

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZrO_2-SiO_2 Y Pt/ ZrO_2-SiO_2 "

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA QUE PRESENTA:

QUIM. TZOMPANTZI MORALES FRANCISCO JAVIER

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DICIEMBRE 1993

1847
UNIVERSIDAD
METROPOLITANA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZrO_2-SiO_2
Y Pt/ ZrO_2-SiO_2 "
TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN QUIMICA QUE PRESENTA:
QUIM. TZOMPANTZI MORALES FRANCISCO JAVIER
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DICIEMBRE 1993

S I N O D A L E S

Dr. RICARDO GOMEZ ROMERO
JEFE DEL AREA DE CATALISIS
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
PRESIDENTE

Dra. VIRINEYA BERTIN MARDEL
INVESTIGADORA EN EL AREA DE CATALISIS
DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
SECRETARIO

Dr. GERARDO FERRAT TORRES
INGENIERIA BASICA DE PROCESOS DEL
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
VOCAL

El presente trabajo fué realizado en el laboratorio de catálisis del departamento de química, bajo la dirección del Dr. Ricardo Gómez Romero, a lo cual le agradezco su valioso apoyo.

RECONOCIMIENTO

Por su apoyo y comprensión a:

Irma , Clara y Rosa

A todas las personas que hicieron posible la realización del presente trabajo tanto familiares así como, amigos, compañeros y colaboradores del área de catálisis.

Al apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), para la realización de los estudios de posgrado de maestría con beca otorgada con registro 57688, asignación N-22596.

INDICE

pag.

INTRODUCCION GENERAL.....	2
a).-Impurezas en la circonia (ZrO_2)	
b).-Algunas reacciones con circonia como catalizador	
Bibliografía.....	6

CAPITULO I

Objetivos Específicos.....	8
Introducción.....	8
a).-Requisitos que deben cumplir los catalizadores.....	9
b).-Métodos para la preparación y obtención de catalizadores..	10
c).-Variables para la preparación de catalizadores	11
d).-Técnicas para la preparación de catalizadores.....	11
d.1.-Impregnación.....	11
d.1.i.-Impregnación del precursor metálico	
d.1.ii.-Secado	
d.1.iii.-Proceso de descomposición	
d.1.iv.-Activación del catalizador	
d.2.-Intercambio iónico.....	13
d.3.-Precipitación o formación de geles.....	13
d.4.-Método sol-gel.....	14
d.4.1.-Precursores empleados en el método sol-gel	
d.4.1.a.-Soluciones acuosas de sales inorgánicas	
d.4.1.b.-Alcóxidos metálicos	
d.4.2.-Etapas del proceso sol-gel	
Desarrollo Experimental.....	19
Resultados y Discusión.....	23

Conclusiones.....	24
Bibliografía.....	25

CAPITULO 2

CARACTERIZACION DEL SOPORTE PREPARADO VIA SOL-GEL: CIRCONIA/SILICE

	Pag.
Objetivos Específicos.....	26
Introducción.....	26
a). -Métodos de caracterización.....	29
a.1). -Espectroscopía infrarroja	
a.2). -Espectroscopía de reflectancia difusa	
a.3). -Difracción de rayos X	
a.4). -Estudios térmicos	
a.4.1). -Análisis térmico diferencial (DTA)	
a.4.11). -Análisis termogravimétrico (ATG)	
a.5). -Microscopía electrónica de barrido (SEM)	
a.6). -Determinación del área por el método de BET y Determinación de la acidez por adsorción-desorción de NH ₃ .	
Desarrollo Experimental.....	30
Resultados y discusión.....	31
Conclusiones.....	42
Bibliografía.....	43

CAPITULO 3

REACCION DE DESHIDRATACIÓN DE ISOPROPANOL CON LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2-H Y ZrO_2/SiO_2-OH COMO CATALIZADORES

	Pag.
Objetivos específicos.....	48
Introducción.....	48
Desarrollo Experimental.....	50
1.-Condiciones de reacción	
2.-Procedimiento de trabajo	
3.-Reactivos	
4.-Equipo empleado	
Cálculos.....	52
1.-Cálculos para la obtención de la actividad	
2.-Cálculos para la obtención de la actividad por sitio (TOF)	
3.-Cálculos para la obtención de la selectividad	
4.-Cálculos para la obtención de la constante de autodesactivación	
Resultados y discusión.....	58
Conclusiones.....	58
Bibliografía.....	59

CAPITULO 4

CARACTERIZACIÓN DE LA FASE METALICA POR QUIMISORCIÓN DE H_2 Y O_2 POR LOS CATALIZADORES Pt/ZrO_2-SiO_2-H Y Pt/ZrO_2-SiO_2-OH

	Pag.
Objetivos Específicos.....	71

	Pag.
Introducción.....	71
a).-Métodos químicos	
b).-Métodos físicos	
Desarrollo experimental.....	74
a).-Principios del funcionamiento de la balanza	
b).-Sistema de vacío	
c).-Técnica de trabajo	
Cálculos.....	80
Resultados y discusión.....	83
Conclusiones.....	83
Bibliografía.....	84

CAPITULO 5

DESHIDROCICLIZACION DE n-HEPTANO CON Pt/ ZrO₂-SiO₂-H Y Pt/ZrO₂-SiO₂-OH COMO CATALIZADORES

	Pag.
Objetivos Específicos.....	88
Introducción.....	89
Desarrollo Experimental.....	92
a).-Condiciones de reacción	
Cálculos.....	92
a).-Cálculos para la obtención de la actividad	

- b).-Cálculos para la obtención de la actividad por sitio (TOF)
- c).-Cálculos para la obtención de la selectividad
- d).-Cálculos para la obtención de la constante de autodesactivación

Resultados y discusiones.....	97
Conclusiones.....	98
Bibliografía.....	99

PREFACIO

El desarrollo de nuevos materiales que sean aplicables en el mejoramiento de los procesos hasta ahora conocidos en la industria catalítica es una de las tareas de la ciencia en los tiempos modernos.

El óxido de circonio ha resultado ser muy prometedor cuando se utiliza en reacciones de ácido-base, sin embargo, el problema principal es la baja área específica que usualmente presenta. Es por lo tanto de gran interés dispersar el óxido de circonio en un soporte poco o nada activo como sería la sílice y con esto evitar su sinterización. Técnicas de impregnación con una sal de circonio sería el método tradicional, sin embargo, una disminución de la sinterización del óxido aún cuando éste se encuentra soportado sólo se consigue parcialmente. Otra alternativa sería dispersar en la red y además en la superficie el componente de circonio. Lo anterior implica trabajar con nuevos métodos de preparación como son los aerogeles o xerogeles, que pueden ser una gran alternativa a la solución del problema y cumplir el objetivo central de aumentar la dispersión del óxido de circonio por lo cual nos ha parecido una propuesta interesante.

Los estudios para caracterizar el sistema tienen que acompañarse del conocimiento de sus propiedades intrínsecas, así como de sus propiedades texturales y estructurales. De aquí que se elijan técnicas de caracterización del sólido exhaustivas, como medir área, porosidad, tamaño de partícula, acidez, etc... Por otro lado la determinación de sus propiedades catalíticas, frente a un reactivo que sea sensible a las propiedades intrínsecas del óxido nos brindara una información valiosa.

La caracterización del sólido ZrO_2/SiO_2 permite comprender la influencia que ejercen los diferentes parámetros en la actividad específica. Adicionalmente las modificaciones del mismo por impregnación con un precursor metálico ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) permite ampliar la aplicación del óxido a reacciones de gran interés industrial como sería la deshidrociclización de n-parafinas, reacción que mejora el octanaje en las gasolinas.

INTRUDUCCION GENERAL

El precursor metálico de la circonia (ZrO_2), el Zr tiene características muy similares al Hafnio (Hf) debido principalmente al efecto de contracción lantánida por lo cual tanto los radios iónicos como los atómicos son muy parecidos: 1.45 y 0.74 Å para el Zr y Zr^{+4} , 1.44 y 0.75 Å para el Hf y Hf^{+4} .

El Zr está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, los minerales más importantes en los que se encuentra son: Badeleyita (ZrO_2) y circón ($ZrSO_4$).

El ZrO_2 se encuentra en la Badeleyita en forma monoclinica heptacoordinada y su celda unitaria es la siguiente:

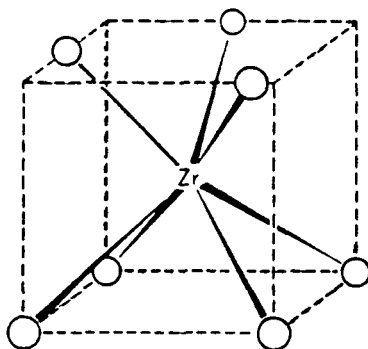


FIG. 1. GEOMETRIA DE COORDINACION EN LA FORMA BADELEYITA.
DE LA CIRCONIA

La adición de hidróxidos a soluciones de circonio (IV) hace que precipite el $ZrO_2 \cdot nH_2O$, que es blanco y gelatinoso. Al calentar queda el óxido hidroso del ZrO_2 , duro, blanco e insoluble, con punto de fusión de 2700°C, resistente al ataque de ácidos y de álcalis. ¹

El ZrO_2 puede ser preparado a partir de $ZrCl_4$ a pH 10, calcinado a 850°C. La sinterización produce cambios en la estructura porosa y el área superficial. ² La circonia (ZrO_2) en el estado monoclinico posee estabilidad térmica hasta aproximadamente 1170 °C. ³

La circonia se ha utilizado como soporte catalítico, así como para la hidrogenación de CO en la obtención de alcoholes (Metanol, Etanol). ⁴

a).- IMPUREZAS EN LA CIRCONIA (ZrO_2).

Las impurezas en la circonia tiene el fin de modificar y mejorar sus propiedades como catalizador o como soporte.

El proceso de impurificar con CaO proporciona una estructura cúbica y con La_2O_3 una estructura tetragonal ⁵, pero a su vez la circonia puede ser un agente dopante, por ejemplo, en la Itria que se ocupa para la oxidación de metano a $C=C$ y $C-C$ a $800-950^\circ C$. ⁶

Se estudia el proceso de impurificación para observar posibles modificaciones a la estructura de la circonia que puedan alterar los resultados de las reacciones catalíticas. Se ha observado, por DRX, que en el sistema V_2O_5/ZrO_2 , la transición de ZrO_2 monoclinico a una estructura tetragonal es catalizada por la presencia de vanadia (V_2O_5) en el soporte, esto hace que el V_2O_5 se disperse mejor en ZrO_2 con respecto a otros soportes. ^{7,8}

Otro agente dopante es el CrO_x , éste es un efectivo agente antisinterizante e impide la transición de tetragonal a monoclinica. Para las reacciones de oxidación y reducción (de propeno) tiene mayor actividad el ZrO_2 con respecto a otros óxidos impurificados la secuencia es la siguiente: $CrO_x/ZrO_2 > CrO_x/SiO_2 > CrO_x/Al_2O_3$. ⁹⁻¹⁰

Otro agente impurificante podría ser el TiO_2 ; se ha visto que los sitios pares ácido-base juegan un papel primordial en la reacción de deshidrociclización de n-parafinas, las n-parafinas se adsorben en los sitios ácido-base y dos átomos de hidrógeno son extraídos por el catalizador. ¹¹ La caracterización por DRX ha mostrado que cuando el ZrO_2 es el agente impurificante del TiO_2 , el ZrO_2 presenta un estado monoclinico tridimensional, a un alto contenido de ZrO_2 , sin embargo, el ZrO_2 en muestras de bajo contenido se dispersa sobre titania (TiO_2) como una superficie bidimensional. ¹²

La adición de un precursor metálico al sistema ZrO_2-TiO_2 como el Pt, proporciona un catalizador que se utiliza en reformación, distinguiéndose dos tipos de sitios.

- 1)-Pares de sitios adyacentes ácido-base.
- 2)-Sólo sitios ácidos.

Las selectividades hacia la ciclización y aromatización son proporcionales al número de pares ácido-base y decrecen con los sitios ácidos, aumentando en cambio hacia el craqueo. ¹³

La sulfatación de la circonia produce ZrO_2/SO_4^{-2} el cual es considerado como un superácido en donde el ion sulfato $(SO_4)^{-2}$ es un ión promotor. Sin embargo, estos sólidos se desactivan rápidamente, por lo cual se utiliza un precursor metálico como Pt, para mantener la actividad catalítica. Los sitios ácidos protónicos se originan mediante una ruptura heterolítica del hidrógeno, es decir; $Pt/SO_4^{-2}-ZrO_2$, generan $H_2 \longrightarrow H^+ + H^-$. ^{14,15,16}

b).-ALGUNAS REACCIONES CON CIRCONIA.

La circonia se utiliza para la conversión de CO. El CO en ZrO_2 es hidrogenado y forma cadenas hasta productos C₄ a 425°C y 35 atmósferas de presión. ¹⁷ También se ha hallado metanol a 125 y 600°C. ¹⁸

La formación de CH₃OH y C₂H₅OH es una función de la fase cristalina y el nivel de la impureza presente.

Por espectroscopía infrarroja se halló que la adsorción de CO sobre ZrO_2 , a temperatura ambiente en la estructura monoclinica muestra una heterogeneidad intrínseca; con dos superficies tipo ácido de Lewis, producidas probablemente por la evacuación térmica de los tipos de superficie de grupos hidroxilo. Otro tipo de heterogeneidad se debe a la energía de adsorción de CO σ -coordinado. ¹⁹

En la obtención de alcohol a partir del CO se ha propuesto un mecanismo, en donde se ha considerado el origen y papel del oxígeno en la formación de carbonatos, formatos, metóxidos y metanol. ²⁰

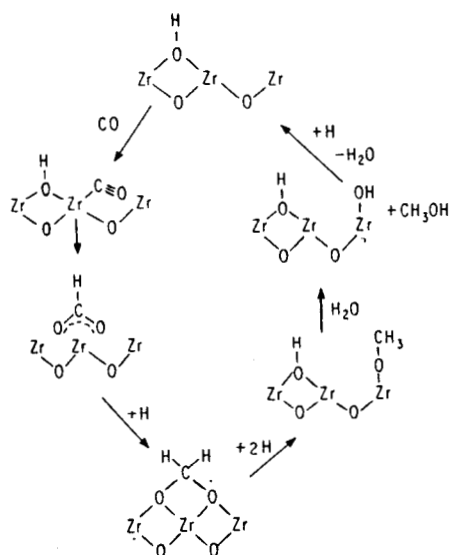


FIG. 2. MECANISMO PROPUESTO PARA LA SINTESIS DE METANOL
SOBRE EL OXIDO DE CIRCONIO.

Otra reacción utilizada con el ZrO_2 como fase activa es la de compuestos aminados, en donde se ha mostrado que existe, por su débil acidez o basicidad, alta selectividad y actividad para la formación de nitrilos en aminas secundarias y terciarias, en tanto que, para el $SiO_2-Al_2O_3$ (sitios de ácido fuerte) tiene lugar una desaminación/dialquilación o en el MgO (sitios básicos) tiene lugar la deshidrogenación de aminas primarias y nitrilos .²¹

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cotton y Wilkinson; Ed. Limusa, 4^{ta} Edición., 991-997 (1988)
- 2.- P.D.L. Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R. Ross, **Appl. Catal.**, **57**, 127-148 (1990).
- 3.- P.D.L. Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R. Ross, **Appl. Catal.**, **71**, No 2, 363 (1991).
- 4.- M.-Y. He and J. G. Ekerdt, **J. Catal.**, **90** , 17 (1984).
- 5.- P.D.L. Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R. Ross, **Appl. Catal.**, **71**, No 2, 363,(1991).
- 6.- S. Seimanides, P.Tsiakaras, X. F. Verikios, and C. G. Vayenas, **Appl. Catal.**,**68**, No 1-2, 41 (1991).
- 7.- K.V.R. Chary, B. Rama Rao and V. S. Subahmanyam, **Appl. Catal.**, **74**. No.1, 1 (1991)
- 8.- A. Benedetti, A. Carimati, S. Martinengo, F. Pinna, R. Tessar, G. Strukel, T. Zerlia and L. Zandergh, **J. Catal.**, **122**, 330 (1990).
- 9.- A. Cimino, D. Cordischi, S. De Rossi, G. Ferraris, D. Gazzoli, V. Indovina , G. Minelli, M. Occhiozzi and M. Valigi, **J. Catal.**, **127**, No. 2, 744 (1991).
- 10.- A. Cimino, D. Cordischi, S. De Rossi, G. Ferraris, D. Gazzoli, V. Indovina , G. Minelli, M. Occhiozzi and M. Valigi, **J. Catal.**, **127**, No. 2, 744 (1991).
- 11.- J. Fung and I. Wang, **J. Catal.**, **130**. No 2, 577 (1991).
- 12.- T. Tanaka T. M. Salama, T. Yamaguchi and K. Tanabe, **J. Chem. Soc-Faraday Transac.**, **86**, No 3, 467 (1990).
- 13.- K. Hashimoto, T. Masuda and H. Kashihara, **Appl. Catal.**, **75**, No 2, 331 (1991).
- 14.- F. Garin, D. Andiamasinoro, A. Abdulsamad and J. Sommer, **J. Catal.**, **131**, No 1, 199 (1991).
- 15.- T. Tsunehiro, A. Itagaki, G. Zhang, H. Hattori and K. Tanabe, **J. Catal.**, **122**. No 2, 384 (1990).
- 16.- K. Ebitani, J. Konishi and H. Hattori, **J. Catal.**, **130**, No 1, 257 (1991).

- 17.- N. B. Jackson and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **126**, No 1, 46 (1990).
- 18.- M.-Y. He and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **90**, 17 (1984),
- 19.- C. Morterra, L. Orio and C. Emanuel, *J. Chem Soc. Faraday.*, **86**, No 17, 3003-3013 (1990).
- 20.- Nancy B. Jackson and Jhon G. Ekerdt, *J. Catal.*, **101**, No.1, 90 (1986).
- 21.- B.-Q. XU, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **64**, No.1-2, 41-54 (1990).

CAPITULO I

PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

OBJETIVOS ESPECIFICOS

*).- Preparación de las muestras de ZrO_2 en una matriz de SiO_2 , con bajos porcentajes de circonia (ZrO_2) sobre el soporte SiO_2 , manejando diferentes concentraciones de ZrO_2 .

El método de preparación será via sol-gel.

**).- Utilizar dos catalizadores de hidrólisis; uno ácido (HCl) para tener un pH 3 y además, uno básico (NH_4OH) para manejar un pH 9.

***).- Utilizar las muestras preparadas con los dos diferentes catalizadores de hidrólisis; el de medio ácido (HCl) ZrO_2/SiO_2-H y el otro básico (NH_4OH) ZrO_2/SiO_2-OH , e impregnarlos con el precursor metálico $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ al 1% en masa de Pt respecto al soporte

INTRODUCCION

En la preparación de catalizadores, el soporte aumenta el área específica del catalizador y por consiguiente aumenta la actividad específica, pues a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Las preparaciones clásicas de catalizadores másicos poseen áreas específicas de 20 a 40 m^2 por gramo de catalizador (negros de Pt, Pd, o Ni). Sin embargo, los catalizadores soportados poseen áreas mucho mayores (superiores a 250 m^2 por gramo de catalizador, como en el caso del Pt soportado que posee un área de 280 m^2 por gramo).¹

Los tratamientos térmicos en un catalizador másico pueden afectar sus propiedades físicas; por ejemplo, el negro de Pt con área específica de 19.5 m^2 por gramo de catalizador sometido a una temperatura de 150°C, reduce su área específica hasta a 7.8 m^2 por

gramo. Para este mismo catalizador soportado en alúmina, es necesario una temperatura mayor a 600°C para alterar su área específica. ²

En resumen, el soporte dispersa y estabiliza al metal activo. La principal ventaja será la dispersión de pequeños cristales a través de toda la red porosa del soporte y por consiguiente obtener grandes áreas superficiales de metal activo.

Otra de las ventajas es la disipación del calor de reacción y, con esto retardar la sinterización de los cristales metálicos que se encuentran en la superficie de soporte. ³

Los soportes más comunes que se utilizan son:

Arcillas naturales: Bentonita y Bauxita.

Carbón Activado.

Oxidos sintéticos: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$,
 TiO_2 , ZrO_2 .

Zeolitas.

a).- Requisitos para los catalizadores.

Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son los siguientes: ⁴

1).- Buena Actividad .

Esta estará dada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de temperatura, presión, masa, etc...

2).- Estabilidad química.

Deben presentar resistencia al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina.

3).- Estabilidad mecánica.

Deben poseer resistencia a la erosión y abrasión.

4).- Propiedades térmicas.

Esta característica está en función de la eliminación de los fenómenos de transferencia de calor.

5).- Regenerabilidad.

Posibilidad de que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.

6).- Reproducibilidad en su preparación.

Facilidad de poder preparar nuevamente un catalizador con iguales características.

Según Prettre⁵, la masa de contacto puede ser dividida en los siguientes elementos, aunque no todos necesariamente deben estar presentes.

I).- Constituyente activo (el metal).

II).- Promotor (catalíticamente inactivo).

III).- Soporte; Especie portadora del promotor y material activo con la finalidad de aumentar el área específica y estabilizarlo.

IV).- Diluyente; Este componente se utiliza cuando la reacción es fuertemente exotérmica o se dan muy altas conversiones: altera las propiedades iniciales del catalizador.

b).- Métodos para la preparación y obtención de catalizadores.

Los métodos y las técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son muy importantes, pues la composición química del catalizador es un factor determinante en su actividad. ⁶

Se conocen procesos generales de preparación de catalizadores que en resumen constan de los siguientes pasos:

- Selección de materias primas.
- Purificación de las materias primas.
- Conversión al compuesto deseado.
- Confección de la forma deseada.
- Activación.

Los principales métodos para la preparación de catalizadores son:

- 1).- Impregnación del soporte.
- 2).- Intercambio iónico.
- 3).- Métodos Electroquímicos.
- 4).- Precipitación o formación de geles.

c).- Variables para la preparación de catalizadores.

Las principales variables para la preparación de catalizadores son según Pettre M. ⁷

- I).- Naturaleza de las materias primas.
- II).- Condiciones de impregnación o coprecipitación.
- III).- Condiciones de secado (tiempo, temperatura y atmósfera)
- IV).- Condiciones de tratamiento térmicos (tiempo, atmósfera de tratamiento, temperatura).

Estas variables influyen sobre las propiedades del catalizador como; área específica, estructura porosa, dispersión, diámetro de partícula, etc...

d).- Técnicas para la preparación de catalizadores.

d.1. Impregnación.

Sheng-yi y col, ⁸ explican este método, el cual involucra un procedimiento fácil y consiste en el llenado de los poros de un soporte con una solución de la sal del metal activo. Se evapora el solvente que existe en exceso, que por lo general es agua, y por

último se aplican los tratamientos térmicos de calcinación y reducción o en su caso sólo el tratamiento térmico de reducción.

El contenido metálico esta en función de la concentración de la solución utilizada.

Este método se utiliza principalmente en la elaboración de este trabajo. Por consiguiente se detallarán algunos pasos.

d.1.1.- Impregnación del metal activo.

Se ponen en contacto el soporte calcinado anteriormente, pesado de antemano, con la solución que contiene al metal. Esta solución del metal estará dada en una concentración determinada para poder cuantificar al metal activo.

Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, a ésto se le llama "Impregnación Incipiente". Cuando la solución se encuentra en exceso con respecto a la capacidad de adsorción del soporte se elimina el solvente por evaporación o también puede ser eliminado por otros métodos en agitación constante.

d.1.11.- Secado.

Cuando el solvente ha sido evaporado, la muestra es secada en sistemas convencionales (mufla) a una temperatura de 100°C-110°C durante un tiempo aproximado de 12 horas.

d.1.111.- Proceso de Descomposición (calcinación del catalizador).

En una gran cantidad de casos, la sal del precursor metálico que queda impregnada en el soporte debe ser descompuesta para formar los óxidos correspondientes al metal.

Se lleva a cabo por medio de un tratamiento térmico manteniendo un flujo de aire a una velocidad de 1 ml/s en un reactor de lecho fijo en el cual se encuentra la masa catalítica.

La velocidad de calentamiento es por lo general de 3 grados/min hasta alcanzar la temperatura deseada, en nuestro caso de 450 °C. Esta temperatura se mantiene durante 3 horas, por lo menos.

El descenso de la temperatura se realiza lentamente sin eliminar el flujo de aire, hasta alcanzar la temperatura ambiente (25 °C).

d.1.iv. Activación de catalizadores.

La activación es un proceso mediante el cual se limpia la superficie del catalizador con ayuda de un agente reductor (generalmente H_2).

Este proceso consiste en colocar el catalizador en un reactor de lecho fijo al cual se le hace pasar un flujo de H_2 a una velocidad de 1 ml/s, el sistema se calienta con lentitud a una razón de 3 grados/min hasta alcanzar la misma temperatura de la calcinación, la cual se mantiene durante 3 horas. Posteriormente, se disminuye la temperatura lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente sin eliminar el flujo de H_2 .

La velocidad de calentamiento es muy importante pues asegura que no se presente el fenómeno de sinterización durante el proceso de activación.

d.2.- Intercambio iónico.

En este método se lleva a cabo una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o catión (cuya actividad es conocida en catálisis homogénea), se pone en contacto con el material que se ha de emplear como soporte y con el cual el ión liberado en solución establece un enlace químico para su posterior reducción.

d.3. Precipitación o formación de geles.

Basado en la precipitación de los componentes deseados para la formación del catalizador, los cuales se encuentran en solución. La precipitación se llevará a cabo por medio de un agente precipitante. Los pasos siguientes constan de lavado, secado, calcinación y activación.

d.4 PREPARACION DE LOS SOPORTES POR EL METODO SOL-GEL.

El método sol-gel consiste basicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que se inicia a partir de una solución llamada sol (alcóxido metálico, agua, solvente y catalizador de hidrólisis), la cual involucra una solución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å, llamadas miscelas.

En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a 70°C forma un polvo, pero aún conserva algunas de las propiedades y características del gel. Sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior de 300°C existe una contracción considerable de la red, estabilizando al gel.

El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro y se puede alterar las estructuras y propiedades de los óxidos obtenidos al final.

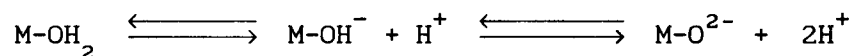
d.4.1 PRECURSORES EMPLEADOS EN EL METODO SOL-GEL

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

- A) Soluciones acuosas de compuestos inorgánicos.
- B) Alcóxidos metálicos.

d.4.1 1.- SOLUCIONES ACUOSAS DE COMPUESTOS INORGANICOS.

Una manera simple de preparar geles es a partir de soluciones acuosas de compuestos inorgánicos. En tales soluciones, el catión metálico (M^{z+}) es solvatado por las moléculas dipolares de agua y forma enlaces del tipo $M-OH_2$. Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies:



Esos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del catión metálico y del pH de la solución. Para un catión dado, se tiene intervalos de pH en donde H_2O , OH^- y $O^{=}$ son ligandos comunes en el ión central. Generalmente, los enlaces $M-OH_2$ se observan en cationes en estados de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces $M-O$ se presentan para cationes en estado de oxidación alto y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces $M-OH$. Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxí es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación. ¹⁰

Durante el proceso de policondensación la carga total del polión disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así, Al_2O_3 y V_2O_5 se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero.

d.4.1.ii.- ALCOXIDOS METALICOS.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: $NaOCH_3$, $Al(OC_3H_7)_3$, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

2.- El efecto electrónico del radical alquílico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.

3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un

enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

d.4.2 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

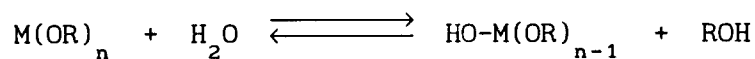
El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas:

d.4.2.1.- **Etapas de preparación del gel:** en esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

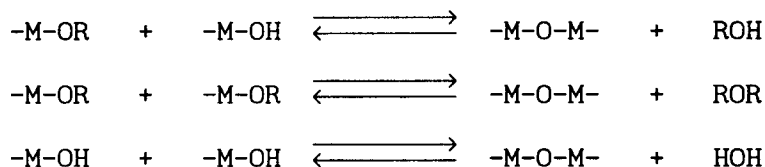
El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular (SN_2), en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-).¹¹

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes:¹²⁻¹³

HIDROLISIS



CONDENSACION



en donde:

M = Si, Al, Mg, Ti, etc.

R = Radical alquil

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel.^{14, 15}

Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etóxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pH de reacción
- 2.- Concentración de agua
- 3.- Naturaleza del solvente
- 4.- Temperatura de reflujo
- 5.- Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización condensando mas rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

d.4.2.11.- Etapa de postgelación: Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles^{16,17}, tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales de contracción de red que sufre el material(xerogel).

La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa de preparación del gel¹⁸, y los parámetros que influyen son:

a) Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.

b) Naturaleza del solvente, así como la solubilidad de los reactivos en el solvente.

c) Cantidad de agua.

d) pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores de hidrólisis ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.

e) Tiempo y temperatura de reacción.

Mackenzie¹⁹, establece ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales via sol-gel, que son:

1.- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de compuestos inorgánicos) pueden ser purificados fácilmente.

2.- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.

3.- Se pueden introducir trazas metálicas en la redes del sólido final

4.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.

5.- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.

6.- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.

7.- La estructura de los geles obtenidos puede ser controlada desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE ZrO_2/SiO_2

En este capítulo se describe el procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras de ZrO_2/SiO_2 .

Uno de los objetivos principales en este trabajo fué la preparación de las muestras de ZrO_2/SiO_2 , utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis mediante el método sol-gel. Este método ya ha sido descrito anteriormente y es relativamente simple.

Se obtuvieron 6 muestras de ZrO_2/SiO_2 , con las siguientes condiciones:

- 1.- utilizando ácido clorhídrico (36 % vol.) como catalizador de hidrólisis.
- 2.- utilizando hidróxido de amonio (35% vol. NH_3) como catalizador de hidrólisis.

Se prepararon las muestras con los siguientes compuestos:

- Tetraetóxisilano (TEOS).
- Etanol (CH_3CH_2OH).
- Agua destilada.
- Acido (HCl) y base (NH_4OH) correspondientes.
- Acetato de circonio [$Zr(OH)_2(COOCH_3)_2$].

En la preparación de las muestras se empleó un sistema de reflujo como se muestra en la FIGURA 3. Este sistema consta de una canasta de calentamiento, un matraz de 250 ml de 3 bocas, un refrigerante, un embudo de adición y un termómetro.

El procedimiento para la preparación de las muestras fué el siguiente:

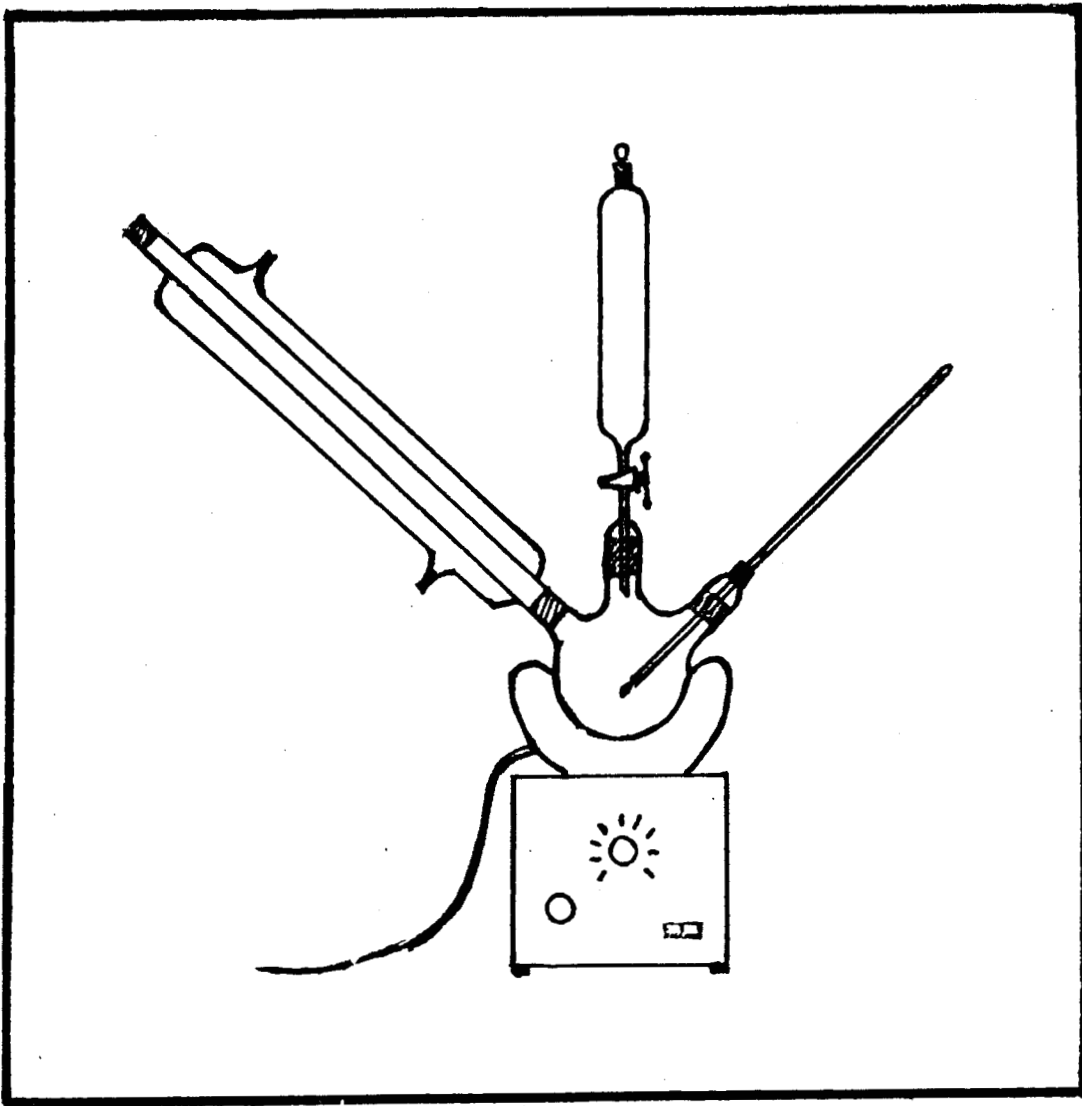


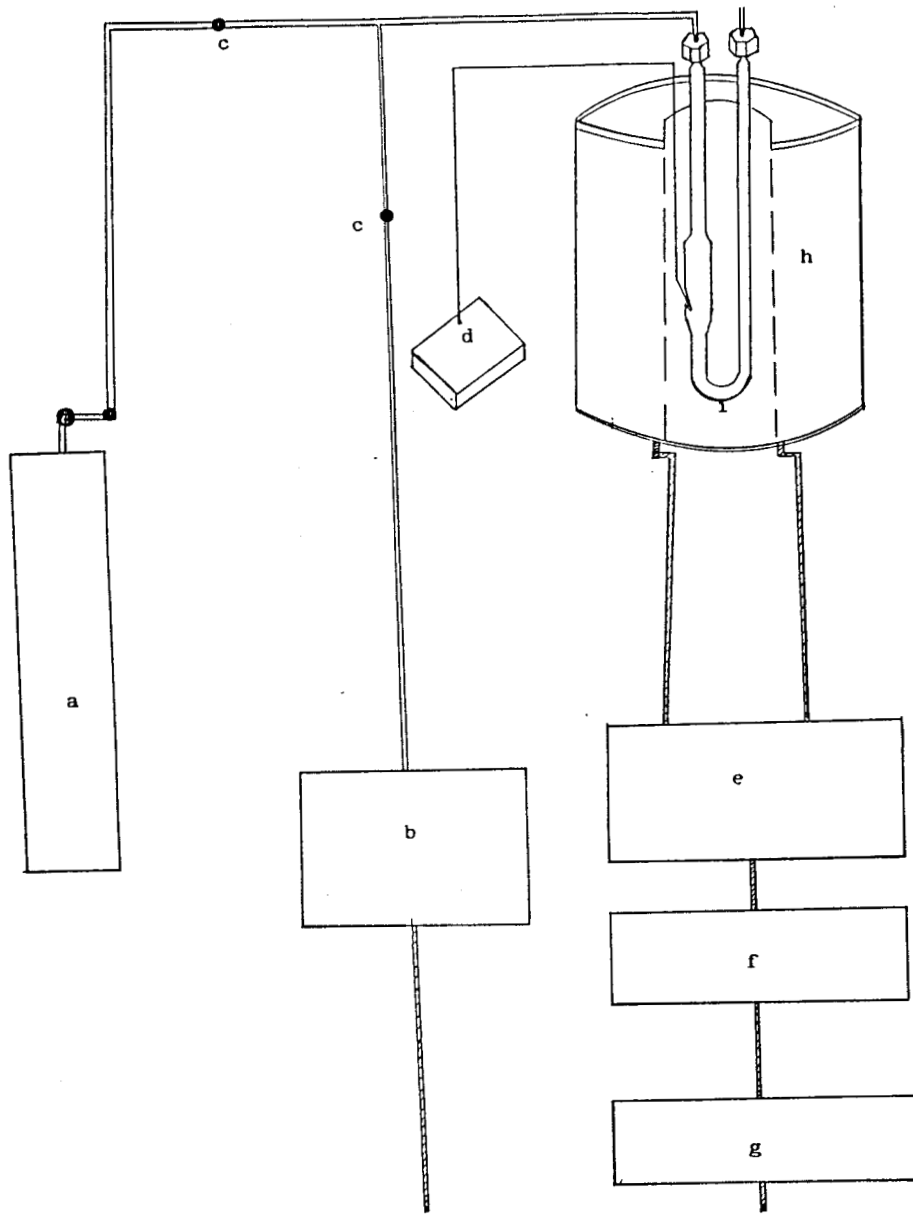
FIGURA 3.- SISTEMA EMPLEADO PARA LA PREPARACION DE LOS GELES

En el matraz de reacción se colocaron el ácido o la base correspondiente, agua destilada, etanol; la mezcla se dejó en reflujo a 80°C y con agitación hasta que la solución fué homogénea, después se agregó lentamente, con ayuda del embudo de adición el tetraetóxisilano (TEOS), previamente disuelto en etanol y finalmente se adiciona el acetato de circonio en solución acuosa.

En la preparación de los soportes catalíticos ZrO_2/SiO_2 , se utilizó 36.8 ml de tetraetoxisilano (TEOS) en un medio ácido (HCl) a un pH 3 y además, un medio básico (NH_4OH) a un pH 9, a estas dos series se les adiciona lentamente una solución con; a) 0.293 g. b) 0.879 g. c) 1.465 g. de $Zr(OH)_2(COOCH_3)_2$, con el fin de obtener tres muestras al 1.2, 4.0, y 6.7 por ciento en peso de ZrO_2 en SiO_2 por serie.

El reflujo se mantuvo hasta la formación del gel. La mayor cantidad del solvente fué evaporada y después se secó la muestra a 110°C en una estufa durante 24 horas, finalmente se calcinó parte de las muestras a 500°C. Mediante esta técnica se obtienen las muestras de ZrO_2/SiO_2-H (medio ácido) y ZrO_2/SiO_2-OH (medio básico) en forma de polvos (vease TABLA 1).

El trabajo final en la preparación de los catalizadores fué la impregnación con el precursor metálico (Pt) a una concentración del 1% de metal con respecto a los soportes preparados via sol-gel (Véase TABLA 2). Parte de los soportes preparados en medio ácido (ZrO_2/SiO_2-H) y en medio básico (ZrO_2/SiO_2-OH), se impregnaron con una solución acuosa de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ para obtener 1% en peso de Pt, se secaron a 110°C/12h, y finalmente se redujeron a 450°C durante un tiempo de dos horas, en un flujo de hidrógeno a una velocidad de 1ml/s.



- | | |
|--|-----------------------------------|
| a.- CILINDRO DE AIRE | b.- GENERADOR DE HIDROGENO |
| c.- LLAVES DE PASO Y CONTROL | d.- TERMOPAR Y TERMOMETRO DIGITAL |
| e.- ESTABILIZADOR Y CONTROLADOR DEL TIEMPO DEL SISTEMA | f.- PROGRAMADOR |
| g.- REGULADOR DE VOLTAJE | h.- HORNO |
| | 1).- REACTOR DE LECHO FIJO |

FIGURA 4.- SISTEMA DE TRATAMIENTOS TERMICOS

RESULTADOS Y DISCUSION.

En las TABLAS 1 y 2 se resume la síntesis de los soportes y su impregnación. Como se observa en la TABLA 1, se obtendrán dos series de muestras; una en medio ácido a pH 3 (ZrO_2/SiO_2-H) y la otra en medio básico a pH 9 (ZrO_2/SiO_2-OH), preparadas a diferente pH, pero cada serie, posee las mismas concentraciones en porcentaje de ZrO_2 sobre el soporte SiO_2 . La impregnación con el precursor matálico de Pt fué igual en todas las muestras (TABLA 2).

TABLA 1. SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE ZrO_2/SiO_2

MUESTRA	CAT.	% ZrO_2	mg. Acet. de Zr	mg. de ZrO_2	PH
1	HCL	1.3	293.0	148.43	3
2	HCL	4.0	879.0	445.53	3
3	HCL	6.7	1465.0	742.19	3
4	NH_4OH	1.3	293.0	148.43	9
5	NH_4OH	4.0	879.0	445.53	9
6	NH_4OH	6.7	1465.0	742.19	9

TABLA 2.- IMPREGNACION DE LAS MUESTRAS DE ZrO_2 / SiO_2
CON PRECURSOR METALICO DE Pt

MUESTRA	PH	% ZrO_2	mg. Acet. de Zr	mg. de ZrO_2	%Pt
1	3	1.3	293.0	148.43	1
2	3	4.0	879.0	445.53	1
3	3	6.7	1465.0	742.19	1
4	9	1.3	293.0	148.43	1
5	9	4.0	879.0	445.53	1
6	9	6.7	1465.0	742.19	1

CONCLUSION.

Se obtubieron dos series de iguales concentraciones de ZrO_2 en SiO_2 , pero a diferente pH de preparación y todas impregnadas a la misma concentración metálica de Pt.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Germain and Bull Soc. Chem. France., 22, (1966).
- 2.- D. Mackee, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1981(1965).
- 3.- S. Thompsom, and G. Webb, **Heterogeneous Catalysis**. Cap.I, 10.
- 4.- D. De Maio, and A. Naglari, **Chem. Eng.**, 29, 126 (1968).
- 5.- M. Prettre, **J. Chem. Phys.** 51, 409 (1954).
- 6.- G. Baronetti, G. De Miguel, A. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, **Applied Catalysis.**, 77-85, 19 (1985).
- 7.- M. Pettre, **La Cat. Au Lab, Et. ind CNRS** (1968).
- 8.- S. Lee and R. Aris. **Catal. Rev. Sci. Eng.** 27(2), 207 (1985).
- 9.- L.C. Klein; **Ann. Rev. Mater. Sci.**; 15, 227 (1985).
- 10.- J. Livage; **J. Solid State Chem.**; 64, 322 (1986).
- 12.- B.E. Yoldas; **J. Mat. Sci.**; 12, 1203 (1977).
- 13.- H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; **J. Non-Cryst. Solids.** 63, 1 (1984).
- 14.- D.P. Partlow and B.E. Yoldas; **J. Non-Cryst. Solids.** 46, 153 (1984).
- 15.- G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, **J. Non-Cryst. Solids.** 29, 41 (1978).
- 16.- D.R. Ulrich, **J. Non-Cryst. Solids.**; 100, 176 (1988).
- 17.-H. Schmidt; **J. Non-Cryst. Solids.**; 100, 51 (1988).
- 18.- S.P. Mukherjee; **J. Non-Cryst. Solids.**; 63, 35 (1984).
- 19.- J.D. Mackenzie; **J. Non-Cryst. Solids.** 48, 1 (1982).

CAPITULO II

CARACTERIZACION DEL SOPORTE PREPARADO VIA SOL-GEL CIRCONIA/SILICE

OBJETIVOS ESPECIFICOS

En este capítulo se caracterizan los sólidos ZrO_2/SiO_2 para conocer sus propiedades texturales y así poder estudiar y predecir como afecta en la catálisis el uso de estos materiales, ya sea como soportes o directamente como catalizadores.

INTRODUCCION

CARACTERIZACION DE UN SOLIDO CATALITICO

Caracterizar un sólido catalítico en general es un factor muy importante para saber con que tipo de sólido se esta trabajando, en nuestro caso, que tipo de sólido se ha preparado, a partir del método de síntesis sol-gel utilizado.

La caracterización Fisicoquímica del sólido es muy importante buscando siempre resultados que nos puedan dar un indicio del comportamiento, bajo ciertas condiciones específicas, del sólido sintetizado.

Las propiedades del sólido nos pueden orientar sobre los posibles mecanismos de una reacción, cuando se correlacionan las características del sólido y las propiedades catalíticas.

Cuando son compuestos cristalinos se pueden caracterizar por rayos X, esto permite saber que tipo de estructura posee nuestra muestra.

Cuando la muestra sea un sólido amórfico se pueden utilizar otras técnicas como:

Análisis Termogravimétrico (TGA).

Análisis Termodiferencial (DTA).

Infrarrojo

Raman

La determinación de la textura del catalizador como son superficies específicas, y distribución de radio de poro, es un factor importante en la catálisis heterogénea. El área específica está directamente relacionada a la actividad catalítica, en donde la accesibilidad a los puntos activos de un catalizador heterogéneo debe ser favorecida por la distribución de poros, de tal forma que se facilite el contacto del reactivo con el centro activo y a su vez tenga facilidad de desorberse, facilitando la salida del o de los productos.

La determinación de la superficie específica por el método **BET** está basado en fenómenos de tipo físico. Considerando que la mayor parte de una superficie específica de un soporte está dada por la cantidad de poros del mismo.

"La forma de medir la superficie específica de un sólido se basa en la determinación de las isotérmicas de adsorción física, que se acostumbra representar en términos del volumen de gas adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión, en función de la relación p/p_0 ." ¹

Brunnauer, Emmett y Teller (BET), desarrollaron una teoría de adsorción en multicapas que se basa en los postulados de Langmuir, extrapolando la ecuación para la monocapa.

Otro parámetro importante que se le puede determinar a la muestra sólida es la acidez del soporte por adsorción de una base. Ya que la quimisorción es un fenómeno selectivo, que nos permite hacer determinaciones de sitios activos, con respecto al resto del soporte, y nos permite determinar la acidez de los sólidos en fase líquida o

gaseosa, utilizando bases nitrógenadas. Además de hallar los sitios ácidos, podemos conocer la fuerza de acidez de los sitios presentes.

La técnica principal consiste en la adsorción de cantidades controladas de bases sobre una cantidad específica de un sólido, de tal forma que se puedan cuantificar las cantidades totales adsorbidas de las bases y el calor de adsorción. Finalmente el análisis de la desorción de la base nos puede dar indicio de que tipo de adsorción tenemos y permite distinguir los diferentes tipos de adsorción para un mismo sistema catalizador-reactivo.

Un procedimiento usual consiste en aumentar la temperatura del sólido de tal forma que se desorba la base adsorbida y detectar la temperatura a la cual se llevan a cabo las diferentes desorciones, esto nos indicaría las diferentes energías de enlace que hay entre el sólido y el adsorbato básico . ²

P. Berteau y col³, utilizan la reacción de deshidratación del 1-butanol como una reacción prueba para caracterizar la acidez y basicidad de un soporte de sílica-alúmina, con diferente composición de SiO_2 en la matriz de Al_2O_3 , los resultados los corroboran además por la termodesorción de amonio y de dióxido de carbono. Otro método aplicado es la espectroscopía FT-IR, debida a la adsorción de piridina. Concluyendo que la acidez y la basicidad son una función del contenido de la alúmina, y además, existe una buena correlación entre el resultado de la reacción prueba y los diferentes métodos de caracterización ácido-báse.

Los estudios térmicos (DTA) y (TGA) para la circonia son importantes. Se sabe que la circonia existe en diferentes formas alotrópicas dependiendo de la forma de síntesis y del proceso de calcinación.⁴ La circonia se estudia generalmente en la fase que cristaliza en forma monoclinica, ésta es la más estable a temperatura ambiente. La circonia tetragonal se obtiene cristalizando un precipitado amorfo aproximadamente a unos 500°C , es muy inestable y se descompone a circonia monoclinica a unos 800°C . A su vez la variedad monoclinica se puede transformar posteriormente a la especie tetragonal

aproximadamente a unos 1200°C. ⁵⁻⁶

a).-METODOS DE CARACTERIZACION

Los sólidos catalíticos pueden ser estudiados por varios métodos suplementarios para su caracterización, y así poder entender con mayores bases el comportamiento catalítico, los estudios básicos que se pueden realizar son:

a.1).-Espectroscopía Infrarroja (IR): Esta técnica consiste en medir la respuesta de un sólido cuando se le incide una radiación electromagnética (a un número de onda de 2.5 a 25 μm), la cual es absorbida por la excitación de los modos de vibración molecular. Las frecuencias de esas vibraciones dependen de la naturaleza y de la forma en que las moléculas están unidas. Esto genera frecuencias características de cada grupo funcional, con lo que se puede predecir la reactividad del sistema estudiado.

a.2).- Espectroscopía de Reflectancia Difusa: Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta-visible (200-800 nm) en sólidos finamente pulverizados.

a.3).-Difracción de Rayos-X: En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos-X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de partículas metálicas.

a.4).-Estudios Térmicos

a.4.1).-Análisis Térmico Diferencial (DTA): Esta técnica, mide la diferencia de temperaturas entre la muestra analizada y una muestra de referencia en función de la temperatura.

Para este tipo de análisis se utilizó un analizador Shimadzu modelo DT-30. La muestra de referencia fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

a.4.11).-Análisis Termogravimétrico (ATG): Esta técnica mide la variación de la masa de la muestra, en función de la temperatura.

a.5).-Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Este método esencialmente permite conocer la textura del sólido y el tamaño de partícula del material.

a.6).-Determinación de las áreas por el método BET y Determinación de la acidez por adsorción-desorción de NH_3 que fueron descritos brevemente mas arriba en este mismo capítulo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las áreas de superficie específica se determinaron por medio de un MICROMERITICS ASAP 2000, automático. La distribución del radio de poro fué calculado a partir del método BJH y la función de BET, las muestras se reactivaron a 300°C en vacío (10^{-5} torr) durante un tiempo de tres horas. Las áreas específicas se calcularon de la adsorción isotérmica usando nitrógeno como adsorbato.

En la preparación de los soportes $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ por el método sol-gel es importante la determinación de la acidez de las muestras, en consecuencia se determinó la acidez total por adsorción a 200°C de NH_3 , usando un loup calibrado y acoplado a una llave de seis vías. La saturación por adsorción de NH_3 fué cuantificada por medio de un electrómetro de conductividad, además, la termodesorción también fué seguida.

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión, obteniéndose micrografías electrónicas por medio de un microscopio electrónico STEM JEOL 100CX.

En los estudios térmicos que se le realizaron a los geles obtenidos, tanto en medio ácido ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-H}$) como básico ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-OH}$), las muestras se secaron a 60°C durante 12 horas y

posteriormente se analizaron en un equipo Modelo Shimadzu DT-30 en atmósfera de nitrógeno, los termogramas se realizaron a una velocidad de 10°C/min.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la TABLA 3 se encuentran los resultados de la caracterización por el método BET y la adsorción y termodesorción del NH_3 para las muestras preparadas a pH 3 y pH 9, utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis (HCl y NH_4OH) respectivamente, por consiguiente separamos las muestras en dos lotes según el pH de preparación y siguiendo un orden ascendente del contenido de ZrO_2 para cada lote.

Dependiendo de qué medio se utilice como catalizador de gelificación obtendremos áreas grandes para medios ácidos y áreas muy pequeñas cuando se utilicen medios básicos. Lo anterior está íntimamente relacionado con el tiempo de gelificación. E. Sánchez⁷ demostró que los catalizadores de gelificación básicos disminuyen el tiempo de gelificación, mientras que los catalizadores de gelificación ácidos lo retardan.

Los resultados nos muestran que al aumentar el contenido de ZrO_2 desde 1.3 hasta 6.7 por ciento en peso a pH 3, la superficie específica aumenta notablemente en un rango 620 a 805 m^2/g . La acidez para estas mismas muestras también se ve incrementada al aumentar el contenido de ZrO_2 desde 0.079 a 0.162 meq NH_3/g .

Para las muestras a pH 9, la superficie específica decae drásticamente, sin embargo, al aumentar la cantidad de ZrO_2 contenida en la muestra aumenta el área, excepto, para el caso de la muestra 6. La acidez de la muestra también aumenta con el incremento del contenido de ZrO_2 de 0.023 a 0.056 meq NH_3/g .

**TABLA 3. CARACTERIZACION POR ADSORCIÓN—TERMODESORCIÓN DE NH₃
Y DETERMINACION DE AREAS POR EL METODO BET**

MUESTRA	PH	%ZrO ₂	Sup. esp. (m ² /g.)	Diam. de Poro Å	Acidez (meq NH ₃ g ⁻¹)
1	3	1.3	620.0	55.00	0.079
2	3	4.0	741.0	56.00	0.155
3	3	6.7	805.0	45.00	0.162
4	9	1.3	34.00	179.0	0.023
5	9	4.0	47.00	154.0	0.039
6	9	6.7	23.00	155.0	0.056

La FIGURA 5 obtenida por microscopía electrónica de transmisión , muestra el estado de agregación en una partícula simple. Se observan tamaños de cristalitas muy pequeños, alrededor de 1000 Å de diámetro, cuando las muestras se prepararon en medio básico, pero, cuando se prepararon en un medio ácido el diámetro del cristalito fué aún mucho menor, del orden de 200 a 600 Å.



a



b

FIGURA 5. MICROGRAFIAS ELECTRONICAS (STEM) DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2 AL 3% EN PESO EN MEDIO ACIDO (a) Y MEDIO BASICO (b)

La caracterización por análisis térmicos que se le realizan a los geles obtenidos, tanto en medio ácido (ZrO_2/SiO_2-H) como en medio básico (ZrO_2/SiO_2-OH), son los estudios de análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA), que nos permiten determinar la temperatura de cristalización de la circonia, los cuales se encuentran reportados en las FIGURAS (6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11).

En la muestra preparada en un medio ácido (ZrO_2/SiO_2-H) y a una concentración de ZrO_2 de 1.3% (FIGURA 6), se observa que existe un pico endotérmico a $80^\circ C$, ocasionado por la desorción del agua y etanol ocluidos. A $240^\circ C$ se observa un hombro endotérmico ocasionado por la desorción del tetraetóxisilano (TEOS) residual, siguiendo la secuencia en el avance de la temperatura, a $280^\circ C$ se presenta el primer pico de tipo exotérmico atribuido a un cambio hacia la fase cristalina; a esta temperatura la circonia que estaba en una fase de tipo amorfa, forma la fase de tipo tetragonal. ⁸ Siguiendo el avance de la temperatura, finalmente a $1090^\circ C$ se presenta nuevamente un pico intenso de tipo exotérmico que se atribuye a la conversión de la ZrO_2 a la fase monoclinica. Existe además una pérdida de masa del 10% el cual corresponde a la pérdida de agua, etanol, y residuos orgánicos ocluidos en el gel.

Para la muestra al 4% en ZrO_2 (FIGURA 7), preparada en un medio ácido, el pico exotérmico apreciado en el caso anterior a la temperatura de $280^\circ C$, que corresponde a la cristalización de la muestra amorfa, no se aprecia; el primer pico exotérmico se observa a $900^\circ C$ y se atribuye al cambio de la muestra amorfa a la fase cristalina monoclinica; siguiendo la secuencia del aumento de la temperatura, se registra nuevamente un pico de tipo exotérmico a la temperatura de $1000^\circ C$ el cual es ocasionado por el paso de una fracción de la circonia de la fase monoclinica a la fase tetragonal. Los hombros que se presentan a bajas temperaturas, 220 y $260^\circ C$, son ocasionados por la pérdida de alcóxidos y la parcial deshidroxilación del material respectivamente. La pérdida del 10% en masa conlleva a una contracción de la red.

En la muestra conteniendo 6.7% en peso de ZrO_2 según la (FIGURA 8), se observan dos hombros, los que también se observan en la muestra anterior (4% en ZrO_2), sin embargo, cambian sus posiciones respecto a la temperatura, desplazándose a temperaturas mayores de 200° y $300^\circ C$ respectivamente, por consiguiente, podemos afirmar que se necesita una mayor energía para la deshidroxilación y que la presencia de la circonia en la silica incide en la estabilización de los grupos hidroxílicos, y en consecuencia los grupos OH estan unidos por enlaces más fuertes.

La existencia de una alta concentración de grupos silanol ($\equiv Si-OH$) explica que el cambio de la circonia a fase tetragonal ocurre solo a $550^\circ C$ y en consecuencia que se observe un solo pico exotérmico intenso, correspondiente al único cambio observado durante todo el transcurso del análisis térmico hasta la temperatura de $1200^\circ C$

Para la muestra preparada en un medio básico (ZrO_2/SiO_2-OH) y a una concentración de ZrO_2 de 1.3% que se muestra en la (FIGURA 9), se observó que el pH básico no favorece a la reacción de polimerización, de aquí que la hidrólisis sea rápida,* y en consecuencia, se tendrán pocos grupos silanol ($\equiv Si-OH$) y una gran cantidad de grupos etóxi ($\equiv Si-Oet$) retenidos en el gel. ⁸⁻⁹

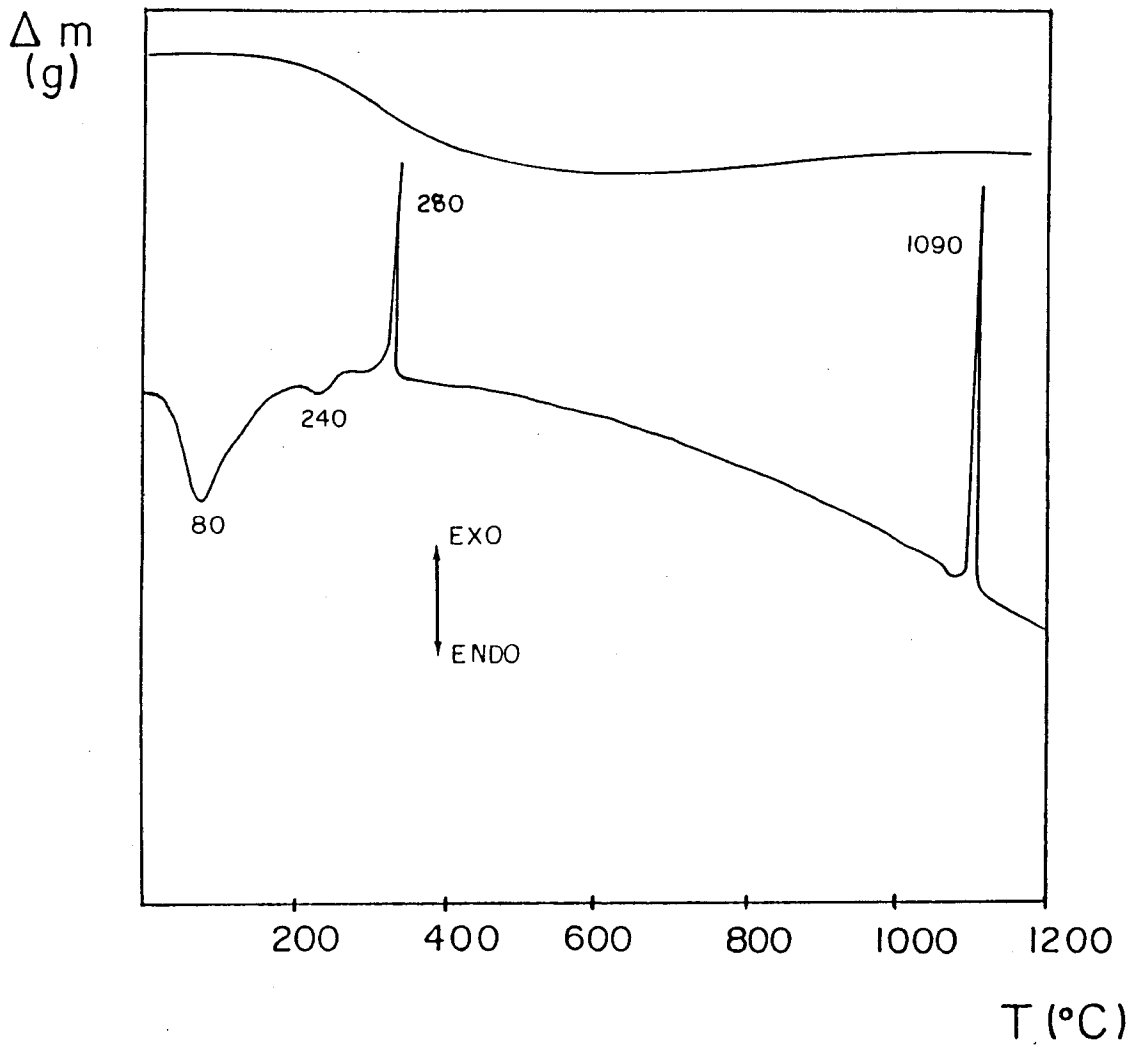


FIGURA 6.- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, ZrO_2/SiO_2 -H AL 1.3% EN ZrO_2

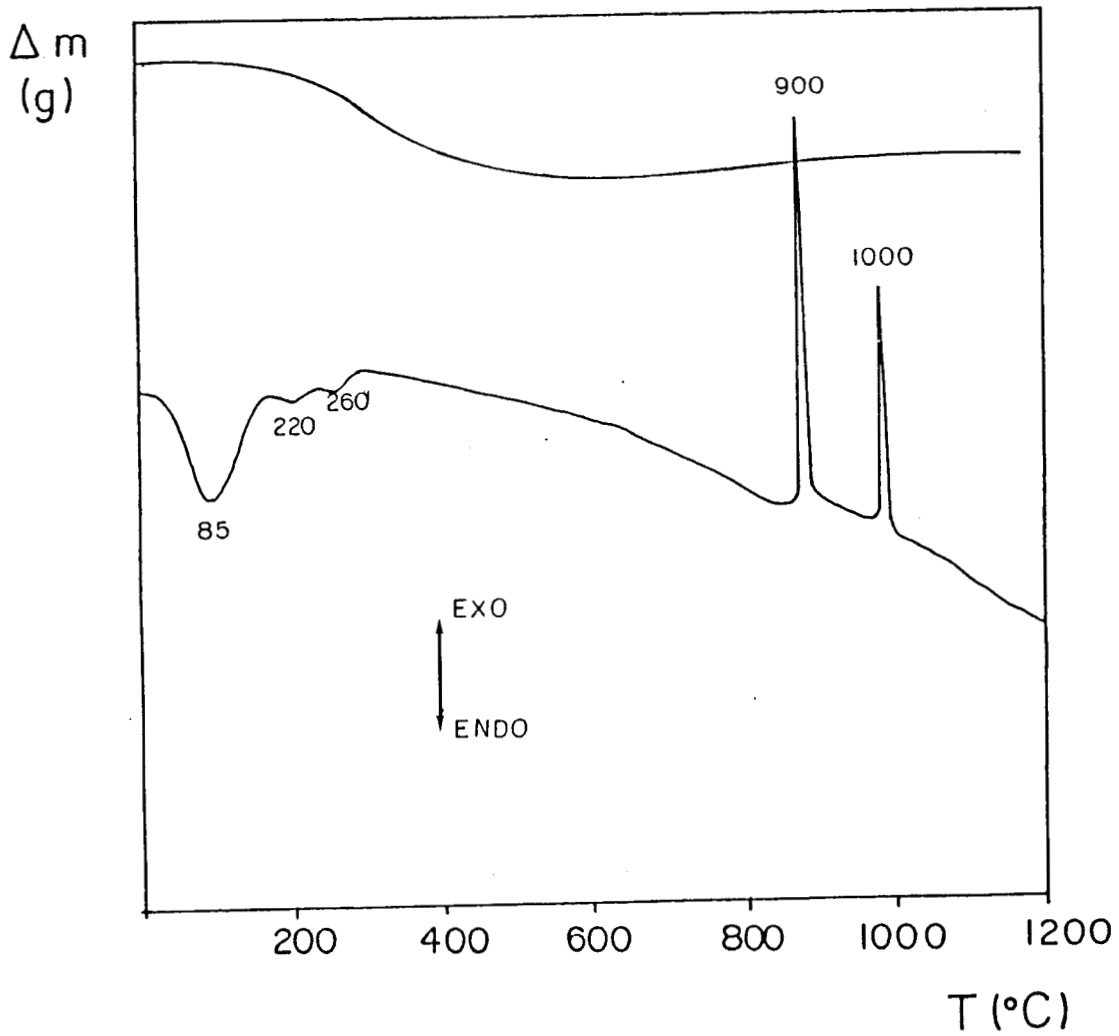


FIGURA 7.- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-H}$ AL 4% EN ZrO_2

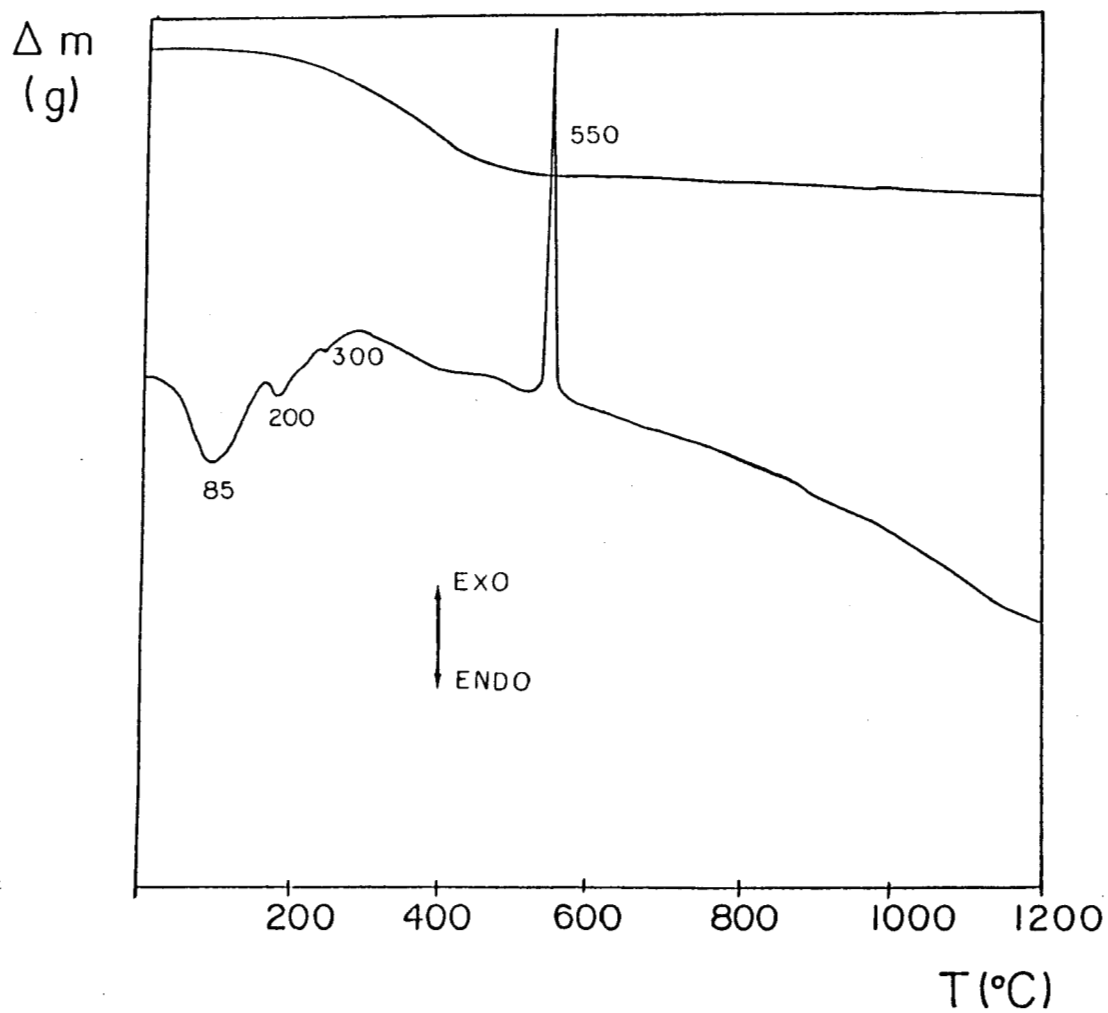


FIGURA 8.- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, ZrO_2/SiO_2 -H AL 6.7% EN ZrO_2

En esta muestra se observa un pico de tipo exotérmico a 40°C que se atribuye al cambio de una fracción de la circonia de la fase amorfa a la fase monoclinica, a continuación se observa otro pico de tipo exotérmico a 220°C ocasionado por la carbonización de los grupos etóxi, los tres picos restantes 350 , 370 , 420°C se interpretan por la transformación de la circonia al estado tetragonal en tres etapas diferentes y finalmente, a 790° la circonia se transforma a un estado monoclinico, estable hasta la temperatura de 1200°C .

En la muestra en medio básico y al **4%** en peso de ZrO_2 , (FIGURA 10), se observa un pico endotérmico a 95°C , que corresponde a la pérdida de agua y etanol ocluidos en el gel; finalmente al desplazarse a mayor temperatura, (880°C), se presenta un pico de tipo exotérmico intenso que corresponde al cambio desde la fase amorfa de la circonia a la fase monoclinica, en una sola etapa.

Finalmente, en la última muestra preparada en un medio básico con el **6.7%** en peso de ZrO_2 (FIGURA 11), se presenta nuevamente un pico de tipo endotérmico a unos 90°C , como en el caso anterior (**4% en ZrO_2**), el primer pico de tipo exotérmico se observa a la temperatura de 540°C y corresponde al primer cambio de una fracción de la circonia de la fase amorfa a la fase de tipo tetragonal; a mayor temperatura se presenta nuevamente otro pico de tipo exotérmico a 1180°C , que corresponde el cambio del resto de la circonia en fase amorfa a la fase tetragonal

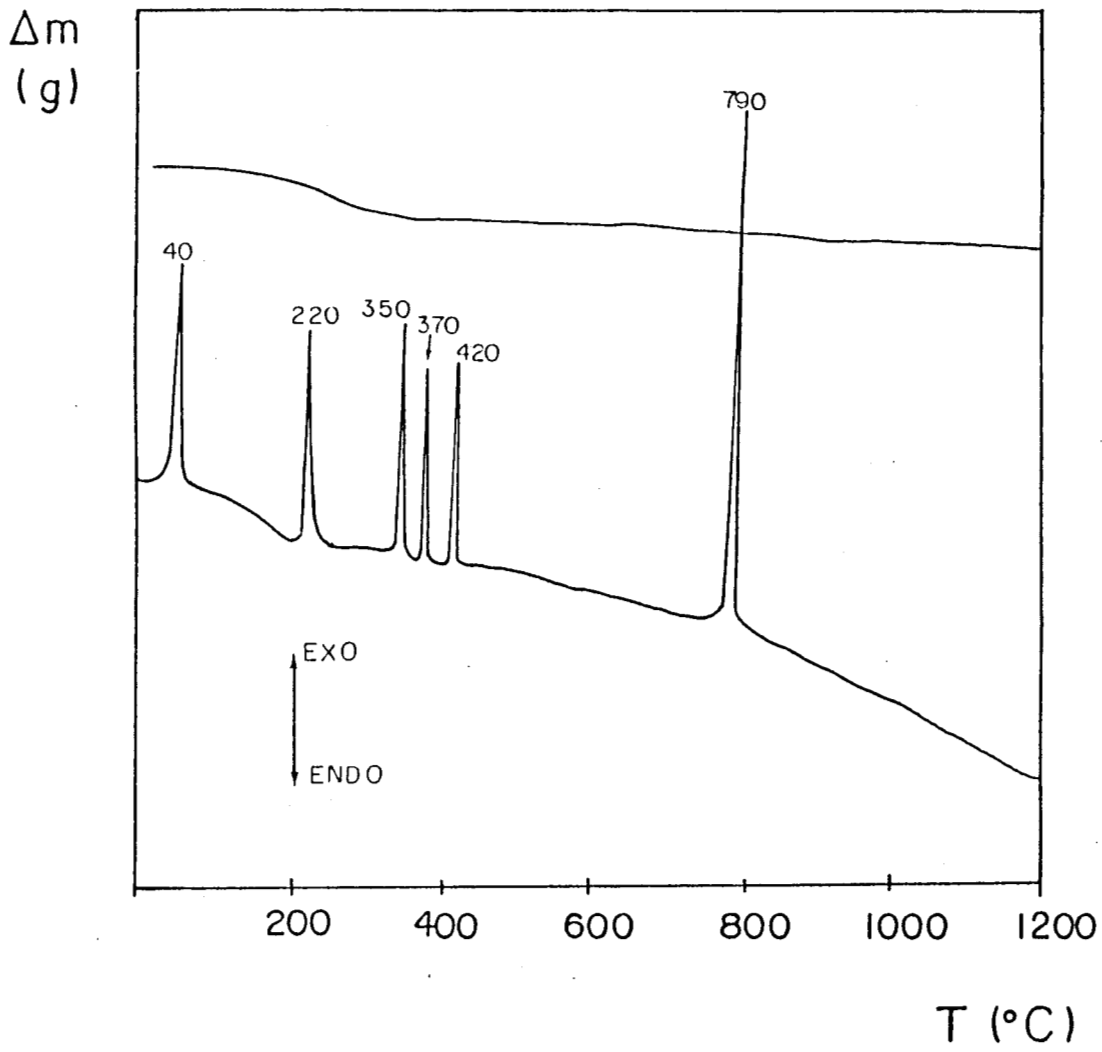


FIGURA 9.- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, ZrO_2/SiO_2-OH AL 1.3% EN ZrO_2

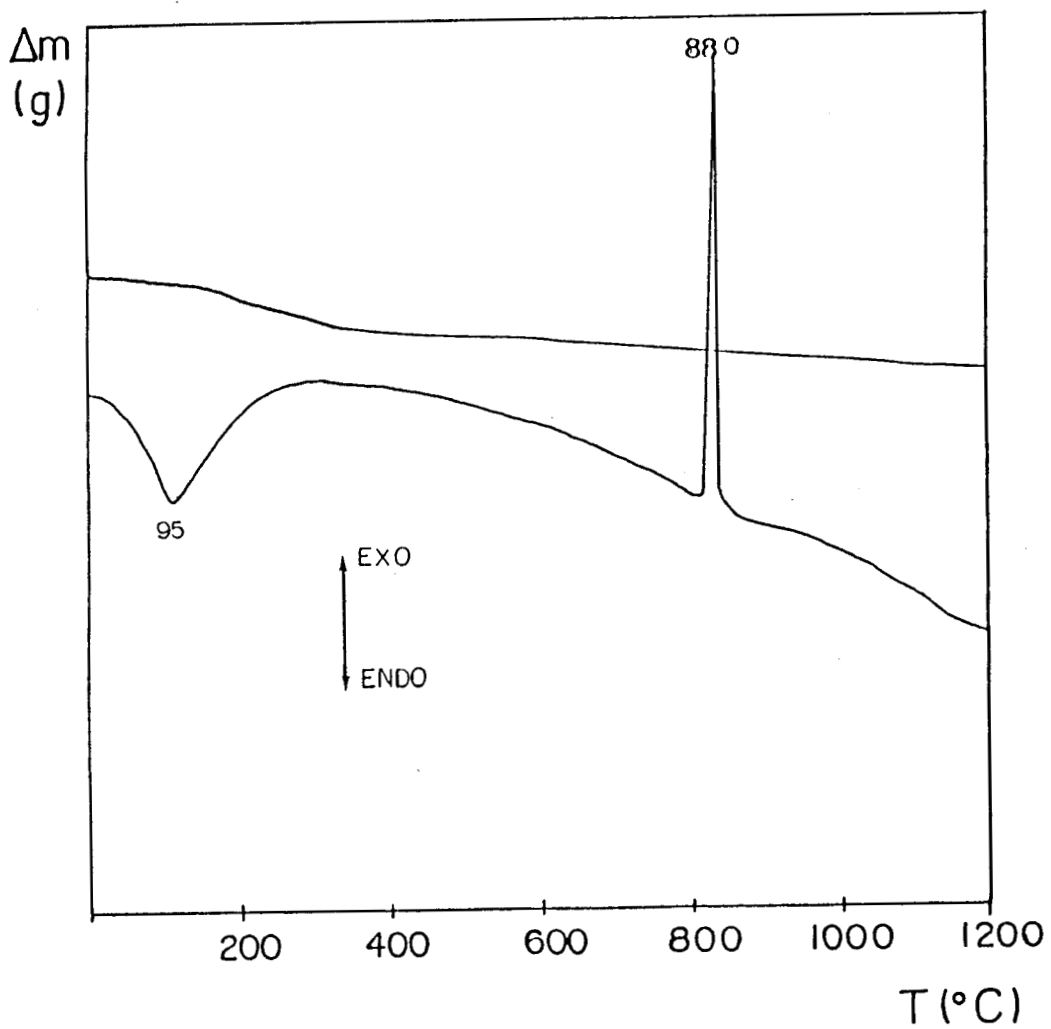


FIGURA 10- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, ZrO_2/SiO_2-OH AL 4% EN ZrO_2

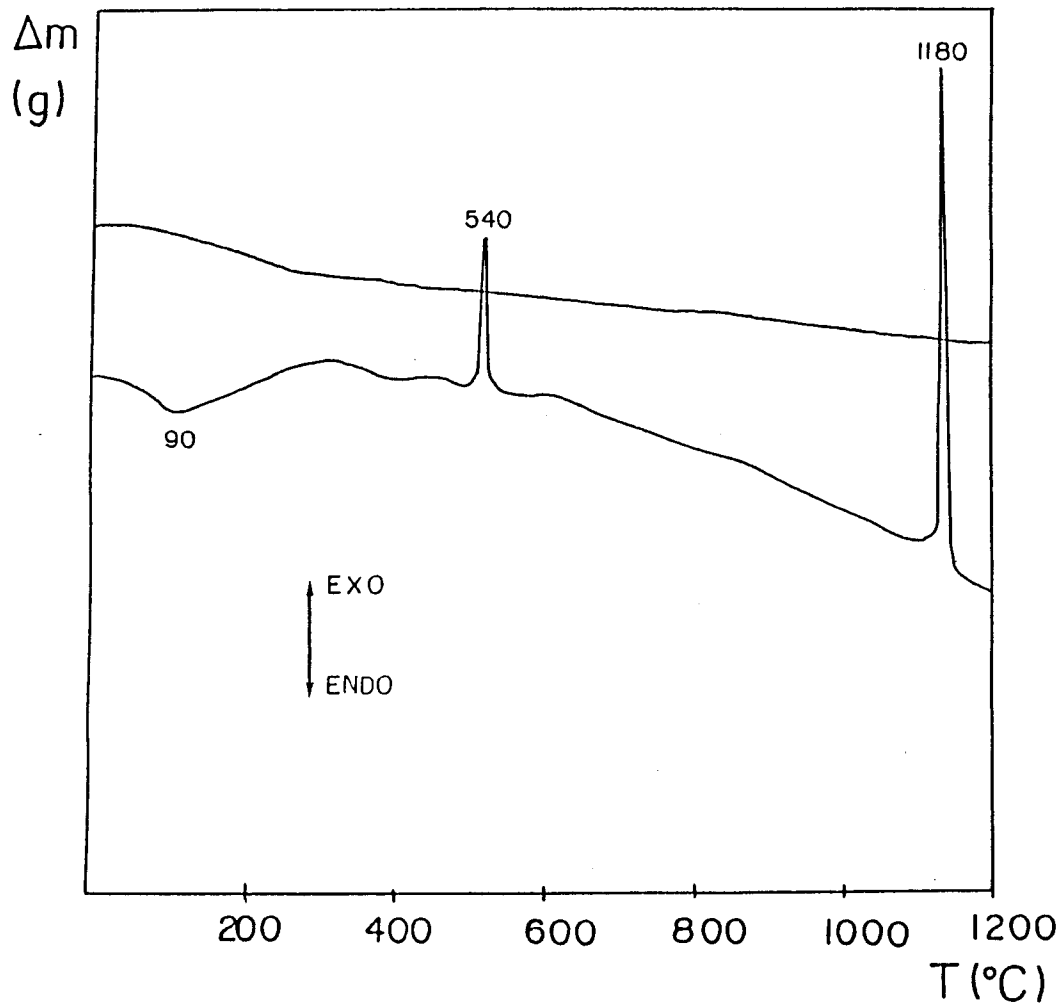


FIGURA 11- ESTUDIOS TERMICOS TGA Y DTA, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-OH}$ AL 6.7% EN ZrO_2

CONCLUSIONES

1).- La utilización de diferentes catalizadores de hidrólisis en la gelificación determina los rangos de las áreas para los diferentes lotes, modificándolas drásticamente y por consiguiente modificando sus propiedades texturales.

2).- Las condiciones de trabajo con los catalizadores de hidrólisis no es determinante para la acidez final de cada lote en particular.

3).- Al incrementar el contenido de ZrO_2 en las muestras aumenta el área y además la acidez, tomando cada lote por separado.

4).- Existen tres factores que afectan directamente la temperatura de cristalización: la gelificación, la concentración de circonia en el sólido final y la deshidroxilación de los óxidos mixtos.

5).- Para los sólidos sintetizados a pH 3, sus fases cristalinas más estables tienden a la fase tetragonal pero a pH 9 se tiende a la fase monoclinica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Jean, H.Martin, L. Jose , Bases para la Preparación y Empleo de Catalizadores Sólidos., UNAM. Mex. (1983).
- 2.- M. Turco, P. Ciambellí, G. Bagnasco, A. La Ginestra, P. Galli, and C. Ferragina; J of Catal. **117**, 355-361 (1989).
- 3.- P. Berteau, B. Delmon, J.L. Dallons and Van Gysel, App. Catal. **70**, 307(1991).
- 4.- J.D.Mc Cullough, K.N. Trublood, Acta Cryst. **12**, 347 (1959)
- 5.- F. Cambey, G. Chaudron, Chim. and Industrial 14th Congress (1934).
- 6.- K. Tanabe, Mat. Chem. Phys. **13**, 347 (1985).
- 7.- E. Sánchez, Tesis de Maestria, oct.(1991).
- 8.- T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, J. Am. Ceram. Soc. **57**, 97, (1973).
- 9.- T. López, R. Gómez, G. Ferrat, J.M. Dominguez, I. Schifter, Chem. Lett. (In Press)

ANEXOS

CAPITULO II

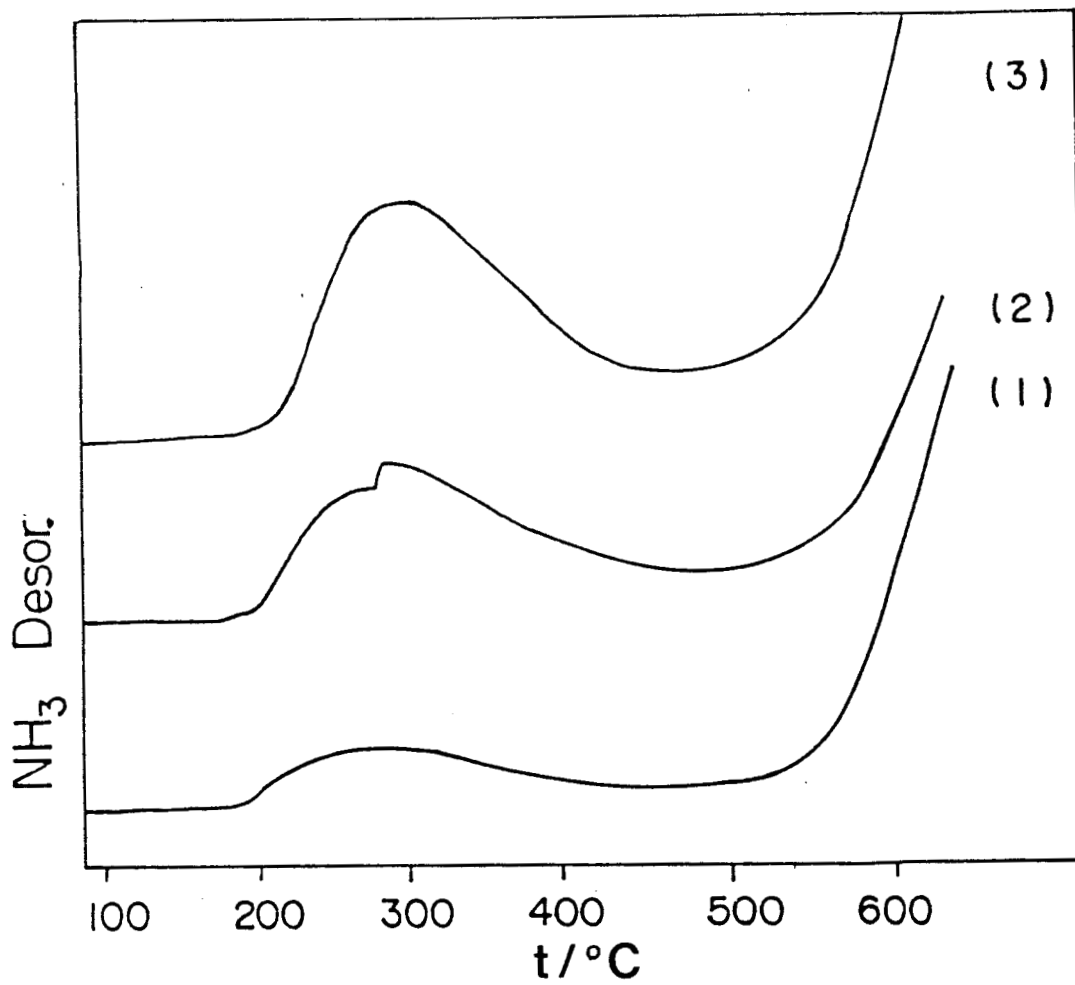
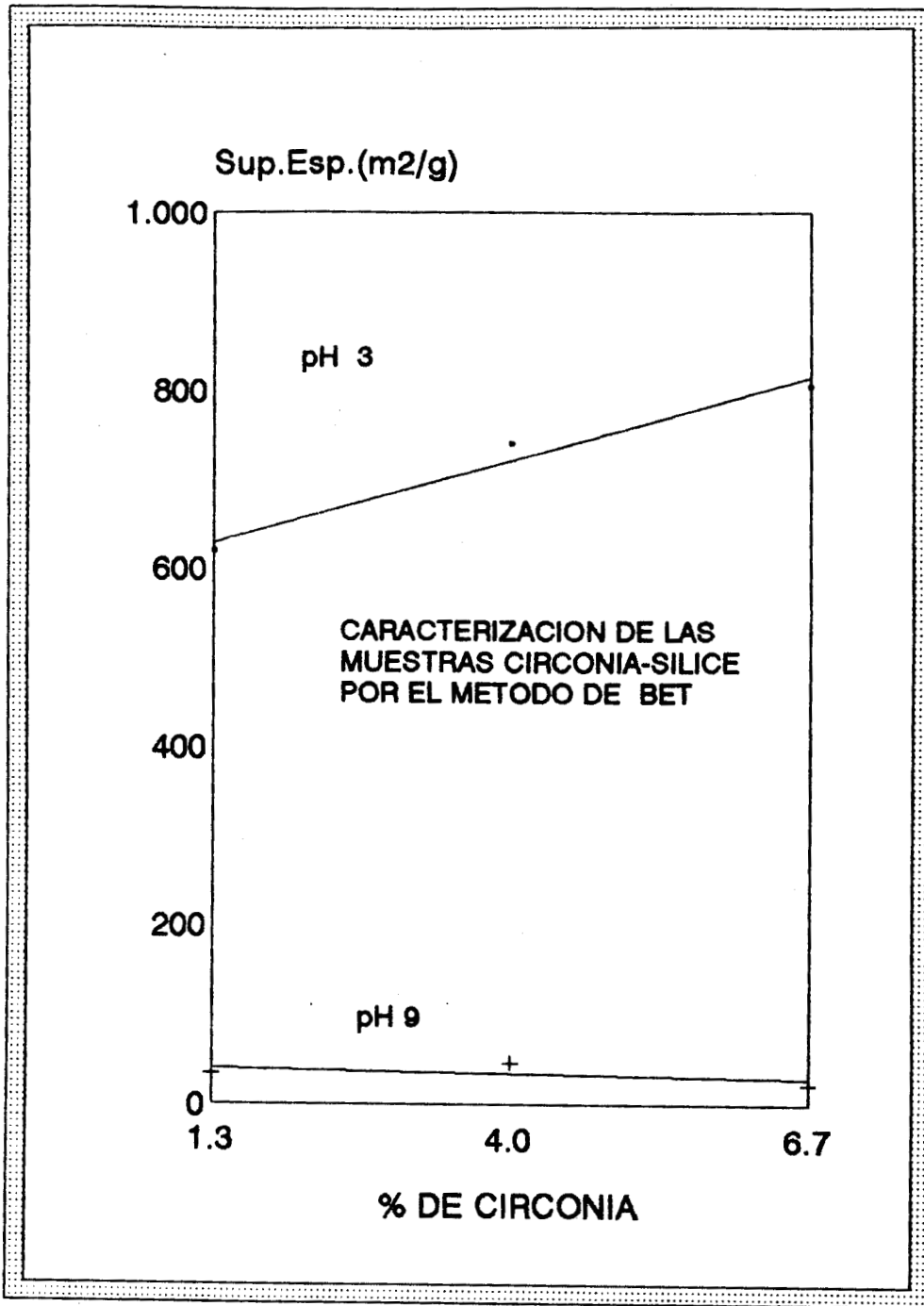
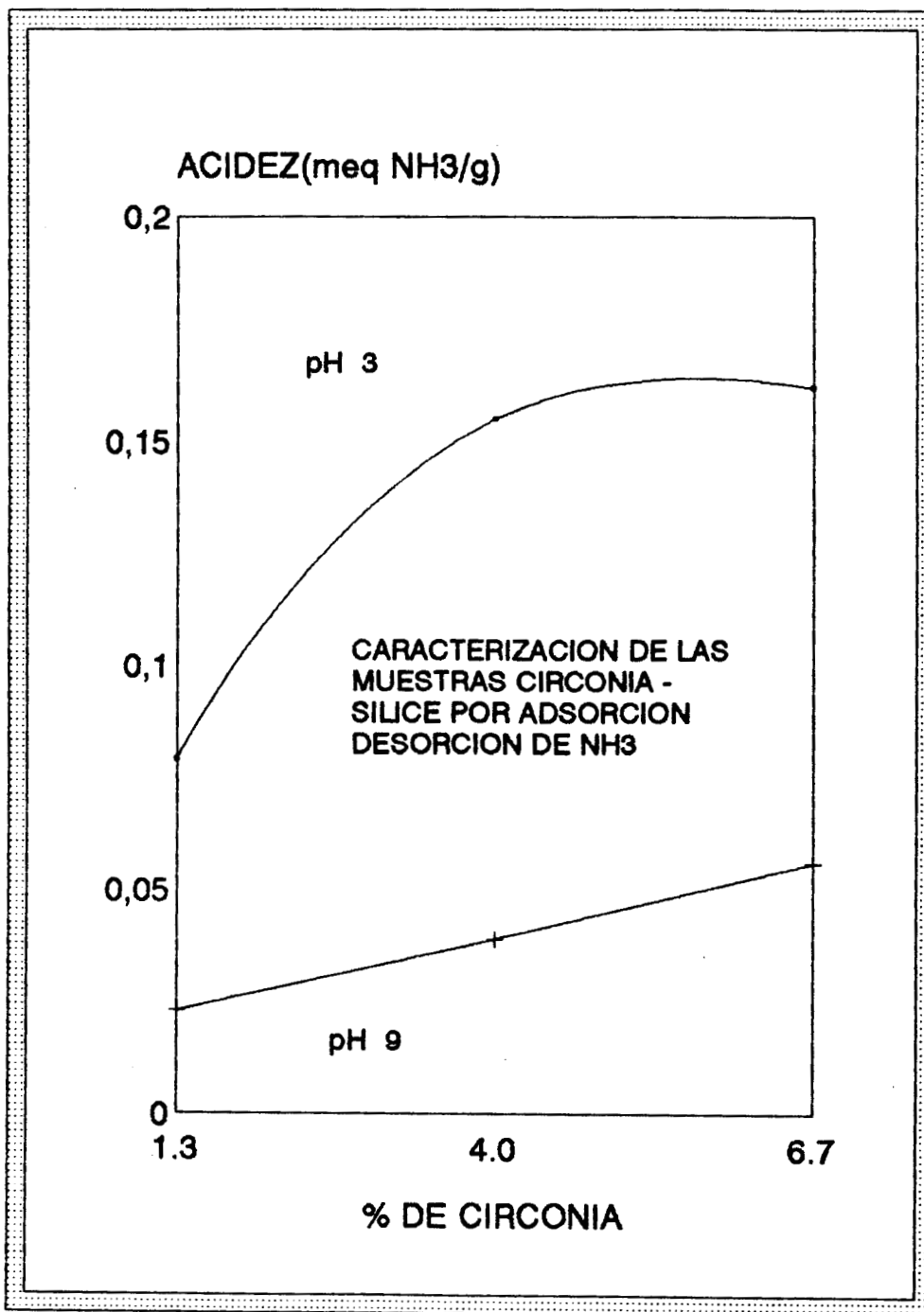


FIGURA 12.- TERMODESORCION DE NH₃ PARA LAS MUESTRAS ZrO₂/SiO₂-H CON VARIOS CONTENIDOS DE ZrO₂ 1) 1.3; 2) 4.0; 3) 6.7 % EN PESO



GRAFICA 1.- PORCENTAJE DE CIRCONIA CONTRA SU SUPERFICIE ESPECIFICA



GRAFICA 2.- PORCENTAJE DE CIRCONIA CONTRA SU ACIDEZ

CAPITULO III

REACCION DE DESHIDRATAACION

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

*).- Utilizar la reacción de deshidratación del isopropanol para ver como afectan, en la actividad catalítica las diferentes formas de preparación de las muestras ZrO_2/SiO_2-H y ZrO_2/SiO_2-OH variando el pH.

**).- Estudiar que efecto ocasiona en la reacción específica el utilizar diferentes concentraciones de circonia (ZrO_2) en SiO_2 , para cada una de las series preparadas.

INTRODUCCION

La circonia (ZrO_2) a sido utilizada ampliamente en la síntesis de alcoholes, por ejemplo en la obtención de metanol apartir de monóxidos de carbono. ¹⁻²

Se han utilizado catalizadores que contienen dos óxidos (míxtos)³⁻⁴, o metales como el Cu^{5-6} , Ru^7 , Rh^8 en la reacción de hidrogenación

en rangos de temperatura para la reacción desde $200^{\circ}C$ a $260^{\circ}C$. La circonia también puede ser utilizada en las reacciones de deshidratación de alcoholes, reacción con la cual se puede determinar su acidez,⁹ o bien sus propiedades deshidrogenantes. Un ejemplo es la deshidratación del propanol a $200^{\circ}C$, la cual involucra dos tipos de reacción, que son: la deshidratación del alcohol para dar un compuesto olefínico y además, la deshidrogenación del mismo para darnos un compuesto cetónico.

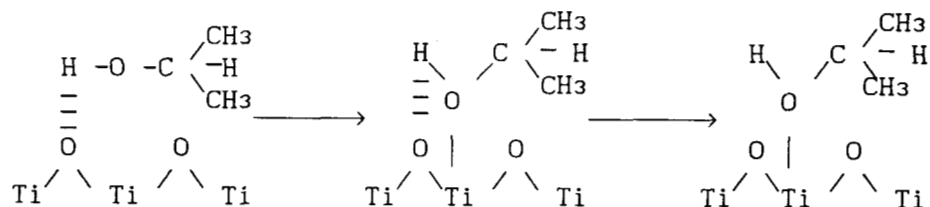
En esta misma línea A.M. Yousset y col¹⁰, utilizan óxidos míxtos como catalizadores (MgO/SiO_2), preparados por diferentes métodos. Dichos autores encuentran que la reacción de deshidratación se

desfavorece cuando se tienen tratamientos de 800°C debido al decremento de la superficie deshidroxilada involucrada en el catalizador. La deshidratación y la conversión total del alcohol se incrementan linealmente, como una función de la acidez de la superficie por unidad de área.

Se han realizado estudios para seguir el mecanismo de deshidrogenación de alcoholes en especies deshidroxiladas de TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 , por Gamal A.M. Hussein y col,¹¹ monitoreando por espectroscopía infrarroja y utilizando como reactivo el metanol. Para la promoción de dicha reacción se propone la formación de metil formato.

Gamal A.M. Hussein y col¹², han realizado además la deshidratación del etanol con los catalizadores antes mencionados. Por análisis de espectroscopía infrarroja rastrean la descomposición del intermediario dietil éter.

En la adsorción del isopropanol en superficies catalíticas, con el fin de conocer un posible mecanismo de la reacción, J. Weiss y Hoffman¹³ han estudiado el estado de adsorción del 2-propanol (isopropanol) en la superficie del TiO_2 analizando por espectroscopía infrarroja observaron que se forma un enlace de hidrógeno coordinado al TiO_2 , tomando parte en una quimisorción de tipo no disociativo:



Hideo Orita y col,¹⁴ consideran que la formación del propeno a partir del 2-propanol es una acción de los sitios ácidos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo nuestra meta fué la determinación experimental de la actividad y selectividad en la reacción de deshidratación de 2-propanol para observar como las afecta la variación de la preparación de los catalizadores.

Los productos de la reacción del 2-propanol se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases, el tren catalítico se acopla mediante una válvula de inyección de seis vías, instalada en el cromatógrafo (FIGURA 13).

El sistema cromatográfico se compone de: Un cromatógrafo Shimadzu modelo GC-8A, con un detector de ionización de flama, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE 30 al 30% sobre Chromosorb W.

Un sistema de registro-integración electrónico, marca Varian modelo 4290, el cual realiza el cálculo simultáneo de las áreas relativas (bajo la curva) de cada componente.

Las condiciones de trabajo en el cromatógrafo fueron;

Temperatura de la columna 60°C .

Temperatura del detector 200°C .

Presión de N_2 en la columna de 2 Kg/cm^2

Presión de H_2 en el detector 0.75 kg/cm^2

Presión del aire en el detector 0.5 Kg/cm^2 .

1).- Condiciones de reacción

La presión parcial del reactivo en el saturador fué de 22.31 torr a una temperatura de 14°C ; la temperatura del reactor a la cual se llevó la reacción fué de 200°C . La reacción se realizó a presión atmosférica, manteniéndose una conversión inferior al 7%.

2).-Procedimiento de trabajo.

En el reactor diferencial de lecho fijo se colocaron las muestras de catalizador, con los tratamientos térmicos previos (reducido o calcinado-reducido).

Se realizó una reactivación a 450°C con un flujo de aire de 1 ml/s durante un tiempo de 2 horas. Esta reactivación tiene como objetivo limpiar completamente la superficie metálica soportada.

Una vez reactivado el catalizador se procedió a disminuir la temperatura hasta 200°C valor a la cual se realizó la reacción catalítica.

Se colocó un baño de hielo al saturador con el fin de disminuir la temperatura del 2-propanol hasta 14°C a la cual se trabajó.

Logradas las condiciones apropiadas, se procedió a efectuar la reacción de deshidratación del 2-propanol, realizando análisis de la muestra cada 7 minutos en un tiempo aproximado de 2 horas de reacción. El aire funciona como gas de arrastre, que pasa a través del saturador que contiene al reactivo, el cual es llevado al reactor diferencial, pasando a través de la masa del catalizador.

Se esperó a que se saturara la línea por donde pasa el reactivo más los productos formados antes de determinar las actividades. Al realizar la inyección en el cromatógrafo, el integrador registra áreas bajo la curva y tiempos de retención. El gas de arrastre dentro del cromatógrafo (columna) fué el N₂.

3).- Reactivos.

El reactivo utilizado en esta reacción fué 2-propanol, J.T. Baker, Photrex de alta pureza.

4).- Equipo empleado (FIGURA 13).

2.a.- Cilindros de H₂, N₂ y aire

2.b.- Saturador

2.c.- Reactor diferencial de lecho fijo

2.d.- LLaves de cuatro vías, que permite el aislamiento del saturador o, también, el aislamiento del reactor según se desee.

2.e.- Horno eléctrico y reóstato

2.f.- Indicador de temperatura

2.g.- Cromatógrafo de gases

2.h.- Integrador-Registrador

Calculos.

1).-Cálculos para la obtención de la Actividad.¹⁵

A la actividad específica se le llama también velocidad de la reacción, y se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Está determinada por la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción (C_T), por los parámetros experimentales de trabajo como flujo (F), presión de vapor (P_v), masa del catalizador (M) y temperatura ambiente (T).

La siguiente ecuación es utilizada para obtener la actividad específica.

$$V = \frac{F}{22400} \cdot \frac{P_v}{760} \cdot \frac{1000}{M} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{\%C_T}{100}$$

F = Flujo de aire que pasa por el saturador (ml/s)

P_v = Presión de vapor del reactivo en el saturador (en torr).

M = Masa del catalizador en mg.

T = Temperatura ambiente (K)

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total

V = Velocidad de reacción mol/gr cat s

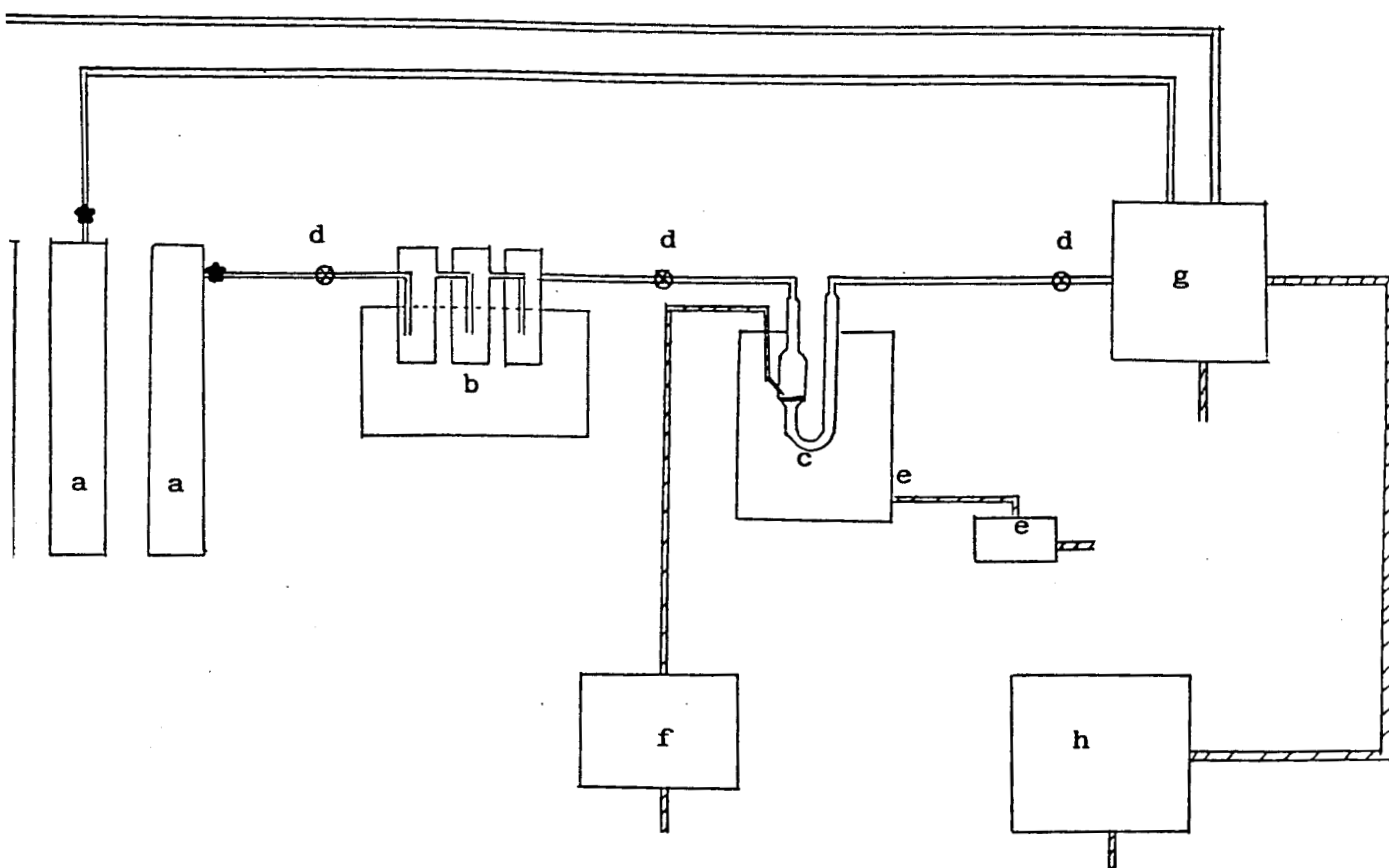


FIGURA 13.- SISTEMA CROMATOGRAFICO UTILIZADO

2).-Cálculos para la obtención de la Actividad por Sitio (TOF)

Se realizaron cálculos para obtener la actividad por sitio, TOF. Este es un parámetro que expresa la relación de moléculas de n-pentano transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal. Para ésto se utilizó la siguiente expresión matemática.

$$\text{TOF} = \frac{(V)(N_o)}{\text{A.S.T.}}$$

V = Velocidad mol/ g s

No = Numero de Avogadro.

A.S.T = Atomos Superficiales Totales.

TOF = Molec./ sitio s

3).- Cálculos para la obtención de la Selectividad

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, y el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula apartir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, es decir:

$$\%Se = \frac{\%C_i}{\%C_T} \times 100$$

$\%C_i$ = Porcentaje de conversión del producto "i" reportado directamente en el cromatograma.

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total.

$\%Se$ = Porcentaje de selectividad.

Los resultados que se obtienen se muestran en la TABLA 3

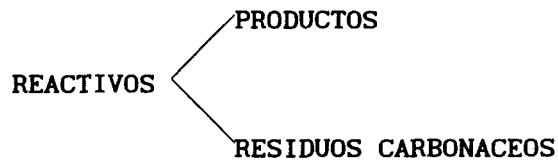
4).- Cálculos para la obtención de la constante de autodesactivación.

La desactivación de los catalizadores, o disminución de su actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador partículas extrañas inhibidoras.

De acuerdo a su procedencia, podemos clasificar a los venenos como: impurezas envenenantes, las cuales pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador mismo; y autodesactivadores. En la primera situación, un caso específico importante se tiene cuando las impurezas provienen de compuestos que contienen azufre, por ser este elemento uno de los que intervienen con mayor frecuencia en los procesos catalíticos.

Para el segundo caso, se habla de autodesactivación cuando al menos uno de los participantes, reactivo o producto, de la reacción actúa como agente envenenante. Un ejemplo típico lo constituyen los residuos carbonáceos (coque), los cuales se depositan en la superficie de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrocarburos, en especial en aquellas que involucran rompimiento de enlaces carbón-carbón, dando lugar a una desactivación del catalizador. La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es de gran importancia, tanto en la práctica industrial como en la determinación de la actividad catalítica en el laboratorio de investigación básica.

En la autodesactivación por depósito de coque en la reacción de hidrogenación, se acepta el siguiente esquema:



Varios autores¹⁶ han venido manejando un modelo sencillo para seguir la desactivación, propuesto por Levespiel y col,¹⁷ para estudiar la autodesactivación producida por depósito de coque en catalizadores metálicos soportados, así como para el envenenamiento por compuestos de azufre presentes en la mezcla de reacción.

La expresión que nos indica como calcular la autodesactivación estará dada por:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + K_d t$$

Al trazar gráficos C_0/C , se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación K_d , lo cual nos permite visualizar de una manera clara, las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores.

C_0 .- conversión inicial

C .- conversión al tiempo t

**TABLA 3 .-RESULTADOS DE LA REACCION DE DESHIDRATAACION DEL
 ALCOHOL (ISOPROPANOL) A 200°C EN ZrO_2/SiO_2**

MUESTRA	1	2	3	4	5	6
% ZrO ₂	1.3	4.0	6.7	1.3	4.0	6.7
PH	3	3	3	9	9	9
V(10 ⁻⁶)	0.90	2.89	3.21	0.56	0.17	0.08
Area	620	741	805	34	47	27
ACIDEZ	0.079	0.155	0.162	0.023	0.039	0.056
Kd (10 ⁻²)	1.06	1.03	1.55	0.08	8.90	7.69
%Se PRO.	67.05	79.19	89.44	19.79	25.83	47.69
%Se ?	-----	4.714	3.911	-----	1.66	0.58
CET.	31.79	16.99	6.70	79.78	75.55	53.55
C _{TOT}	0.900	6.024	6.699	1.182	0.360	0.172

V.- Velocidad Mol/g s

Acidez.- meq NH₃/ g

Area.- m²/ g

RESULTADOS Y DISCUSION

La TABLA 3 muestra los resultados de los estudios realizados de la reacción de deshidratación del isopropanol. Podemos observar que los valores de las velocidades son muy bajos para las muestras preparadas a pH 9, sin embargo, al pasar a los valores de las muestras preparadas a pH 3 se incrementa la actividad.

Una visualización mejor del comportamiento catalítico es la medición de las selectividades de los productos de reacción, propeno y acetona, puesto que son los productos directamente formados y la reacción es muy sensible a los cambios de acidez. La selectividad al compuesto olefínico está en función de la acidez de las muestras preparadas, es decir, a mayor acidez mayor selectividad al compuesto olefínico, para los dos pH trabajados.

Los valores de la constante de autodesactivación (Kd) presentan valores altos para las muestras preparadas en un medio básico (pH 9) además de presentar valores de velocidad pequeños, el caso se invierte cuando se manejan las muestras preparadas en un medio ácido (pH 3) en las mismas condiciones de reacción, las constantes de autodesactivación (Kd) son pequeñas y las velocidades altas en comparados con las muestras preparadas a un pH básico.

CONCLUSIONES

La adición de ciertas cantidades controladas de acetato de Zr modifica las propiedades texturales y estructurales de las muestras $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, teniendo como consecuencia variaciones en la actividad catalítica y en las respectivas selectividades.

Esto es muy importante puesto que hace posible controlar las selectividades a reacciones específicas, controlando al inicio la cantidad de acetato de Zr, en la muestra a obtener de SiO_2 preparada via sol-gel.

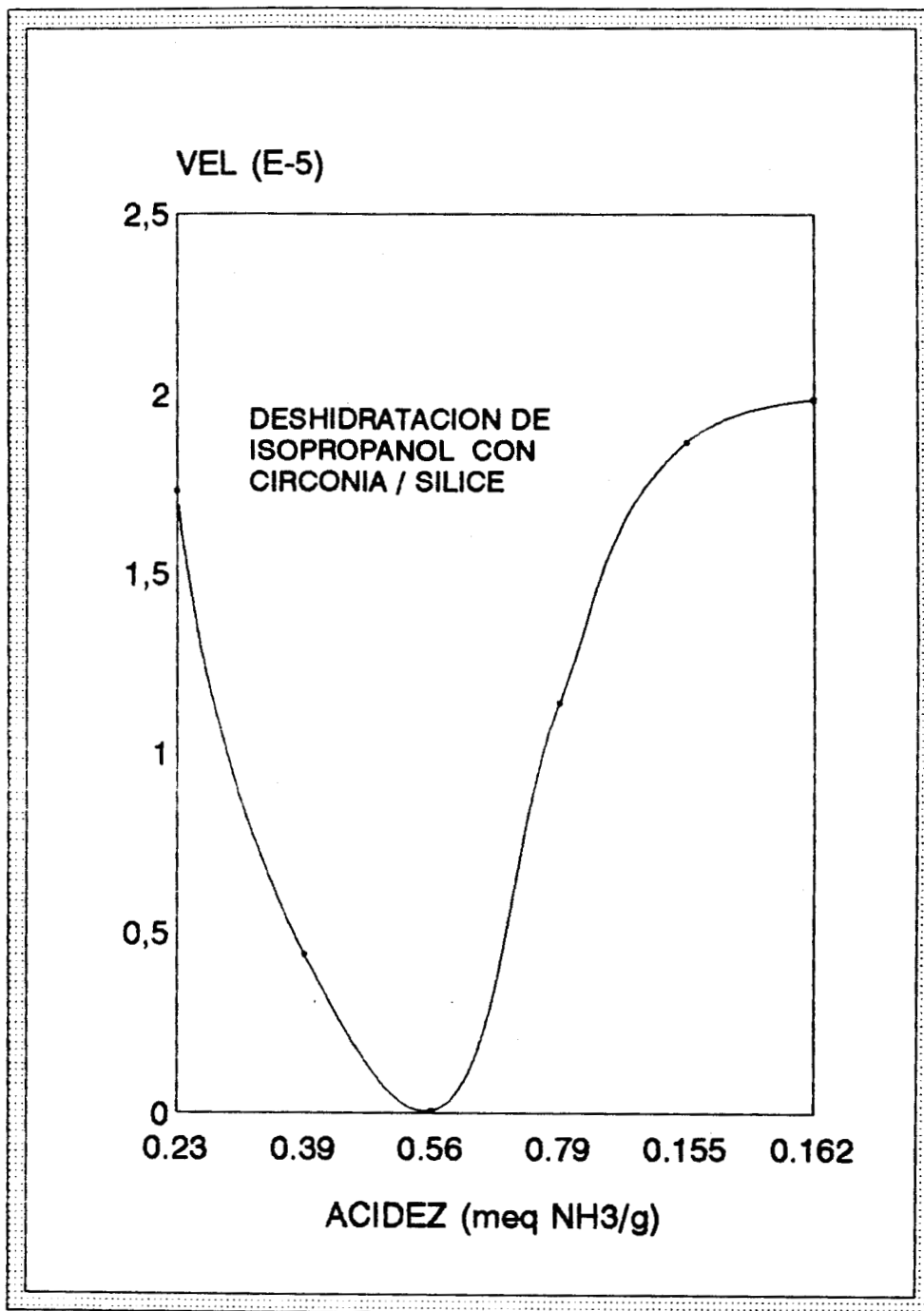
Puede decirse que la acidez de las muestras $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-H}$ es un parámetro muy importante y determinará la velocidad de la reacción, así como su estabilidad frente a la autodesactivación.

BIBLOGRAFIA

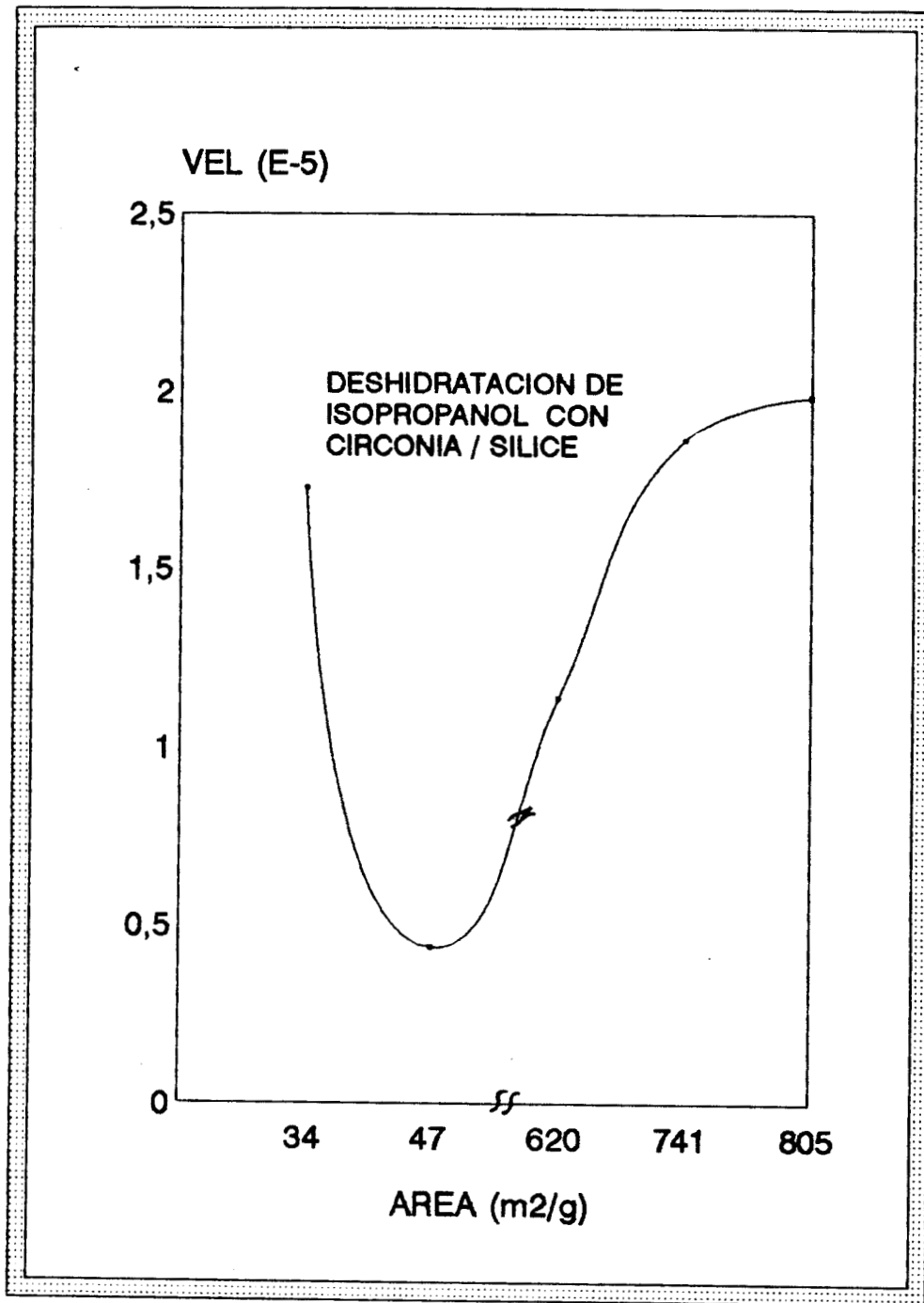
- 1).-R.A.Koeppel, A.Baiker and A.Wokaun; **Appl.catal.A:GENERAL**, **84**, 77-102(1992).
- 2).-R.G.Silver, C.J.Hou and J.G.Ekerdt; **J.Catal.** **118**, 400(1989).
- 3).-N.B. Jackson and J.G.Ekerdt; **J.Catal.** **126**, 126-56(1990)
- 4).-A.Blanco, J.M.Campelo, A.Garcia, D.Luna, J.M.Marinas, and A.A.Romero, **J.Catal.** **137**, 51-68(1992)
- 5).-R.A.Koeppel, A.Baiker and A.Wokaun; **Appl.catal.A:GENERAL**, **84**, 77-102(1992).
- 6).-G.J.J.Bartley and R. Burch; **Appl.catal.** **43**, 141-153(1988)
- 7).-C.Mazzocchia, E.Tempesti, P.Gronchi, L.Giuffre and L.Zanderighi; **J. Catal.** **111**, 345-352(1988).
- 8).-C.D.Agnol, A.Gervasini, F.Morazzoni, F.Pinna, G.Strukul and L.Zanderighi; **J.Catal.** **96**, 106(1985)
- 9).-H.Orita, T. Hayakawa, M. Shimizu, and K. Takeira; **Appl. Catal**, **77**, 133-140(1991).40(1991).
- 10).-A.M. Youssef, L.B. Khalil and B.S. Girgis; **Appl. Catal. A: general**, **81**, 1-13(1992)
- 11).-G.A.M. Hussein, and N. Sheppard, M.I. Zaki and R.B. Fahim; **J.Chem. Soc. Faraday Trans.**; **87**, 2655-2659(1991)659(1991)
- 12).-G.A.M. Hussein, and N. Sheppard, M.I. Zaki and R.B. Fahim; **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**; **87**, 2661-2669 (1991).9 (1991).
- 13).-J. Weis and Hoofman; **J. Molec. Struct**; **218**, 441-446 (1991).
- 14).-H.O.T. Hayakawa, M. Shimizu, and K. Takeira; **Appl. Catal**, **77**, 133-140(1991).40(1991).
- 15).-P. Villamil, Tesis de Maestría, **UAM-I**,(1983).
- 16).-S. Fuentes, F. Figueras, R. Gómez; **J. Catal.**, **68**, 419(1981).
- 17).-S. Khang, and O. Levespiel, **Ind. Eng. Chem. Fundamen**, **12**, 185(1973).

ANEXOS

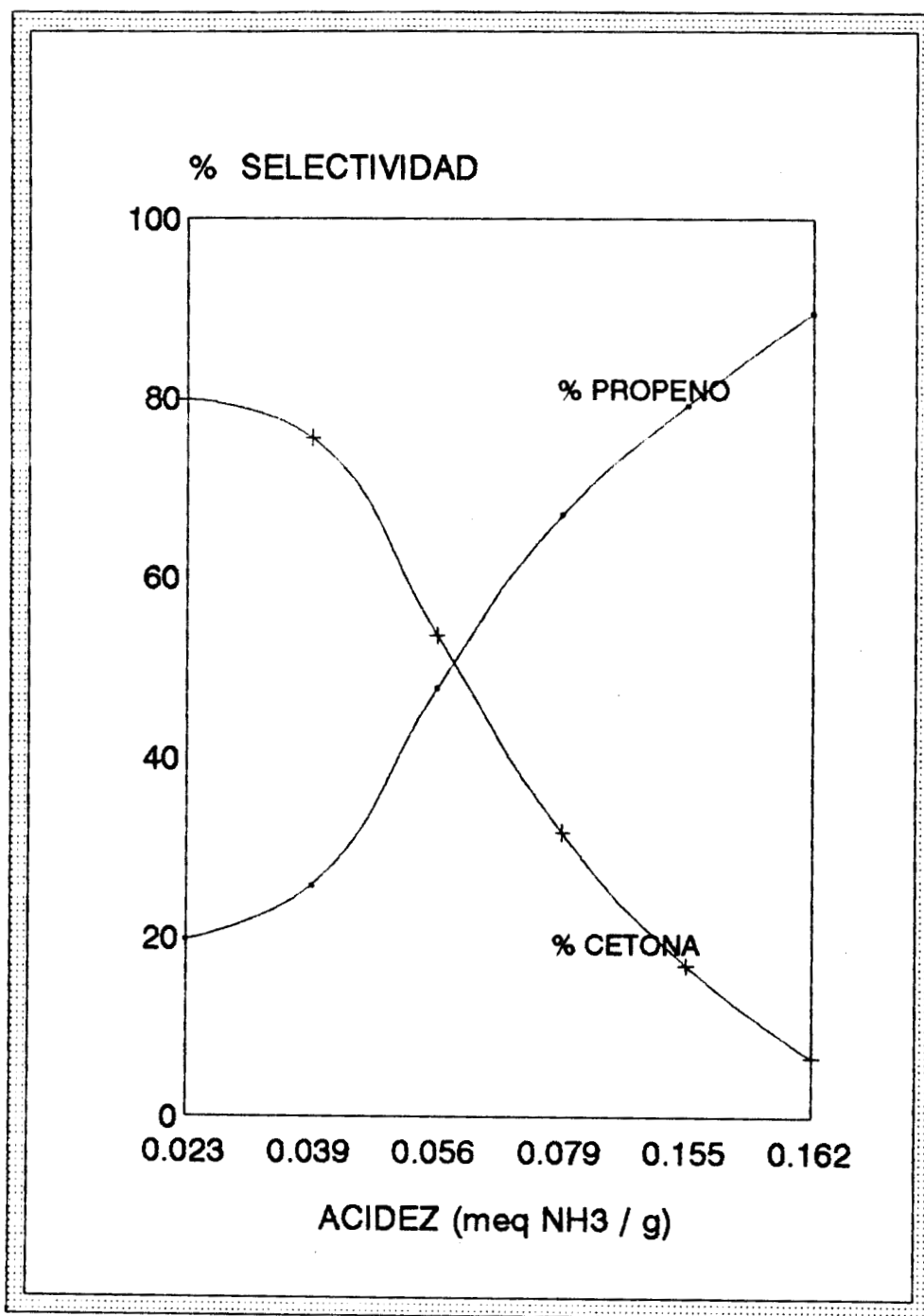
CAP. III



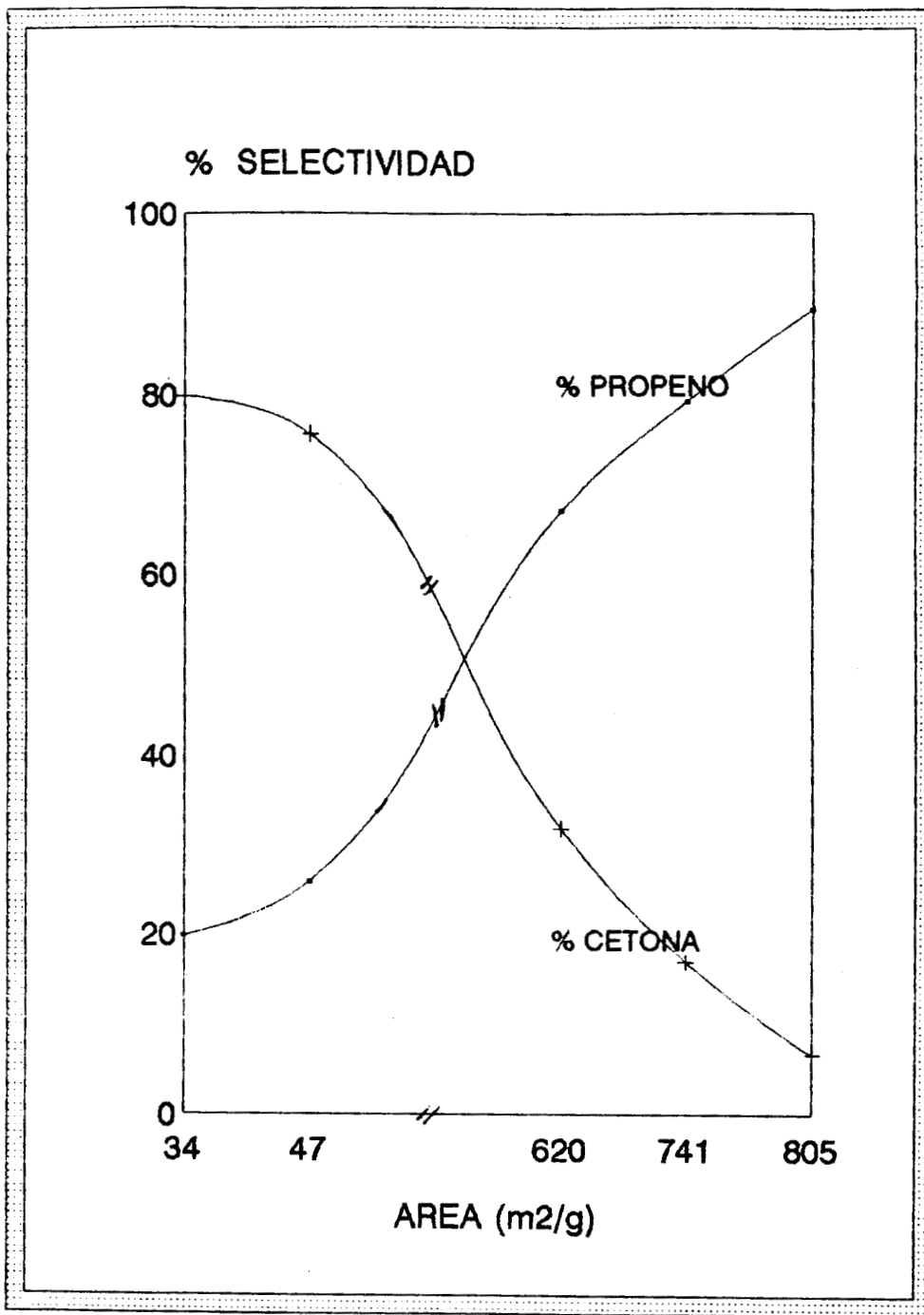
GRAFICA 3.- VELOCIDAD DE DESHIDRATACION CONTRA ACIDEZ DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2



GRAFICA 4.- VELOCIDAD DE DESHIDRATACION CONTRA EL AREA ESPECIFICA DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2



GRAFICA 5.- PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD A PROPENO Y CETONA
CONTRA LA ACIDEZ DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2



GRAFICA 6.- PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD A PROPENO Y CETONA CONTRA EL AREA ESPECIFICA DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2

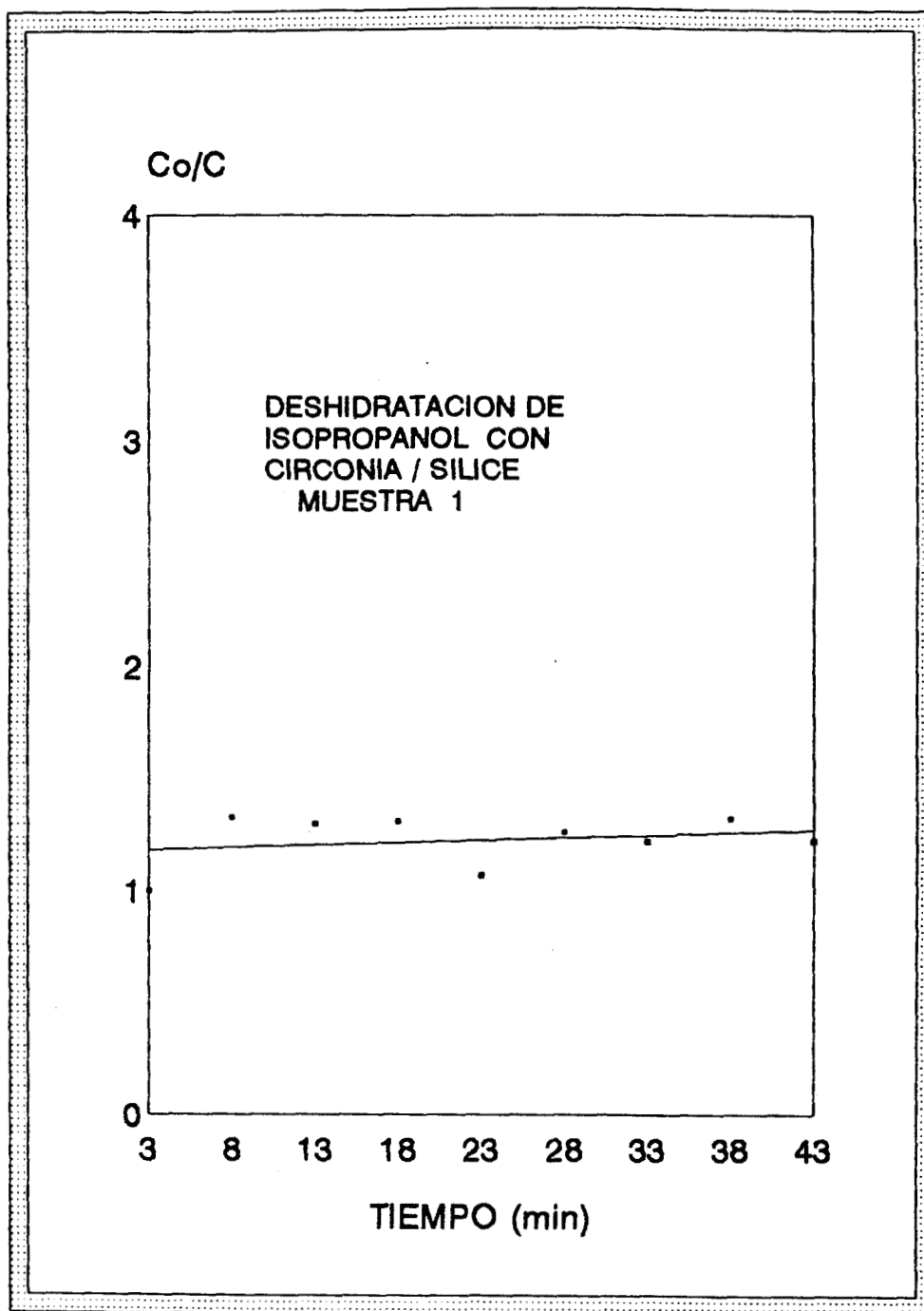


GRAFICO 7.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2-H AL 1.3% EN ZrO_2

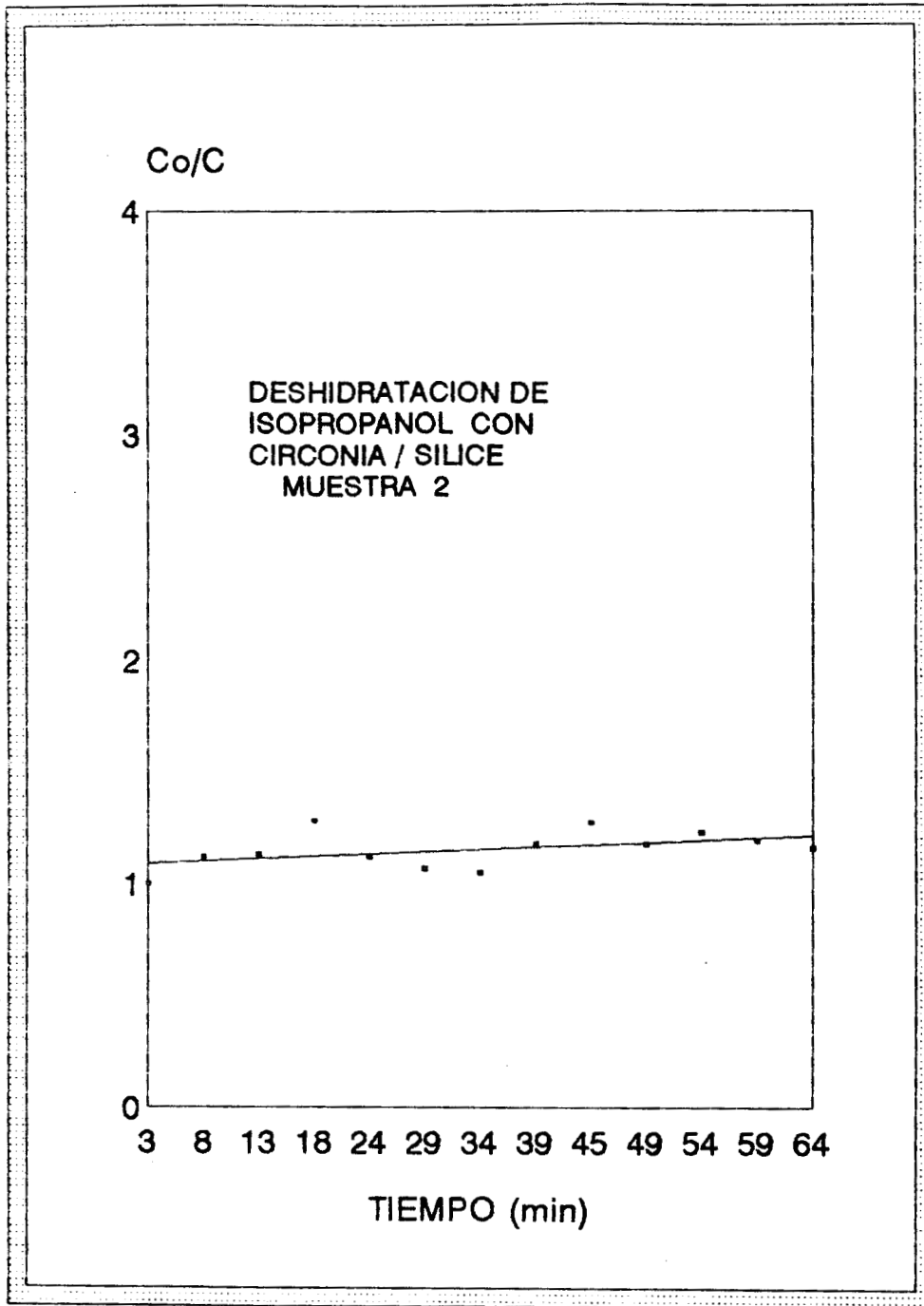


GRAFICO 8.- C_0/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE
 AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2 -H AL 4.0% EN ZrO_2

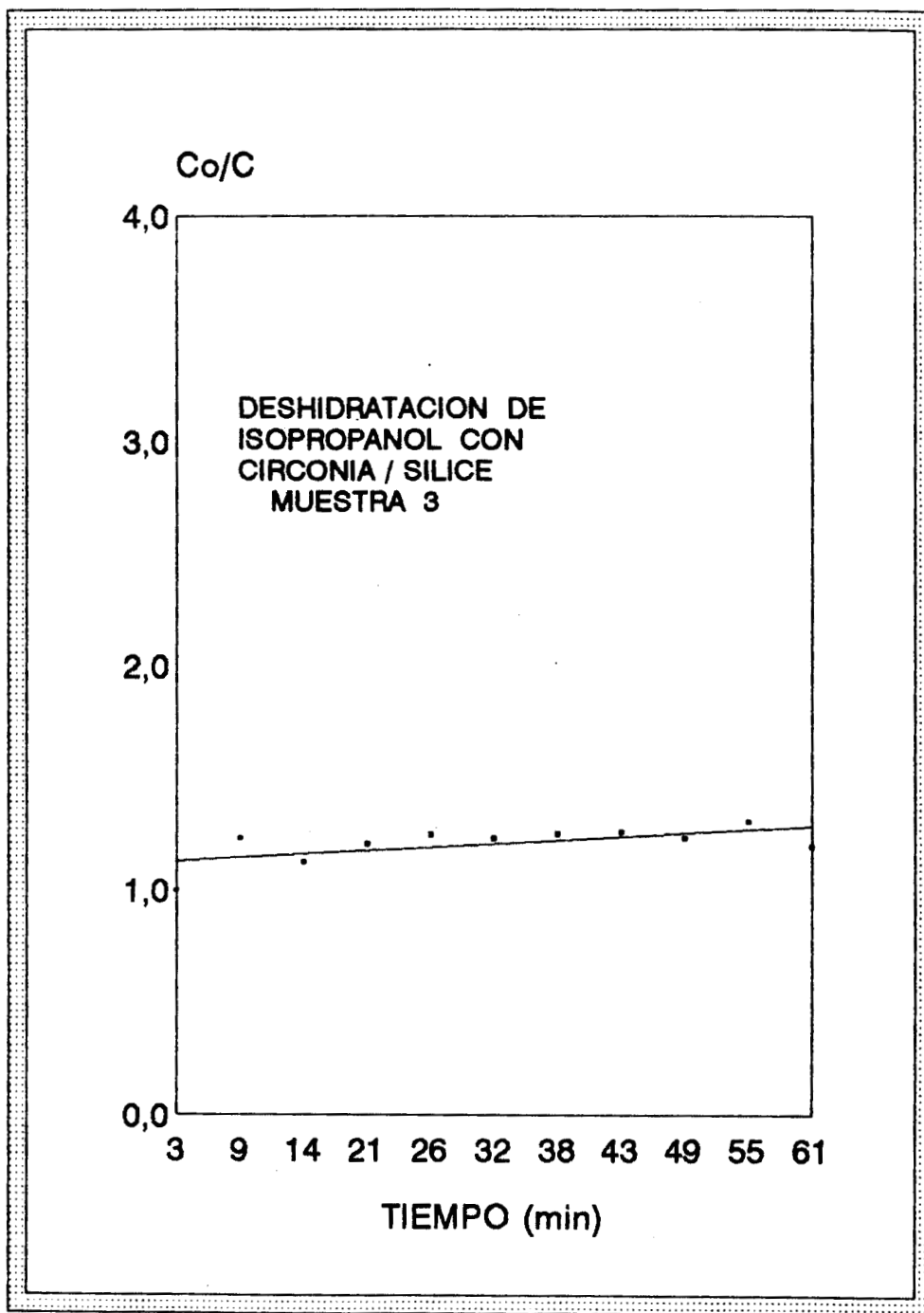


GRAFICO 9.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE
 AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2-H AL 6.7% EN ZrO_2

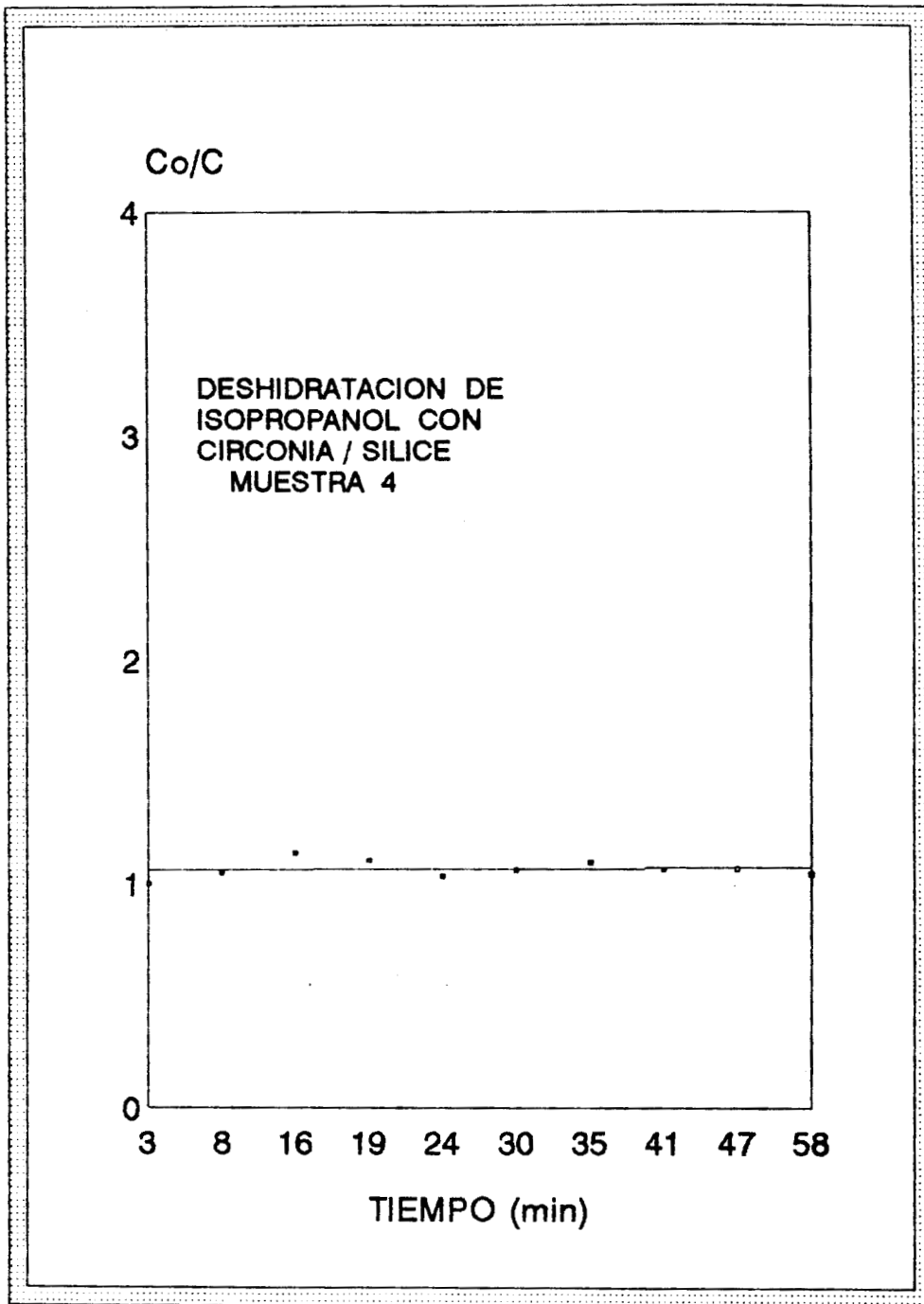


GRAFICO 10.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2-OH AL 1.3% EN ZrO_2

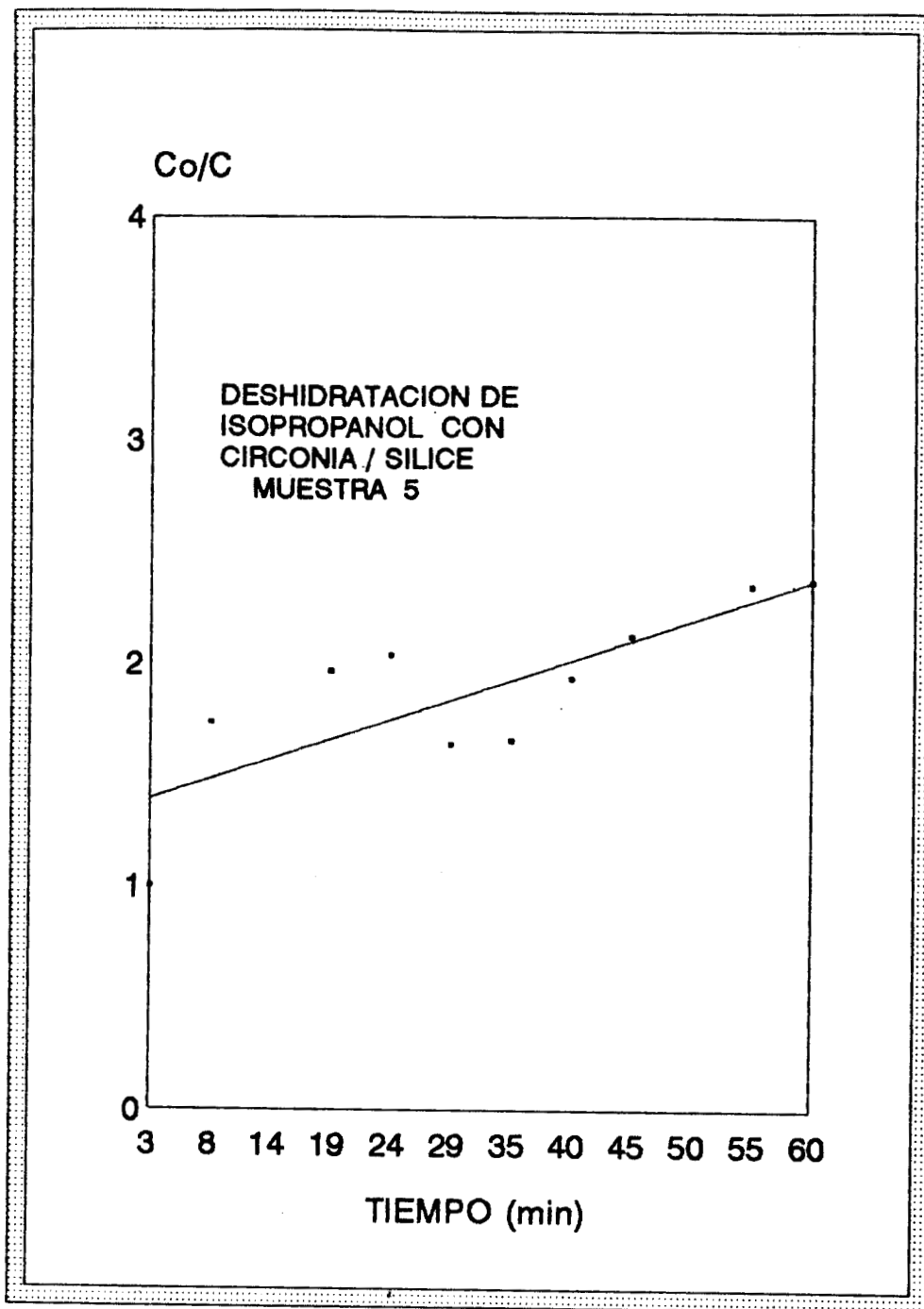


GRAFICO 11.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2-OH AL 4.0% EN ZrO_2

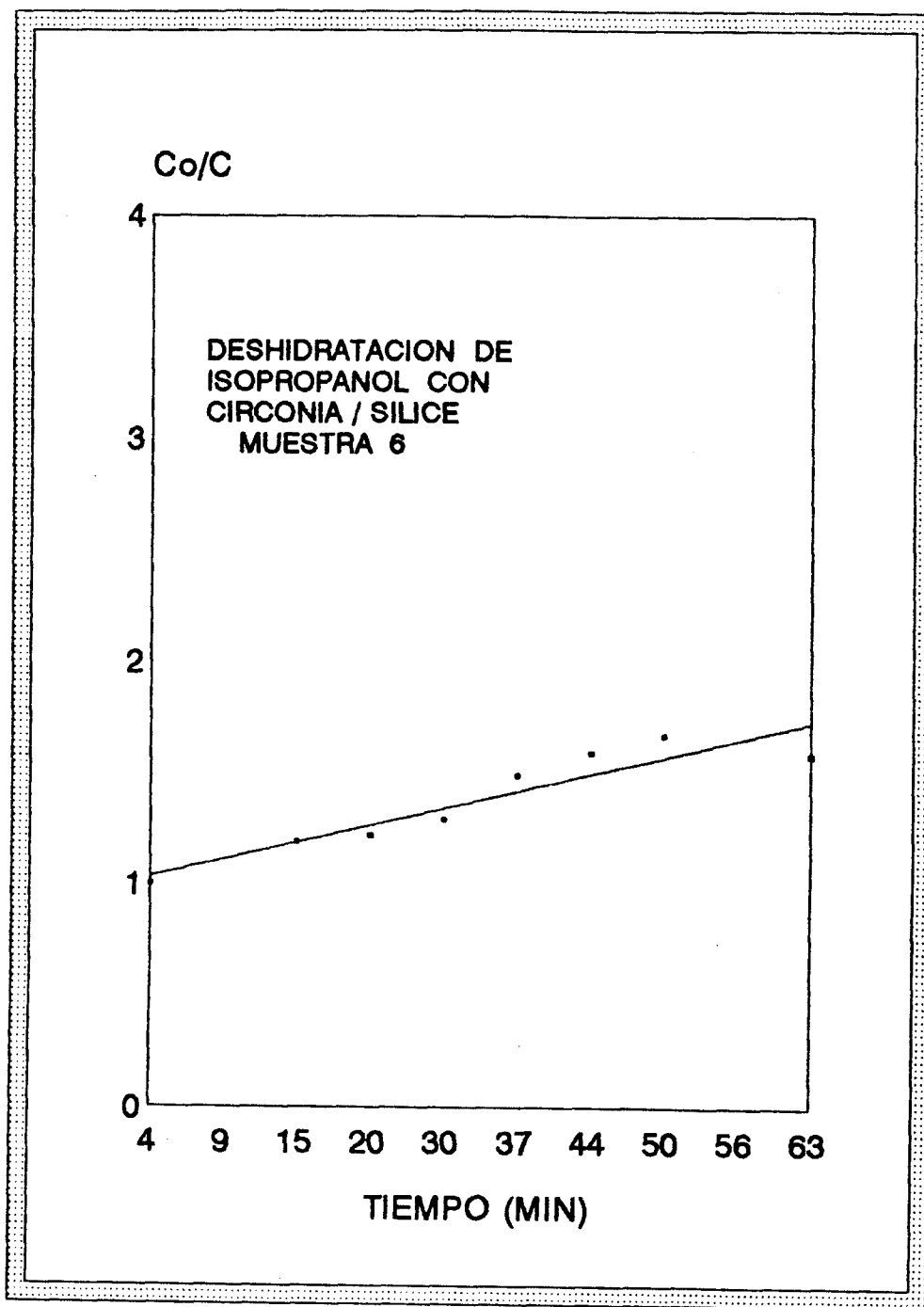


GRAFICO 12.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION PARA LA MUESTRA ZrO_2/SiO_2-OH AL 6.7% EN ZrO_2

CAPITULO IV

CARACTERIZACION DE LA FASE METALICA POR QUIMISORCION DE H_2 Y O_2 PARA LOS CATALIZADORES Pt/ZrO_2-SiO_2-H Y Pt/ZrO_2-SiO_2-OH

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

*).- Realización de la titulación de H_2 y O_2 sobre los catalizadores preparados por impregnación para determinar la cantidad del metal Pt que se encuentra disperso en la superficie.

INTRODUCCION

Las características de los catalizadores soportados, como la dispersión y el tamaño del cristal, se relacionan con la actividad catalítica. ¹

La dispersión es conocida como la relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos depositados.

Existen varios métodos experimentales disponibles para la caracterización que se pueden dividir en: ²

a).- Métodos Químicos.

b).- Métodos Físicos.

a).- Métodos Químicos.

Están basados en la adsorción específica de gases como H_2 , O_2 o CO en la superficie de un metal. La determinación de la cantidad adsorbida se puede hacer utilizando diferentes técnicas:

1).- Volumetría.

Mide la variación de volumen de un gas, cuando se pone en contacto con la superficie metálica.

2).- Gravimetría.

Se determina el cambio de peso al adsorberse el gas sobre la superficie .

3).- Cromatografía.

Mide las variaciones del volumen de retención del deuterio en un sólido bajo flujo de hidrógeno.

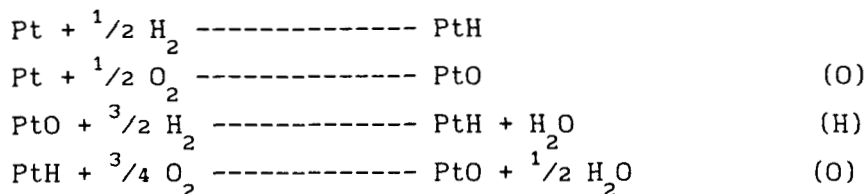
En este trabajo se utiliza la quimisorción, que implica interacciones adsorbato-adsorbente, similares a las asociadas con la formación de un enlace químico.

La quimisorción puede producir adsorción selectiva de gases y en consecuencia una separación del área superficial del catalizador de la de su soporte. Las áreas superficiales de los catalizadores pueden ser medidas por técnicas de quimisorción tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa.

La adsorción directa de un gas sobre la superficie metálica es el método más utilizado para la medida de la dispersión de los metales soportados. Pt/Al_2O_3 ,³⁻⁴ Pd/SiO_2 ⁵, Pd/Al_2O_3 ⁶, pero esto impone tener una superficie perfectamente limpia que no contenga ningún residuo de H_2 u O_2 , que pudieran falsear las medidas.

Benson y Boudart,⁷ propusieron multiplicar por tres el valor de la adsorción irreversible del H_2 por un método indirecto que consiste en efectuar una reacción entre el oxígeno e hidrógeno adsorbidos sobre la superficie metálica con la formación de agua que queda retenida en el soporte.

Las ecuaciones propuestas por Benson y Boudart se efectúan bajo una presión de hidrógeno de 200 torr y son para el caso del Pt.



El buen resultado de la quimisorción selectiva para determinar el área superficial de un componente activo fué demostrado por Emmet y Brunauer, en sus estudios sobre catalizadores de Fe para síntesis de amoníaco.⁸

Otras aplicaciones de quimisorción selectiva para determinar el área superficial de metales soportados, han sido reunidas por Gregg y Sing.⁹ Este método ha sido utilizado principalmente para la daterminación de las áreas superficiales de los metales del grupo VIII.

b).- Métodos Físicos.

1).- Microscopía Electrónica.

La Microscopía electrónica de alta resolución permite observar agregados de átomos extremadamente pequeños, en el orden de 10 Å o menos, así como la localización directa del metal sobre el soporte, y en muy pocos casos ayuda a comprender la estructura de las partículas observadas.¹⁰

El principio de operación es el siguiente: cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, diferentes tipos de electrones emergen de ella, electrones transmitidos y electrones difractados.

Sí con el haz de electrones transmitidos se forma una imagen; a ésta se le conoce como imagen de campo claro, pero sí, se forma con haces difractados, se le conoce como imagen de campo oscuro. A partir de las microfotografías, se puede obtener la distribución de tamaño de partícula, expresada en forma de histograma, realizándose una estadística.

2).- Difracción de rayos X.

Es un método que se utiliza para determinar el tamaño promedio de cristales por medio de ensanchamiento de anillos de difracción de rayos X. Y sólo es útil para partículas con tamaños promedio superiores a 50 Å.¹¹

3).- Otros métodos Espectroscópicos.

Existen otros métodos para la caracterización como la espectroscopía Mosbauer¹² o la espectroscopía Auger.¹³

Con estos métodos a los catalizadores soportados sólo se les puede medir el valor del área superficial utilizando técnicas de adsorción, pero no se puede obtener información sobre la microestructura de las partículas del catalizador. Con el método de rayos X se puede obtener diferente información, dependiendo de que sea usada la dispersión o la difracción de rayos X.

La microscopía electrónica complementa y provee información sobre las partículas del catalizador, que no puede obtenerse con las otras técnicas. Así, la microscopía electrónica permite observar las partículas del catalizador y se obtiene información sobre tamaño, forma y distribución.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

-Determinación de la Dispersión por Quimisorción

Para la determinación de la capacidad de adsorción de gases de los catalizadores Pt/SiO₂-ZrO₂, se hicieron determinaciones gravimétricas utilizando una electrobalanza CAHN RG-UHV.

Para realizar un estudio de adsorción se requieren superficies limpias, que permitan determinar los cambios de masa que sólo se deben a la interacción adsorbato-adsorbente.

Uno de los métodos más utilizados es la desgasificación del catalizador a temperaturas elevadas, esto es: la reactivación de la muestra se realiza a 450°C durante una hora en flujo de H₂ de 1 ml/s y

posteriormente se evacúa el H_2 durante una hora, manteniendo la temperatura constante a $450^\circ C$. Finalmente se disminuye la temperatura a la cual se trabajará ($70^\circ C$). ¹⁴⁻¹⁵

a).-Principios del funcionamiento de la balanza.

La balanza CAHN RG-UHV, tiene un rango de exactitud de $10^{-7}g$; Funciona con el principio de equilibrio de balanza nula (FIGURA 14). La muestra es colocada en la canastilla (lado A) y en equilibrio, por el lado B, con un material que no adsorba al gas (vidrio pyrex). Esto dá al fiel de la balanza una posición de equilibrio. Cuando ocurre un cambio de peso en la muestra, se produce una deflexión momentánea, la cual hace variar la posición de la bandera, alterando el flujo de luz de la lámpara hacia la fotocelda y el flujo de electrones que en ella se genera es transmitido a un amplificador de dos pasos. La señal es aumentada y enviada al solenoide que se encuentra en un campo magnético, en el cual está soportado el fiel de la balanza. Este sistema solenoide-magneto actúa produciendo un momento de fuerza proporcional a la corriente recibida, que restaura al fiel a su posición original, es decir cada cambio de peso en la muestra es proporcional al cambio de fuerza electromagnética.

La balanza se encuentra en una botella de vidrio pyrex, diseñada para su uso en alto vacío (10^{-7} torr) y en atmósferas corrosivas de alta humedad. De los extremos del fiel cuelgan dos hilos de vidrio, en ellos se colocan las canastillas que contienen a la muestra y al contrapeso. Rodeando la canastilla A se coloca una torrecilla con canales llenos con Al_2O_3 o otro adsorbente de H_2O .

La balanza está conectada a un monitor que sirve para ubicar los intervalos de cambio de peso, así como para calibrar la balanza a la sensibilidad que se desea. El monitor se conecta a un registrador Omnigraphic 3000 de dos canales en escala de mV/pulg para el eje Y. La sensibilidad de la balanza está en un rango de 0 a $1,000 \mu g$ en toda la apertura del papel.

El sistema de calentamiento está formado por un horno conectado a

un programador de temperatura (reóstato) CAHN modelo 3600; la temperatura se mide por medio de un termopar Chromel-Alumel y de un indicador digital FLUKE.

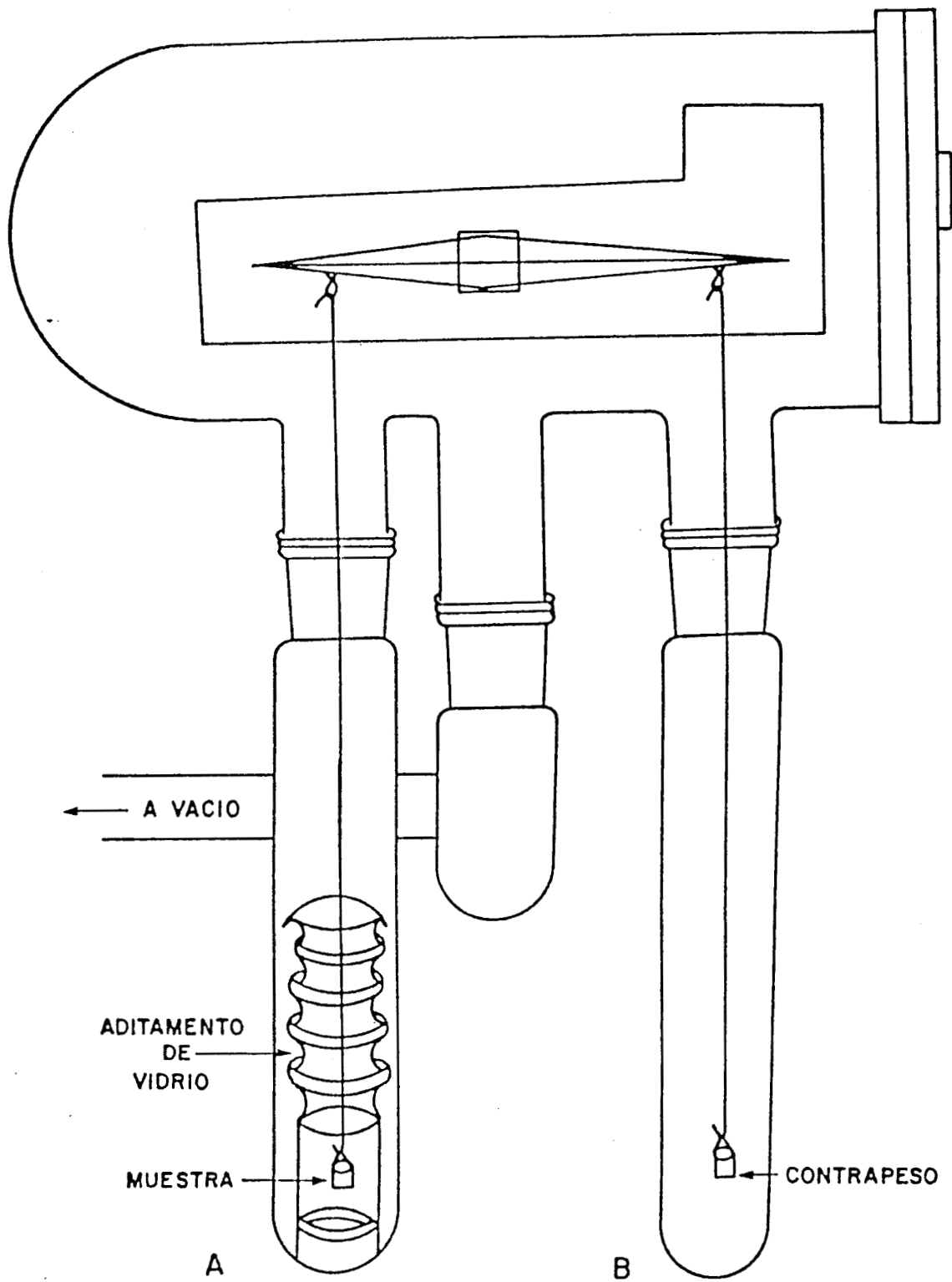


FIGURA 14. - SISTEMA DE LA BALANZA GRAVIMETRICA

b).-Sistema de Vacío.

El sistema de vacío de la balanza, FIGURA 15, fué construido en vidrio pyrex, y consta de las siguientes partes.

1).- Bomba mecánica de paletas marca Welch, tipo Duoseal 1400, con un vacío máximo a desarrollar de 10^{-4} torr.

2).- Bomba de difusión de aceite marca Bendix, tipo VF-10, enfriada por agua, con un vacío máximo de 10^{-6} torr y velocidad de desalojamiento de 11 l/s.

3).- Trampas de N_2 líquido, para evitar la contaminación por vapores de Hg u algún otro posible contaminante.

4).- Medidor de vacío tipo Mcleod con intervalos de 0.125×10^{-3} torr.

5).- Válvulas de alto vacío, selladas con grasa tipo Apizon H.

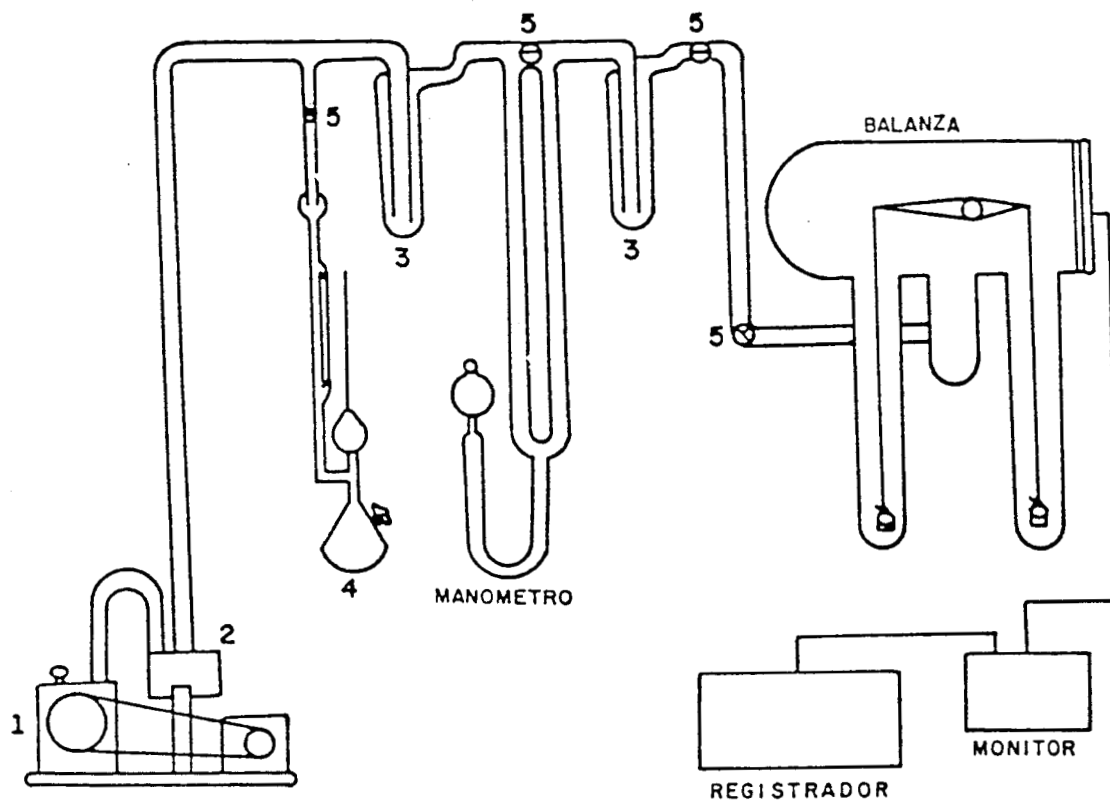


FIGURA 15.- SISTEMA DE VACIO DE LA BALANZA GRAVIMETRICA

c).-Técnica de trabajo.

Se colocan unos 300 mg de muestra equilibrados con pedazos de vidrio. Se hace pasar un flujo de H_2 a una velocidad de 1 ml por segundo, se calienta la muestra a una velocidad de $5^\circ C$ por minuto, hasta llegar a la temperatura de $450^\circ C$ para la reactivación del catalizador. Esta temperatura se mantiene durante 1.30 horas, transcurrido el tiempo se realiza la desgasificación por un tiempo similar de 1.30 horas y a la misma temperatura.

Finalmente se enfría el catalizador a $70^\circ C$ y se inicia el trabajo para realizar la quimisorción, siguiendo la secuencia presentada a continuación:

- 1).- Inyección de O_2 a presión de 100 torr, adsorción total de O_2
- 2).- Se hace vacío hasta el equilibrio, y se cuantifica la adsorción irreversible del O_2
- 3).- Inyección de H_2 a una presión de 100 torr, adsorción de H_2
- 4).- Se hace vacío (evacuación de $H_2 + H_2O$)
- 5).- Inyección de O_2 a 100 torr de presión
- 6).- Se hace vacío hasta equilibrio (lectura de O_2 quimisorbido)
- 7).- Inyección de H_2 a una presión de 100 torr
- 8).- Evacuación de $H_2 + H_2O$ hasta llegar a un equilibrio

El tiempo óptimo para el equilibrio en cada uno de los pasos es de 15-20 minutos. Los gases que se utilizaron fueron O_2 MATHESON UHP 99.99% e H_2 INFRA.

CALCULOS.

Los cálculos se realizan en función a la propuesta de las ecuaciones de quimisorción que fueron establecidas por Benson y Boudart.¹⁶

Los cálculos que se realizaron para la obtención de la dispersión y el tamaño del cristalito, en los catalizadores de Pt/SiO_2-ZrO_2 , se

hicieron sobre la base de la adsorción irreversible de O_2 en la titulación H_2-O_2 , para lo cual se usan las siguientes ecuaciones generales.¹⁷

$$A.S.T. = (me)(No)/M$$

A.S.T.- Atomos Superficiales Totales.

me.- Es la masa molecular del O_2 quimisorbido por la muestra, en gramo de O_2 por gramo de catalizador.

No.- Número de Avogadro (6.023×10^{23} Moléculas).

M.- Según la ecuación de Benson y Boudart $3/4(32)$, para la quisorción disociativa de O_2 para el Pt.

La dispersión fue calculada según la ecuación :

$$\% D = \frac{(A.S.T.)}{(A.T.)} \times 100$$

A.S.T.- Atomos Superficiales Totales.

A.T.- Atomos Totales.

El cálculo del tamaño de cristal está dado por la expresión:

$$\Phi = K / \%D$$

Φ .- Tamaño del cristal.

$\%D$.- Porcentaje de dispersión.

K.- Constante específica del metal activo y de la forma de la partícula suponiendo partículas esféricas y con la expresión del área específica en términos del $\%D$ se obtiene:

$$K = [(6) (100) (M') (\delta)] / [(\psi) (No)]$$

en donde:

M' .- Masa molecular del metal en gramos.

δ .- Número de sitios activos por m^2 de metal (que se puede obtener apartir de parámetros cristalinos del metal).
con $\delta=1,12 \times 10^{19}$ sitios/ m^2 para Pt, valor promedio en los planos (110) y (100) que estan igualmente expuestos en la superficie.

ψ .- Densidad del metal.

No.- Número de Avogadro.

K .- 1016.6×10^{-10} para el platino.

TABLA 4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE Pt AL 1% SOPORTADOS EN ZrO_2-SiO_2 POR TITULACION DE H_2 Y O_2 .

MUES- TRA	% ZrO_2	pH	μ GRS. DE O_2 TITUL. $\times g. cat^*$	μ MOLES DE O_2 TITUL. $\times g. cat.^{**}$	A. S. T 10^{19}	% D	ϕ (Å)
1	1.30	3	642.8	2.008	1.775	57.48	17.675
2	4.00	3	604.3	1.888	1.668	54.04	18.800
3	6.70	3	564.4	1.763	1.568	50.49	20.122
4	1.30	9	289.8	0.905	0.803	26.01	39.061
5	4.00	9	291.9	0.912	0.732	26.10	38.927
6	6.70	9	310.2	0.969	0.856	27.73	36.639

$$\Phi = (K) / (\% D)$$

K = 1016×10^{-10} Para el Pt.
%D = Porcentaje de dispersión.

*. (10^{-12})

** (. 10^{-5})

RESULTADOS Y DISCUSION

Tenemos, como se vió en el capítulo II, que para el medio ácido se obtuvieron áreas muy grandes, a medida que aumenta el porcentaje de ZrO_2 aumentaron aún más las áreas. Lo mismo sucede en medio básico. A pesar de tener poca acidez, en las muestras ZrO_2/SiO_2 , a medida que aumenta el porcentaje de ZrO_2 aumentó el área y la acidez de las muestras.

Por lo consiguiente, en la TABLA 4 los resultados experimentales de la caracterización del deposito del Pt, nos muestran que cuando existen áreas muy grandes como en las muestras ácidas (ZrO_2/SiO_2-H) las dispersiones son también muy grandes (57-50 %D), y por consiguiente el tamaño promedio del cristalito de Pt estará en un rango de 17-20 Å.

En los medios básicos (ZrO_2/SiO_2-OH), la dispersión del Pt en su superficie indica que, a bajas áreas del soporte las dispersiones del Pt también serán pequeñas (27-26 %D), por consiguiente existiran grandes tamaños del cristalito (36-39 Å).

CONCLUSION

Los diferentes métodos de obtención de las muestras (ZrO_2/SiO_2-H) y (ZrO_2/SiO_2-OH), inducen a obtener áreas grandes y pequeñas cuando se impregna el precursor metálico de Pt, esto afectó notablemente para la dispersión metálica del Pt, de tal forma que a grandes áreas de las muestras (ZrO_2/SiO_2-H), altas dispersiones y por lo tanto, tamaños de los cristales pequeños. Y a bajas áreas de las muestras (ZrO_2/SiO_2-OH) pequeñas dispersiones y por consiguiente, tamaños de los cristales más grandes.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. Medina, Tesis de Maestría, UAM-I, Julio (1986).
- 2.- R. Portillo, Tesis de Maestría, UAM-I, (1984).
- 3.- J. Germain, M. Ostym and J. Beaufils, *J. chem. Phys.* 62, 32 (1935).
- 4.- L. Spenadel and M. Boudart, *J. Chem. Phys.* 64, 204 (1960).
- 5.- P. Aben, *J. Catal.*, 10, 224 (1968).
- 6.- J. Sholten and A. Van Montfoort, *J. Catal.*, 1, 85 (1962).
- 7.- J. Benson and M. Boudart, *J. Catal.* 4, 704 (1965).
- 8.- P. Emmett and S. Bronauer, *Am. Chem. Soc.*, 59, 310, 1553 (1937).
- 9.- S. Gregg and K. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity" Chapter 6, Academic Press, New York, (1967).
- 10.- J. Anderson and R. Mac Donald, *J. Catal.* 19, 227 (1970).
- 11.- "Contact Catalysis", Ed. Z.G. Szebó, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-Oxford., New York (1976).
- 12.- R. Garten, *J. Catal.* 43, 18 (1976).
- 13.- F. Kuijers, B. Tieman and V. Ponec, *Surf. Sci.*, 75, 657 (1978).
- 14.- S. Fuentes, Tesis ESQUIE (1974).
- 15.- P. Villamil, Tesis de Maestría, UAM-I., (1983).
- 16.- J. Benson and M. Boudart, *J. Catal.* 4, 704 (1965).
- 17.- P. Villamil, Tesis de Maestría, UAM-I., (1983).

ANEXOS

CAPITULO IV

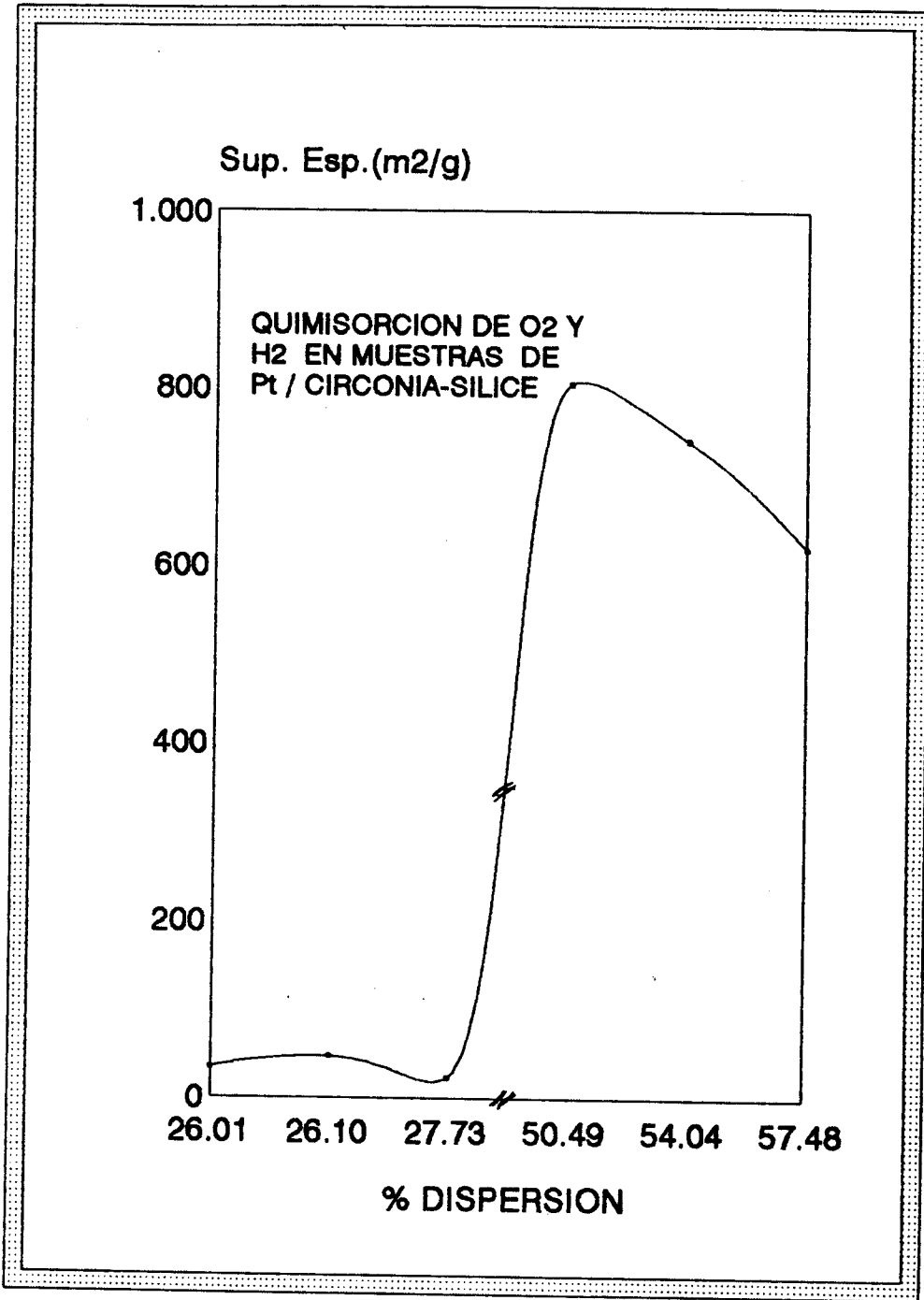


GRAFICO 13.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2 CONTRA LA DISPERSION DEL PRECURSOR METALICO Pt

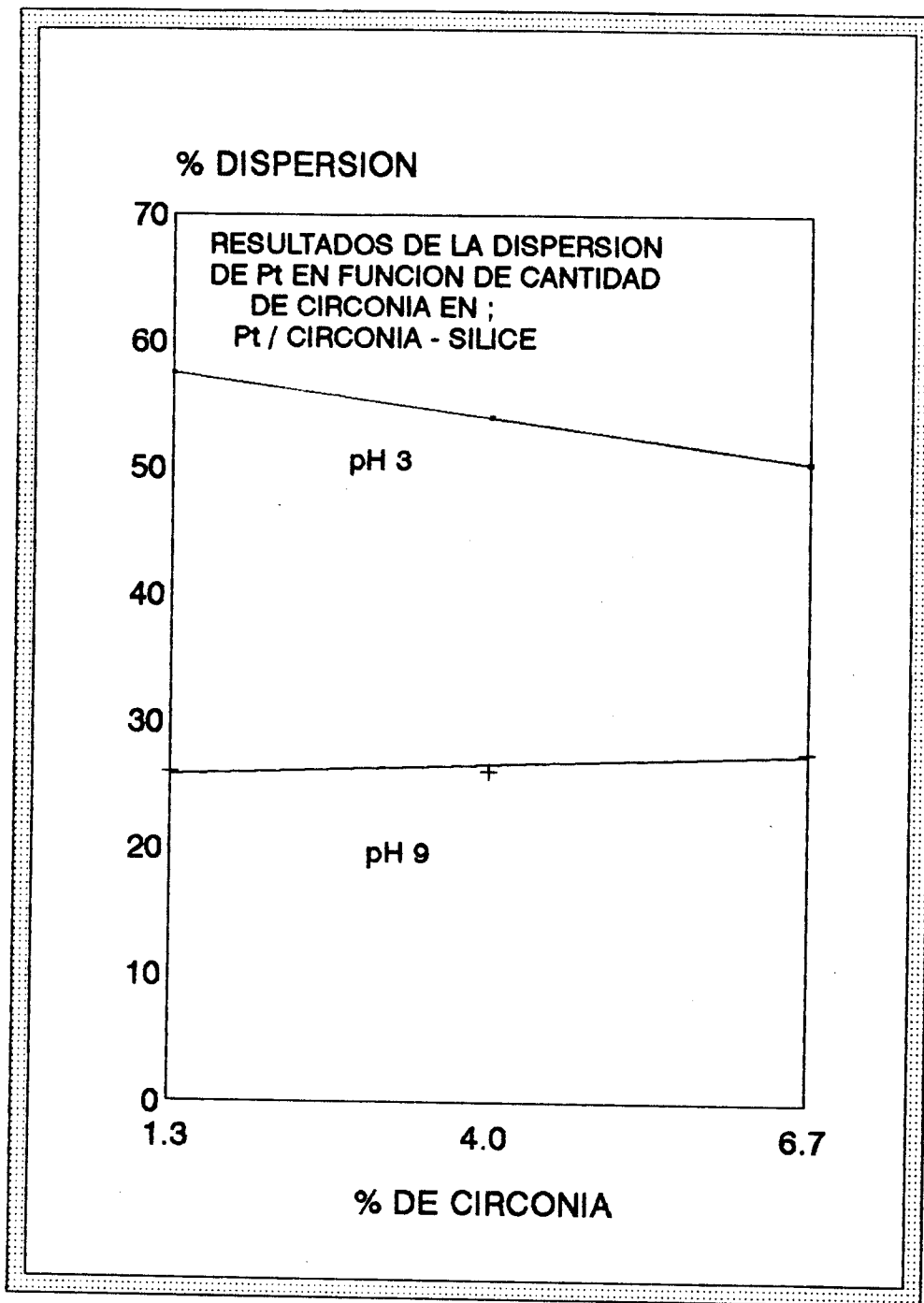


GRAFICO 14.- PORCENTAJE DE DISPERSION CONTRA EL PORCENTAJE DE CIRCONIA EN LAS MUESTRAS ZrO_2/SiO_2-H (pH 3) Y ZrO_2/SiO_2-OH (pH 9)

CAPITULO V

DESHIDROCICLIZACION DE n-HEPTANO

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

*).-Determinar la actividad y las selectividades de los catalizadores de Pt en la reacción de deshidrociclización del reactivo n-heptano (parafina).

**).-Estudiar como afecta en las propiedades catalíticas el uso de soportes con diferentes propiedades ácidas.

***).- Utilizar los valores de la quimisorción y de las actividades catalíticas de las reacciones de deshidrociclización e isomerización, para poder determinar el TOF (actividad por sitio).

INTRODUCCION

La reacción de reformación de n-parafinas utiliza temperaturas elevadas (aprox. 500° C). Este es un proceso de refinación destinado a incrementar el octanaje de las gasolinas; el proceso involucra varios tipos de reacción como son; la isomerización-deshidrogenación de ciclohexanos, isomerización-deshidrogenación de ciclopentanos, aromatización a partir de ciclohexanos y aromatización e isomerización de n-heptano además de la desintegración catalítica.

La reformación es una reacción utilizada en la conversión de compuestos de bajo octanaje, derivados de las n-parafinas, a la obtención de compuestos de alto octanaje como productos aromáticos e isómero, por procesos catalíticos.

Una reacción no deseable que ocurre en reformación es la desintegración de las n-parafinas. En el caso de los catalizadores bimetalicos se ha observado que estos se desactivan parcialmente con rapidez por la deposición de coke y debido a esto incrementan su selectividad a la reacción de isomerización y aromatización, involucrando varios tipos de reacción. ¹

Hasta ahora existen estudios que han explorado el mecanismo de la deshidrociclización. En el estado de transición de la ciclización se acepta que primero se forman ciclos de 5 y 6 miembros, como intermediarios, que involucran a dos puntos de contacto entre el catalizador y el reactante. Se ha encontrado en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ que la reacción sigue el "camino" :

parafina——>olefina——>ciclohexano——>aromático. Este camino también se ha comprobado para catalizadores monofuncionales metal-soporte inerte, excepto por la ausencia de olefinas y el paso directo de parafinas a cicloparafinas. En catalizadores bifuncionales metal-ácido ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se cree que la deshidrogenación ocurre en el centro metálico y la ciclización en los centros ácidos siendo precisamente las n-olefinas y alquilciclopentanos las claves de los intermediarios. ²

Se han estudiado dos óxidos (óxidos binarios) y el efecto que ocasionan en la reacción de deshidrociclización (similar a nuestro trabajo); Jingli y col³, en muestras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, calcinadas a 823 K, encontraron que en la reacción de deshidrociclización, aumenta la selectividad hacia aromáticos, con respecto a otros catalizadores. Encontraron además que la actividad disminuye por la adición del K_2O ó B_2O_3 sobre el $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Las velocidades de aromatización fueron relacionadas con la densidad de sitios de los pares ácido-báse; la actividad depende de ambos sitios ácidos y básicos; concluyen que la cinética de la conversión del n-heptano es una reacción de primer orden y que por consiguiente, los anillos de 5 miembros de alquilciclopentanos no son los intermediarios en la transformación de n-parafinas a aromáticos.

Rey-Chein y col⁴, también realizaron estudios de los óxidos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con similar relación molar, variando la cantidad de un tercer óxido, el V_2O_5 , para la reacción de deshidrogenación e isomerización de ciclohexano, hallando una actividad máxima a una relación molar 1:1:0.1, que correlacionan con los sitios ácidos de la superficie. La reacción de deshidrogenación fué retardada por K_2O , pero no significativamente por B_2O_3 , lo cual indica que los sitios ácidos juegan un rol importante en la reacción de deshidrogenación y se propone un mecanismo de tipo bifuncional.

Sergio de Rossi y col⁵, utilizan un óxido binario $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ para la deshidrogenación de propano a temperaturas mayores a 773 K. Observan que la desactivación se debe principalmente a la formación de coke; la actividad y selectividad son nuevamente restauradas por el tratamiento con oxígeno, la circonia muestra una actividad deshidrogenante a temperaturas mayores a 773 K, y el TOF es casi independiente del contenido de cromo, indicando esto que los sitios activos son mononucleares.

N.M.Ostrovskii y col⁶, realizan la reformación del n-heptano, mencionan que si se propone un mecanismo bifuncional de deshidrociclización este será a través de tomar sitios en el metal y en

el soporte (en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) con velocidades comparables. En el caso para un solo tipo de sitio [...], la actividad de el catalizador en la aromatización del heptano es proporcional al número de centros Pt^γ , los cuales poseen alta estabilidad, frente a la formación de coke comparada con Pt^0 y además, mayor estabilidad frente a una reacción test para la desactivación del Pt^γ , por lo que pueden ser centros para la aromatización del heptano.

J. Beltramini y col⁷, en reformación de n-heptano con catalizadores $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ encuentran que el coke por mol de heptano es convertido se forma en $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y que el coque se deposita principalmente en el soporte. La isomerización y el hidrocraqueo, estan favorecidos por sitios de tipo ácido, y permanece alta a pesar de la formación de residuos carbonáceos. Sugieren que el Sn inhibe (envenena) los sitios más ácidos del sistema catalítico.

También J. Beltramini y col⁸, abordan el problema del depósito de coke en la superficie catalítica, afirman que aún cuando el coke sobre los catalizadores tienen fuertes efectos en la actividad y selectividad catalítica, no hay proporcionalidad entre la cantidad del coke depositado en el catalizador y la caída de la actividad, lo que indica que la naturaleza y localización del coke es un factor importante.

K. Hashimoto y col⁹, utilizan un óxido binario $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como soporte del precursor metálico de Pt. Sus resultados los llevan a concluir que, en la reacción de reformación los sitios activos en el soporte del catalizador son de dos tipos: uno adyacente al sitio par ácido-báse y un solo sitio ácido. Las velocidades de las reacciones de ciclización y aromatización se incrementan linealmente con el número de sitios adyacentes pares ácido-báse. Las velocidades de reacción para el craqueo y la isomerización son proporcionales al número de sitios solamente ácidos. La selectividades en las reacciones de ciclización y la aromatización por consiguiente son realizadas por el incremento del número de pares adyacentes de sitios ácido-báse y decrese con el número de los sitios sólo ácidos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

REACCION DE DESHIDROCICLIZACION

El sistema cromatográfico se compone de: un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Sigma 4B, con un detector de ionización de flama, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE 30 al 30% sobre Chromosorb W.

-Un sistema de registro-integración electrónico de marca Varian modelo 4400 el cual realiza el cálculo simultáneo de las áreas relativas (bajo la curva) de cada componente.

a).- Condiciones de reacción

La presión parcial del reactivo en el saturador fué de 11.10 torr a una temperatura de 0°C; arrastrado por un flujo constante de H₂ de 1 ml/s La temperatura de la reacción fué de 470°C. La reacción se realizó a presión atmosférica manteniéndose una conversión inferior al 7%.

CALCULOS

a).-Cálculos para la obtención de la Actividad.

A la actividad específica se le llama también velocidad de la reacción, y se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Está determinada por la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción (C_T), por los parámetros experimentales de trabajo como flujo (F), presión de vapor (P_V), masa del catalizador (M) y temperatura ambiente (T).

La siguiente ecuación es utilizada para obtener la actividad específica.

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P_v}{760} \times \frac{1000}{M} \times \frac{273}{T} \times \frac{\%C_T}{100}$$

b).-Cálculos para la obtención de la Actividad por sitio (TOF).

Se realizaron cálculos para obtener la actividad por sitio, TOF. Este es un parámetro que expresa la relación de moléculas de n-heptano transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal. Para ésto se utilizó la siguiente expresión matemática.

$$TOF = \frac{(V)(No)}{A.S.T.}$$

V = Velocidad mol/ g x s

No = Número de Avogadro

A.S.T = Atomos Superficiales Totales

TOF = Molec / sitio x s

c).- Cálculos para la obtención de la Selectividad.

La selectividad es un parámetro que se considera de mayor importancia para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula apartir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, es decir;

$$\%Se = \frac{\%C_i}{\%C_T} \times 100$$

%C_i = Porcentaje de conversión del producto "i" reportado directamente en el cromatograma.

%C_T = Porcentaje de conversión total.

%Se = Porcentaje de selectividad.

c).- Cálculos para la obtención de la Constante de autodesactivación.

La disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador, partículas extrañas inhibitoras, estas impurezas envenenantes pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador mismo; y la autodesactivadores.

Se habla de autodesactivación, cuando, al menos uno de los participantes reactivo o producto, de la reacción actúa como agente envenenante. La expresión que nos indica cómo calcular la autodesactivación estará dada por:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + K_d t$$

Al trazar un gráfico C₀/C, igualmente se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación K_d, lo cual nos permite visualizar de una manera clara, las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores.

C₀.- conversión inicial

C .- conversión al tiempo t

**TABLA 5.- SELECTIVIDADES DE LOS PRODUCTOS DE LA REFORMACION
 DE n-HEPTANO CON CATALIZADORES AL 1% EN Pt,
 SOPORTADOS EN ZrO₂-SiO₂. A 470 °C.**

MUESTRA	1	2	3	4	5	6
%ZrO ₂	1.30	4.00	6.70	1.30	4.00	6.70
pH	3	3	3	9	9	9
%Se iC ₅	1.21	0.70	2.24	—	0.96	—
%Se nC ₅	—	0.56	0.99	—	—	—
%Se nC ₆	—	0.64	0.85	—	—	—
%Se mCC ₅	—	1.17	1.44	—	—	—
%Se φ	2.29	2.83	3.61	4.60	2.50	—
%Se CC ₆	—	—	2.45	—	—	—
%Se mCC ₆	8.96	15.5	12.1	—	9.29	—
%Se mφ	83.2	76.3	70.4	90.4	85.0	97.2
CT	4.54	17.7	28.6	1.84	3.12	1.72

iC₅. ISOPENTANO

nC₅. n-PENTANO

nC₆. n-HEXANO

mCC₆.- METIL CICLOHEXANO

mCC₅.- METIL CICLOPENTANO

φ.- BENCENO

CC₆.- CICLOHEXANO

mφ.- TOLUENO

TABLA 6.- RESULTADOS DE LA REFORMACION DE n-HEPTANO
 CON CATALIZADORES AL 1% EN Pt, SOPORTADOS
 EN ZrO_2-SiO_2 A 470 °C.

MUESTRA	1	2	3	4	5	6
%ZrO ₂	1.30	4.00	6.70	1.30	4.00	6.70
pH	3	3	3	9	9	9
V(10 ⁻⁶) MOL/g CAT	1.35	5.30	8.55	0.28	0.39	0.29
AREA m ² /g	620	741	805	34	47	27
ACIDEZ meq NH ₃ /g	.079	.155	.162	.023	.039	.056
%D	57.4	54.0	50.4	26.0	26.1	27.7
TOF(10 ⁻²) MOL/SIT X S	4.58	19.1	32.2	2.09	3.30	2.03
Kd (10 ⁻²)	16.0	9.68	0.10	14.7	40.73	40.77

RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando se manejan pH ácidos (pH 3) en la preparación del soporte (TABLAS 1 y 3) se observa que la acidez del soporte influye en los resultados experimentales (TABLAS 5 y 6): a medida que se va aumentando la acidez del soporte de 0.079 hacia 0.162 meq NH_3 por gramo de soporte, con 1% en Pt, la producción de hidrocarburos más ligeros, no aromáticos aumenta, es decir, a mayor acidez del soporte se favorece un aumento de los productos ligeros, menores a la cadena del reactivo n-heptano.

Se ha visto que al aumentar la cantidad de ZrO_2 en la matriz de SiO_2 aumenta la acidez de la muestra (TABLA 3, Cap.II), y cuando se lleva a cabo la reacción de reformación en presencia de Pt, las reacciones diferentes a la aromatización como: craqueo e isomerización aumentan, es decir, disminuye el porcentaje de compuestos aromáticos como el tolueno.

El manejo de pH básicos (pH 9) y pH ácidos (pH 3), en la preparación de las muestras que soportan al metal Pt, influye en los resultados de reformación de n-heptano; la producción de ligeros así como la ciclización aumentan ligeramente las selectividades a pH ácidos del soporte, mientras que a pH básicos la producción de aromáticos (tolueno) se vé más favorecida.

El comportamiento de la selectividad hacia el compuesto aromático (tolueno), se puede relacionar con la acidez del soporte y en consecuencia con la dispersión; a medida que disminuyen el área y la dispersión, aumenta la selectividad hacia la formación de tolueno (por la destrucción de sitios ácidos del soporte), por lo tanto, el causante de la aromatización es el Pt, conclusión que coincide con lo reportado por otros autores. ¹⁰⁻¹¹

Lo anterior explicaría la caída brusca de la actividad con el tiempo (Kd grandes): en las muestras a pH básico y en donde participa en la reacción un sólo tipo de sitio, se inhibe más rápido la reacción

de deshidrociclización que con respecto a las muestras preparadas en un medio ácido con dos tipos de sitios, en consecuencia estas últimas K_d serán más pequeñas y las muestras desactivarán más lentamente.

CONCLUSIONES

La ausencia de sitios ácidos del soporte favorece la obtención de compuestos aromáticos en la reacción de reformación. Esto indica que es en los sitios del Pt donde se lleva a cabo la aromatización.

Con la presencia de sitios ácidos del soporte se disminuye la selectividad a la reacción de aromatización, sin embargo, la velocidad de reacción aumenta notablemente.

Los centros activos metálico del Pt de alguna forma actúa como sitio ciclizante y aromatizante a medida que disminuye la cantidad de sitios ácidos del soporte.

Los resultados anteriores muestran la dualidad de la reacción de aromatización, la ocasionada por el metal y, además, la originada por un mecanismo bifuncional. Esto necesariamente se refleja en las constantes de autodesactivación (K_d).

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J. Beltramini and D.L. Trimm., **Appl. Catal.** 32, 71-83(1987).
- 2.- J. Fung and I. Wang., **J. Catal.** 130, 577-587(1991).
- 3.- J. Fung and I. Wang., **J. Catal.** 130, 577-587(1991).
- 4.- R.Chang and I.Wang., **J. Catal.** 107, 195-200 (1987)
- 5.- S. de Rosi, G. Ferraris, S. Fremiotti, A. Cimino, and V. Indovina, **Appl. Catal. A: General**, 81, 113-132 (1992)
- 6.- N.M. Ostrovskii, E.M. Chalganov, Y.K. Demanov, Y.N. Kolomytsev and O.B. Bogomolova., **React.Kinet.Catal.Lett.**, No 2, 41, 277-282 (1990).
- 7.- J. Beltramini and D.L. Trimm., **React.Kinet.Catal.Lett.**, No 2, 31, 113-118 (1988).
- 8.- J.N. Betramini and D.L. Trimm., **React.Kinet.Catal.Lett.**, No 2, 37, 313-318 (1988).
- 9.- K. Hashimoto, T. Masuda and H. Kashihara, **Appl. Catal.**, 331-343(1991). (1991).
- 10.- N.M. Ostrovskii, E.M. Chalganov, Yu.K. Demanov, Yu.N. Kolomytsev and O.B. Bogomolova., **React.Kinet.Catal.Lett.**, No 2, 41, 277-282 (1990).
- 11.- J.N. Betramini and D.L. Trimm., **React.Kinet.Catal.Lett.**, No 2, 37, 313-318 (1988).

ANEXOS

CAPITULO V

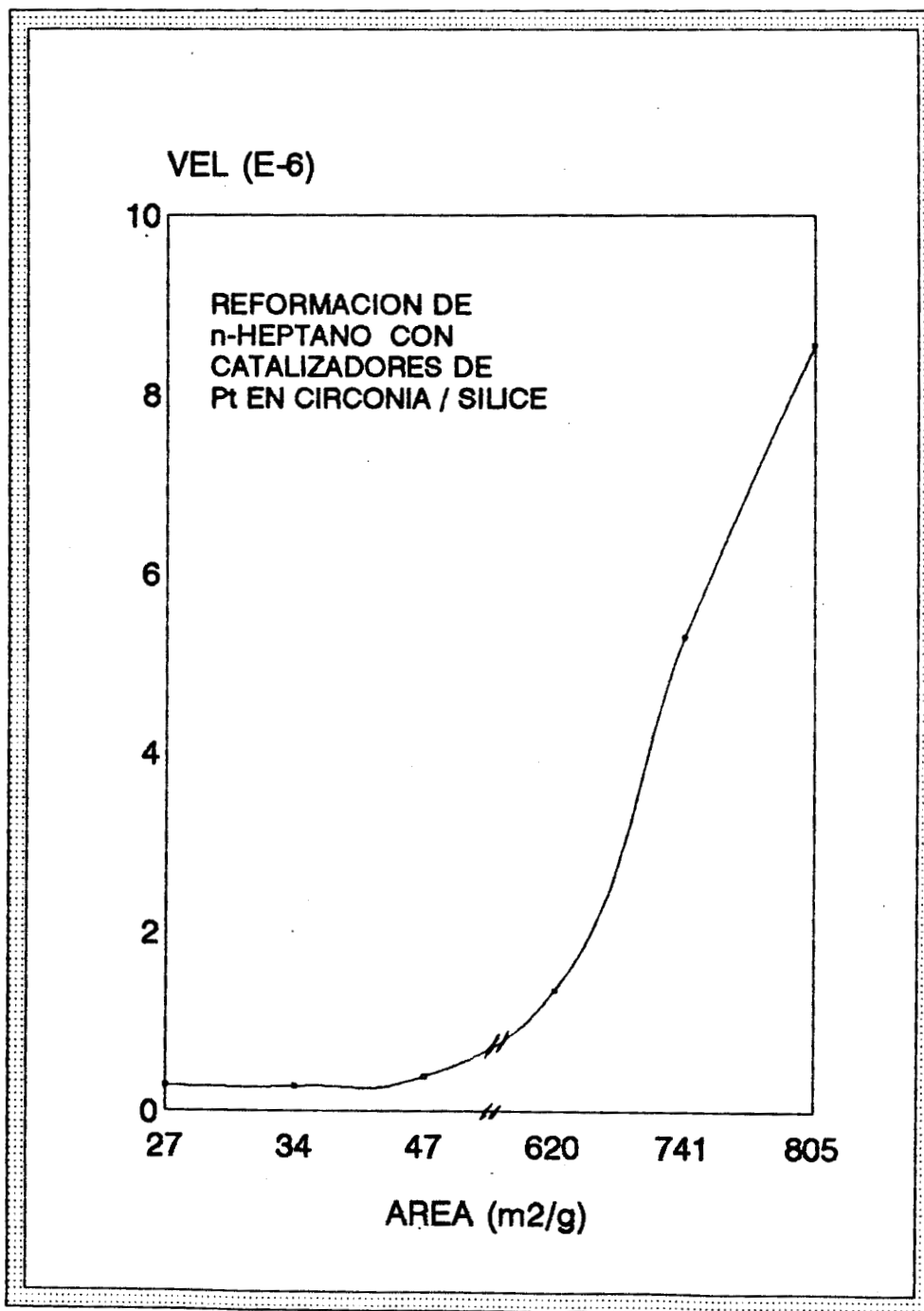


GRAFICO 15.- VELOCIDAD DE LA REACCION DE DESHIDROCICLIZACION
CONTRA EL AREA ESPECIFICA DEL SOPORTE

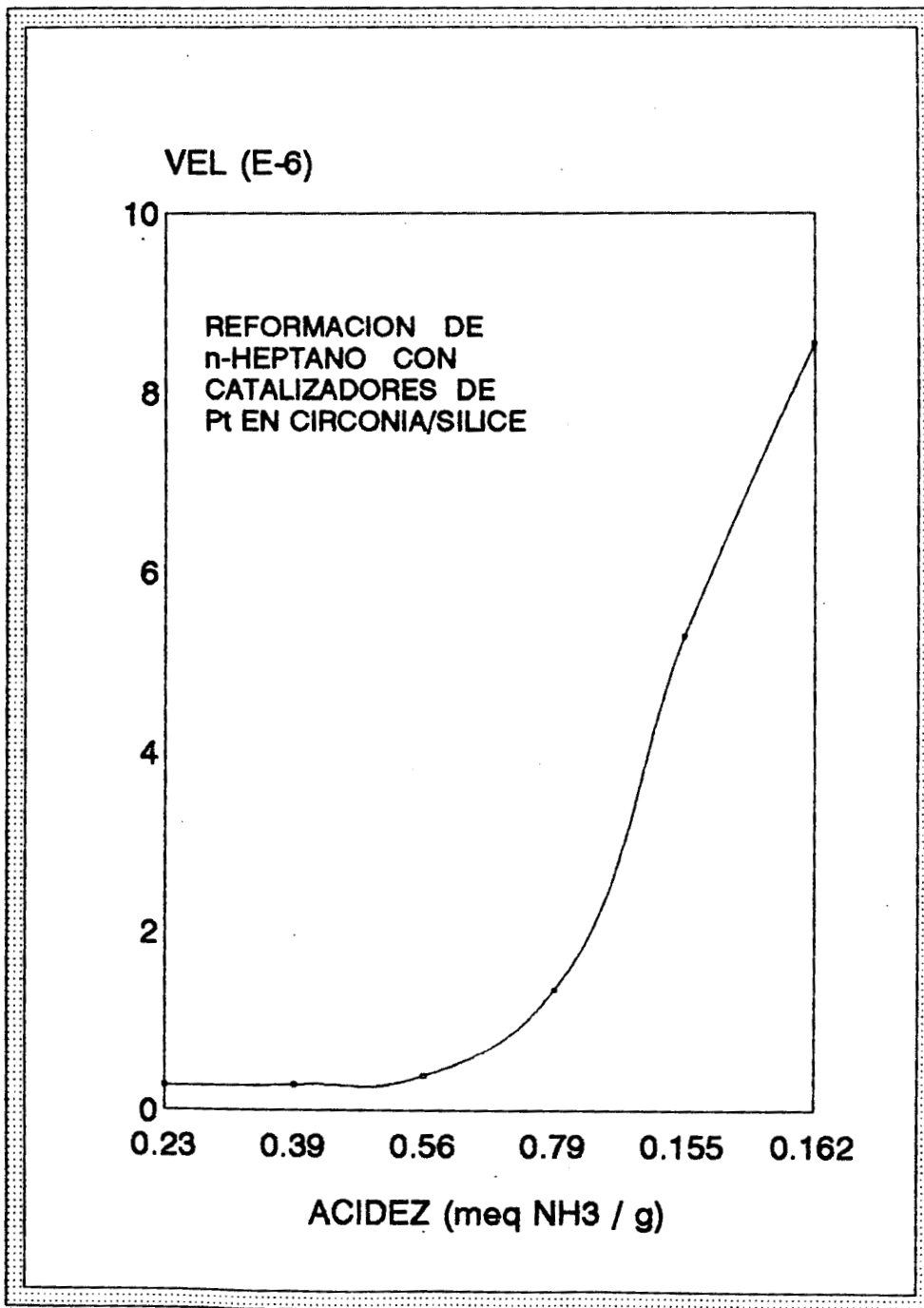


GRAFICO 16.- VELOCIDAD DE LA REACCION DE DESHIDROCICLIZACION
CONTRA LA DIFERENTE ACIDEZ LOS SOPORTES

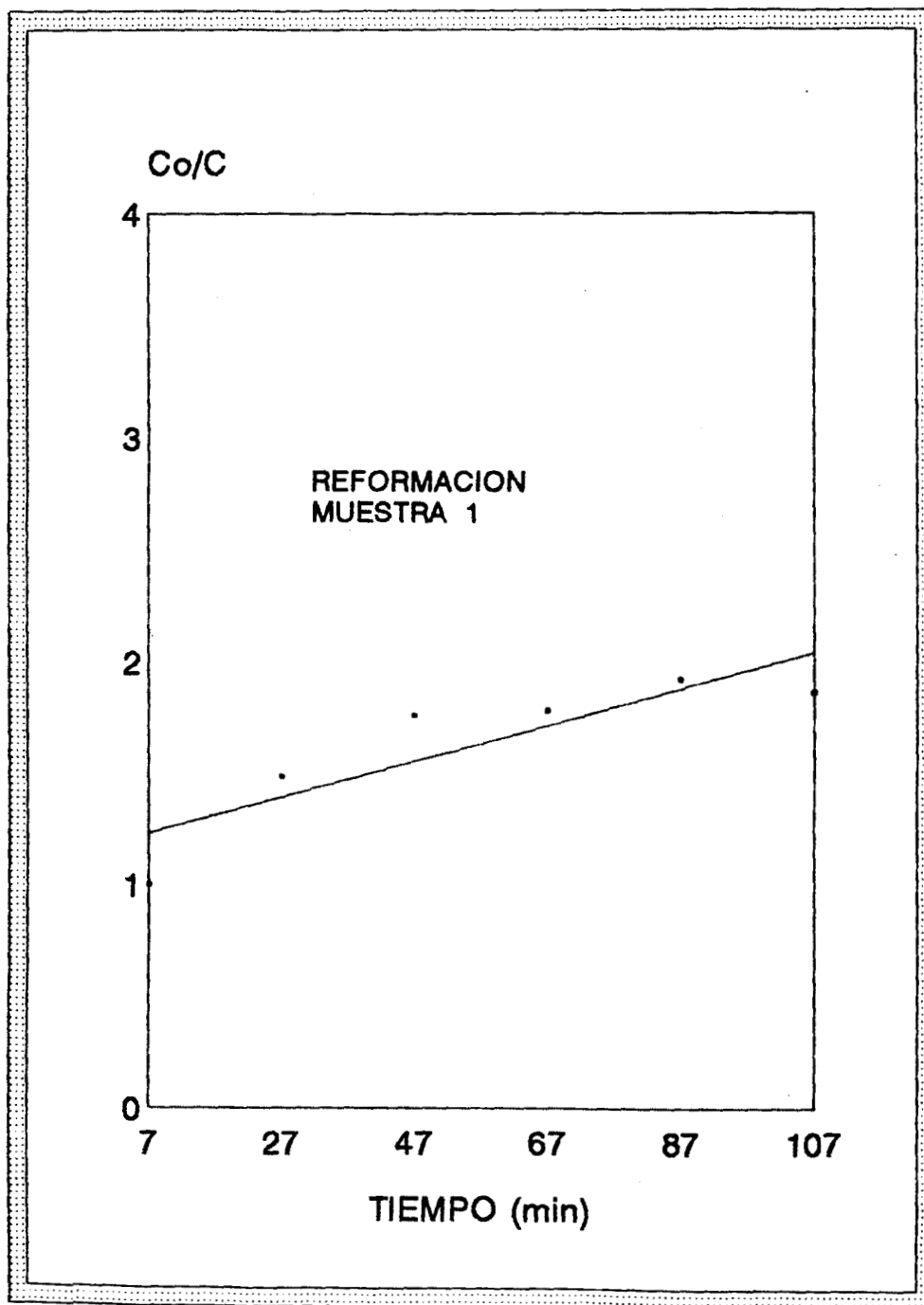


GRAFICO 17.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-H (pH 3) 1.3% EN ZrO_2

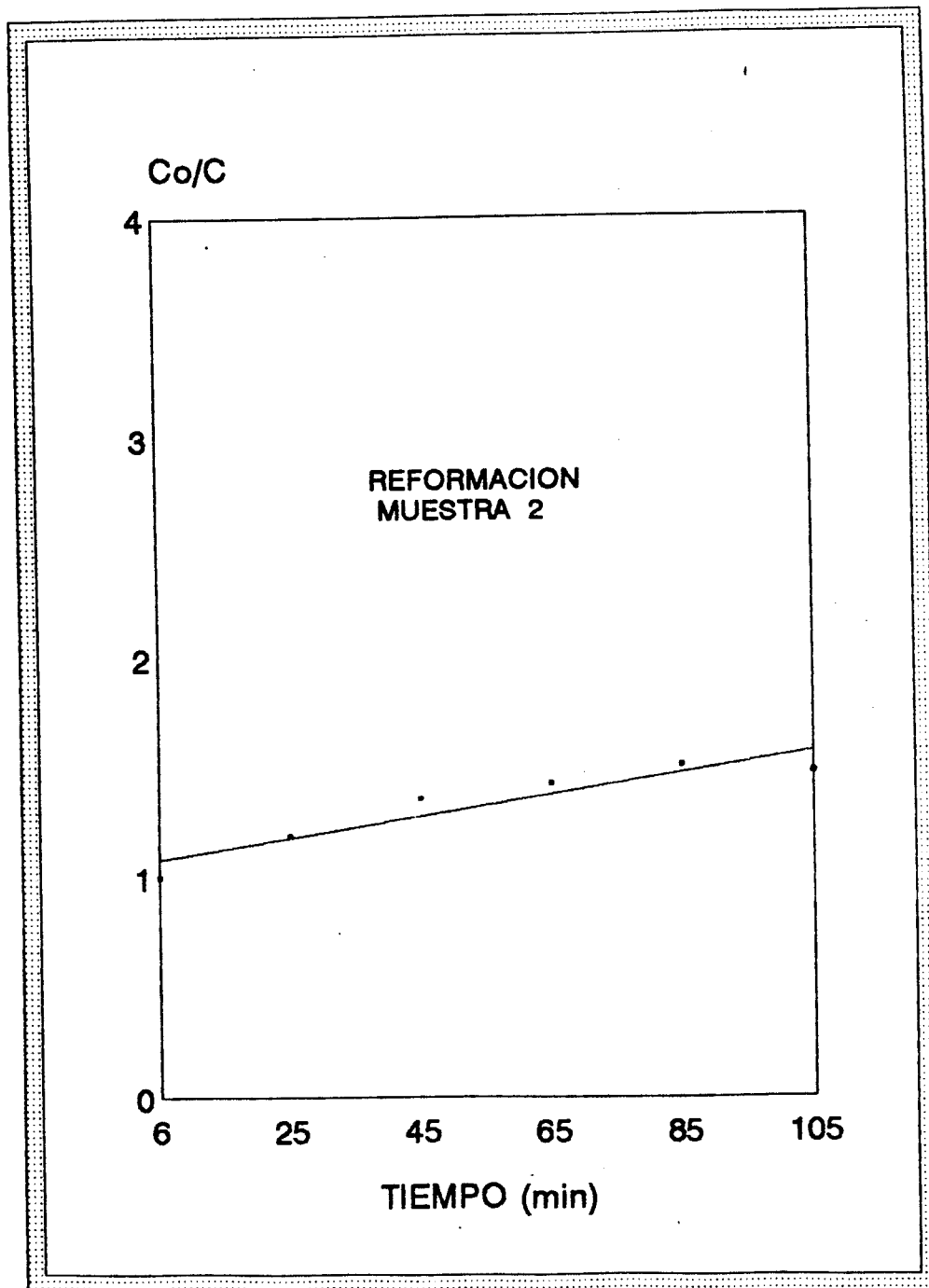


GRAFICO 18.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-H (pH 3) 4.0% EN ZrO_2

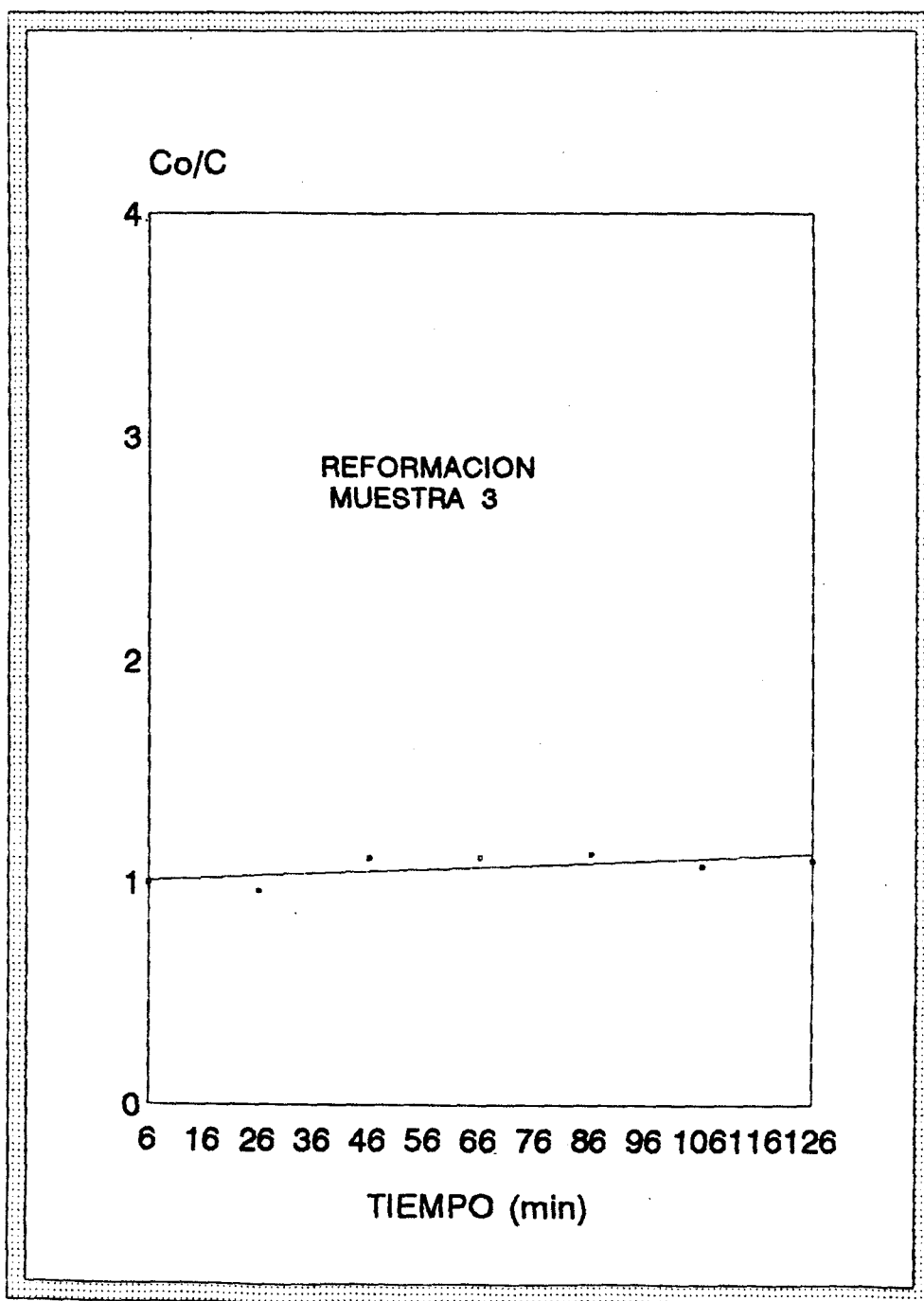


GRAFICO 19.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-H (pH 3) 6.7% EN ZrO_2

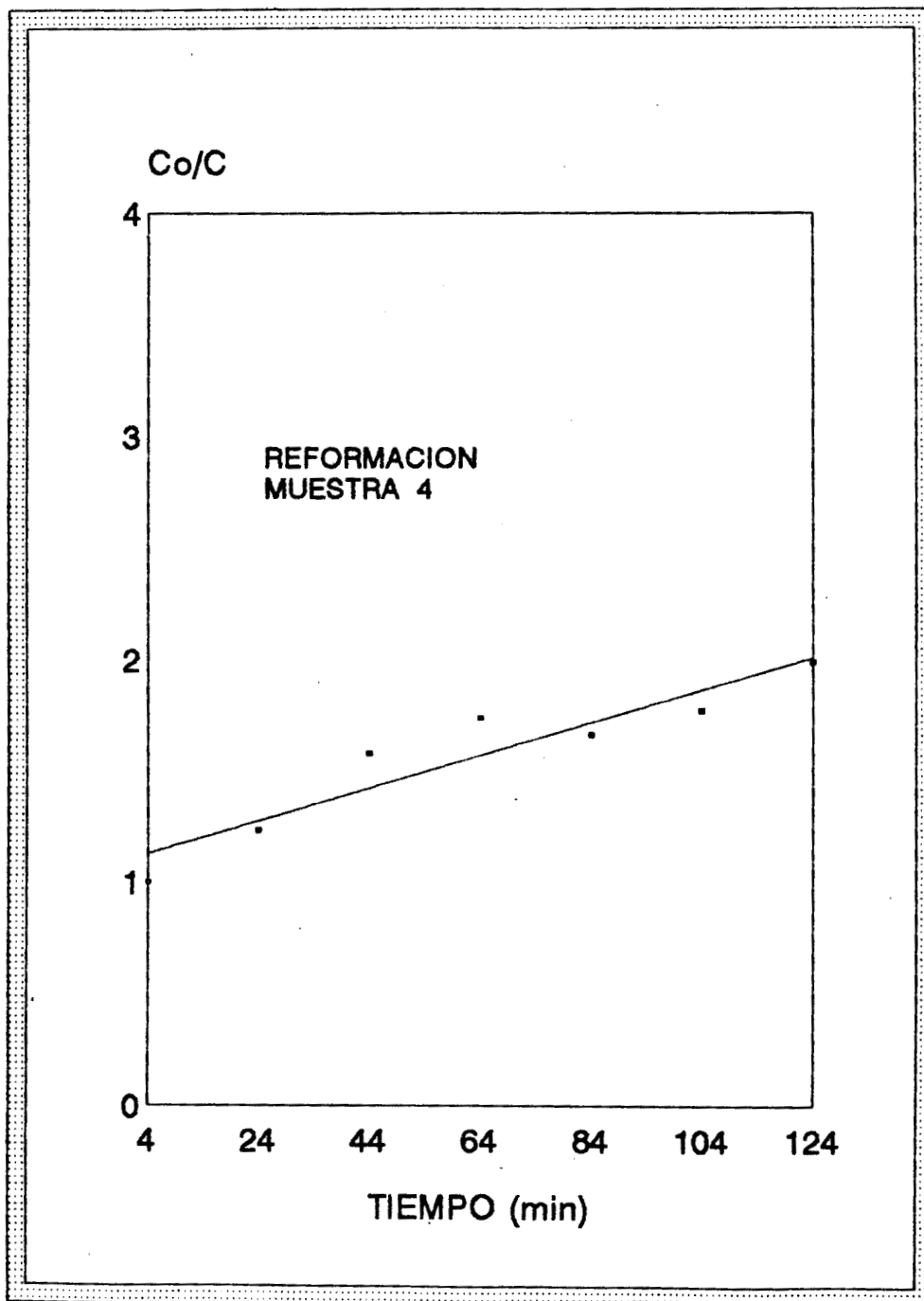


GRAFICO 20.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-OH (pH 9) 1.3% EN ZrO_2

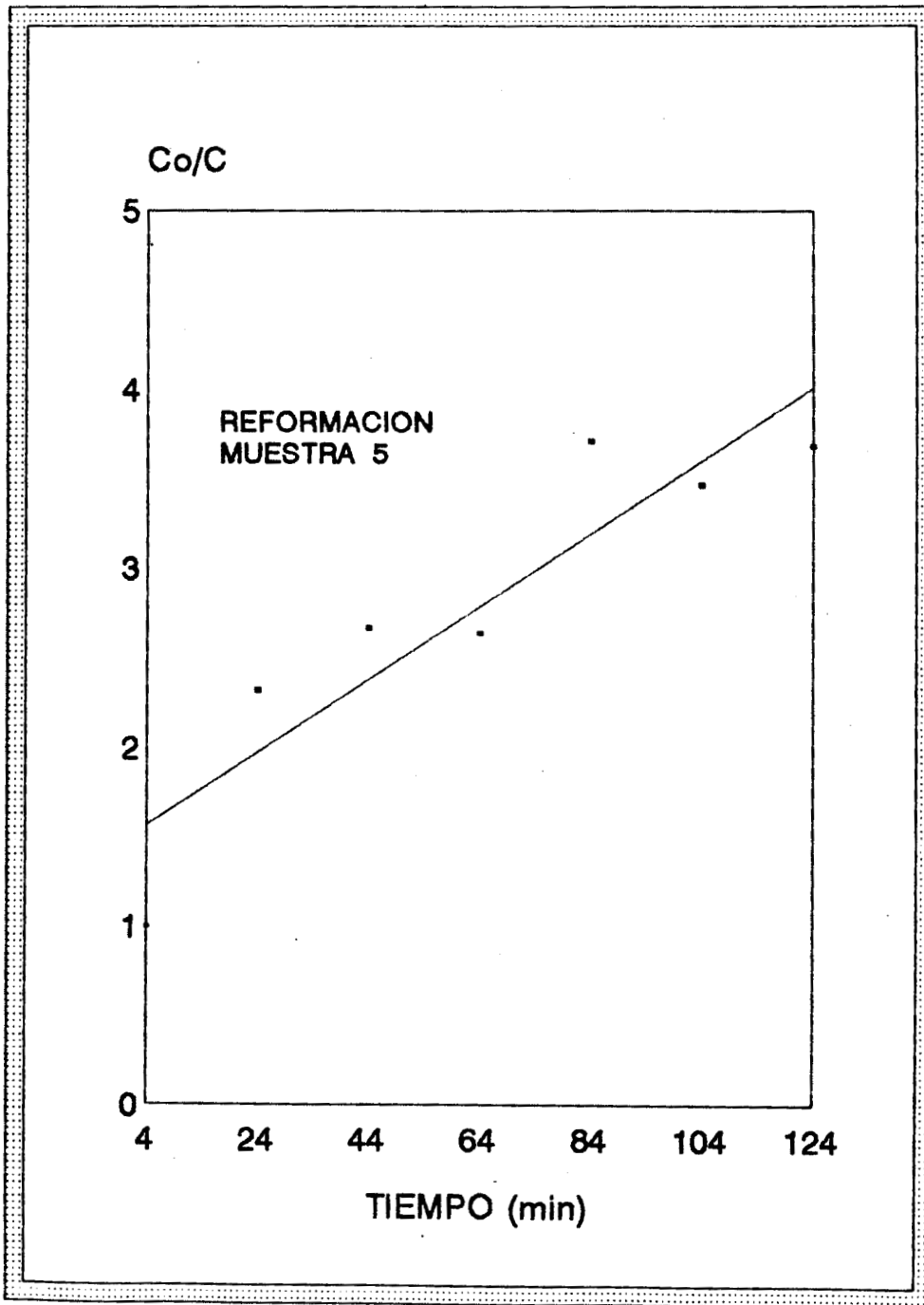


GRAFICO 21.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-OH (pH 9) 4.0% EN ZrO_2

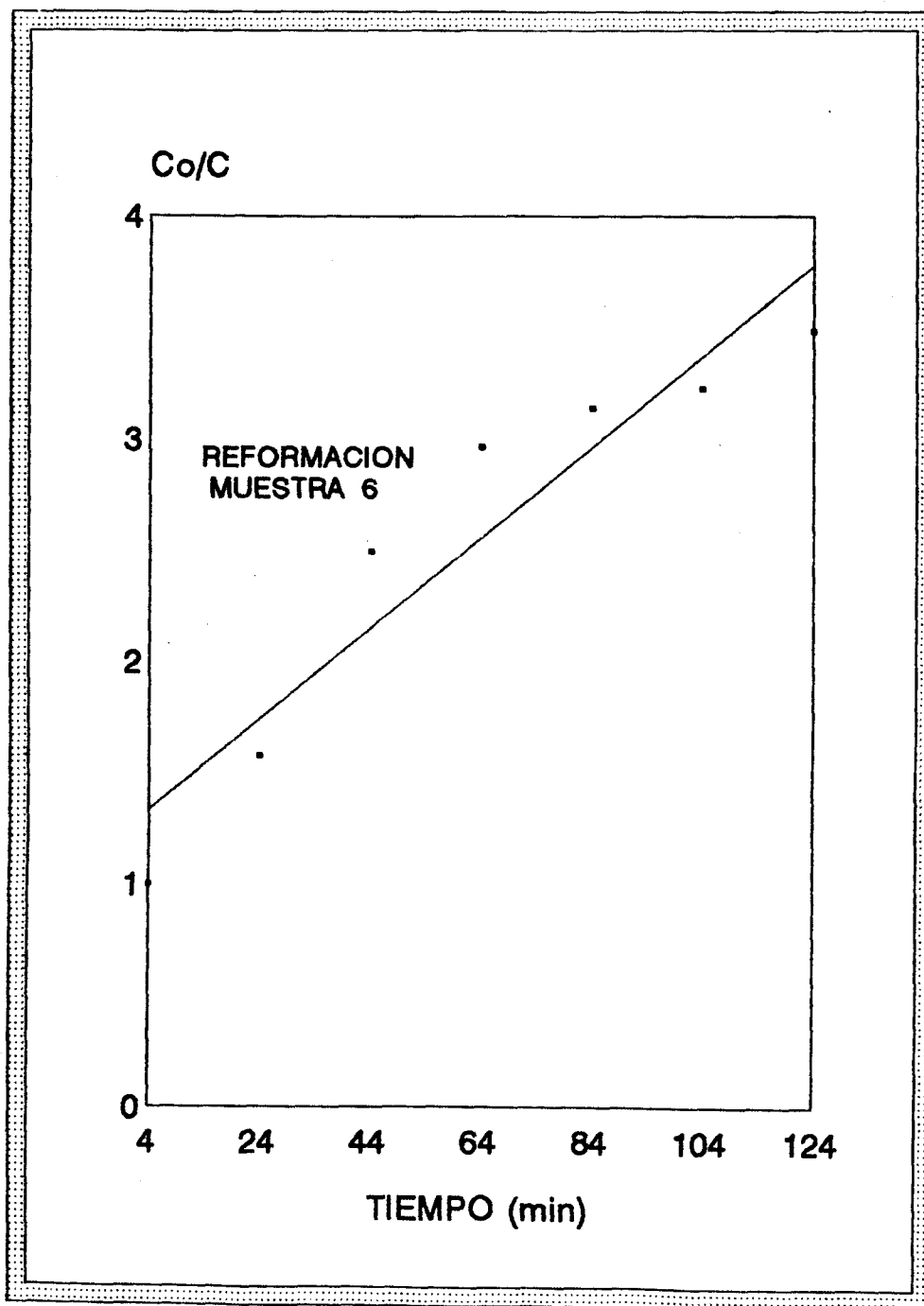


GRAFICO 22.- Co/C CONTRA EL TIEMPO PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE AUTODESACTIVACION DEL CATALIZADOR ZrO_2/SiO_2-OH (pH 9) 6.7% EN ZrO_2