin del ATF. La disminución de las frecuencias de vibración es interpretada como un debilitamiento en la simetría del ATF, debido a la interacción entre el HPAs y ZrO₂. También en estos espectros se observa el corrimiento hacia el rojo de las frecuencias asignadas a las vibraciones W-O_d y/o W-O_c-W (931 → 847 y 903 → 824 cm⁻¹) [161], Tanto la banda ancha cerca de 938 cm⁻¹ como el desplazamiento de las frecuencias de vibración, confirman el debilitamiento de los enlaces W=O, debido posiblemente a las interacciones de las especies ≡Zr⁺ con este tipo de enlaces, sugiriendo la formación de un enlace Zr-O-W. Scheithauer y colaboradores [161] reportaron que el corrimiento del intervalo típico de la vibración W-O-W se debe a posibles vibraciones de los enlaces W-O-Zr ubicándose en una mayor frecuencia debido a la masa menor del Zr e incrementando posiblemente la fuerza del enlace. La posición de este enlace se encuentra en 601 cm⁻¹ siendo reportada en los trabajos de Sun y Zhao [12,169].

En esta misma figura se observan bandas a 181, 200, 365 y 390 cm⁻¹ asignadas a la fase tetragonal del ZrO₂, mientras que una banda Raman en la posición de 430 cm⁻¹ es asignada a la fase monoclinica [165-167]. La diferencia en estos sólidos es la aparición de la banda asociada a la fase monoclinica en función del pH de síntesis. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis DRX, ya que el sólido que presenta ambas fase del ZrO₂ a 400°C es el obtenido a pH de 7.

Otro resultado importante es el referente con el contenido de ATF, cuando el contenido es de 15 % en peso existe probablemente una parcial descomposición de la unidad Keggin del ATF, ya que existe una notable disminución de la banda asociada al ambiente del átomo de P central. Sin embargo, cuando el contenido aumenta a 25 % en peso de ATF, las unidades Keggin se agrupan formando pequeños cluster cuyo tamaño es menor de 50 Å ya que no son detectados por el análisis DRX. Además, esto favorece la estabilidad de las unidades Keggin ya que mantienen su estructura en los diferentes valores de pH de síntesis.

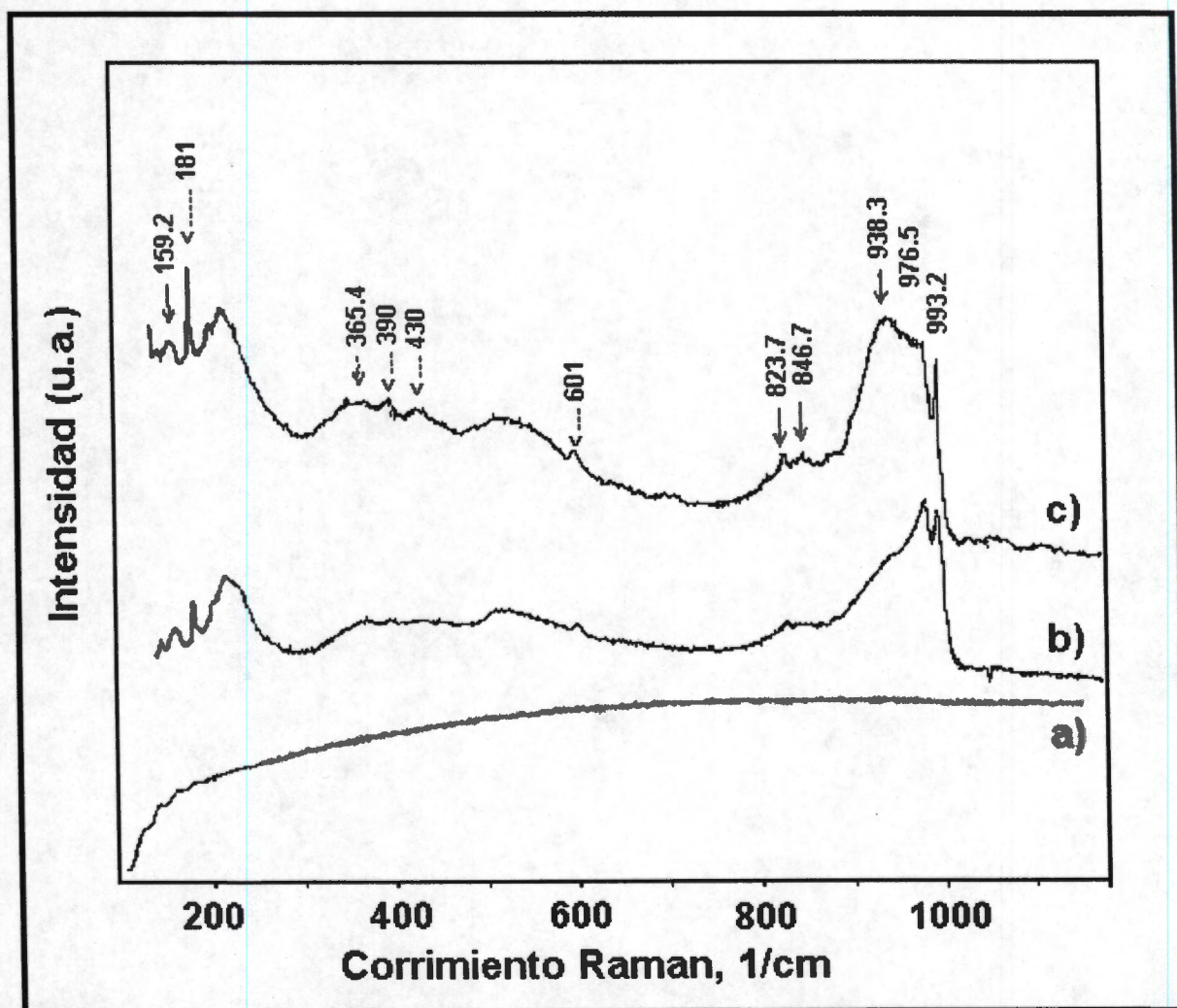


Figura 40. Espectros Raman de los sólidos calcinados a 400°C. a) 25ATF-ZrO₂-3, b) 25ATF-ZrO₂-5 y c) 25ATF-ZrO₂-7.

17. Espectroscopia FTIR.

Los análisis por FTIR de las muestras apoyan lo dicho en la discusión de los resultados obtenidos en los estudios térmicos. La discusión de los espectros FTIR se realiza en tres partes, primero, analizaremos la región de 4000 a 1500 cm^{-1} (presencia de grupos OH); posteriormente, discutiremos la estabilidad del ATF; y finalmente analizaremos el tipo de sitios ácidos presentes en los sólidos.

Los espectros tomados para las diferentes muestras indican la presencia de una gran cantidad de hidroxilos y pueden ser observados en la región 3800-3000 cm^{-1} asignados a la frecuencia de vibración de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes, figuras 41 a 43. Además, una banda débil a 1616 cm^{-1} es asignada a la vibración de deformación del enlace O-H [170].

Los oxihidrilo (OH) se deben a la presencia de: agua fisisorbida, agua de cristalización del sólido, agua de cristalización del ATF, alcoholes residuales, alcóxido precursor sin reaccionar y también grupos OH asignados a los iones Zr^{4+} superficiales. Durante los procesos térmicos, las muestras sufren pérdida de agua, disolventes orgánicos residuales (generalmente alcoholes), deshidroxilación por la pérdida de grupos OHs de aquellos grupos hidroxilos que conforman la coordinación de los iones zirconilos presentes en la superficie de la red del material.

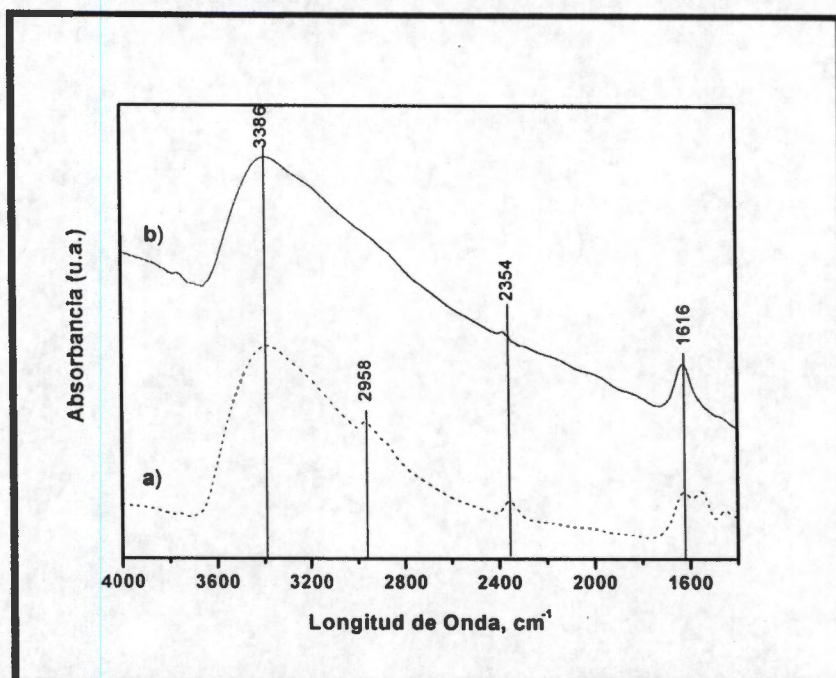


Figura 41. Espectros FTIR de la evolución de las bandas de los grupos O-H de la muestra 25ATF-ZrO₂ obtenido a pH 3. a) seca a 100°C y b) calcinada a 400°C.

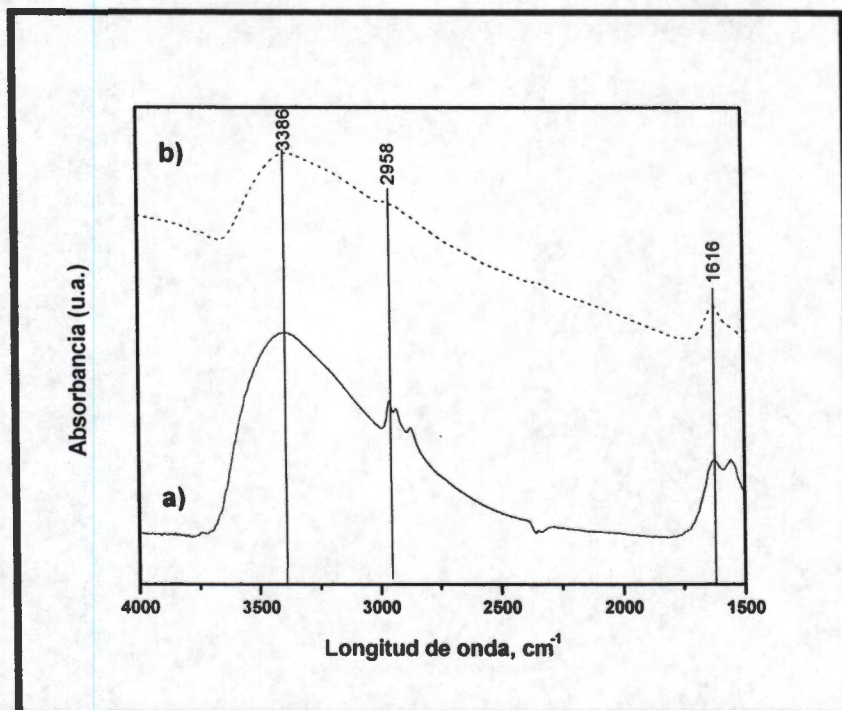


Figura 42. Espectros FTIR de la evolución de las bandas de los grupos O-H de la muestra 25ATF-ZrO₂ obtenido a pH 5. a) seca a 100°C y b) calcinada a 400°C.

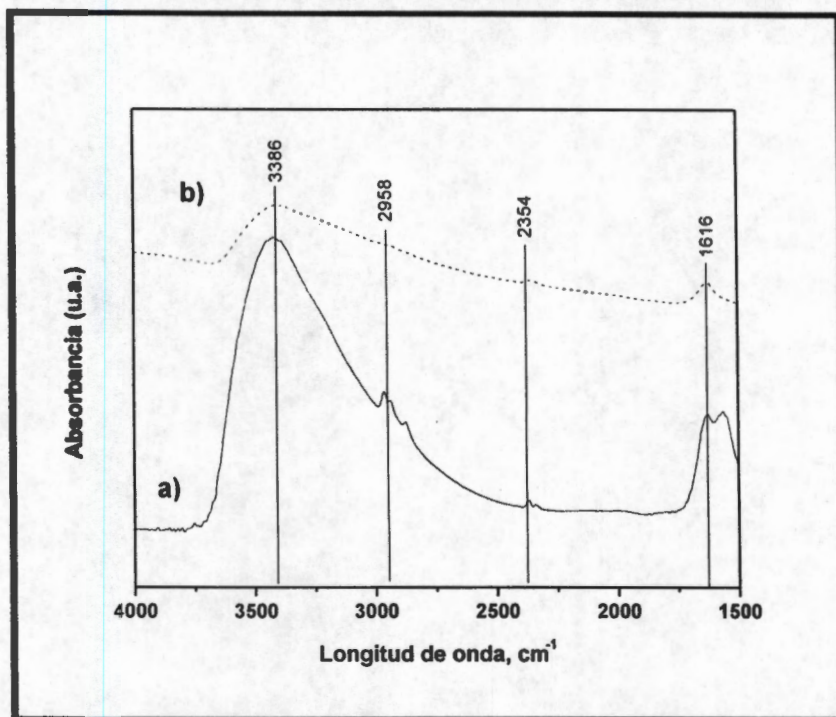


Figura 43. Espectros FTIR de la evolución de las bandas de los grupos O-H de la muestra 25ATF-ZrO₂ obtenido a pH 7. a) seca a 100°C y b) calcinada a 400°C.

La presencia del solvente como del alcoxido precursor es corroborada por las bandas situadas en el intervalo de 2962-2853 cm⁻¹, las cuales, corresponden a vibraciones longitudinales del enlace C-H de los grupos -CH₃ y -CH₂- [170].

En estos espectros se observa, que durante el proceso en el cual los sólidos son tratados térmicamente a 400°C, el agua de hidratación ha sido removida, llevándose a cabo la deshidroxilación de las especies a mayores temperaturas, pero permaneciendo un gran número de hidroxilos a esta temperatura (bandas a 3386 y 1616 cm⁻¹). También se observa la desaparición de las bandas asignadas a los grupos -CH₃ y -CH₂-.

La red del sólido presenta una gran contracción durante el tratamiento térmico debido a arreglos en la red por la salida de sustancias que permanecen en el material seco. Además de agua adsorbida y residuos orgánicos se pierde agua producto de la deshidroxilación, lo cual lleva a la formación de enlaces nuevos durante la salida de grupos OHs.

Conforme el valor del pH incrementa, se observa un aumento en intensidad de las bandas asignadas a los grupos OH en los sólidos secos a 100°C. Esto se debe a que se favorece la reacción de condensación sobre la de hidrólisis, atrapando dentro de la estructura moléculas del solvente así como del alcóxido precursor, lo cual queda comprobado con las bandas asignadas a las vibraciones de los grupos OH, $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$. Sin embargo, los grupos hidroxilos más estables se encuentran en el sólido obtenido a pH 3, ya que permanece un gran número de estos grupos aun a 400°C. Esto concuerda con los resultados obtenidos y discutidos en el análisis térmico.

Evidencia de la retención de la estructura tipo Keggin del ATF en el sólido fue obtenida tanto por el análisis de espectroscopia Raman, discutido en la sección anterior, y por los espectros FTIR de los diferentes sólidos. Debido a que son indetectables las bandas principales del ATF a bajos contenidos, sólo se muestran los espectros de los sólido con 25% en peso de este HPA. La estructura del ATF está constituida por un tetraedro PO_4 rodeado por doce octaedros WO_6 [35]. Thouvenot y col. reportaron que para el anion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, una banda de adsorción a 1080 cm^{-1} es asignada a la vibración del enlace P-O del tetraedro central PO_4 [164]. En las figuras 44 y 45 se muestran los espectros IR en el intervalo espectral de $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones de alargamiento P-O del grupo fosfato central en los aniones tipo Keggin, generalmente presentan una o dos bandas observadas entre 1050 y 1100 cm^{-1} . Este desdoblamiento es debido a la disminución en simetría del anion Keggin, originado por la interacción del ATF y el ZrO_2 . Las moléculas que contienen protones como el H_2O y los grupos Zr-OH superficiales son probablemente las que interaccionan fuertemente con los aniones Keggin debido a su naturaleza altamente polar, pueden formar un posible enlace Zr-O-W, como se demostró en los resultados del análisis Raman.

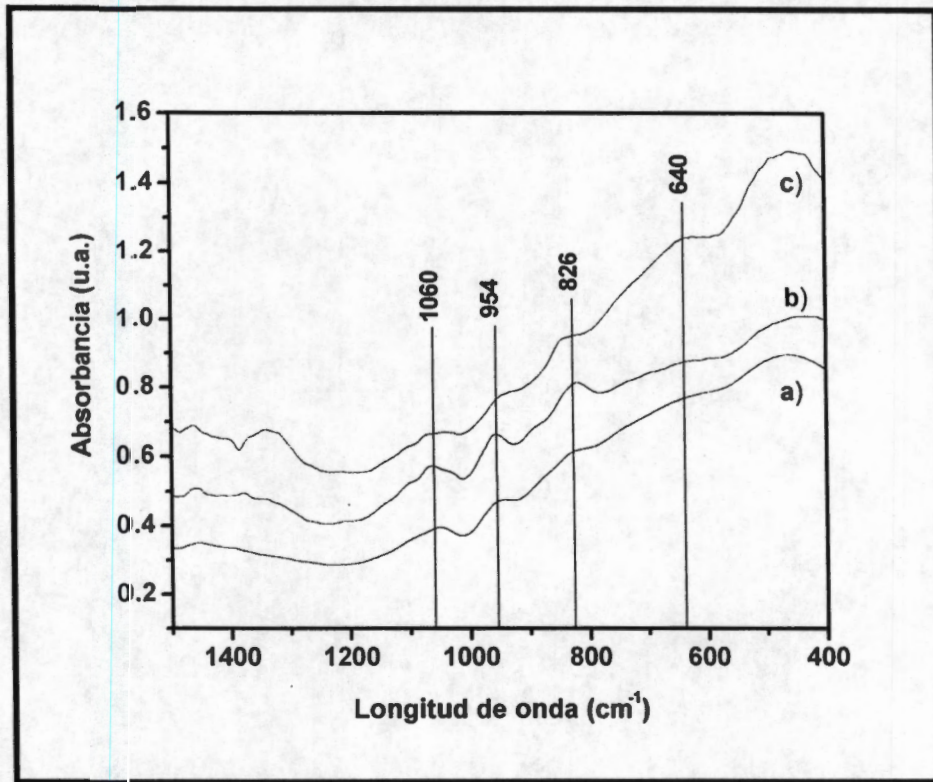


Figura 44. FTIR del sólido 25ATF-ZrO₂ secos a 100°C, a) pH 3, b) pH 5 y c) pH7.

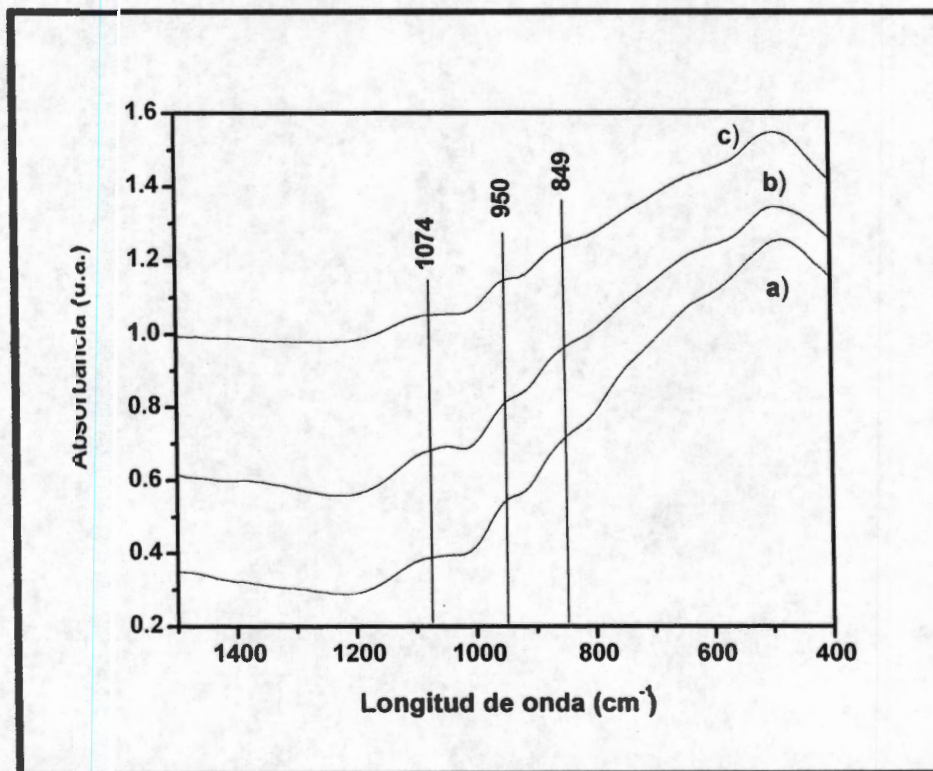


Figura 45. FTIR del sólido 25ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C, a) pH 3, b) pH 5 y c) pH 7.

La banda ubicada en aproximadamente 952 cm^{-1} asignada a la vibración ν_{as} de W=O (oxígenos terminales en la estructura Keggin), comparándola con lo reportado por Thouvenot para el ATF puro [164], es desplazada hacia la región de más baja energía, indicando un debilitamiento en la cohesión del anión. La vibración ν_{as} del enlace W-O-W (oxígenos conectados a dos octaedros WO_6) aparece entre 820 y 850 cm^{-1} , esta vibración se observa claramente en todos los sólidos.

Existen algunas bandas del ATF en la región de 100 - 600 cm^{-1} , las cuales se encuentran parcialmente traslapadas con las bandas del ZrO_2 . Solamente se observa una banda muy ancha a 500 cm^{-1} atribuida a la frecuencia de alargamiento de los enlaces Zr-O, sin embargo, esta banda no da información del ambiente del Zr ya que puede ser altamente distorsionado en la estructura por efectos mecánicos dentro del gel [171.172].

18. Tipo de sitios ácidos

La técnica de adsorción de piridina analizada por FTIR fue usada para determinar el tipo de sitios ácidos. Generalmente, la piridina adsorbida sobre sólidos muestra bandas de adsorción a 1577, 1490 y 1450 cm^{-1} asignadas a diferentes modos de vibración sobre sitios ácidos Lewis. La banda de adsorción a 1540 cm^{-1} caracteriza la piridina sobre sitios ácidos Brönsted [173].

En las figuras 46, 47 y 48 se muestran los espectros FTIR de piridina adsorbida sobre 15 y 25ATF-ZrO₂ calcinados a 400°C obtenidos a pH 3, 5 y 7. Estudios de adsorción de piridina sobre ZrO₂ revela la presencia de sitios ácidos tipo Lewis, pero no sitios ácidos tipo Brönsted [174]. Todos los espectros muestran bandas intensas a 1610 y 1442 cm^{-1} , las cuales, corresponden a la vibración de piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis fuertes [173]. Estas bandas son visibles aún a temperaturas mayores de 400°C, mostrando una fuerte estabilidad de este tipo de sitios ácidos. Otra banda a 1488 cm^{-1} asignada a los sitios ácidos totales (Brönsted y Lewis). Las dos bandas a 1590 y 1577 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis débiles. Algunas muestras presentan tres bandas a 1637, 1546 y 1533 cm^{-1} asignadas a la acidez tipo Brönsted débil. La intensidad de todas las bandas decrece con el incremento de la temperatura de desorción.

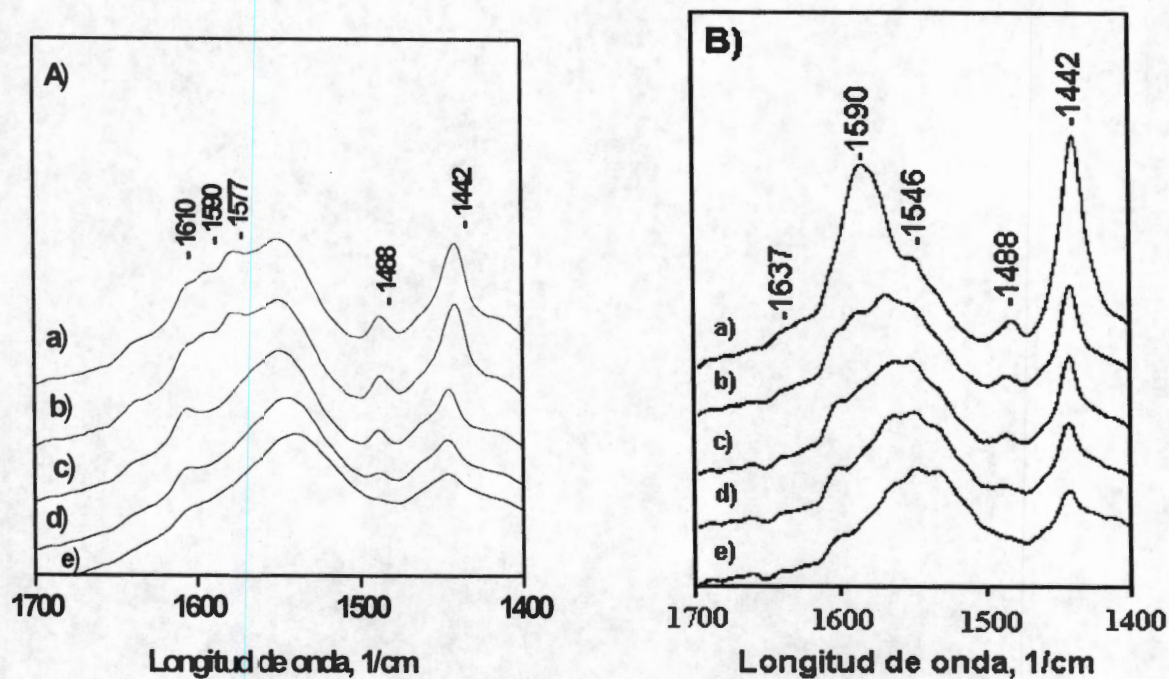


Figura 46. FTIR desorción piridina en A) 15ATF-ZrO₂-3 y B) 25ATF-ZrO₂-3. A diferentes temperaturas: a) Temp. amb. b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C y e) 400°C.

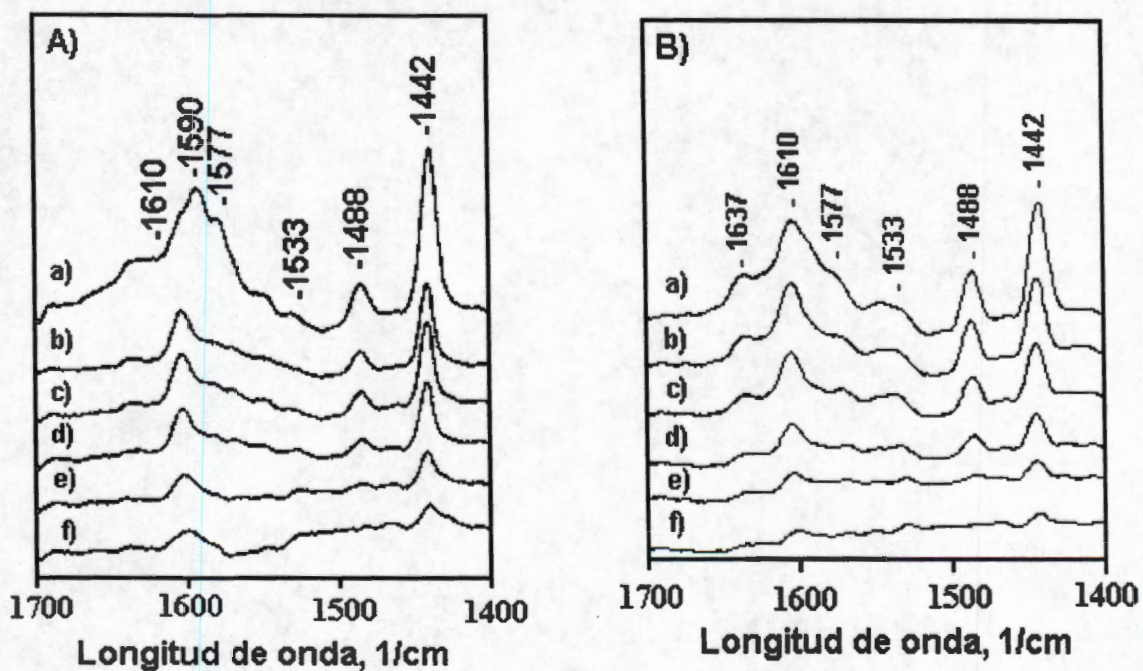


Figura 47. FTIR desorción piridina en A) 15ATF-ZrO₂-5 y B) 25ATF-ZrO₂-5. A diferentes temperaturas: a) Temp. amb. b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 500°C.

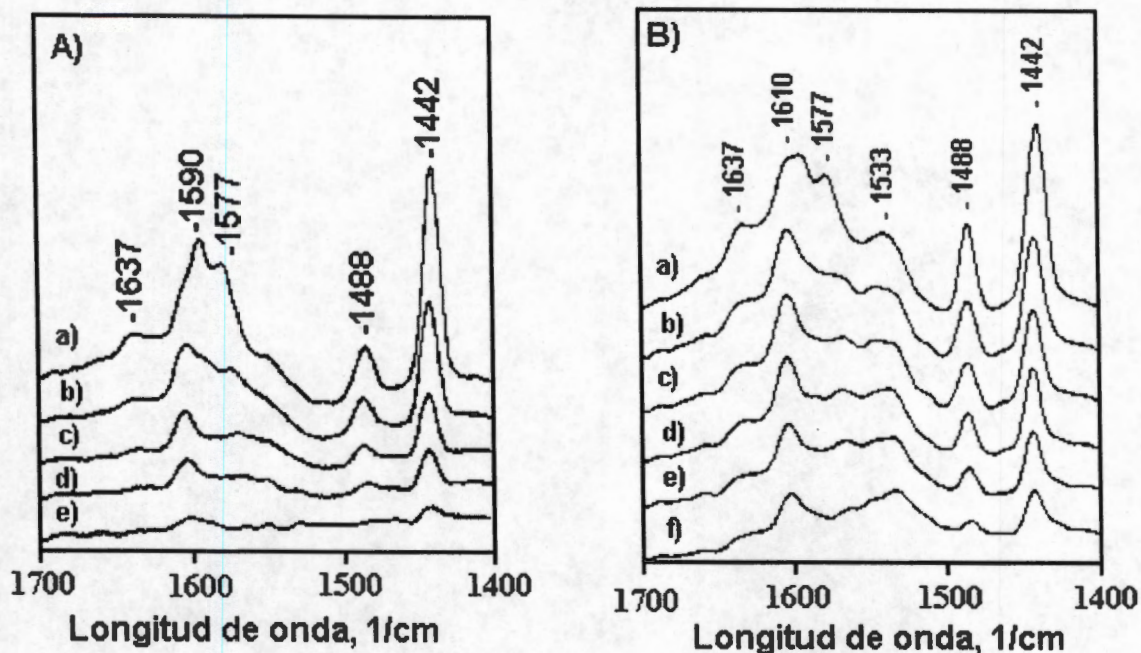


Figura 48. FTIR desorción piridina en A) 15ATF-ZrO₂-7 y B) 25ATF-ZrO₂-7. A diferentes temperaturas: a) Temp. amb. b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 500°C.

Los sólidos 15ATF-ZrO₂ obtenidos con los diferentes catalizador de hidrólisis, presentan únicamente sitios ácidos tipo Lewis. En la figura 49 se presentan los micromoles de piridina adsorbida por gramo de muestra sobre este tipo de sitios. Acidez del tipo Brönsted no fue observada, sin embargo, ATF es un politungstato caracterizado por tener este tipo de acidez, la cual es causada por los tres protones unidos a su estructura [20-22]. La ausencia de acidez Brönsted es causada por la reacción de los grupos Zr-OH con los protones ácidos del ATF, eliminando H₂O y formándose enlaces Zr-O-W, como se demostró en la sección de resultados Raman. Esto puede favorecer una alta dispersión del ATF.

Cuando el contenido de ATF aumenta, además de sitios ácidos Lewis se observa la formación de sitios Brönsted de gran estabilidad ya que pueden ser observados aun a 400°C (ver figura 50). La aparición de este tipo de acidez se debe a la posible existencia de protones ácidos unidos al ATF. Además, de que al incrementarse la formación de enlaces Zr-O-W, aumentan los sitios tipo Lewis.

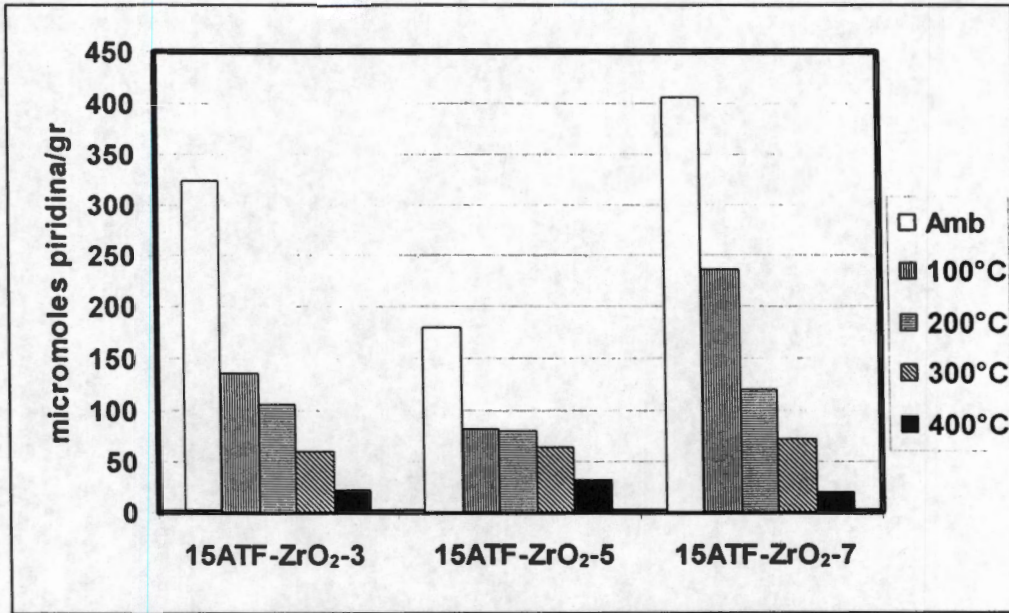


Figura 49. Piridina adsorbida sobre sitios ácidos tipo Lewis.

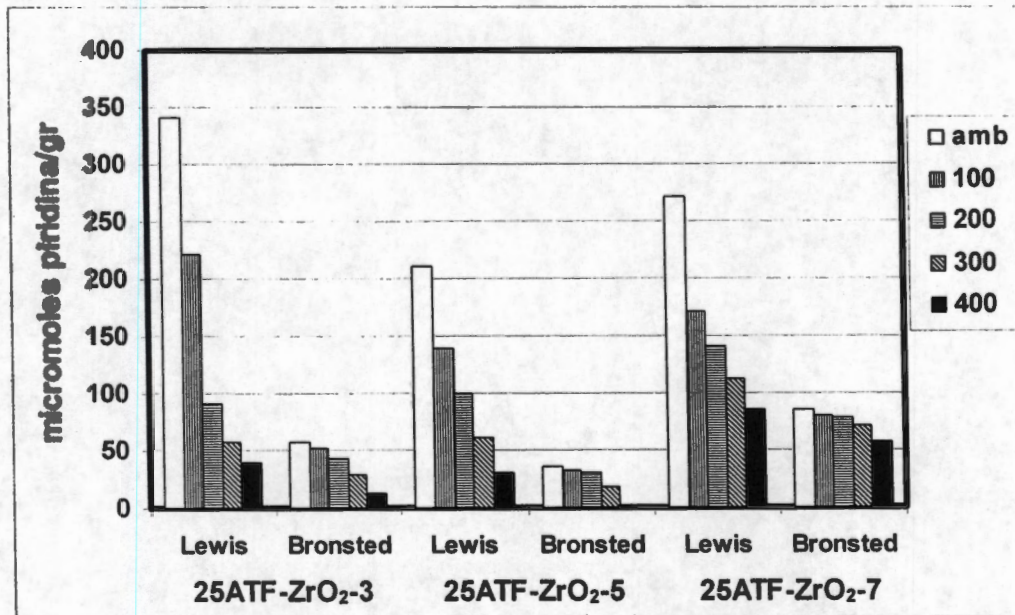


Figura 50. Piridina adsorbida sobre sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted.

19. Termodesorción Programada de Amoniac.

Mediante la técnica de termodesorción programada de amoniaco se determinó la acidez total presente en los sólidos. Las figuras 51, 52 y 53 muestran los perfiles de desorción de NH_3 en los diferentes sólidos, calcinados a 400°C durante 4 horas. El perfil de desorción del ZrO_2 puro está compuesto de dos picos anchos con una intensidad máxima a 170 y 270°C , respectivamente (termograma a) en todas las figuras). El área del pico de desorción representa la acidez total de los sólidos ATF- ZrO_2 , el cual aumenta progresivamente conforme se incrementa el contenido de heteropoliácido. Los termogramas de desorción de 15 y 25ATF- ZrO_2 muestran una forma similar al del ZrO_2 , pero la intensidad de los picos de desorción se incrementa con el aumento del contenido de ATF. Eventualmente, el pico a alta temperatura llega a ser más prominente con el incremento en el contenido de ATF.

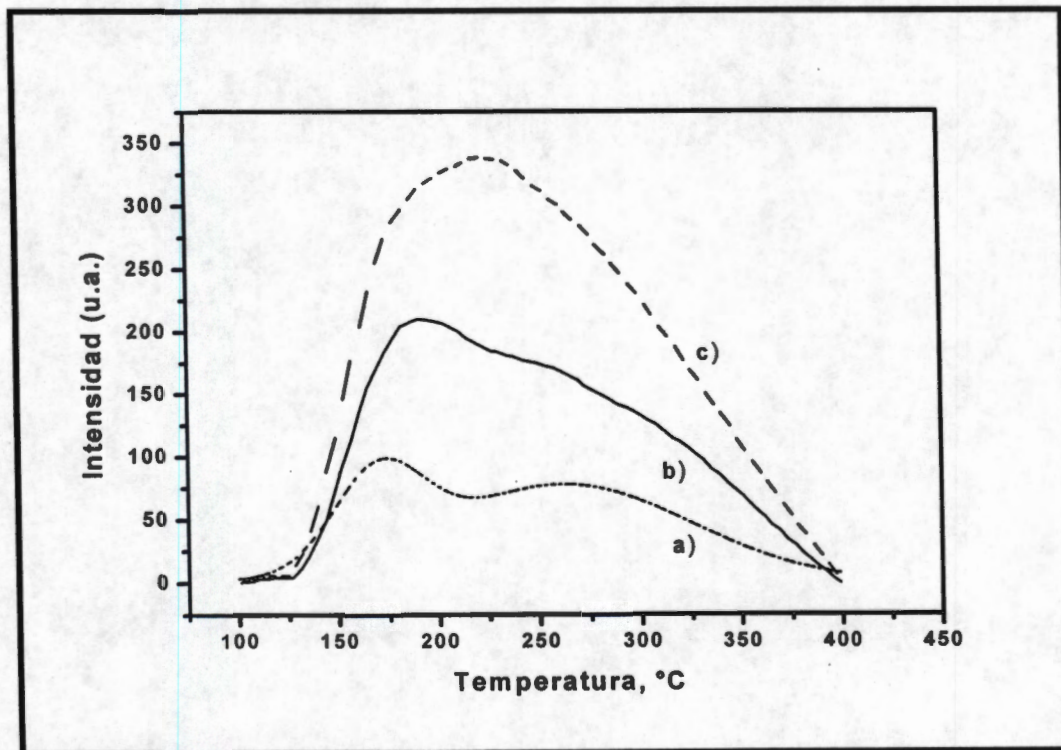


Figura 51. Perfiles TDP- NH_3 , a) ZrO_2 , b) 15ATF- ZrO_2 -3 y c) 25ATF- ZrO_2 -3.

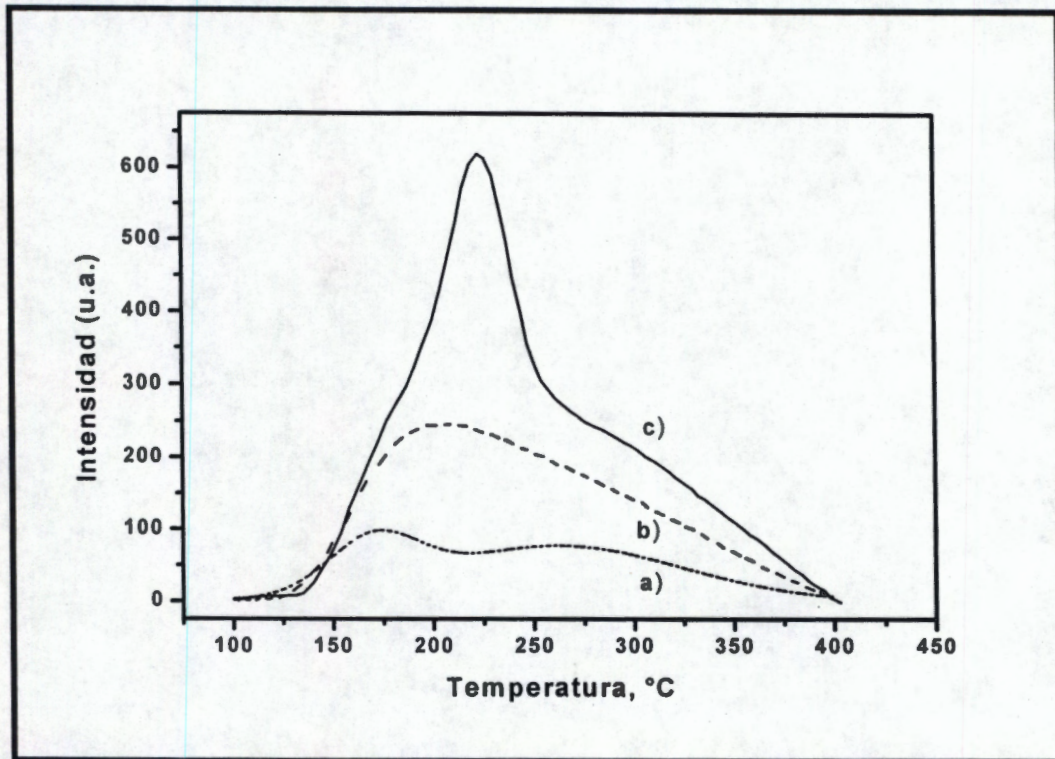


Figura 52. Perfiles TDP-NH₃. a) ZrO₂, b) 15ATF-ZrO₂-5 y c) 25ATF-ZrO₂-5.

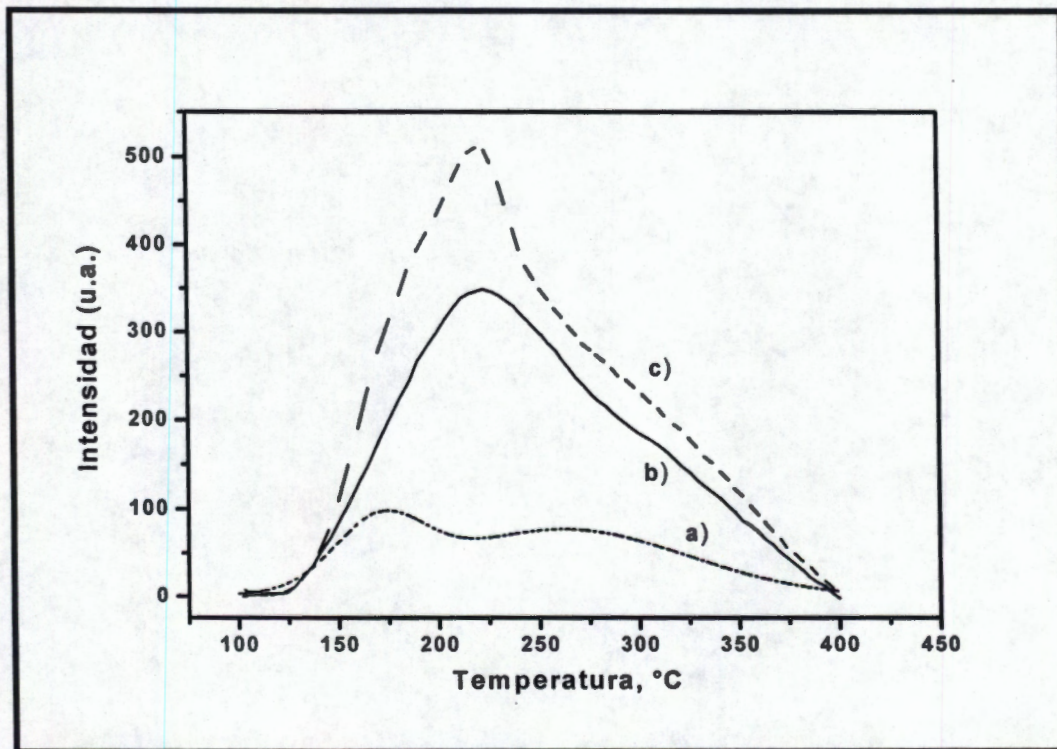


Figura 53. Perfiles TDP-NH₃. a) ZrO₂, b) 15ATF-ZrO₂-7 y c) 25ATF-ZrO₂-7.

Todas las muestras presentan un perfil muy ancho de desorción de NH_3 cuyo máximo se encuentra entre 175 y 225°C . Esta banda ancha indica una amplia distribución de sitios ácidos de diferente fuerza, debidos a la interacción entre ZrO_2 y ATF. En la figura 54 se muestra un ejemplo del ajuste que se realiza al termograma de desorción experimental, de este ajuste se obtienen tres bandas que indican la existencia de tres tipos de sitios ácidos de diferente fuerza (débil, media y fuerte).

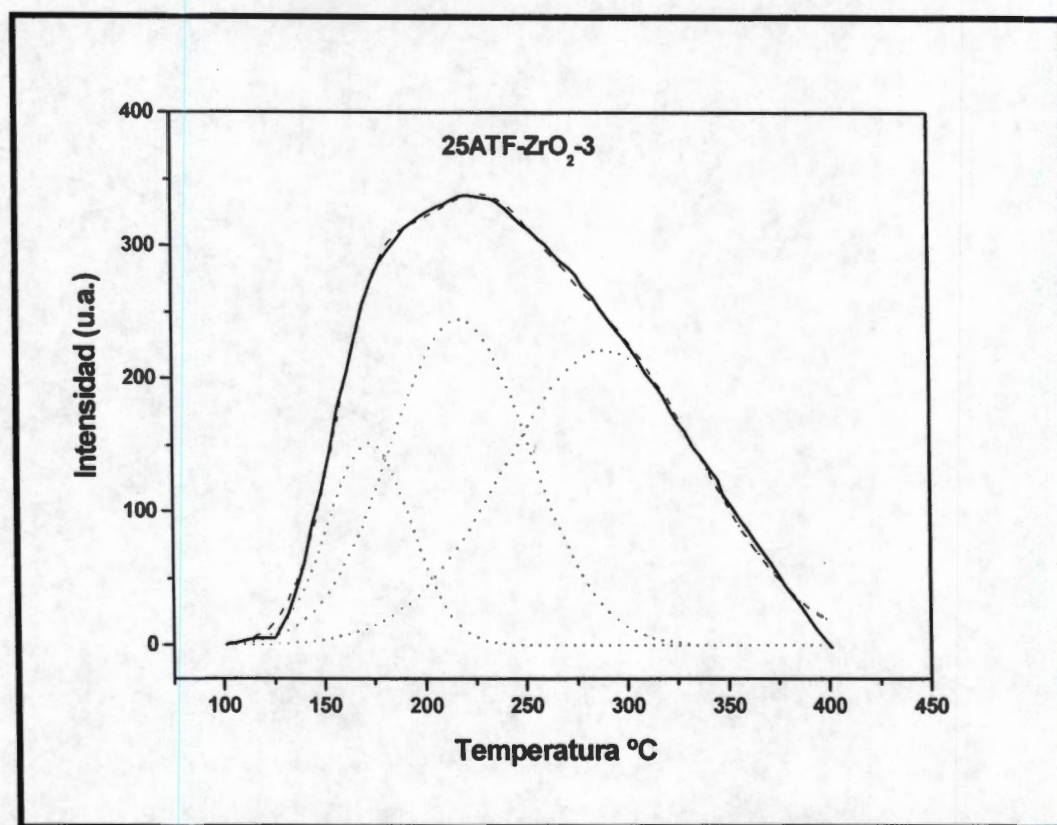


Figura 54. Perfil TDP- NH_3 experimental y ajuste a 3 picos de 25ATF- ZrO_2 -3.

En la Tabla 14 se muestran los micromoles de NH_3 adsorbidos, la densidad de sitios ácidos y los μmoles de NH_3 adsorbidos en los sitios de diferente fuerza. Se ha reportado que ZrO_2 presenta una densidad de sitios ácidos de $0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ [175]. En todos los sistemas conforme se aumentó el contenido de ATF se obtiene un incremento en la acidez total.

Tabla 14. Acidez total y densidad de sitios ácidos.

Catalizador*	Acidez Total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Densidad Sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)	Acidez Débil (170-180°C)	Acidez Media (214-234°C)	Acidez Fuerte (273-314°C)
ZrO ₂	219	1.7	--	--	--
25ATF-ZrO ₂ -3	1073	4.9	150	397	526
15ATF-ZrO ₂ -3	607	8.2	146	285	176
25ATF-ZrO ₂ -5	1247	7.6	174	362	711
15ATF-ZrO ₂ -5	686	7.4	124	267	295
25ATF-ZrO ₂ -7	1195	7.1	132	370	693
15ATF-ZrO ₂ -7	950	5.3	57	532	361

*Calcinados a 400°C, 4 h con flujo de aire.

En los sólidos obtenidos a pH 3, los sitios ácidos débiles permanecen constantes aun con el incremento en la concentraciones de ATF. Los sitios ácidos de fuertes y los de mediana fuerza incrementan con el contenido del HPA. Este mismo efecto se observa en sólidos obtenidos a pH 5 y 7, en donde la acidez total y los sitios ácidos fuertes incrementan con el contenido de ATF.

En esta tabla también se presenta la densidad de sitios ácidos en cada muestra. De acuerdo con lo reportado el ATF puro adsorbe solamente tres moléculas de amoníaco, necesarias para neutralizar la carga electrónica del polianion; el exceso de amoníaco adsorbido puede deberse a la formación de sitios ácidos en la superficie del ZrO₂. El valor de pH de preparación afecta la densidad de sitios; a pH 3 y con 15 % en peso de ATF se obtiene una densidad de 8.2 debido la alta formación de grupos OHs superficiales además de verse afectada de igual manera el área superficial. Cuando el contenido de ATF aumenta a 25% en peso la densidad de sitios disminuye a 4.9 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ debido al aumento en área superficial. Además los sitios ácidos fuertes aumentan considerablemente por lo que presentan una mayor adsorción de amoníaco.

La densidad de sitios ácidos para los sólidos obtenidos a pH 5 es de 7.4-7.6 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$, este valor es constante aún con el incremento en la cantidad de ATF. Para los sólidos preparados a pH 7 la densidad de sitios ácidos se ve afectada por el incremento en el contenido de ATF, ya que con 15% en peso de ATF, el sólido presentó una densidad de 5.3 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$, aumentando a 7.1 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ cuando se aumenta la cantidad de ATF.

20. Descomposición de 2-propanol.

Una forma de examinar si la combinación ATF y ZrO_2 tiene una influencia sobre la actividad catalítica es mediante su evaluación en la descomposición de 2-propanol a $150^\circ C$. Los resultados de la actividad catalítica de los sólidos ATF- ZrO_2 preparados a diferentes valores de pH son mostrados en la tabla 15. En esta tabla se observa que la actividad de los sólidos se ve afectada por el contenido de ATF ya que cuando incrementa la concentración de ATF en ZrO_2 aumenta la conversión del alcohol. Por ejemplo, el sólido con 15% en peso de ATF obtenido a pH 3, mostró una conversión de alcohol de 3.0 % mol, al aumentar a 25% de ATF se incrementó la conversión a 21.6 % mol. El incremento en actividad se puede deber al incremento de sitios ácidos Lewis y/o Brönsted y a la fuerza ácida de estos sitios. Como se ha discutido en otras secciones de este capítulo, el valor del pH, afecta marcadamente las propiedades texturales, físicas y químicas de los sólidos resultantes. Debido a esto, el sólido 25-ATF- ZrO_2 obtenido a pH 3 fue el que mostró la mayor actividad catalítica (21.6 % conversión de alcohol), mientras que 25ATF- ZrO_2 -5 y 25ATF- ZrO_2 -7 mostraron una conversión de alcohol de 18 y 9.2 %, respectivamente.

Tabla 15. Actividad catalítica en la reacción de descomposición de 2-propanol.

Catalizador* (Calc. $400^\circ C$)	X_a ^a (% mol)	$r_a/10^7$ (mol/s g)	$K_d/10^4$ (1/min)	Selectividad (% mol)	
				Propeno	DIPE
15ATF- ZrO_2 -3	3.0	18.6	7.0	100	0.0
15ATF- ZrO_2 -5	0.9	6.0	11.9	100	0.0
15ATF- ZrO_2 -7	1.2	7.7	15.2	100	0.0
25ATF- ZrO_2 -3	21.6	140.0	35.8	79.3	20.7
25ATF- ZrO_2 -5	18.0	116.0	21.7	79.5	20.5
25ATF- ZrO_2 -7	9.2	84.5	20.6	75.6	24.4

* Temperatura de reacción = $150^\circ C$, He/2-PrOH = 5, masa catalizador = 0.1 g.

^a Datos obtenidos a 15 min de reacción, 100 mmHg de 2PrOH. X_a , conversión de 2-PrOH; r_a , velocidad de reacción; K_d , constante de desactivación; DIPE, di-isopropil éter.

En la figura 55 se muestra la conversión del 2-propanol en función del tiempo de evaluación. Se puede observar que la desactivación en los diferentes catalizadores depende del valor del pH de síntesis, mostrando una desactivación de 50, 30 y 20% respecto a la conversión inicial a pH 3, 5 y 7 respectivamente. También se observa que la conversión del alcohol entre 105 y 180 min en todos los casos se mantiene prácticamente invariable. La desactivación de estos sólidos puede estar relacionada con la mayor producción de: (1) agua, que se adsorbe sobre los sitios ácidos de mayor fuerza y/o (2) propeno, que pudiera formar oligómeros, que conlleva a la formación de coque (depósitos de carbón) que a su vez desactiva los sitios activos del catalizador.

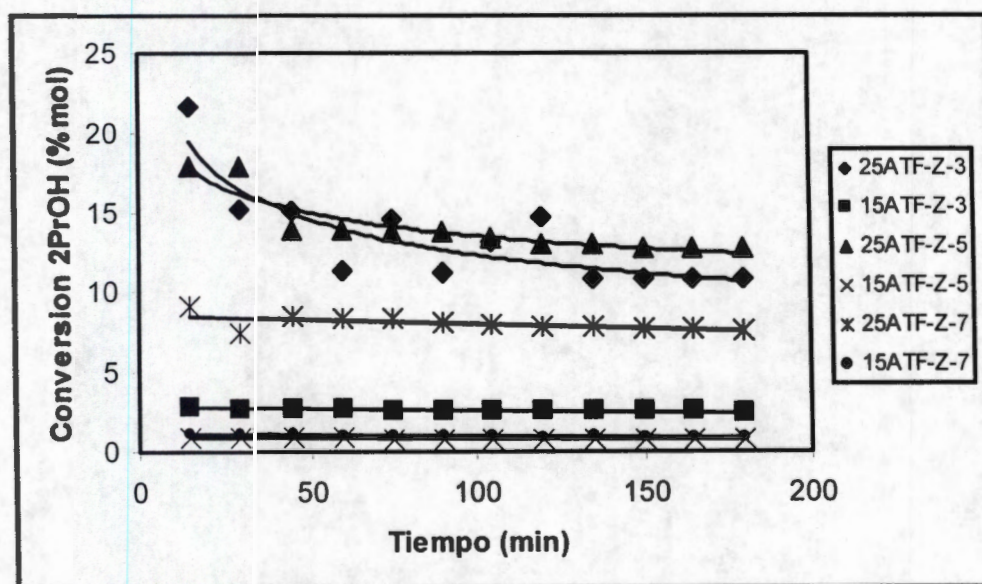
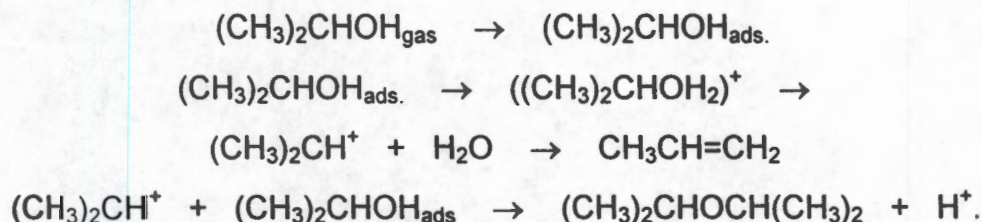


Figura 55. Conversión de 2-propanol en función del tiempo de evaluación.

La selectividad está orientada principalmente hacia la formación de propeno (ver tabla 15) en todos los sólidos, independientemente del valor del pH. Sin embargo, al incrementar la concentración de ATF, se observó la formación de cantidades considerables de diisopropil éter (DIPE) (ver tabla 15). En ningún caso se observó la producción de acetona, indicando la ausencia de sitios deshidrogenantes. Uno de los posibles mecanismos para la formación de éter puede ocurrir vía un mecanismo bimolecular, entre alcohol activado químicamente o quimisorbido y uno adsorbido

físicamente, mientras que la formación de olefina sucede vía un mecanismo unimolecular [134,176], representado por:



El mecanismo bimolecular implica la protonación inicial de una molécula de alcohol seguida por una sustitución SN2 de otra molécula de alcohol sobre la molécula protonada.

La mayor selectividad a éter la mostró el sólido 25ATF-ZrO₂ obtenido a pH 7 con 24.4 % mol, esto se debe a que al tener una menor conversión de 2-propanol y una menor velocidad de reacción, se favorece la existencia de una mayor cantidad de moléculas de alcohol adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales reaccionan con las moléculas de propeno que se producen, formando el diisopropil éter, en comparación con los sólidos con el mismo contenido de ATF.

En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos al tratar de aumentar la selectividad hacia la formación de DIPE con los sólidos 25ATF-ZrO₂. Al disminuir la temperatura de reacción a 115°C, se observó una disminución tanto de la conversión de 2PrOH como de la velocidad de reacción. La selectividad hacia DIPE se incrementó, siendo el sólido 25ATF-ZrO₂-3 el que presentó 44 % de selectividad al éter, mientras que los demás sólidos presentaron 38.5 y 35% de selectividad para 25ATF-ZrO₂-5 y 25ATF-ZrO₂-7, respectivamente. Este aumento de selectividad se debe a que en la superficie del sólido existe una mayor cantidad de moléculas de alcohol adsorbidas, las cuales reaccionan rápidamente con las pocas moléculas de alcohol protonadas que se forman aumentando la selectividad al éter.

Tabla 16. Actividad en la reacción de 2PrOH a 115°C.

Catalizador*	X_a (% mol)	$ra/10^7$ (mol/s g)	$Kd/10^4$ (1/min)	Selectividad (% mol)	
				Propeno	DIPE
25ATF-ZrO ₂ -3	2.88	18.6	37.6	56.0	44.0
25ATF-ZrO-5	3.52	22.7	41.5	61.5	38.5
25ATF-ZrO ₂ -7	2.35	15.1	13.9	65.0	35.0

* Temperatura de reacción = 115°C, He/2-PrOH = 5, masa catalizador = 0.1 g.

^a Datos obtenidos a 15 min de reacción, 100 mmHg de 2-PrOH.

La selectividad en función del tiempo a 115°C se muestra en la figuras 56 a 58. Se observa que conforme transcurre el tiempo de análisis se modifica la selectividad ligeramente aumentando la producción de olefinas y disminuyendo la formación del éter. Esto se puede deber probablemente a la producción de agua como subproducto, la cual se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos vecinos a la formación del alcohol protonado, lo cual inhibe la reacción SN2 entre el alcohol protonado y el alcohol adsorbido sobre un sitio vecino, lo que disminuye la formación del éter. Sin embargo, el sólido 25ATF-ZrO₂-7 (figura 58) no muestra variaciones tanto en la producción del éter como de propeno, se mantiene constante en función del tiempo.

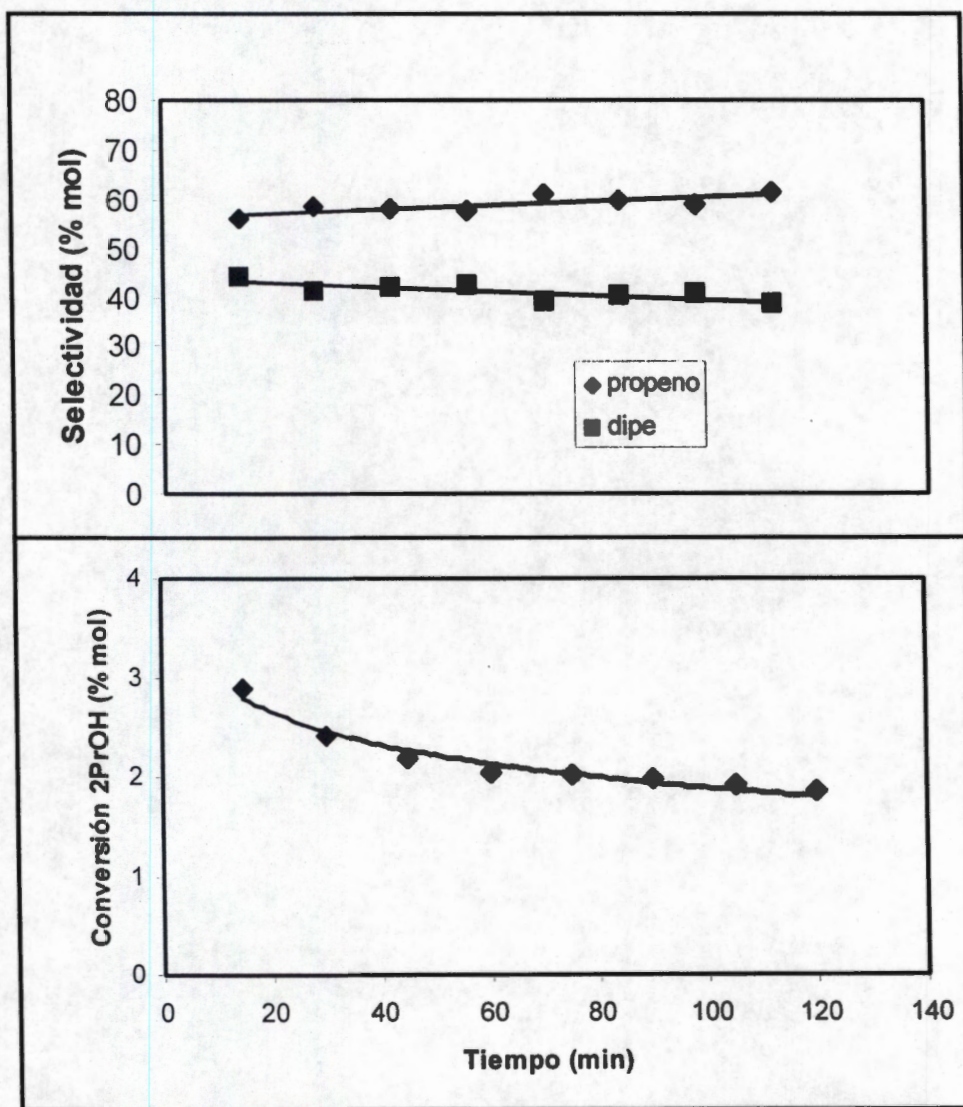


Figura 56. Selectividad a propeno y Dipe en función del tiempo en 25ATF-Z-3.

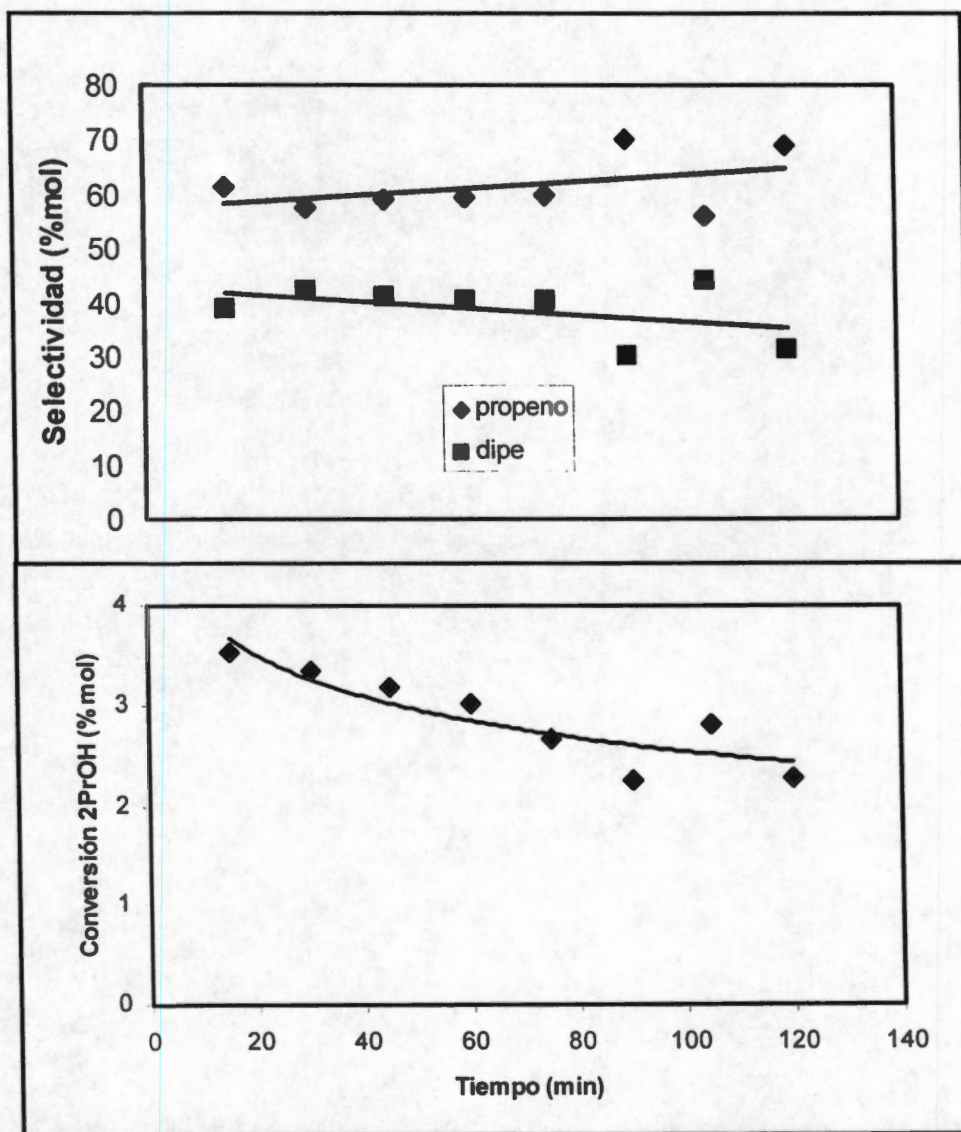


Figura 57 Selectividad a propeno y Dipe en función del tiempo en 25ATF-Z-5.

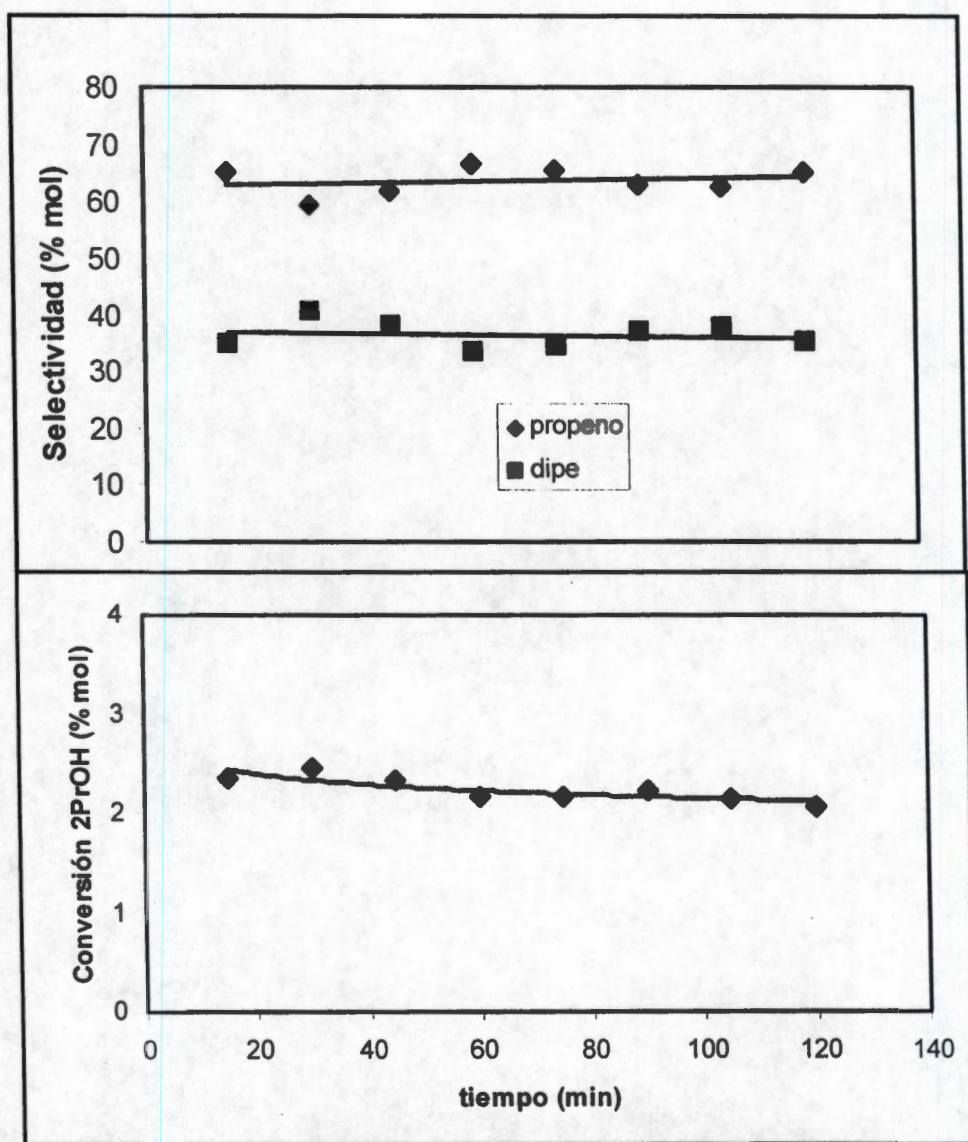


Figura 58. Selectividad a propeno y Dipe en función del tiempo en 25ATF-Z-7.

Realizando la evaluación de los catalizadores con una presión de saturación de 33 mmHg del reactivo (tabla 17), se observa que la conversión del alcohol es mayor a contenidos altos de ATF, la selectividad es mayoritariamente hacia la obtención de propeno mientras que la producción de dipe es menor (comparando tablas 16 y 17). Con estos resultados se comprueba la función de la concentración (presión) del reactivo en la superficie de los catalizadores. La formación de éter es proporcional a la cantidad de alcohol adsorbido físicamente, el cual tienen una dependencia casi de segundo orden sobre la presión de la fase gas del alcohol, mientras que la velocidad de formación de la olefina es proporcional a la cantidad de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$, siendo independiente de la presión del alcohol, debido a las propiedades ácidas fuertes de los catalizadores.

Tabla 17. Actividad en la reacción de 2PrOH a 115°C y 33 mm Hg de 2PrOH.

Sólido	X_a (% mol)	$r_a (10^{-6})$ (mol/s m ²)	$r_a (10^{-6})$ (mol/s g)	Selectividad (% mol)	
				$C_3^=$	DIPE
25ATF-ZrO ₂ -3	20.3	0.22	5.0	73.0	27.0
15ATF-ZrO ₂ -3	2.6	0.08	0.6	100.0	0.0
25ATF-ZrO ₂ -5	18.8	0.28	4.7	69.5	30.5
15ATF-ZrO ₂ -5	0.8	0.02	0.2	100.0	0.0
25ATF-ZrO ₂ -7	26.1	0.38	6.5	75.0	25.0
15ATF-ZrO ₂ -7	---	----	----	----	----

* Temperatura de reacción = 115°C, He/2-PrOH = 16. masa catalizador = 0.1 g.

^a Datos obtenidos a 15 min de reacción, 33 mmHg de 2-PrOH.

Estos resultados nos indican que para la formación de éter es necesario que la especie intermediaria $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$ reaccione con una molécula de alcohol vecina, la cual depende de la concentración del alcohol (presión del reactivo). Por lo que la formación de éter se lleva a cabo mediante un mecanismo Rideal-Eley.

21. Deshidratación 4-metil,2-pentanol.

Se empleo la reacción de deshidratación de 4-metil,2-pentanol (4Me2PeOH) como una reacción modelo. Esta reacción fue desarrollada por Damon y col. [141,142]. El análisis de los productos de reacción proporciona un medio para clasificar a los catalizadores en base a una escala de acidez.: 4Me2PeOH sufre diferentes tipos de reacciones, requiriendo progresivamente una mayor cantidad de acidez de diferente fuerza, obteniéndose 12 diferentes alquenos. En la Tabla 18 se muestran los 12 posibles productos para esta reacción así como la fuerza ácida requerida para estas transformaciones.

Tabla 18. Rutas de deshidratación de 4-metil,2-pentanol.

Tipo de reacción	Olefinas		
(A) (1)-(2) Deshidratación	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
(B) isomerización <i>Cis-Trans</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
	cis	trans	
(C) migración =	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	
(D) isomerización esqueletal	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \text{trans} \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \text{cis} \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$

Escala de acidez como una función del tipo de reacción.

Fuerza acida H_r	Tipo de reacción en 4M2P			
	(1)-(2) deshidratación	isomerización <i>cis-trans</i>	migración =	isomerización esqueletal
$H_r > 0.82$	+	-	-	-
$0.82 \geq H_r > -4.04$	+	+	-	-
$-4.04 \geq H_r > -6.63$	+	+	+	-
$-6.63 \geq H_r > -11.63$	+	+	+	+

La figura 59 muestra la distribución de los cuatro tipos de reacción después de 108 min de análisis. Se han clasificado los catalizadores de acuerdo al siguiente criterio: de izquierda a derecha, deshidratación 1-2 (A), isomerización *cis/trans* (B), migración del doble enlace (C) y la isomerización esqueletal (D). En los sólidos con 15 % en peso de ATF solo presentan actividad para las reacciones tipo A y B, lo que indica una fuerza ácida entre 0.82 y -4.04 (H_r). Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de ATF produce sitios ácidos más fuertes presentando, además de las reacciones tipo A y B, actividad para las reacciones tipo C y D. Lo que indica que se generan sitios ácidos con fuerza entre -6.63 y -11.6 .

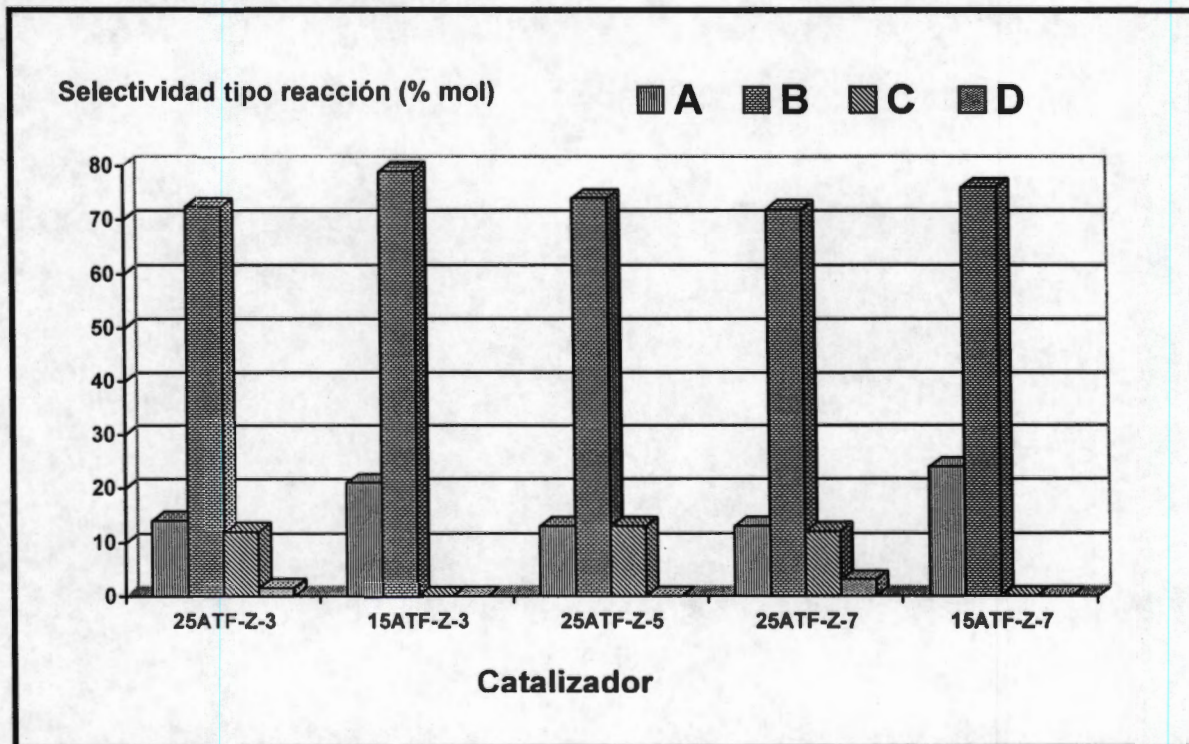


Figura 59. Deshidratación 4Me₂PeOH, distribución del tipo de reacción: Deshidratación 1-2 (A), isom. *cis/trans* (B), migración del = enlace (C) e isom. esqueletal (D).

Tomando las selectividades de las reacciones A, B, C y D, como un indicador aproximado de la cantidad de sitios ácidos de diferente fuerza (Tabla 19); tenemos que todos los catalizadores presentan actividad para las reacciones tipo A y B, sin embargo, en los sólidos con 25% de ATF presentaron actividad para las reacciones tipo C y D (esta última con poca selectividad). Estos resultados demuestran que se generan sitios ácidos de mayor fuerza ácida lo que favorece las reacciones de migración del doble enlace y principalmente la de isomerización esqueletal. La generación de estos sitios ácidos de mayor fuerza se debe a la aparición de acidez del tipo Brönsted en los sólidos con mayor contenido de ATF, lo cual demuestra que en particular, los sitios Brönsted son los responsables en la isomerización esqueletal que acompañan la deshidratación de 4Me2PeOH, esta observación también fue observada por Scokart y col. [177].

Estudios realizados por Auroux y col. [144] han demostrado que el soporte, ZrO₂, presenta actividad para esta reacción a 380°C, con una conversión inicial del alcohol del 50% y selectividad a 4-metil,1-penteno (reacción tipo A) y 4-metil,2-pentanona principalmente. Esto demuestra las propiedades deshidrogenantes del ZrO₂, además de que no presenta isomerización C₆ (reacciones tipo B, C y D) debido a la ausencia de sitios ácidos fuertes. La incorporación de ATF en ZrO₂ produce sitios ácidos fuertes lo que favorece que la reacción se realice a bajas temperaturas (95°C) y presente actividad a las reacciones tipo A, B, C y D.

Tabla 19. Descomposición de 4Me2PeOH a 95°C.

catalizador	X _a (% mol)	r _a (10 ⁻⁶) (mol/s g)	Selectividad por tipo de rccn			
			A	B	C	D
25ATF-ZrO ₂ -3	96.0	3.00	14.0	73.0	12.0	1.0
15ATF-ZrO ₂ -3	2.6	0.08	21.0	79.0	0.0	0.0
25ATF-ZrO ₂ -5	95.0	2.90	13.0	74.0	13.0	0.0
15ATF-ZrO ₂ -5	---	---	---	---	---	---
25ATF-ZrO ₂ -7	97.0	3.00	13.0	72.0	12.0	3.0
15ATF-ZrO ₂ -7	5.0	0.15	24.0	76.0	0.0	0.0

Datos tomados a 108 min de reacción.

En esta reacción tres mecanismos son considerados usualmente [178]: E1, E2 y E1cB. En el primer caso, la ruptura del enlace C-OH produce un ion carbonium, el cual es capaz de sufrir isomerización posicional y geométrica; el producto dominante de alcoholes secundarios son alquenos con doble enlace internos (orientación Saytzeff). En el mecanismo E2, no se forma un intermediario, la reacción es concertada; obteniéndose preferentemente productos de orientación Saytzeff. Para el mecanismo E1cB, la ruptura del enlace C-H es necesaria; involucrando al protón más ácido de la molécula de alcohol, formándose principalmente 1-alquenos de alcoholes secundarios (orientación Hoffman). Cuando este mecanismo opera, existe una tendencia importante para que ocurra la reacción de deshidratación.

Las propiedades deshidrogenantes del ZrO_2 producen principalmente 4-metil,2-pentanona probablemente mediante un mecanismo E1cB. Cuando se incorpora ATF estas propiedades desaparecen y se forman sitios ácidos fuertes, los cuales son muy activos en esta reacción. La relación de la selectividad entre 1-alqueno y (2-alqueno + isómeros) incrementa linealmente con el contenido de ATF, lo que implica un incremento en el número de sitios ácidos fuertes, como se muestra en la figura 60. Esta relación es mayor en ZrO_2 puro (0.38), lo que indica existencia de pocos sitios ácidos. Con la adición de ATF esta relación de selectividades disminuye debido a la generación de un gran número de sitios ácidos fuertes. Esto nos lleva a la conclusión de los mecanismos por los cuales se obtienen los diferentes productos en la reacción de 4Me2PeOH son tipo E1 y E2.

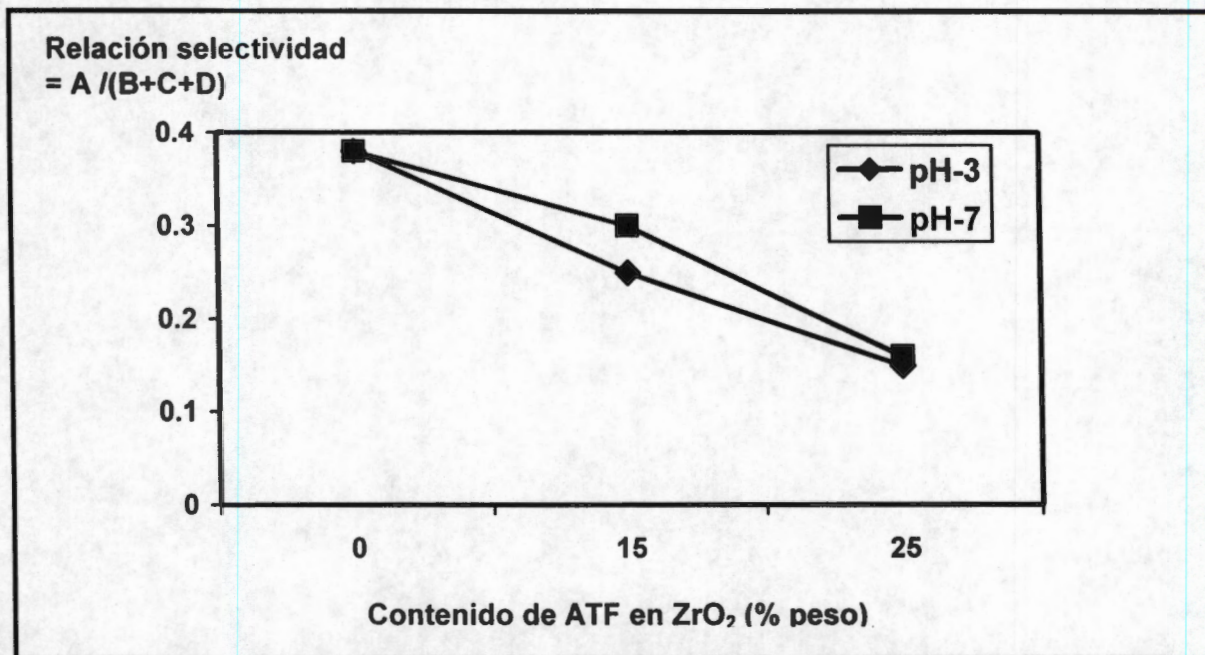


Figura 60. Relación de selectividad de las reacciones tipo = $A/(B+C+D)$, (1-eno/(2-eno + isómeros)) contra contenido de ATF en los sólidos para la reacción de deshidratación de 4-metil, 2-pentanol. (Datos de ZrO_2 obtenidos de [ref. J. Chem Soc. Faraday 1995 91(18) 3263]).

22. Isomerización de 1-buteno.

Los catalizadores ácidos son ampliamente usados en la industria petroquímica para la producción de combustibles y petroquímicos, principalmente en las reacciones de oligomerización, hidratación, isomerización y desintegración. La isomerización esqueletal de butenos es un camino posible para cumplir con la demanda creciente de isobuteno, empleado principalmente en la producción de MTBE, siendo este producto un excelente aditivo oxigenado reforzador de octanaje. Para esta reacción, se propusieron catalizadores como alúminas cloradas y fluoradas [179], y silico-aluminatos [180-184]. Sin embargo, esta reacción sufre de algunas desventajas: se necesita alta temperatura de reacción (500°C) donde el equilibrio termodinámico es menos favorecido y en estas condiciones el catalizador se desactiva rápidamente por los depósitos de carbono y por lo tanto necesita una frecuente regeneración. Los depósitos de carbón son un problema común cuando se utilizan catalizadores ácidos ya que ocasionan una rápida desactivación.

En la Tabla 20 se muestran los datos de conversión y selectividad de los catalizadores ATF-ZrO₂ sol-gel, en la reacción de isomerización estructural de 1-buteno. ZrO₂ puro (calcinado a 400°C) presenta una conversión del 50% y una relación cis/trans 2-buteno de 1.36 [185]. No se observa la formación de isobuteno, lo que indica la ausencia de sitios ácidos fuertes. Se ha reportado que una zirconia sulfatada presentó mas de dos veces la conversión de 1-buteno a 2-buteno comparado con la zirconia sin sulfatar [186]. Los sólidos ATF-ZrO₂ son activos principalmente a la isomerización cis/trans pero la isomerización esqueletal solo ocurre en algunos casos. Nótese que la conversión total se mantiene, en la mayoría de los sólidos ATF-ZrO₂, por encima del 70 %, independientemente de los cambios pronunciados de selectividad a lo cual evidencia condiciones de equilibrio termodinámico (alta conversión). Los catalizadores con 15ATF-ZrO₂ obtenidos a pH 3, 5 y 7, mostraron una conversión de 69.0, 66.5 y 70.4 % mol, con una selectividad inicial a isobuteno de 6.8, 2.5 y 7.5 % mol, respectivamente. Cuando se incrementa la concentración de ATF a 25% se obtienen conversiones de 1-

buteno de 73.9, 75.3 y 74,7 % mol, con una selectividad de 12.9, 14.4 y 15.0 % mol, en los sólidos obtenidos a pH 3 , 5 y 7, respectivamente.

Tabla 20. Conversión y Selectividad para isomerización de 1-buteno.

Catalizador	X_a^a (% mol)	Selectividad (% mol)							cis/trans
		$C_3^=$	i- C_4	n- C_4	i $C_4^=$	t $C_4^=$	c2 $C_4^=$	Otros	
ZrO ₂ ^b	50.0	0.3	0.0	0.0	0.0	42.1	57.5	0.1	1.36
15ATF-Z-3	69.0	0.5	0.0	0.0	6.8	46.6	42.9	0.0	0.92
25ATF-Z-3	73.9	2.5	1.2	1.3	12.9	42.3	36.7	3.1	0.86
15ATF-Z-5	66.5	3.2	0.0	0.0	2.5	49.2	45.1	0.0	0.91
25ATF-Z-5	75.3	2.8	1.2	1.6	14.4	40.3	36.0	3.8	0.89
15ATF-Z-7	70.4	0.8	0.0	0.7	7.5	47.3	43.7	0.0	0.92
25ATF-Z-7	74.7	2.5	1.0	1.4	15.0	40.3	36.5	3.2	0.90

^aConversión a los 5 min de reacción; Temp. Rccn. 400°C; 0.1 g de catalizador; $1C_4^=/H_2$ (molar) = 1. Nomenclatura: $C_3^=$ propeno; i- C_4 isobutano; n- C_4 n-butano; i $C_4^=$ isobuteno; t $C_4^=$ trans-2-buteno; c2 $C_4^=$ cis-2-buteno.

^bReferencia [185].

El incremento en la selectividad a isobuteno como una función en el contenido de ATF esta asociada relativamente con sitios ácidos fuertes, siendo los responsables en la isomerización esquelética. Recientemente, Santiesteban y col. [160] reportaron que el catalizador WO_x/ZrO_2 altamente ácido, posee una pequeña porción del total de sitios ácidos fuertes, siendo estos los responsables en la reacción de isomerización de n-pentano. Además, al depositar 20% en peso de ATF sobre SiO_2 no presenta actividad para la formación de isobuteno [185]; lo que demuestra que existe una interacción importante entre el heteropoliácido y ZrO_2 , formándose sitios ácidos muy fuertes.

La isomerización del doble enlace del 1-buteno es muy fácil, requiriendo bajas temperaturas y sólidos de acidez débil. Por el contrario, la isomerización esquelética se incrementa al aumentar la concentración de sitios de acidez fuerte. Luego, mientras que la interconversión entre 2-buteno e isobuteno depende de la fuerza ácida, la conversión total se mantiene constante.

En las Figuras 61, 62 y 63 se muestra el cambio de la selectividad hacia la formación de isobuteno en función del tiempo de análisis de los sólidos con 25ATP/ZrO₂ gelados a pH 3, 5 y 7. Se observa que los catalizadores sufren una desactivación selectiva de los sitios ácidos fuertes responsables de la formación de isobuteno. Esto se debe probablemente a que las olefinas sufren varias reacciones secundarias como: desintegración, oligomerización, formación de coque, etc. Siendo los depósitos de coque los que ocasionan un envenenamiento selectivo de los sitios ácidos fuertes.

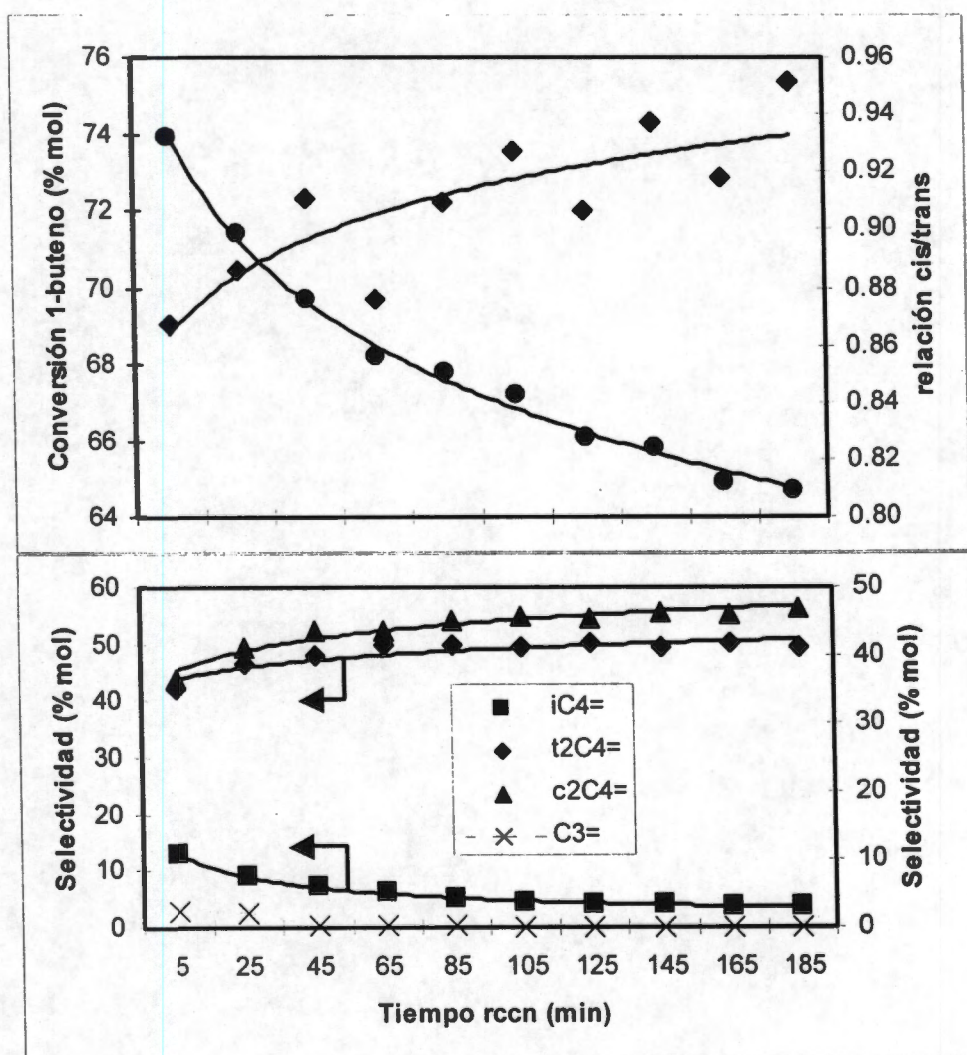


Figura 61. Distribución de productos en función del tiempo de reacción en la reacción de isomerización de 1-buteno usando 25ATF-ZrO₂-3 a 400°C.

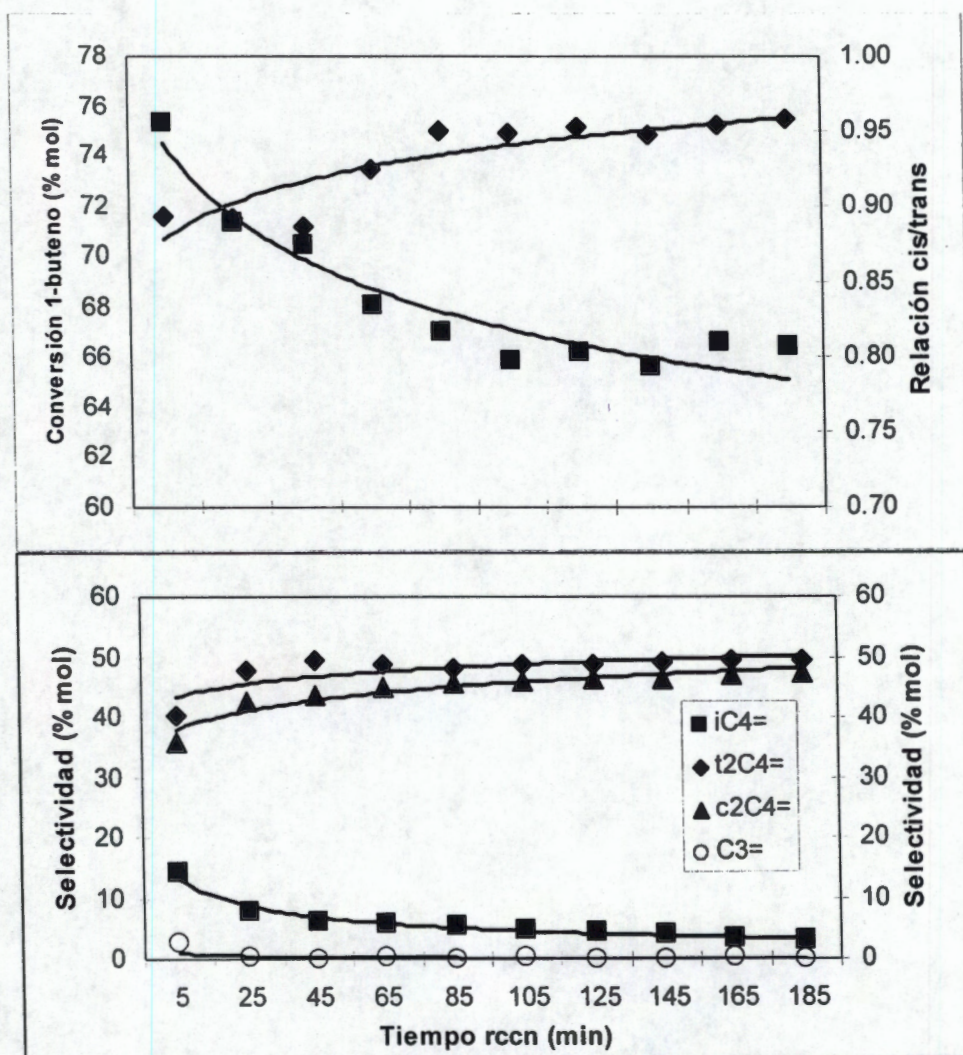


Figura 62. Distribución de productos en función del tiempo de reacción en la reacción de isomerización de 1-buteno usando 25ATF-ZrO₂-5 a 400°C.

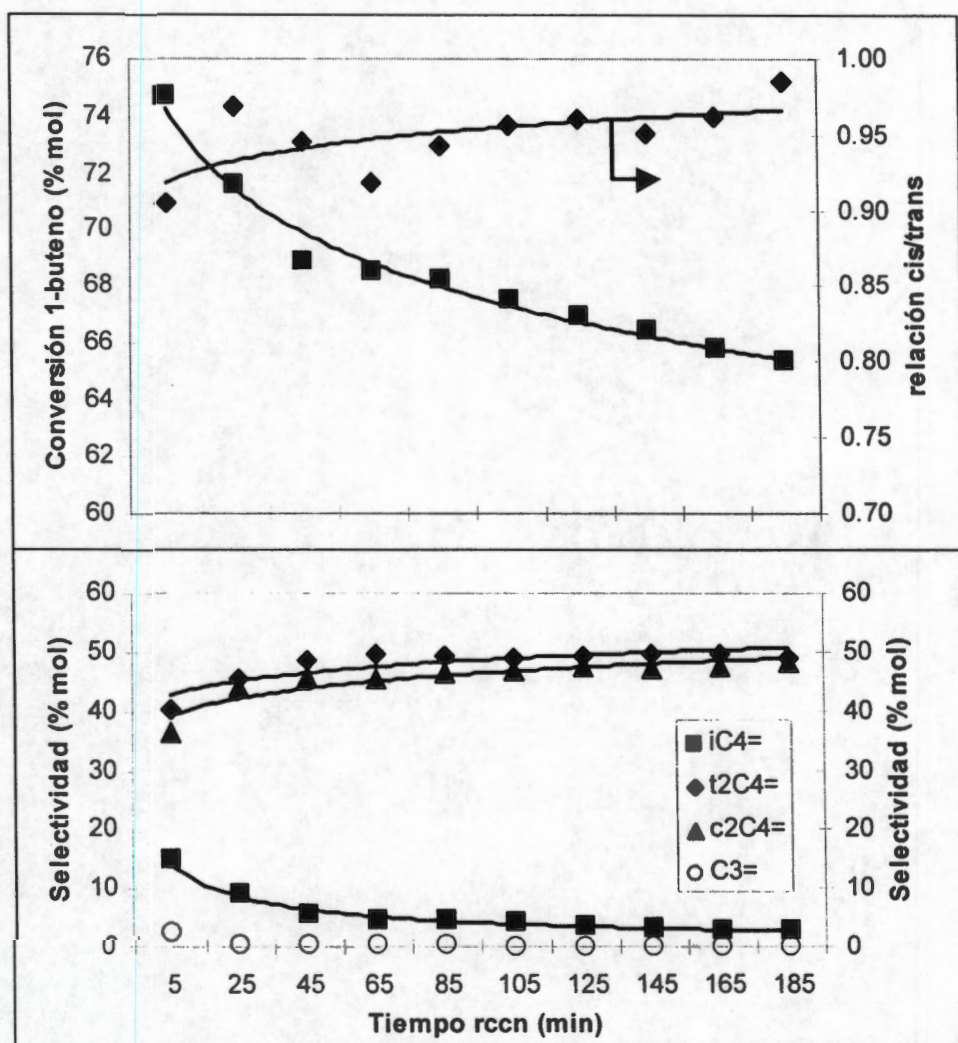


Figura 63. Distribución de productos en función del tiempo de reacción en la reacción de isomerización de 1-buteno usando 25ATF-ZrO₂-7 a 400°C.

Los productos minoritarios de la reacción incluyen propeno y butano (Tabla 20). Mientras que el buteno es producido por la transferencia de hidrógeno del buteno, el propeno se obtiene de un mecanismo bimolecular (Fig. 64), que involucra la dimerización y obtención de un C₈ intermediario que posteriormente sufre desintegración [1:87]. La dimerización es catalizada por un mecanismo redox. Esta propuesta es corroborada con las desactivaciones paralelas de las velocidades de

formación de propeno e isobuteno en función del tiempo (Figuras 61, 62 y 63), lo que sugiere que estas reacciones están interconectadas.

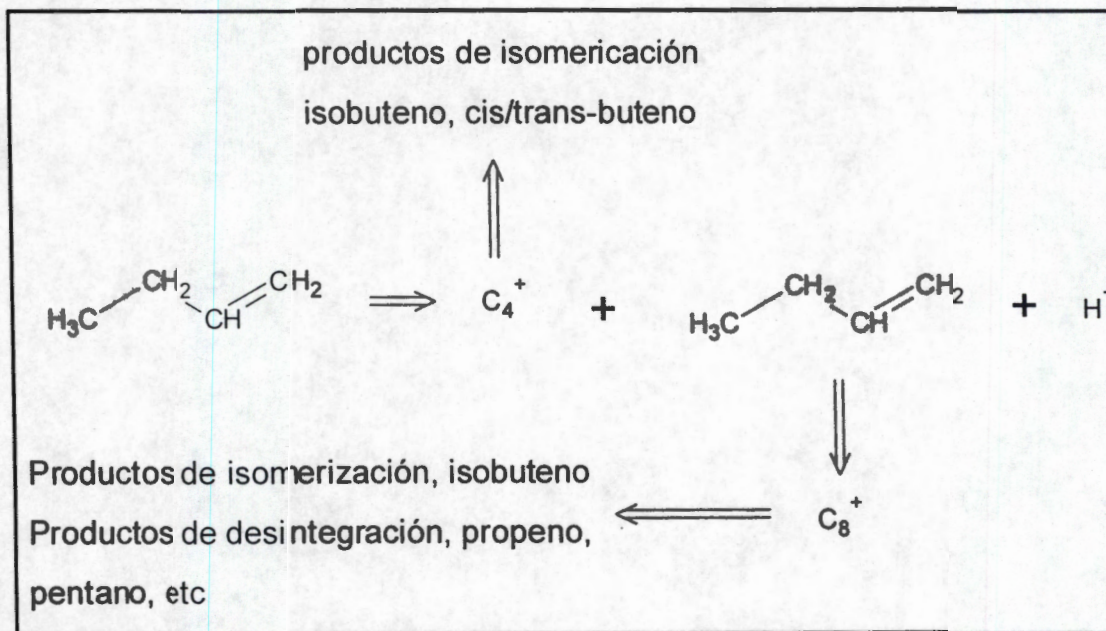


Figura 64. Mecanismo para la reacción de 1-buteno.

Conclusiones

El análisis térmico nos permite conocer los diferentes procesos de transformación de los sólidos obtenidos por el método Sol-Gel. La adición de ATF retarda la transformación del ZrO_2 de la fase tetragonal a la fase monoclinica.

La existencia de una interacción del ATF con los grupos OH del ZrO_2 es observada en el proceso exotérmico entre 280 y 340 °C. En este intervalo los protones libres del ATF interaccionan con los grupos OH superficiales formándose agua y simultáneamente, los grupos terminales $W=O$ interaccionan con $\equiv Zr^+$ formándose un enlace Zr-O-W, que fue detectado mediante espectroscopia Raman.

Se obtuvieron sólidos mesoporosos con un diámetro promedio de poro entre 44-63 Å, debido a la reducción del tamaño de poro del ZrO_2 (69 Å) por el ATF. El modelo probable de la forma de los poros es de aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas. El catalizador de hidrólisis no afecta el tamaño de los poros pero incrementa la cantidad de los mismos, por lo que los sólidos obtenidos presentan áreas específicas mayores, en el caso de 25% en peso de ATF, que el ZrO_2 puro.

La estabilidad de la estructura Keggin del ATF se mantiene en los catalizadores calcinados a 400°C; evidencia de su estructura fue obtenida mediante las espectroscopías FTIR y Raman. Además, por Raman se detectó una banda a 601 cm^{-1} asociado al enlace Zr-O-W.

De estos resultados DRX se observó la ausencia del pico principal del ATF ($2\theta \sim 10.4^\circ$) en los diferentes sólidos, aún con el incremento de ATF. Esto indica, que las partículas del ATF son demasiado pequeñas (menores a 50 Å) y/o se encuentran altamente dispersas, lo que sugieren una interacción entre el ATF y el ZrO_2 . A 400°C se obtiene preferentemente la fase tetragonal del ZrO_2 . A mayores temperaturas se obtienen mezclas de fases tanto monoclinica como tetragonal del ZrO_2 , siendo sus intensidades dependientes del pH de síntesis y del ATF. Tanto el ATF como las

especies WO_3 formadas por la descomposición del HPA, inhiben o retardan la transformación hacia la fase monoclinica.

La incorporación del ATF, 15 % en peso, mantiene a los sólidos en la fase tetragonal principalmente (300°C). A 400°C , la fase monoclinica es detectada y su intensidad incrementa conforme aumenta el pH de síntesis. Mientras que con 25% de ATF, se mantienen los sólidos amorfos a 300°C y en fase tetragonal a 400°C . Evidencias del WO_3 , debido a la descomposición de la estructura Keggin del ATF, son observadas a temperaturas mayores de 600°C .

Los sólidos formados por ATF y ZrO_2 produce sólidos ácidos fuertes. La cantidad de sitios ácidos incrementa con el contenido de ATF. Estos sitios ácidos son del tipo Lewis predominantemente. La ausencia de acidez tipo Brönsted se debe a los perdida de los protones ácidos de la unidad Keggin con los grupos OH superficiales del ZrO_2 . En los sólidos con 25% de ATF, además de acidez tipo Lewis se detectó sitios ácidos tipo Brönsted de ATF. La fuerza de estos sitios ácidos es de entre $-6.63 \leq \text{H}_0 \leq -11.6$.

La existencia de ambos tipos de sitios ácidos Lewis y Brönsted (sólidos con 25% en peso de ATF), presentan una mayor actividad catalítica que los sólidos con 15% de ATF.

Los catalizadores ATF- ZrO_2 presentan una actividad importante en la reacción de isomerización esqueletal de 1-buteno a 400°C . Los catalizadores pierden selectividad en la formación de isobuteno debido a la formación de depósitos de carbón, ya que desactivan los sitios ácidos fuertes responsables para la obtención de isobuteno.

Estos sólidos son altamente selectivos en la obtención de DIPE a partir de 2-propanol, comprobándose que es necesaria una alta concentración del reactivo en la superficie y que exista una baja conversión para que se lleve a cabo la reacción de eterificación.

Bibliografía

1. K. Arata, *Adv. Catal.* **37** (1990) 165.
2. T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* **61** (1990) 1.
3. J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck and D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 259.
4. L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2721.
5. M. Misono, T. Okuhara, *Chemtech* november 1993, 23.
6. F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly and J. C. Vedrine, *J. Catal.*, **143** (1993) 616
7. J. M. Parera, *Catal. Today*, **15** (1992) 481.
8. E. Iglesia, S. L. Soled, and G. M. Kramer, *J. Catal.*, **144** (1993) 238
9. N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 10321. R. Barthos, F. Lónyi, J. Engelhardt and J. Valyon, *Topics Catal.* **10**, (2000) 79.
10. C. Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C. T. Armes, B. C. Gates, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1992) 1645.
11. A. Jatai, C. Chang, J. D. MacLeod, T. Okubo, M. E. Davis, *Cat. Lett.* **25** (1994) 21.
12. W. Sun, Z. Zhao, Ch. Guo, X. Ye, and Y. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3717.
13. J. Rack Schri, M. Young Park, *Langmuir* **14** (1998) 6140.
14. N. Naito, N. Katada, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7206. D. C. Calabro, J. C. Vartuli and J. G. Santiesteban *Topics Catal.* **18(3-4)**, (2002) 231.
15. Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **30** (1987) 57.
16. T. Iizuka, M. Kojima, K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 638.
17. L. A. Bruce, G. J. Hope, J. F. Mathews, *Appl. Catal.* **8** (1983) 349.
18. T. López, R. Gómez, J. G. Hernández, E. López-Salinas, X. Bokhimi, A. Morales, J. L. Bolcu, E. Muñoz, O. Novaro, *Langmuir* **15** (1999) 5820.
19. R. S. Drago, J. A. Dias, T. O. Maier, *J. Am. Chem Soc.* **119** (1997) 7702.
20. I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **37** (1995) 311.
21. A. Corma, *Chem. Rev.* **95** (1995) 559.
22. Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, *J. Catal.* **84** (1983) 402.
23. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori in *New Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties*, Tokyo and Academic Press, New York London, 1989.
24. M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29** (1987) 269; **30** (1988) 339.
25. Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka, in *Zeolite, Clay and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodansha/VCH, Tokyo, 1992, p. 99.
26. Y. Izumi and K. Urabe., *Chem. Lett.*, (1981) 663.
27. M. A. Schwægler, H. van Bekkum, and N. A. de Munck, *Appl. Catal.*, **74** (1991) 191.
28. L. R. Pizzo, C. V. Cáceres, and M. N. Blanco, *J. Coll. And Interf. Sci.* **190** (1997) 318.
29. T. Baba and Y. Ono, *Appl. Catal.*, **22** (1986) 321.
30. S. Danyanova, and J. L. G. Fierro., *Appl. Catal. A:General*, **144** (1996) 59.
31. W. Chu, X. Yang, X. Ye, and Y. Wu., *Appl. Catal. A:General*, **145** (1996) 125.
32. J. C. Edwards, C. Y. Thiel, B. Benac, and J. F. Knifton, *Catal. Lett.* **51** (1998) 77.

33. S. Igarashi, T. Matsuda, Y. Ogino, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 22 (1979) 331, 23 (1980) 30.
34. G. A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.* 76 (1978) 1.
35. M. T. Pope, "*Heteropoly and Isopoly Oxometallates*", Springer, Berlin (1983).
36. Textos generales que describen la estructura Keggin: (a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "*Chemistry of the Elements*", Pergmon Press, Oxford, 1994. (b) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "*Inorganic Chemistry*", Harper Collins College Publishers, New York, 1993. (c) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Advanced Inorganic Chemistry*", John Wiley & Sons, New York, 1988.
37. M. Misono, N. Mizuno, Y. Konishi, K. Katamura, A. Kasai, K. Sakata, T. Okuhara and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 400.
38. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, (1979) 31.
39. M. Misono, *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 103.
40. M. Misono, in "*Catalysis by Acids and Bases*", B. Imelik et. al. Amsterdam-Elsevier, (1985) 147.
41. J. L. Bonardet, K. Carr, J. Fraissard, G. B. McGarvey, J. B. McMonagle, M. Seay, J. B. Moffat, *Adv. Catal. And Nanostruct. Mater.* (1996) 395.
42. J. H. Kyle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2609.
43. I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, H. Van Bekkum, *Catal. Lett.* 27 (1994) 187.
44. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 400.
45. T. Okuhara, T. Hashimoto, T. Hibi, and M. Misono., *J. Catal.*, 93 (1985) 224.
46. T. Okuhara, T. Hashimoto, M. Misono, Y. Yoneda, H. Niiyama, Y. Saio and E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1983) 573.
47. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.*, 33 (1983) 121.
48. A. Igarashi *J. Japan Petrol. Inst.*, 22 (1979) 331.
49. M. Otake, and T. Onada., *J. Catal.*, 38 (1975) 494.
50. T. Okuhara, N. Mizuno, K. Y. Lee and M. Misono, in "*Acid-Base Catalysis*", Kodansha-VC, 1989, p. 421.
51. H. Hayash, J. B. Moffat, *J. Catal.*, 77 (1982) 473.
52. M. Misono T. Okuhara, N. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1988) 267.
53. Y. Izumi, F. Hasebe, and K. Urabe, *J. Catal.* 84 (1983) 402.
54. L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, and M. N. Blanco, *Appl. Catal. A: General* 67 (1998) 283.
55. P. Dupont J. C. Vedrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebvre, *Appl. Catal. A: General* 129 (1995) 217.
56. F. Lefebvre, P. Dupont, A. Auroux, *React. Kinet. Catal. Lett.* 55 (1995) 1.
57. F. X. Lui-Cai, B. Sahut, E. Faydi, A. Auroux, G. Herve, *Appl. Catal. A: General* 185 (1999) 75.
58. Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2546.
59. M. Yoon, J. A. Chang, Y. Kim, J. R. Choi, K. Kim, S. J. Lee, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2539.

60. P. Vázquez, L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantaño, G. Moltrasio, J. Aguirre, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **161** (2000) 223.
61. B. B. Bardin, R. J. Davis, *Appl. Catal. A: General* **200** (2000) 219.
62. R. L. McCormick, S. K. Boonrueng, A. M. Herring, *Catal. Today* **42** (1993) 145.
63. Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, *Appl. Catal. A: General* **181** (1999) 277.
64. K. Nowinska, R. Fiedorow, J. Adamiec, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 749.
65. A. Kasai, T. Okumura, M. Misono, and Y. Yoneda., *Chem. Lett.*, 663 (1981).
66. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J. M. Tatibouet, *J. Catal.*, **126** (1990) 591.
67. a) G. Y. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, M. N. Timofeeva, S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, *Kinet. Katal.*, **31** (1990) 1017. b) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Appl. Catal. A: General* **222** (2001) 63.
68. A. F. Wells, "Structural inorganic chemistry"; University Press; (1975).
69. B. Denuse, P. A. Sneed, *Appl. Catal.* **28** (1986) 235.
70. P. J. Moles, *J. Adhesión Sci. Technol.* **6** (1992) 61.
71. F. Farnworth, S. L. Jones, I. McAlpine, "Speciality Inorganic Chemicals", Special Publication 40, Royal Society of Chemistry, London 1980.
72. S. Somiya, T. Akiba; *J. European Ceram. Soc.* **19** (1999) 81.
73. X. Bokhim, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez; *J. Solid State Chem.* **135** (1998) 28.
74. D. Tichit, D. El Alami, F. Figueras, *Appl. Catal. A General* **145** (1996) 195.
75. H. D. Burton, *Commun Am. Cer. Soc.* (1984) C-168.
76. P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. M. Ross, *Appl. Catal.* **57** (1990) 127.
77. D. A. Ward, E. I. Ko, *Chem. Mater.* **5** (1993) 956.
78. G. Teufer, *Acta Cryst.* **15** (1962) 1187-
79. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, A. Sekulic, *J. Mol. Struct.* **408/409** (1997) 391.
80. G. Stefanic, S. Popovic, S. Music, *Mater. Lett.* **36** (1998) 240.
81. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, B. Grzeta, A. Sekulic, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 879.
82. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, B. Grzeta, A. Sekulic, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 879.
83. H. C. Wang, K.-L. Lin, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 2501.
84. N. B. Jackson and J. G. Eckerdt, *J. Catal.*, **101** (1986) 90.
85. K. Maruya, T. Maehashi, T. Haraoka, S. Narui, K. Domen and T. Onishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1494.
86. M. Yeard and J. G. Eckerdt, *J. Catal.*, **87** (1984) 381
87. W. B. Johnson and J. G. Eckerdt, *J. Catal.*, **126** (1990) 146
88. K. Domen, J. Kondo, K. Maruya and T. Onishi, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 127
89. Y. Nakano, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *J. Catal.*, **80** (1983) 307
90. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong and K. S. Chan, *Appl. Catal. A: General*, **145** (1996) 267.
91. C. Mortera, G. Cerrato and V. Bolis, *Catal. Today*, **17** (1993) 505.
92. Patent W/O 87/07885 Houchin, M. R., U.S.A.
93. L. L. Hecht, J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 35.

94. O. Lev, *Analyt. Chem.* 67(1) (1995) 22A
95. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
96. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Crystalline Solids* 70 (1985) 301.
97. ref aplicaciones sol-gel.
98. D. P. Partlow and B. E. Yoldas, *J. Non-Crystalline Solids* 46 (1981) 153.
99. H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 51.
100. J. Livage, *Chem. Sci.* 28 (1988) 9.
101. E. Matijevic, *Langmuir* 2 (1986) 12.
102. E. Matijevic, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics (J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, eds), Wiley, New York, 1988, pp. 429.
103. E. Matijevic, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics (D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich, eds), Wiley, New York, 1992, pp. 257.
104. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.
105. C. Pierre, *Ceram. Bull.* 70 (1991) 1281.
106. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, London, 1978.
107. R. C. Mehrotra, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 1.
108. M. Guglielmi and G. Carturan, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 16.
109. J. Livage, M. Henry and C. Sánchez, *Sol. State Chem.*, 18 (1988) 259.
110. B. E. Yoldas, *J. Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 145.
111. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 65.
112. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1087.
113. M. E. Brown, in "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications". London Chapman and Hall New York 1988.
114. M. I. Pope and M. D. Judd, in "Differential Thermal Analysis", Heyden, London, 1977.
115. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierroti, J. Roquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
116. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
117. S. Brunauer, L. S. Demming, W. E. Demming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
118. S. J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1982).
119. K. K. Unger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), "Characterization of Porous Solids", Elsevier, Amsterdam (1988).
120. F. Rodríguez-Reinoso, J. Roquerol, K.S.W. Sing, K. K. Unger (Eds.), "Characterization of Porous Solids II", Elsevier, Amsterdam (1991).
121. J. Roquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K. K. Unger (Eds.), "Characterization of Porous Solids III", Elsevier, Amsterdam (1994).
122. K. Kaneko, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 59.
123. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Segunda Edición, (1978).
124. H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sömiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-119.
125. Russell S. Drago, "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders Company, 1977.

126. W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, and J. H. Lunsford, "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1979.
127. M. Kojima, M. W. Rautenbach and C. T. O'Connor, **J. Catal.**, 112 (1988) 495
128. R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.* 6 (1972) 21.
129. M. Guisnet, in *Catalysis by Acids and bases*, B. Imelik et al (editors) 1985 Elsevier, pp. 283
130. J. Lunden, R. Van Hoozer, *J. Org. Chem.* 32 (1979) 3368.
131. H. Davis, W. S. Brey, *J. Catal.*, 25 (1972) 81.
132. Langmuir nuestro
133. P. Sikes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Longman Group Ltd., 1981, pag. 240
134. Y. Saito, P. Nam Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya., **J. Catal.**, 95 (1985) 49.
135. T. Okuhara, A. Kasai and N. Hayakawa, **Chem. Lett.**, (1981) 391.
136. T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe and Y. Ono, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 55 (1982) 2657.
137. M. Ai and S. Susuki, **J. Catal.**, 26 (1972) 202, 30 (1975) 375.
138. J. R. Sohn and H. J. Jang, **J. Mol. Catal.**, 64 (1991) 349.
139. P. Berteau, B. Delmon, **Catalysis Today** 5 (1989) 121
140. P. Berteau, M. Ruwet, B. Delmon, **Bull. Soc. Chim. Belg.** 94 (1985) 859
141. J. P. Damon, J. M. Bonnier, B. Delmon, *J. Coll. Int. Sci.* 55 (1976) 381.
142. J. P. Damon, B. Delmon, J. M. Bonnier, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 73 (1977) 372.
143. M. G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 3369.
144. Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, V. Solinas, G. Leofanti, M. Padovan, G. Messina, R. Mansani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 (18) (1995) 3263.
145. R. Srinivasan, M. B. Harris, S. F. Simpson, R. J. De Angelis, B. H. Davis, **J. Mater. Res.** 3 (1988) 787; R. Srinivasan, D. Taulbee, B. H. Davis, **Catal. Lett.** 9 (1991) 1.
146. J. Livage, K. Doi, C. Maziers, **J. Am. Ceram. Soc.** 51 (1967) 349.
147. M. Ali, M. I. Zaki, **Thermochimica Acta** 336 (1999) 17.
148. U. B. Mioc, R. Z. Dimitrijevic, M. Dividovic, Z. P. Nedic, M. M. Mitrovic, PH. Colomban, **J. Mater. Sci.** 29 (1994) 3705.
149. J. A. Gamelas, F. A. S. Couto, C. N. Trovão, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, J. D. Pedrosa de Jesus, **Thermochimica Acta** 326 (1999) 165.
150. **Thermochimica Acta** 326 (1999) 91.
151. B. K. Hodnett, J. B. Moffat, **J. Catal.** 145 (1996) 195.
152. J. B. Moffat, en "Catalysis by Acids and Bases", B. Imelik et. al. (eds), Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 157.
153. E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortéz, I. Schifter, E. Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P. P. Lottici, D. Bersani, **Appl. Catal. A:General** 193 (2000) 215.
154. Yamaguchi, K. Tanabe, Y. Kung, **Mater. Chem. Phys.** 16 (1986) 67.
155. F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri, A. Sarkar, **J. Non-Crystalline Solids** 178 (1994) 284.
156. L.C. Klein, T. A. Gallo, G. J. Garvey, **J. Non-Crystalline Solids** 63 (1984) 23.
157. J. A. Dias, J. P. Osegovic, R. S. Drago, **J. Catal.** 183 (1999) 83.

158. B. H. Davis, *Comm. Am. Ceramic Soc.* August 1984, C-168.
159. E. Salje, K. Viswanathan, *Acta Cryst.* A31 (1975) 356.
160. J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431.
161. M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knozinger, *Langmuir* 14 (1998) 3019.
162. S. R. Vaudagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, N. S. Figoli, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 93.
163. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research (S)*, 1977, 46.
164. R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 598.
165. M. Kilo, Ch. Schild, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(10) (1992) 1453.
166. S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2442.
167. D. R. Clarke, F. Adar, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 284.
168. J. R. Sohn, M. Y. Park, *Langmuir* 14 (1998) 6140.
169. B. Y. Zhao, X. P. Xu, J. M. Gao, Y. Q. Tang; *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996) 549.
170. R. T. Conley, "Infrared Spectroscopy", Ed. Alhambra, 1975.
171. T. Isobe, M. Senna, *J. Solid State Chem.*, 93 (1991) 368.
172. C. M. Phillips and K. S. Mazdidasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (1971) 254.
173. E. P. Parry, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
174. Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 57 (1978) 1.
175. T. Tamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 199.
176. de Boer, J. H., Fahim, R. B., Lisen, B. G., Viseren, W. J. and de Vleeschauwer, W. F., *J. Catal.*, 7 (1967) 163
177. P. O. Scokart, S. A. Selim, J. P. Damon, P. G. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.* 70 (1979) 209
178. J. M. Winterbottom, *J. Catal.* 4 (1981) 141.
179. N. S. Raghavan and L. K. Daraiswamy, *J. Catal.*, 48 (1977) 21.
180. F. Buonomo, V. Fattore and B. Notari, US Patent 4 013589 (1977).
181. F. Buonomo, V. Fattore and B. Notari, US Patent 4 013590 (1977).
182. G. Manara, V. Fattore and B. Notari, US Patent 4 038337 (1977).
183. B. Juguin, B. Torck and G. Mo, in B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit and J. C. Vedrine (Editors), *Catalysis by Acid and bases*, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 253.
184. B. P. Nielsen, J. M. Onuferko and B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 27 (1986) 337.
185. E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortéz, Ma. A. Cortés-Jácome, J. Navarrete, Ma. E. Llanos, A. Vázquez, H. Armendáriz, T. López; *Appl. Catal. A:General* 175 (1998) 43.
186. G. P. Khare, I. Ahmed, US Patent 5 182247 (1994).
187. T. K. Cheung, J. L. d'Itri, B. C. Gates; *J. Catal.* 151 (1995) 464.