

promovida con ácido tungstofosfórico y ácido bórico utilizada como catalizador en la isomerización de n-pentano

J.M. Hernández Enríquez^{a,*}, L.A. Cortez Lajas^a, R. García Alamilla^a, A. Castillo Mares^a,
G. Sandoval Robles^a, J.L. Rivera Armenta^a, L.A. García Serrano^b

^aInstituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación,
Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero Tamaulipas., México

^bInstituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Textil, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n,
Edificio #8, Col. Linda Vista, Delegación Gustavo A. Madero, 07738, México D.F., México

*Synthesis and physicochemical characterization of promoted zirconia with tungstophosphoric acid and boric acid
used as catalyst in the isomerization of n-pentane*

*Síntesi i caracterització fisicoquímica de zircònia promoguda amb àcid tungstofosfòric i àcid bòric utilitzada
com a catalitzador en la isomerització d'n-pentà*

Recibido: 21 de mayo de 2007; revisado: 11 de noviembre de 2007; aceptado: 16 de noviembre de 2007

RESUMEN

En este trabajo se muestra la preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de materiales del tipo ZrO_2 promovida con ácido tungstofosfórico y ácido bórico. El $Zr(OH)_4$ se sintetizó por el método sol-gel utilizando como precursores al *n*-butóxido de circonio y 1-butanol, manteniendo un pH = 8 durante la síntesis. El $Zr(OH)_4$ se impregnó con un 15% en peso del agente ácido, calcinado a 600 °C e impregnado posteriormente con 0,5% en peso de platino. Se observó que los iones $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[BO_3]^{3-}$ permanecen fuertemente enlazados a la superficie de la ZrO_2 inhibiendo el crecimiento de la partícula, retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica. Además, con la incorporación de estos dopantes se incrementó la acidez total del material, específicamente la población de sitios ácidos fuertes, siendo este tipo de sitios los predominantes en las muestras acidificadas. La acidez desarrollada por los materiales fue la adecuada para lograr catalizar la reacción de isomerización de *n*-pentano con conversiones superiores al 20% y selectividades hacia el isopentano que fluctuaron alrededor del 90%.

Palabras clave: Ácido bórico. Ácido tungstofosfórico. Circonia. Sol-gel. Isomerización de *n*-pentano.

SUMMARY

In this work it is presented the preparation, characterization and evaluation of the catalytic activity of materials such as ZrO_2 promoted with tungstophosphoric and boric acids. $Zr(OH)_4$ was synthesized by the sol-gel method using precursors such as zirconium *n*-butoxide and 1-butanol maintaining a pH = 8 during the synthesis. $Zr(OH)_4$ was impregnated with 15 wt % of the acid agents, calcined at 600 °C and impregnated again with 0,5 wt% of platinum. It was observed that the $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ and $[BO_3]^{3-}$ ions remained firmly attached to the ZrO_2 surface inhibiting the particle growth and delaying the synthesis of the material and the apparition of the monoclinic phase. Also, with the incorporation of these doping agents, the total acidity of the material increased specially the amount of strong acid sites being this type of sites the most abundant in the acidified samples. Acidity developed by the materials was adequate to catalyse the isomerization reaction of *n*-pentane with conversions above 20% and selectivities toward isopentane in the order of 90%.

Key words: Boric acid. Tungstophosphoric acid. Zirconia. Sol-gel. *n*-pentane isomerization.

* Autor para la correspondencia:
Tel: +52 833 215-8544, Fax: +52 833 215-8544
E-mail: rgalamilla@aol.com

RESUM

En aquest treball, es mostra la preparació, caracterització i avaluació de l'activitat catalítica de materials del tipus ZrO_2 promoguda amb àcid tungstofosfòric i àcid bòric. Es sintetitza $Zr(OH)_4$ pel mètode sol-gel, utilitzant com a precursors l'*n*-butòxid de zirconi i 1-butanol, mantenint un pH = 8 durant la síntesi. El $Zr(OH)_4$ se impregna amb un 15% en peso de l'agent àcid, calcinant a 600 °C i impregnant posteriorment amb 0,5% en pes de platí. S'observa que els ions $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ i $[BO_3]^{3-}$ es mantenen fortament enllaçats a la superfície de la ZrO_2 , inhibint el creixement de la partícula, retardant la sinterització del material i l'aparició de la fase monoclinica. A més, amb la incorporació d'aquests agents dopants, s'incrementa l'acidesa total del material, específicament la població de punts àcids forts, essent aquest tipus de punts els predominants en les mostres acidificades. L'acidesa desenvolupada pels materials és l'adequada per aconseguir catalitzar la reacció d'isomerització d'*n*-pentà, amb conversions superiors al 20% i selectivitats vers l'isopentà que fluctuen a l'entorn del 90%.

Mots clau: Àcid bòric. Àcid tungstofosfòric. Zircònia. Sol-gel. Isomerització de *n*-pentà.

1. INTRODUCCIÓN

La reacció de isomerització de parafinas ligeras es muy importante en la química del petróleo. Recientemente ha adquirido mayor importancia en el proceso de reformación de naftas para mejorar los índices de octano de las gasolinas en sustitución de los compuestos aromáticos⁽¹⁾. Esta reacción se cataliza por materiales ácidos en donde se involucra la formación de un ión carbonio, producido por la adición de un protón al doble enlace de la olefina⁽²⁾, por lo tanto, la reacción depende de la presencia, número y fuerza de los sitios ácidos en el catalizador usado. A partir de los estudios de Hino y Arata se conoce que la adición del ión sulfato a la ZrO_2 aumenta su acidez intrínseca⁽³⁾. A estos materiales que muestran propiedades ácidas más fuertes que el ácido sulfúrico puro ($H_0 = -11.99$), se les denominó hace más de una década como materiales superácidos⁽⁴⁾. Al igual que el ión sulfato, el oxoanión tungstato, una vez impregnado sobre la circonia hidratada, genera sólidos ácidos con $H_0 \leq 14.52$ ⁽⁵⁾. Diversos estudios han reportado el uso de circonia modificada con iones sulfato y tungstato en la isomerización de parafinas ligeras⁽⁶⁻¹²⁾, sin embargo, existe poca literatura especializada en información relacionada con la actividad catalítica de ZrO_2 dopada con iones borato (BO_3^{3-}). Básicamente se ha reportado la modificación de la fuerza ácida de la ZrO_2 estudiando la acidez total mediante la aplicación del método de indicadores de Hammett, el cual reporta, para este material, un valor de $H_0 = -11.99$ ⁽³⁾. Por otra parte, otro estudio solo presenta información relacionada con sus propiedades fisicoquímicas⁽¹³⁾.

Los heteropoliácidos y sistemas con base en heteropoliácidos podrían ser también buenos candidatos para la isomerización de parafinas ligeras (C_4 - C_6) debido a que estos materiales presentan fuertes propiedades ácidas las cuales son útiles en la activación de alcanos vía formación de carbocationes⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. El ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) es el más representativo de la familia de los heteropoliácidos, su estructura es tipo Keggin y los hidrógenos que lo constituyen le confieren una fuerza ácida elevada. Sin embargo, su principal desventaja la representa su baja área específica ($1-10 \text{ m}^2/\text{g}$)⁽¹⁷⁻²⁰⁾. Un incremento en la concentración de sitios activos de este material podría lograrse por la preparación de sales de heteropoliácido en combinación

con elementos del grupo IA o por la impregnación del mismo en soportes de elevada área específica. Aunque sales de $H_3PW_{12}O_{40}$ han sido relativamente estudiadas en la isomerización de alcanos⁽²¹⁻²⁵⁾, los sistemas soportados se han estudiado inadecuadamente^(26,27). La adecuada elección del soporte representa un paso muy importante en el desarrollo de catalizadores activos soportados. Debido a que la estructura Keggin del heteropoliácido es responsable de sus propiedades ácidas, es necesario conservar estas especies en la superficie del soporte. Se ha demostrado que la impregnación de $H_3PW_{12}O_{40}$ en soportes fuertemente básicos (Al_2O_3 , MgO) da como resultado la parcial o completa destrucción de los iones Keggin y por ende, una desactivación de los catalizadores durante la isomerización de *n*-hexano y la deshidratación de 2-propanol^(17, 18, 27, 28). Los soportes ácidos o neutros son más convenientes para la preparación de sistemas activos debido a la baja concentración y fuerza de sus sitios básicos. El $H_3PW_{12}O_{40}$ soportado en sistemas prácticamente neutros como SiO_2 o MCM-41 ha mostrado mayor actividad catalítica en comparación con el sistema no soportado en reacciones de deshidratación de 2-propanol⁽²⁸⁾, preparación de alquil-fenoles⁽²⁹⁾ y/o trans-alkilación de tri-isopropil-benceno⁽³⁰⁾. También se ha mostrado que la impregnación de $H_3PW_{12}O_{40}$ en alúmina fluorada ($F-Al_2O_3$) incrementa la actividad en la isomerización de alcanos en comparación con el sistema no soportado o inclusive en comparación con sistemas $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$. Estos resultados son congruentes con estudios que involucran $F-Al_2O_3$ y que demuestran en la misma, la presencia de sitios ácidos Lewis de carácter fuerte, sitios ácidos Brønsted de intensidad media y una baja concentración de sitios básicos débiles⁽²⁷⁾. La ZrO_2 y TiO_2 también podrían fungir como soportes del $H_3PW_{12}O_{40}$ debido a su débil carácter básico⁽³¹⁾.

Por las razones expuestas y tratando de hacer aportaciones nuevas a la información ya existente relacionada con este tipo de materiales, el presente trabajo propone la síntesis y caracterización fisicoquímica de circonia promovida con ácido tungstofosfórico y ácido bòrico y su utilización como catalizadores en la isomerización de *n*-pentano.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis

La preparación del hidróxido de circonio [$Zr(OH)_4$] se realizó vía sol-gel disolviendo *n*-butóxido de circonio en 1-butanol, realizando la hidrólisis y condensación del mismo mediante la adición por goteo lento de una solución agua/1-butanol y manteniendo un pH = 8 durante la síntesis. Posteriormente, el gel se dejó en añejamiento 72 h, se secó a 120 °C por 24 h y se calcinó a 600 °C obteniéndose ZrO_2 (Z600). La impregnación del $Zr(OH)_4$ con ácido tungstofosfórico y ácido bòrico se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, adicionando las cantidades necesarias para obtener un 15% en peso del agente ácido presente en el soporte. Los hidróxidos modificados se secaron a 120 °C por 24 h y posteriormente fueron calcinados en atmósfera dinámica de aire a 600 °C durante 3 h, obteniéndose los soportes $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ (ZH600) y $ZrO_2-BO_3^{3-}$ (ZB600). Para evaluar la actividad catalítica en la isomerización de *n*-pentano, los soportes obtenidos se impregnaron con 0.5 % en peso de platino, utilizando como fuente precursora del metal una solución de diaminodinitro platino II en hidróxido de amonio. Después de la impregnación, los materiales se secaron a 120 °C por 6 h y se calcinaron en atmósfera dinámica de aire a 500 °C durante 3 h resultando los catalizadores $Pt/ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ ($Pt/ZH600$) y $Pt/ZrO_2-BO_3^{3-}$ ($Pt/ZB600$).

2.2. Caracterización

La fisiorción de nitrógeno para determinar el área específica de los materiales se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1; previamente al análisis las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350 °C. Los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA; las muestras se analizaron en flujo de aire extraseco (10 ml/min) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en el intervalo de temperaturas de 25 a 900 °C. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de 0-70° en la escala 2 θ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto. La espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante (2% en peso), utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm⁻¹. El número y la fuerza de los sitios ácidos se determinaron por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), en un equipo In-Situ Research Instruments modelo RIG-100-19. Las reacciones de deshidratación de 2-propanol se realizaron a 90 °C, presión atmosférica y WHSV = 10 h⁻¹ para evaluar la acidez y/o basicidad de los materiales. En todas las pruebas de caracterización se emplearon los soportes sin platino.

2.3. Actividad catalítica

La reacción de isomerización de *n*-pentano se llevó a cabo durante 3 h en un reactor tubular de lecho fijo operando a 250 °C, presión atmosférica, relación de H₂/*n*-C₅ = 6 y WHSV = 3 h⁻¹ utilizando los catalizadores Pt/ZrO₂-H₃PW₁₂O₄₀ y Pt/ZrO₂-BO₃⁻. Los catalizadores previos a la reacción se redujeron durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a 350 °C. El análisis de los productos de la reacción, tanto para la deshidratación como en la isomerización de *n*-pentano, se efectuó en línea acoplando a la instalación de microactividad un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con un detector de ionización de flama.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fisiorción de nitrógeno (BET)

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla I, se puede decir que los materiales acidificados presentaron mayor área específica que la circonia pura. Estos resultados indican que la interacción de los agentes ácidos ([PW₁₂O₄₀]³⁻ y BO₃⁻) con la superficie de la ZrO₂ inhibe la sinterización del

material, lo que promueve valores altos de área específica, cuatro veces superiores al área obtenida en una circonia pura.

3.2. Análisis térmicos (TGA-DTA)

Las Figuras 1 y 2 muestran los análisis térmicos gravimétrico y diferencial, respectivamente. El ácido tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀) y el ácido bórico (H₃BO₃) son los materiales que mayor pérdida de peso reflejaron durante el análisis térmico gravimétrico, observándose una reducción del 14% peso para el H₃PW₁₂O₄₀ y un 45% para el H₃BO₃. Las transiciones para estos materiales se encuen-

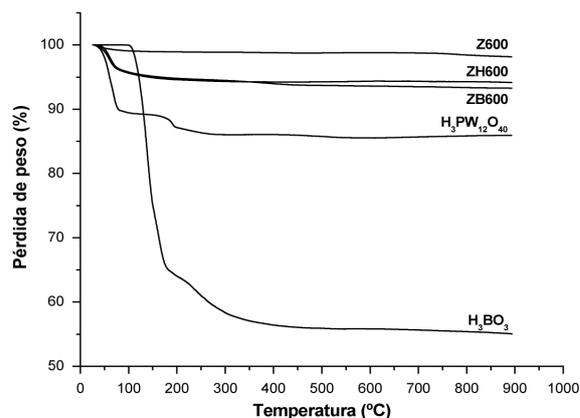


Figura 1. Análisis térmicos gravimétricos realizados a las muestras H₃BO₃, H₃PW₁₂O₄₀, ZrO₂, ZrO₂-H₃PW₁₂O₄₀ y ZrO₂-BO₃⁻.

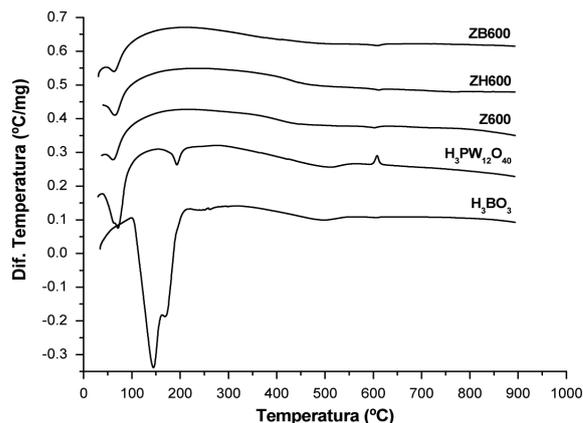


Figura 2. Análisis térmicos diferenciales realizados a las muestras H₃BO₃, H₃PW₁₂O₄₀, ZrO₂, ZrO₂-H₃PW₁₂O₄₀ y ZrO₂-BO₃⁻.

TABLA I

Nomenclatura, variables de síntesis y propiedades texturales de los materiales.

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Agente ácido	Área específica (m ² /g)	Tamaño de cristal (Å)
Z600	600	-	29	162
ZH600	600	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	115	67
ZB600	600	H ₃ BO ₃	117	65

* Tamaño de cristal determinado por difracción de rayos X

tran localizadas en el intervalo de temperatura de 50 a 400 °C. Para el caso particular del H_3BO_3 , el análisis térmico diferencial muestra dos picos endotérmicos ubicados en 147 y 170 °C, los cuales pueden estar relacionados con la pérdida de agua fisiorbida y a la vez, con la descomposición del material. El comportamiento térmico del ácido tungstosofórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) muestra dos picos endotérmicos a 70 y 195 °C atribuidos a la eliminación de agua fisiorbida y agua estructural contenidas en el heteropoliácido⁽³²⁾. La flexión exotérmica localizada a 609 °C es característica para este material y se relaciona con la descomposición de la estructura Keggin⁽³²⁾.

Los análisis térmicos de las muestras calcinadas a 600 °C presentaron un comportamiento similar. Se observó en el análisis térmico gravimétrico que los materiales no presentaron una pérdida de peso significativa, fluctuando ésta alrededor de un 5%. La flexión endotérmica para estos sólidos catalíticos, muy cerca de los 60 °C, está asociada con la evacuación de agua fisiorbida en la superficie del sólido⁽³³⁾, después de este cambio, los materiales se comportan térmicamente estables hasta 900 °C. Aunque en algunos estudios se considera que la degradación o transformación de la estructura Keggin del heteropoliácido ($H_3PW_{12}O_{40}$) soportado en ZrO_2 ocurre alrededor de 500 °C⁽³⁴⁾, en el presente trabajo no se evidenciaron este tipo de cambios, probablemente la diferencia pueda estar relacionada en la forma de interacción del heteropolianión con la ZrO_2 . Ivanov y col.,⁽³²⁾ estudiaron el comportamiento térmico del $H_3PW_{12}O_{40}$ puro y soportado ($H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$), observando que la temperatura de descomposición del heteropoliácido se encuentra alrededor de 612 °C. Sin embargo, para el sistema $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ no observaron cambios que fueran atribuidos al heteropoliácido, deduciendo con ello una alta estabilidad térmica del heteropolianión al estar depositado en ZrO_2 , coincidiendo con los resultados obtenidos en este trabajo. Por otra parte, Hernández y col.,⁽³⁵⁾ han reportado que la descomposición de la estructura Keggin del heteropoliácido depositado en ZrO_2 ocurre hasta los 700 °C, logrando observar por difracción de rayos X fuertes reflexiones asociadas a una mezcla de WO_3 y especies $W_{18}P_{12}O_{59}$.

3.3. Difracción de rayos X (DRX)

A partir de los espectros de difracción de rayos X de la Figura 3 se puede observar que después de la calcinación a 600 °C, la muestra que no recibió tratamiento ácido cristalizó exclusivamente en la estructura monoclinica del óxido de circonio, con líneas de difracción muy intensas en

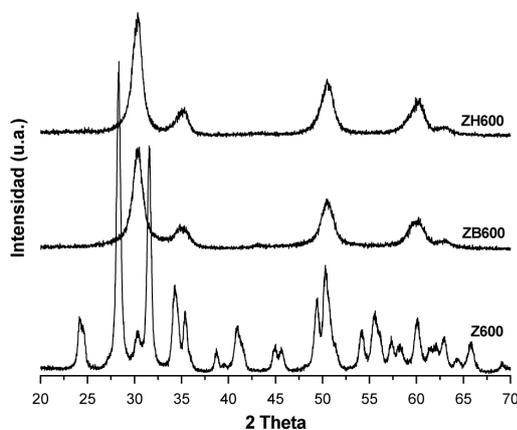


Figura 3. Patrones de DRX de los óxidos de circonio sintetizados.

24.12, 28.34, 31.50, 35.38, 40.88, 44.92, 45.62, 50.32 y 55.54° en la escala 2θ ⁽³⁶⁾. Por el contrario, para las muestras acidificadas se encontró presente la fase tetragonal de la circonia cuyos ángulos de difracción se localizaron en 30.28, 35.10, 50.42 y 60.02 en la escala 2θ ⁽³⁶⁾. En ninguno de los dos casos existe la formación de la fase monoclinica o cúbica de la misma. Estos sólidos son materiales con estructuras cristalinas ordenadas, a juzgar por la intensidad de sus ángulos de difracción. Lo anterior sugiere que los tratamientos ácidos a los que se sometieron las muestras no causaron daño a la estructura cristalina de los materiales. De acuerdo con las intensidades de las líneas de difracción, es claro que los agentes dopantes utilizados influyeron en el tamaño del cristalito de la ZrO_2 . La circonia no acidificada es el material que presenta el mayor grado de cristalinidad, sin embargo, la incorporación de los oxo-aniones en la circonia retardó la aparición de la fase monoclinica en ambos casos.

3.4. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de FT-IR para las circonias modificadas con los agentes ácidos muestran señales en la región de 1350-790 cm^{-1} , donde la circonia pura no muestra flexión alguna (Figura 4). Las bandas situadas alrededor de los 1080, 970, 867 y 795 cm^{-1} correspondientes a enlaces $P = O$, $W = O$ y dos tipos de enlaces $W-O-W$ que identifican la presencia del heteropolianión ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) en la circonia, pertenecen al material ZH600. La muestra ZB600 presenta mínimos acentuados alrededor de 1350 y 950 cm^{-1} que son característicos de estiramientos B-O. Para el material Z600 se logran definir claramente las bandas en 762, 578 y 532 cm^{-1} que identifican a la circonia cristalina, obteniéndose según Babou y col.,⁽³⁷⁾ a partir de los 550 °C. Se puede observar que estas señales resultan afectadas con la incorporación del agente ácido disminuyendo su intensidad y cambiando ligeramente de posición a 624 y 514 cm^{-1} con relación al material ZH600 y a 694 y 619 cm^{-1} para el caso del material ZB600.

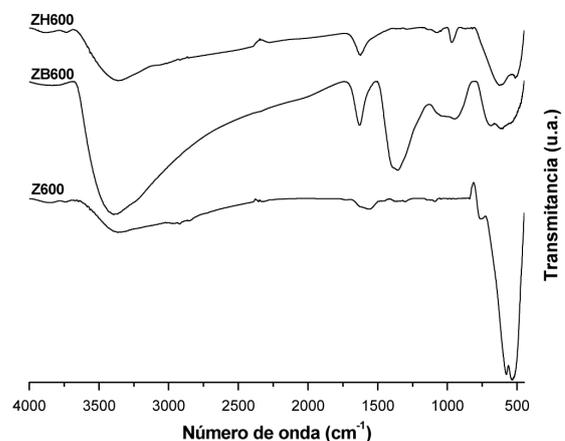


Figura 4. Espectros de FT-IR de los óxidos de circonio sintetizados.

3.5. Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)

La Tabla II presenta los datos de acidez obtenidos por TPD-NH₃ para los materiales sintetizados. La cantidad de base evacuada en función de la temperatura de calentamiento ofrece una medida de la distribución y cantidad de la fuerza ácida. En general, se puede decir que los mate-

TABLA II
Distribución ácida de los materiales determinada por TPD-NH₃.

Material	Acidez parcial (μmol NH ₃ /g)				
	Acidez total (μmol NH ₃ /g)	Débil (< 100 °C)	Intermedia (100-200 °C)	Fuerte (200-400 °C)	Muy fuerte (> 400 °C)
Z600	490	24	113	137	216
ZH600	1020	40	266	469	245
ZB600	890	18	276	534	62

* El intervalo de temperaturas utilizado para establecer la acidez parcial se basó en la clasificación de Yadav y col.⁽³⁸⁾

riales sintetizados poseen sitios ácidos superficiales de intensidad débil, intermedia, fuerte y muy fuerte incluyendo entre ellos a la ZrO₂ pura, existiendo una mayor concentración de sitios ácidos fuertes en los materiales ZH600 y ZB600 que fueron modificados con los agentes ácidos (H₃PW₁₂O₄₀ y H₃BO₃). Se puede observar que la ZrO₂ pura adsorbe muy poco NH₃, sin embargo, con la incorporación de los agentes ácidos, la adsorción de NH₃ aumenta en los materiales debido a que se generan más sitios ácidos sobre su superficie. De los materiales ácidos sintetizados, la circonia modificada con el heteropoliácido (ZH600) presenta una densidad de sitios ácidos ligeramente mayor que el material impregnado con el ácido bórico (ZB600).

3.6. Deshidratación de 2-propanol

Los resultados de la reacción de deshidratación de 2-propanol se presentan en la Tabla III. Mediante la selectividad de la reacción se dedujo cuales sitios son los dominantes en los materiales sintetizados, ya que de acuerdo con la literatura, se ha determinado que los productos propileno y éter diisopropílico (DIPE) son formados mediante sitios ácidos (Lewis y Brønsted) y por otro lado, la producción

de acetona, se efectúa sobre sitios básicos⁽³⁹⁾. En la Tabla III se puede observar que los materiales ácidos sintetizados tienen valores de conversión bastante aceptables para el intervalo de temperatura estudiado y sus resultados concuerdan con lo reportado por TPD-NH₃. Resulta evidente que los valores de conversión están en función del grado de acidez desarrollado por los materiales, sin embargo, la diferencia en el porcentaje de conversión también puede estar afectada por la estructura porosa desarrollada en ambos soportes. La circonia pura no logra deshidratar al alcohol a la misma temperatura de reacción que los materiales acidificados. En todos los casos, la selectividad está orientada hacia la formación de propileno, obteniéndose como subproducto de reacción éter diisopropílico únicamente con el material ZH600. De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que los materiales sintetizados presentaron carácter ácido. Aunque se ha reportado que la ZrO₂ presenta propiedades anfóteras⁽⁴⁰⁾, en este trabajo no se presentó la formación de acetona, lo cual indica que no existen sitios básicos en los materiales o que de llegar a existir éstos, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación del alcohol.

TABLA III
Deshidratación de 2-propanol.

Material	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		Propileno	Éter
Z600 ^a	9	100	0
ZH600 ^b	91	90	10
ZB600 ^b	11	100	0

Actividad para la deshidratación de 2-propanol evaluada a 160 min
Condiciones de reacción:
^aT = 130 °C, P = 1 atm, WHSV = 10 h⁻¹
^bT = 90 °C, P = 1 atm, WHSV = 10 h⁻¹

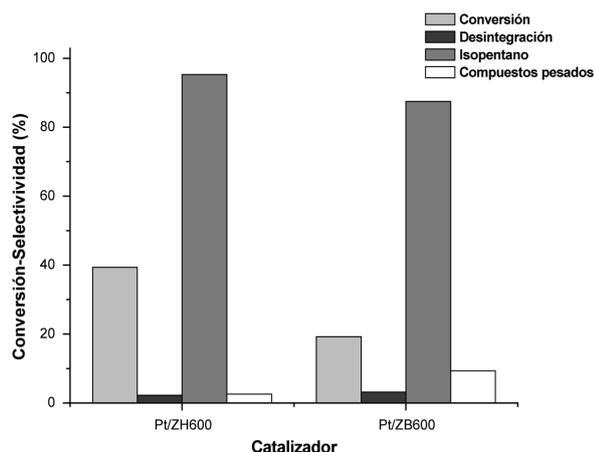


Figura 5. Isomerización de *n*-pentano catalizada por materiales a base de Pt/ZrO₂-H₃PW₁₂O₄₀ y Pt/ZrO₂-BO₃³⁻, T = 250 °C, P = 1 atm, H₂/*n*-C₅ = 6, WHSV = 3 h⁻¹.

3.7. Isomerización de *n*-pentano

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos durante la reacción de isomerización de *n*-pentano. Estos resultados indican que la acidez desarrollada por los materiales permitió catalizar la reacción con conversiones y selectividades favorables. El catalizador más activo fue el Pt/ZH600 con 40% de conversión y 95% de selectividad hacia el isopentano, a diferencia del catalizador Pt/ZB600, el cual presentó una conversión del hidrocarburo de 20%, pero una selectividad no menos importante hacia el producto de interés del 88%. Lo anterior puede ser explicado con base en la diferencia que existe en la concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, que para el material Pt/ZH600, resultó de 714 μmol NH₃/g, en contraste con el valor obtenido por el catalizador Pt/ZB600, cuya cantidad de amoníaco retenida para ese tipo de sitios fue de 596 μmol NH₃/g. A lo largo de 180 minutos de reacción, la conversión y la selectividad permanecieron constantes no evidenciándose pérdida de actividad catalítica (Figura 6). El catalizador Pt/Z600, usado como material de referencia, no mostró actividad bajo las condiciones citadas, lo cual puede estar relacionado con la baja concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes (353 μmol NH₃/g). Por otro lado, mediante espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina se determinó la naturaleza de los sitios ácidos en los materiales acidificados, observándose la presencia de sitios ácidos Lewis y Brønsted a la temperatura de reacción citada. Con base en lo anterior, los autores apoyan la participación de los dos sitios ácidos en el mecanismo de reacción, considerando que la adición del platino ayuda a la regeneración de los sitios ácidos Brønsted a través de la disociación homolítica de la molécula de hidrógeno que ocurre sobre la superficie del mismo, tal como reportan Tomishige y col.,⁹. Aunado a esto, el hidrógeno disociado pudo haber inhibido una fuerte concentración local de intermediarios de reacción, evitando con ello la polimerización de los mismos y por ende, una eminente desactivación, lo cual explica el desempeño estable de los catalizadores a lo largo de 3 h de reacción (Figura 6).

4. CONCLUSIONES

El aumento en la acidez total de la ZrO₂ fue ocasionado por la incorporación de los agentes ácidos ([PW₁₂O₄₀]³⁻ y BO₃³⁻) a la estructura de la misma, los cuales, además de

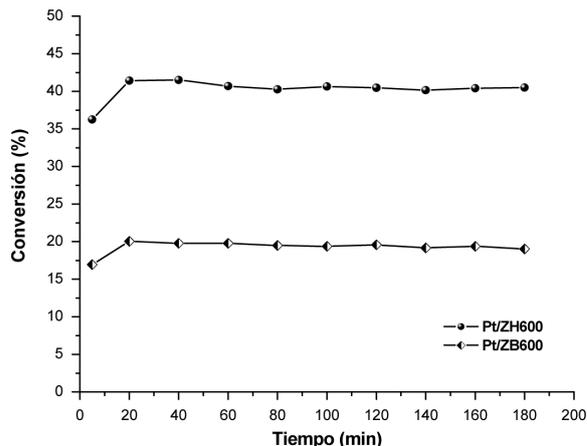


Figura 6. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de *n*-pentano por materiales a base de Pt/ZrO₂-H₃PW₁₂O₄₀ y Pt/ZrO₂-BO₃³⁻, T = 250 °C, P = 1 atm, H₂/*n*-C₅ = 6, WHSV = 3 h⁻¹.

augmentar la acidez total del material, incrementaron la población de sitios ácidos fuertes, observándose que estos son los sitios ácidos predominantes en las muestras acidificadas. Los grupos [PW₁₂O₄₀]³⁻ y BO₃³⁻ permanecen fuertemente enlazados a la superficie de la ZrO₂ inhibiendo el crecimiento de la partícula, retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica. La acidez desarrollada por los materiales fue adecuada para lograr catalizar la isomerización de *n*-pentano con conversiones superiores al 20% y selectividades hacia el isopentano que fluctuaron alrededor del 90%.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 181668, al COSNET por el apoyo económico a través del proyecto 479.04P.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgarner, W.E. Gates, G.A. Fuentes: «Meitzner in Memories of 11th International Congress on Catalysis», 1 (1996) 533.
- (2). B.C. Gates: «Catalytic Chemistry», John Wiley & Sons, (1992) 52.
- (3). K. Arata, H. Matsuhashi, M. Hino, H. Nakamura: *Catal. Today*, **81** (2003) 17.
- (4). T. Yamaguchi: *Appl. Catal. A*, **61** (1990) 165.
- (5). K. Arata: *Adv. Catalysis*, **37** (1990) 165.
- (6). T. Kimura: *Catal. Today*, **81** (2003) 57-63.
- (7). X. Yang, F.C. Jentof, R.E. Jentof, F. Girgsdies, T. Ressler: *Catal. Lett.*, **81** (2002) 25-31.
- (8). M. Risch, E.E. Wolf: *Catal. Today*, **62** (2000) 255-268.
- (9). K. Tomishige, A. Okabe, K. Fujimoto: *Appl. Catal. A*, **194-195** (2000) 383-393.
- (10). J.G. Santiesteban, D.C. Calabro, C.D. Chang, J.C. Vartuli, T.J. Fiebig, R.D. Bastian: *J. Catal.*, **202** (2001) 25-33.
- (11). J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera: *Appl. Catal. A*, **181** (1999) 5-14.
- (12). M. Hino, K. Arata: *Appl. Catal. A*, **169** (1998) 151-155.

-
- ⁽¹³⁾ . L.A. Cortez, J.M. Hernández, A. Castillo, J.L. Rivera, G. Sandoval, L.A. García, R. García: *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **5** (2006) 321-327.
- ⁽¹⁴⁾ . M.J. Janik, K.A. Campbell, B.B. Bardin, R.J. Davis, M. Neurock: *Appl. Catal. A*, **256** (2003) 51-68.
- ⁽¹⁵⁾ . J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, D. Mucha: *Appl. Catal. A*, **256** (2003) 141-152.
- ⁽¹⁶⁾ . Y. He, Y. He: *Catal. Today*, **74** (2002) 45-51.
- ⁽¹⁷⁾ . T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono: *Adv. Catal.*, **41** (1996) 113.
- ⁽¹⁸⁾ . N. Mizuno, M. Misono: *Chem. Rev.*, **98** (1998) 199.
- ⁽¹⁹⁾ . I.V. Kozhevnikov: *Chem. Rev.*, **98** (1998) 171.
- ⁽²⁰⁾ . I.V. Kozhevnikov: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37** (1995) 311.
- ⁽²¹⁾ . Y. Liu, K. Na, M. Misono: *J. Mol. Catal.*, **141** (1999) 145.
- ⁽²²⁾ . T. Suzuki, T. Okuhara: *Catal. Lett.*, **72** (2001) 111.
- ⁽²³⁾ . R. Watanabe, T. Suzuki, T. Okuhara: *Catal. Today*, **66** (2001) 123.
- ⁽²⁴⁾ . C. Travers, N. Essayem, M. Delage, S. Quelen: *Catal. Today*, **65** (2001) 355.
- ⁽²⁵⁾ . N. Essayem, Y.B. Taarit, P.Y. Gayraud, G. Sapaly, C. Naccache: *J. Catal.*, **204** (2001) 157.
- ⁽²⁶⁾ . C. Trolliet, G. Coudurier, J.C. Vedrine: *Top. Catal.*, **15** (2001) 73.
- ⁽²⁷⁾ . A.V. Ivanov, T.V. Vasina, O.V. Masloboishchicova, E.G. Khelkovskaya-Sergeeva, L.M. Kustov, J.I. Houzvicka: *Russ. Chem. Bull.*, **49** (2000) 17-26.
- ⁽²⁸⁾ . L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco: *Appl. Catal. A*, **167** (1998) 283.
- ⁽²⁹⁾ . I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloestra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. Bekkum: *J. Mol. Catal. A*, **114** (1996) 287.
- ⁽³⁰⁾ . A. Ghanbari-Sianhkali, A. Philippou, J. Dwyer, M.W. Anderson: *Appl. Catal. A*, **192** (2000) 57.
- ⁽³¹⁾ . L.R. Pizzio, P. Vázquez, M.N. Blanco: *Catal. Lett.*, **77** (2001) 233.
- ⁽³²⁾ . A.V. Ivanov, T.V. Vasina, V.D. Nissenbaum, L.M. Kustov, M.N. Timofeeva, J.I. Houzvicka: *Appl. Catal. A*, **259** (2004) 65-72.
- ⁽³³⁾ . J. Guzmán, H. Pérez, J. Trejo, T. Viveros: *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **1** (2002) 29-36.
- ⁽³⁴⁾ . E. López, J.G. Hernández, I. Schifter, E. Torres, J. Navarrete, A. Gutiérrez, T. López, P.P. Lottici, D. Bersani: *Appl. Catal. A*, **193** (2000) 215-225.
- ⁽³⁵⁾ . J.G. Hernández, T. López, D.H. Aguilar, P. Quintana: «Emerging Fields» in *Sol-Gel Science and Technology*, **1** (2003) 221-229.
- ⁽³⁶⁾ . J.A. Wang, M.A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García, X. Bokhimi: *Catal. Today*, **68** (2001) 21-30.
- ⁽³⁷⁾ . F. Babou, G. Coudurier, C. Vedrine: *J. Catal.*, **152** (1995) 341.
- ⁽³⁸⁾ . G.D. Yadav, J.J. Nair: *Microporous Mesoporous Mater.*, **33** (1999) 20.
- ⁽³⁹⁾ . J.E. Rekoske, M.A. Barteau: *J. Catal.*, **165** (1997) 57-72.
- ⁽⁴⁰⁾ . K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori: «New Solids Acids and Bases», Elsevier, Holanda, (1989) 135-200.