



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS PROFESIONAL

“DISEÑO NANOESTRUCTURAL DE CATALIZADORES DEL SISTEMA ZIRCONIA-ALUMINA SUPERACIDOS PARA LA PRODUCCION DE COMBUSTIBLES LIMPIOS”

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

PIQ. DENNIS YULIEL ARREGUIN ZARAGOZA

ASESOR DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

DRA. ILYA ESPITIA CABRERA

ASESOR POR EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA

MORELIA MICH, DICIEMBRE DEL 2005



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA

92/2005/2006

C.
DENNIS YULIEL ARREGUIN ZARAGOZA
PASANTE DE INGENIERIA
QUIMICA
PRESENTE.

Por medio de la presente me permito a usted que el tema de tesis presentada, ha sido revisada y autorizada en los términos que la presenta.

Tema de tesis propuesto. “ **DISEÑO NANOESTRUCTURAL DE CATALIZADORES DEL SISTEMA Al_2O_3 - ZrO_2 SUPERACIDOS PARA LA PRODUCCION DE COMBUSTIBLES LIMPIOS**”, el cual se desarrollará de acuerdo al siguiente índice:

INDICE
RELACION DE TABLAS Y FIGURAS
RESUMEN
I. OBJETIVOS
II. JUSTIFICACION
IV. INTRODUCCION
V. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
V.1 RUTA DE SINTESIS
V.1.1 SINTESIS DE CATALIZADORES (Al_2O_3 - ZrO_2)
V.1.2 SECADO POR PULVERIZACION EN EL MINI SPRAY DRYER
V.1.3 ACTIVACION DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS
(SINTERIZACION)
V.2 CARACTERIZACION
V.2.1 IDENTIFICACION DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE
MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS-X
V.2.2 CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZA-
DORES MEDIANTE MICROSCOPIA DE BARRIDO
V.2.3 CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZA-
DORES MEDIANTE MICROSCOPIA DE TRANSMISION.
V.2.4 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA
VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS
VII. CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFIA

Para revisión de dicho trabajo fungirá como asesor interno la C. DRA. ILYA ESPITIA CABRERA Profesora de la Facultad de Ingeniería Química y su asesor externo la DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCIA

ATENTAMENTE.
Morelia, Mich. 3 de Noviembre 2005.

M. en A. DELA MORENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERIA
QUIMICA



U.M.S.N.H.

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

132/2005/2006.

C.
DENNIS YULIEL ARREGUIN ZARAGOZA
PASANTE DE INGENIERIA QUÍMICA
P R E S E N T E

En contestación a su atenta solicitud de fecha 3 de noviembre de 2005 permito comunicarle a usted que se aprueba el tema de tesis propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: "DISEÑO NANOESTRUCTURAL DE CATALIZADORES DEL SISTEMA $Al_2 - O_3 - ZrO_2$ SUPERACIDOS PARA LA PRODUCCION DE COMBUSTIBLES LIMPIOS" el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

	INDICE
	RELACION DE TABLAS Y FIGURAS
	RESUMEN
I.-	OBJETIVOS
II.-	JUSTIFICACION
III.-	INTRODUCCION
IV.-	ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO
	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
	V.1 RUTA DE SINTESIS
	V.1.1. SINTESIS DE CTALIZADORES ($Al_2 - ZrO_2$)
	V.1.2. SECADO POR PULVERIZACION EN EL MINI SPRAY DRYER
	V.1.3. ATIVACION DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS (SINTERIZACION)
	V.2 CARACTERIZACION
	V.2.1 IDENTIFICACION DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS -X
	V.2.2 CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZA- DORES MEDIANTE DIFRACCION MICRIOSCOPIA DE BARRIDO
	V.2.3 CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE MICROSCOPIA DE TRANSMISION
	V.2.4 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA
VI.-	ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS
VII.-	CONCLUSIONES
	BIBLIOGRAFIA

Para tales efectos fungirá como asesor interno de su tesis la C. DRA. ILYA ESPITIA CABRERA Profesor de la Facultad de Ingeniería Química y su asesor externo la DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCIA y su mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DRA. MARICELA VILLICAÑA MENDEZ	(PRESIDENTE)
M. C. DOMINGO ACUÑA PARDO	(VOCAL)
DRA. ILYA ESPITIA CABRERA	(VOCAL)
M. C. ROBERTO MARI N LOPEZ	(SUPLENTE)

ATENTAMENTE
Morelia, Mich. 24 de Diciembre del 2005.

M. en A. DELIA MORENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD

C.c. p. La secc. de certificación y titulación



FACULTAD DE INGENIERIA
QUIMICA

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

ING. LUIS FELIPE ARREGUIN

ENF. MA. REYNA ZARAGOZA

POR ESTAR YO AQUI,

POR EL SACRIFICIO DE GRAN PARTE
DE SU VIDA PARA FORMARME Y EDUCARME

POR TODOS SUS DESVELOS
QUE NO FUERON EN VANO

POR TODO SU AMOR, VALORES MORALES
Y MI FORMACIÓN PROFESIONAL

POR LO QUE SOY

Y POR TODO EL TIEMPO QUE LES
ROBE PENSANDO EN MI...

A MIS HERMANOS

LUIS EBER ARREGUIN

LESLIE LIZBETH ARREGUIN

A MI NOVIA

MA. DE LOURDES

A MI HIJO

DANIEL

A TODA MI FAMILIA

QUE TODA LA VIDA ME HA APOYADO
Y COMPRENDIDO

A MIS AMIGOS

ADRIAN
CLAUDIO
FERNANDO
NANCY
LAURA
CINTYA
MANUEL
ESTER
SALVADOR
ANTONIO T.

A MIS PROFESORES

EN ESPECIAL

DRA. ILYA ESPITIA CABRERA

DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS

A TODOS LOS PROFESORES QUE ME
AYUDARON CON MI FORMACION

AGRADEZCO CON GRAN RESPETO

UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

A TODAS LAS PERSONAS
QUE HICIERON ESTO POSIBLE

A DIOS

POR DARME FORTALEZA PARA
PODER SUPERAR LOS GRANDES
OBSTACULOS DE LA VIDA

A LA VIDA

¡GRACIAS!

Morelia Michoacán
Diciembre 2005

CONTENIDO

INDICE DE IMÁGENES Y FIGURAS

RESUMEN

ABSTRACT

JUSTIFICACIÓN

CAPITULO 1

1	OBJETIVOS.....	-2-
---	----------------	-----

CAPITULO 2

2	INTRODUCCIÓN.....	-4-
---	-------------------	-----

CAPITULO 3

MARCO TEORICO Y ANTECEDENTES

MARCO TEORICO

3.1	CATÁLISIS	-12-
-----	-----------------	------

3.2	CATALIZADORES.....	-14-
-----	--------------------	------

3.3	ZIRCONIA.....	-16-
-----	---------------	------

3.3.1 CRISTALOGRAFIA Y TRANSFORMACIONES DE LA ZIRCONIA

3.3.2 TRANSFORMACION DE FASES DE LA ZIRCONIA

3.3.3 ESTABILIZACION DE LA ZIRCONIA

3.3.4 PROPIEDADES CATALITICAS DE LA ZIRCONIA.

3.4	ALÚMINA.....	-20-
-----	--------------	------

3.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALÚMINA

3.4.2 HIDROXIDOS Y OXI-HIDROXIDOS DE ALUMINIO.

3.4.3 SERIE DE TRANSFORMACIONES TERMICAS DE LOS HIDROXIDOS DE ALUMNIO.

3.4.4 PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA ALÚMINA

3.5	SISTEMA MIXTO ALÚMINA-ZIRCONIA.....	-24-
-----	-------------------------------------	------

3.5.1 ROPIEDADES CATALÍTICAS DEL SISTEMA DE ÓXIDOS MIXTOS DE ALÚMINA-ZIRCONIA

3.5.2 LIMITACIONES DE LOS METODOS DE SINTESIS CONVENCIONALES PARA EL SITEMA MIXTO DE ALÚMINA-ZIRCONIA

3.6	CONCEPTO DE ACIDES Y BASICIDAD.....	-26-
-----	-------------------------------------	------

3.7	ORIGEN DE LA ACIDES EN LOS OXIDOS METALICOS.....	-28-
3.8	CATALIZADORES SUPERACIDOS.....	-30-
3.9	MATERIALES MOLECULARMENTE ESOESTRUCTURADOS.....	-33-
3.9.1	INTRODUCCIÓN	
3.9.2	MATERIALES MESO ESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS	
3.9.3	ZIRCONIA MESOESTRUCTURADA	
3.9.4	ALUMINA MESOESTRUCTURADA	
3.9.5	OXIDOS MIXTOS MESO ESTRUCTURADOS	
3.10	METODOS DE SECADO DE POLVOS CERAMICOS.....	-39-
3.10.1	SECADO CONVENCIONAL	
3.10.2	SECADO POR PULVERIZACIÓN (SPRAY-DRYER)	

ANTECEDENTES

3.11	ZIRCONIA (ZrO_2)	-48-
3.12	ALÚMINA (Al_2O_3)	-50-
3.13	SISTEMA MIXTO $Al_2O_3-ZrO_2$	-51-
3.14	CATALIZADORES SUPERACIDOS.....	-55-
3.15	MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS.....	-58-
3.16	TEMPLANTES CATIONICOS Y ANIÓNICOS.....	-60-

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

RUTA DE SISNTESIS

4.1	DESCRIPCIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS.....	-63-
4.2	SECADO POR PULVERIZACIÓN EN EL MINI- SPRAY-DRYER ADL31	-67-
4.3	RAZONES DEL USO DEL MINI SPRAY-DRYER.....	-68-
4.4	OPERACIÓN DEL MINI SPRAY-DRYER ADL31	-70-
4.5	ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.....	-72-

CARACTERIZACIÓN

4.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	-74-
4.7 MICROSCOPIA DE BARRIDO.....	-75-
4.8 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN.....	-76-
4.9 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA	-78-

CAPITULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 CATALIZADORES OBTENIDOS.....	-82-
5.2 RESULTADOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	-84-
5.2.1 CATALIZADORES NO CALCINADOS	
5.2.2 CATALIZADORES CALCINADOS	
5.3 RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)	-88-
5.3.1 CATALIZADORES NO CALCINADOS	
5.3.2 CATALIZADORES CALCINADOS	
5.4 RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)	-95-
5.5 RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALITICA.....	-97-

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.....	-103-
-------------------	-------

BIBLIOGRAFIA

INDICE DE IMÁGENES Y FIGURAS

IMAGENES

1. **Imagen 2.1.**-Tobera de pulverización con un diámetro de salida estándar de 0.7mm.-34-
2. **Imagen 4.1.**- Fotografía del Mini-Spray-Dyer ADL31 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. en. Morelia Michoacán.....-53-
3. **Imagen 4.2.**- Polvo obtenido por medio del secado por pulverización en el Mini Spray-Dryer del sistema mixto $ZrO_2-Al_2O_3$ con composición 20-80%.....-56-
4. **Imagen 4.3.**- Equipo de difracción de rayos X SIEMENS modelo D5000 utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.....-58-
5. **Imagen 4.4.**- Equipo de microscopia de barrido JEOL JSM utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.-59-
6. **Imagen 4.5.**- Equipo de microscopia de transmisión PHILLIPS utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.....-60-
7. **Imagen 4.6.**-
8. **Imagen 5.1.**- Polvos obtenidos mediante el secado por pulverización en el Mini Spray-Dryer ADL-31 del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60-40 % respectivamente.-68-
9. **Imagen 5.2.**- Mufla utilizada para calcinación de los catalizadores del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$,-68-
10. **Imagen 5.3.**- Polvos obtenidos después del proceso de calcinación del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60-40 % respectivamente.....-69-
11. **Imagen 5.4.**- Difractograma de Rayos X del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60-40 % sin calcinar en un rango de 5-85°.....-69-
12. **Imagen 5.5.**- Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sin calcinar en un rango de 5-85°.....-70-
13. **Imagen 5.6.**- Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados calcinados en un rango de 10-70°.....-71-
14. **Imagen 5.7.**- Difractograma de Rayos X del óxido de aluminio (alúmina) sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.....-72-
15. **Imagen 5.8.**- Difractograma de Rayos X del óxido de Zirconio (Zirconia) sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.....-72-
16. **Imagen 5.9.**- Difractograma de Rayos X del óxido de Zirconio (Zirconia) sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.....-73-
17. **Imagen 5.10.**- Micrografía (SEM), del óxido ZrO_2 mesoestructurado sin calcinar a 5000 aumentos.....-74-
18. **Imagen 5.11.**- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 80-20% sin calcinar a 10000 aumentos.....-75-
19. **Imagen 5.12.**- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 60-40% sin calcinar a 5000 aumentos.....-75-
20. **Imagen 5.13.**- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 40-60% sin calcinar a 2000 aumentos.....-76-
21. **Imagen 5.14.**- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 20-80% sin calcinar a 10000 aumentos.....-76-
22. **Imagen 5.15.**- Micrografía (SEM), del óxido Al_2O_3 mesoestructurado sin calcinar a 10000 aumentos.-77-

- 23. Imagen 5.16.-** Micrografía (SEM), del óxido Al_2O_3 mesóporoso calcinada a 10000 aumentos.-78-
- 24. Imagen 5.17.-** Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesóporosos en relación 80-20% calcinados a 10000 aumentos.....-78-
- 25. Imagen 5.18.-** Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesóporosos en relación 60-40% calcinados a 10000 aumentos.....-79-
- 26. Imagen 5.19.-** Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesóporosos en relación 40-60% calcinados a 10000 aumentos-79-
- 27. Imagen 5.20.-** Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesóporosos en relación 20-80% calcinados a 5000 aumentos.....-80-
- 28. Imagen 5.21.-** Micrografía (SEM), del óxido ZrO_2 mesóporoso calcinado a 5000 aumentos.-80-
- 29. Imagen 5.22.-** Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 60-40 % calcinada.-81-
- 30. Imagen 5.23.-** Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 80-20 % calcinada.....-82-
- 31.**

RESUMEN

Los objetivos previstos de la calidad del aire implican una modificación de las especificaciones actuales de los combustibles, la gasolina y el diesel mucho más restrictivos. En el área de las gasolinas, el azufre y las olefinas proceden casi exclusivamente de la nafta, mientras que las del benceno y aromáticos están presentes vía gasolina reformada. La reducción del azufre y olefinas de la nafta implica su hidrotreamiento y consecuentemente pérdida de octano. En el área de gasóleo la reducción de azufre ha de conseguirse con catalizadores muy activos.

La reacción de isomerización de parafinas ligeras conduce a la formación de isómeros ramificados. Esta reacción es conocida por ser catalizada por ácidos y por requerir sitios ácidos activos muy fuertes (superácidos). El control de la fuerza acida se puede hacer mediante el empleo de óxidos mixtos fosfatados con diferente composición, por ejemplo la mezcla de $ZrO_2-Al_2O_3$.

En esta investigación se propone utilizar la coprecipitación para la preparación de los catalizadores del sistema mixto $ZrO_2-Al_2O_3$, los reactivos utilizados son las sales $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, EL precipitado formado se separo por filtración y se lavó con agua desionizada caliente hasta que la prueba para la determinaron de iones cloruros fue negativa. El resultado fue un gel que se tratara térmicamente por tres días en una estufa a $100^\circ C$, después de estos tres días este gel se fosfato con 5ml de H_3PO_4 para después dispersarlo en una mezcla de agua: alcohol etílico en relación 1:1 y se agito con ultrasonido para ser alimentado posteriormente al secado por pulverización(spray dryer). La activación de los catalizadores fue mediante tratamiento térmico en una mufla con atmósfera oxidante a $500^\circ C$ durante 2 hrs.

La microestructura de los catalizadores se observa mediante microscopia de barrido en un equipo JSM-6400 JEOL, a un voltaje de 20 keV y una presión de 10^{-6} Torr. Los análisis de microscopia de transmisión se realizaron en un equipo Philips XL30 ESEM a una presión de 10^{-5} Torr.

Para las pruebas de difracción de rayos X a los catalizadores se empleó un difractómetro de rayos-X Siemens, modelo D-5000, operado a un voltaje de 30Kv y 20 mA de corriente, con un paso de $0.02^\circ\theta/\text{min}$. analizando en un rango de 5 a 85° para muestras no calcinadas y de 10 a 70° para muestras calcinadas.

La actividad de los catalizadores sintetizados fue evaluada por medio de la reacción de deshidratación del 2-propanol, ya que esta reacción permite determinar las propiedades ácidas o deshidrogenantes de los catalizadores, debido a que involucra fundamentalmente las reacciones de deshidratación del alcohol para dar un compuesto olefínico ó la deshidrogenación para obtener un compuesto cetónico.

De acuerdo a la caracterización realizada se obtuvieron por medio de la difracción de rayos X una fase amorfa en los catalizadores sin calcinar y después se pudieron obtener fases cristalinas en los calcinados. La microscopia de barrido (MEB) reflejó que el material se mesoestructuró correctamente y que el secado por pulverización spray-dryer formó en su mayoría partículas esféricas, los microanálisis realizado por microscopia de transmisión (MET) muestra una zona con un poco mayor contenido de Al que de Zr, lo cual asegura que el diseño de síntesis para esta muestra, arroja los resultados deseados, que lo confirma una cuantificación en la cual se muestra una composición en peso de 63.326 para Al y 36.673 para Zr, debido a que se diseñó la síntesis de un catalizador con un contenido 60-40 de alúmina-zirconia.

ABSTRACT

The pre-selected targets of quality of air imply a modification of the present specifications of fuels much more restrictive gasoline and diesel engine in the gasoline area, sulfur and the olefins come almost exclusively from the gasoline, whereas benzene and aromatic is present via reformed gasoline. The reduction of sulfur and olefins of the gasoline implies its hidrotratamiento consequently and loss of octane. In the gasohol area the sulfur reduction has to obtain itself with very active catalysts.

The reaction of isomerization of light paraffin leads to the graft isomer formation. This reaction is well-known by being catalyzed by acids and to require very strong active acid sites (superacid). The control of the acida force can be done by means of the Phosphatized mixed oxide use with different composition, for example $ZrO_2-Al_2O_3$.

The preparation of the catalysts of the mixed system $ZrO_2-Al_2O_3$ was by coprecipitation, by means of the dissolution of the salts $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, The precipitated one I separate by filtration and it was washed with hot deionizate water until the test for determined of ions chlorides to it is negative. The result was a gel that treated thermally by three days in a stove to $100^\circ C$, after these three days this gel phosphate with 5 milliliter of H_3PO_4 later to disperse it in a water mixture: etílico alcohol in relation 1:1 and I am shaken with ultrasound to be fed later the drying by pulverization(to spray dryer). The activation of the catalysts was by means of heat treatment in a muffle with oxidizing atmosphere to $500^\circ C$ during 2 hrs.

The microstructure of the catalysts is observed by means of microscopy of Sweeping MEB in a Scanning Microscope JSM-6400 JEOL Noran Instrument, to a voltage of 20 keV and one pressure of 10^{-6} Torr. Analyses SEM were made in equipment Philips XL30 ESEM to a pressure of 10^{-5} Torr.

For the tests of DRX to the catalysts use diffractometer of Siemens rays-x, D-5000 model, patient to a voltage of 30Kv and 20 mA of current, with a passage of 0.02°/min. analyzing in a rank of 5 to 85° for samples non calcined and of 10 to 70° for samples calcined.

The activity of our synthesized catalysts was evaluated by means of the reaction of dehydration of 2-propanol, since this reaction allows to determine the acids or dehydrogenates properties of the catalysts because it fundamentally involves the reactions of Dehydration of the alcohol to give to an olefin compound or the Baking to obtain a compound cenotic.

According to the made characterization is obtained by means of the x-rays diffraction an amorphous phase in the catalysts without calcining and later we could obtain some crystalline phases in the calcined ones, the Electronic Scanning Microscopy (SEM) reflected that the material mesostructured correctly and that the drying by pulverization to spray-dryer I form in its majority spherical particles, the microanalyses made by Electronic Transmission Microscopy (TEM) show to a zone with a little greater content to us of Al the one that of Zr, which assures that the design synthesis for this sample, it throws the wished results, that it confirms a quantification in which is a composition in weight of 63,326 to Al and the 36,673 for Zr, the design was predicted so that outside 60-40.

JUSTIFICACIÓN

Los objetivos previstos de calidad de aire implican una modificación de las especificaciones actuales de la gasolina y diesel. En el área de gasolinas, el azufre y las olefinas proceden casi exclusivamente de la nafta, mientras que benceno y aromáticos están presentes vía gasolina reformada. La reducción de azufre y olefinas de la nafta implica su hidrotreamiento y consecuentemente pérdida de octano. En el área de gasóleo la reducción de azufre ha de conseguirse con catalizadores muy activos.

Los procesos catalíticos productores de componentes de estos combustibles deberán introducir catalizadores cuyo efecto sea el de favorecer la consecución de estas nuevas limitaciones al mínimo coste posible. El desarrollo de estos catalizadores con actividad, selectividad y estabilidad mejoradas para su uso en procesos que produzcan tales combustibles medioambientalmente aceptables es la vía más económica y aceptable para la industria del refino.

En los últimos años la isomerización de nafta ligera ha adquirido una mayor importancia para cumplir con las nuevas especificaciones en gasolina, ya que constituye una de las vías más atractivas para reducir el contenido en benceno. Los catalizadores comerciales actuales son de dos tipos:

- 1) Catalizador a base de alúmina clorada, que es el catalizador más activo que existe para isomerización de parafinas C_5-C_6 .
- 2) Otros catalizadores comerciales son los zeolíticos, que son menos activos que los de alúmina clorada, ya que operan a temperaturas más altas.

La importancia del contenido de naftas ligeros (C_4-C_8) en los productos de las refinerías y en las plantas de procesamiento de gas, se ha incrementado debido a las nuevas regulaciones internacionales.

Estas regulaciones incluyen la minimización del contenido de compuestos aromáticos. Recientemente se ha desarrollado tecnología para cumplir con dichos requerimientos. Dicha tecnología consiste en implementar unidades para isomerización.

La isomerización se emplea para convertir compuestos lineales en ramificados. Entre las alternativas para mejorar la calidad de las gasolinas se encuentra el proceso de isomerización de parafinas lineales de bajo peso molecular, como pentanos y hexanos. Por ejemplo, la isomerización de hexano (RON=24.8) hacia 2,2-dimetilbutano (RON=94) incrementa el índice de octano en +69.2 unidades; la isomerización del n-pentano (RON=61.7) hacia isopentano (RON=93.5) incrementa el índice de octano en 31.8 unidades.

La isomerización de naftas ligeras juega un papel principal, para alcanzar las demandas necesarias del octanaje, y debido a las regulaciones y al incremento de mercado de la gasolina, son necesarias.

El uso comercial primario de los isómeros ramificados del Butano, Pentano, Hexano, es la producción de combustibles limpios, lo que hace que se obtenga un óptimo funcionamiento del motor de combustión interna. La eliminación del contenido de tetra-etil, utilizado como un componente antidetonante en la gasolina. El cual fue utilizado durante las últimas tres décadas y recientemente restringido.

Ha obligado a las industrias de la refinación a buscar la manera de producir gasolinas de alta calidad. El octanaje es un indicativo de la calidad antidetonante de un combustible o componente. Por esta razón el valor de octanaje de diferentes hidrocarburos es diferente, se han desarrollado diferentes procesos estratégicos para producir mezclas de componentes, y obtener un alto octanaje, obteniendo un funcionamiento óptimo de los motores.

CAPÍTULO



1

OBJETIVOS

*"La sabiduría es hija de la experiencia".
Leonardo da Vinci*

CAPITULO 1

OBJETIVOS

El estudio y desarrollo tanto de soportes catalíticos como de las fases activas es una de las prioridades de investigación en el área de catálisis. La formación de fases mesóporosas de los óxidos de Zirconia-Alúmina, empleando un compuesto orgánico como el forjador de la estructura mesóporosa en el sistema-soporte, son un aspecto importante de investigación para la isomerización de parafinas ligeras.

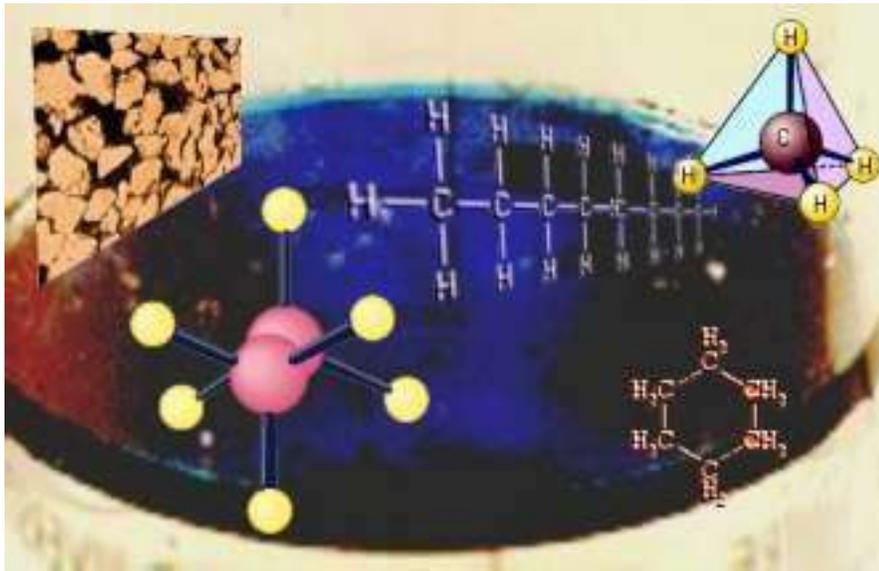
Objetivo General:

Síntesis y caracterización de catalizadores mesóporosos superácidos de óxidos mixtos de Zirconia-Alúmina con propiedades morfológicas, estructurales y composicionales específicas, para aplicaciones catalíticas de interés industrial.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar catalizadores en diferentes composiciones dentro del sistema mixto Zirconia-Alúmina.
- Proponer rutas novedosas para la formación de materiales mesóestructurados de Zirconia-Alúmina.
- Implementar el uso del ácido fosfórico en el sistema-soporte Zirconia-Alúmina para la formación de catalizadores superácidos.
- Proponer el secado por pulverización Spray-dryer como método de secado para los polvos cerámicos Zirconia-Alúmina.
- Evaluar la actividad catalítica por medio de la reacción de isomerización de parafina ligeras.

CAPÍTULO



2

INTRODUCCIÓN

"El crecimiento y el desarrollo se origina en los conocimientos"

Oscar Wilde

C A P I T U L O 2

INTRODUCCIÓN

El petróleo es hoy en día la principal fuente de energía. Actualmente el 40% de la demanda energética mundial es cubierta por dicho combustible. Una de las ventajas del petróleo es su utilización adicional como materia prima para la síntesis de productos químicos ya sean orgánicos o inorgánicos.

Al ser un combustible fósil siempre se ha especulado sobre las reservas disponibles llegando a predecir en 1960 su agotamiento para el siglo XX. Esta predicción queda totalmente anulada con el último estudio de la "Oil and Gas Journal" que estimó el 1 de Enero del 93 una reserva mundial de 143 gigatoneladas de crudo.

En cuanto a su composición se puede decir que está constituido por varios hidrocarburos. Una composición media del petróleo podría estimarse en 85%C, 12%H y 3% S+O+N además de varios elementos metálicos. Los distintos tipos de hidrocarburos tienen una denominación petrolera, por ejemplo el metano (CH₄) se denomina C, y así hasta especies más complejas como C₄₀. En ocasiones el petróleo viene acompañado por notables cantidades de gases como H₂S, CO₂, N, HC...

La identificación de especies es posible en las fracciones más ligeras ya que a partir de las fracciones C₈ – C₁₀ la presencia de isómeros y estructuras complejas dificulta dicha identificación. Los componentes hidrocarburoados contienen representadas funcionalmente las siguientes series: parafínica real (parafinas), parafínica ramificada (isoparafinas), ciclada (náftenos), aromática (benceno, naftaleno...) y mixta.

Químicamente, la catálisis consiste en el efecto modificante de la velocidad de las reacciones químicas por medio de sustancias, llamadas catalizadores, lo cual se logra creando rutas de reacción más complejas pero energéticamente más fáciles, quedando al final de cada ciclo catalítico el catalizador químicamente inalterado y listo para los ciclos sucesivos de su trabajo durante un periodo largo de vida. Los catalizadores se dividen en homogéneos y heterogéneos, según se encuentren en la misma fase o diferente que la mezcla de reacción. Los catalizadores heterogéneos son los más usados en la práctica por la facilidad para separarlos de los productos del sistema de reacción. Los catalizadores heterogéneos se dividen, a su vez, en diversas clases, según diferentes criterios, entre los cuales figuran metales, óxidos simples o mixtos. Los catalizadores también se dividen en intrínsecos y soportados.

Existen ciertas sustancias llamadas promotoras, que no tienen capacidad catalítica en sí, pero aumentan la eficacia de los catalizadores. Por ejemplo, al añadir alúmina a hierro finamente dividido, ésta aumenta la capacidad del hierro para catalizar la obtención de amoníaco a partir de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno. Por otra parte, los materiales que reducen la eficacia de un catalizador se denominan venenos. Los compuestos de plomo reducen la capacidad del platino para actuar como catalizador; por tanto, un automóvil equipado con un catalizador para controlar la emisión de gases necesita gasolina sin plomo.

Los catalizadores metálicos más usuales son capaces de producir reacciones reversibles de quimiadsorción, como en el caso del níquel, paladio, platino y plata. Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos se distingue entre los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie. Las sales metálicas más destacadas por su carácter catalizador son los sulfuros, que se emplean en procesos de eliminación de azufre, y los

cloruros, que son catalizadores de los procesos de oxiclорación. Los catalizadores llamados bifuncionales son los que tanto en el soporte como en la fase soportada actúan de catalizadores en diferentes pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos diferentes. Se emplean fundamentalmente en la reformación de la gasolina.

El craking es uno de los procesos catalíticos que más se emplean a gran escala, el cual consiste en convertir las moléculas largas del petróleo en hidrocarburos pequeños, el craking se realiza ya sea por la aplicación de calor y alta presión, mediante el proceso conocido como craking térmico, o bien por el craking catalítico, que es la combinación de calor y una catálisis.

Las reacciones implicadas en el Craking, especialmente en el Craking catalítico, son muy complejas; grandes moléculas se descomponen en fragmentos, que pueden sufrir cambios posteriores de forma espontánea o combinarse con otros fragmentos. En condiciones normales, los productos principales obtenidos al fraccionar aceites de hidrocarburos son otros hidrocarburos de menor masa molecular, en su mayoría insaturados. En el proceso siempre se forma hidrógeno y carbono. Normalmente, los hidrocarburos son gaseosos a la temperatura de craqueo, pero si se calientan hidrocarburos más pesados a alta presión, el craqueo tiene lugar en fase líquida o condensada.

El Craking ha llegado a ser muy importante en las refinerías de petróleo como un medio de aumentar la producción de gasolina a expensas de productos más pesados y menos valiosos, como el queroseno y el petróleo combustible. Los procesos catalíticos más conocidos, que han suplantado con mucho a los antiguos procesos térmicos, son la técnica de lecho fluidizado y la de fluido catalítico, que usan polvos de gel de aluminio-sílice como catalizadores. En el proceso de lecho fluidizado, se pasa el petróleo a través

de un lecho estacionario de partículas sólidas; en el proceso de fluido catalítico, las partículas son móviles y están suspendidas en una corriente de vapores de petróleo a una temperatura de 450 ° a 540 °C, y a una presión de 2,4 atmósferas. En las refinerías modernas, primero se separa el petróleo por destilación fraccionada, a continuación, casi todas las fracciones más pesadas son sometidas a craqueo. Los productos de craking contienen aproximadamente un 50% de gasolina, que suele tratarse posteriormente en otros procesos como la hidrogenación y el reformado. El otro 50% está formado en su mayoría por componentes más ligeros, que pueden ser polimerizados o utilizados para la alquilación, con el fin de aumentar posteriormente la producción o mejorar la calidad de la gasolina.

Otro proceso importante en la industria de la refinación del petróleo **es la reacción de isomerización de parafinas ligeras, que conduce a la formación de isómeros ramificados**. Esta reacción es conocida por ser catalizada por los ácidos sulfúrico, fosfórico y por requerir sitios ácidos activos muy fuertes (superácidos). También se sabe que los sólidos superácidos, obtenidos por dopado de ZrO_2 con la cantidad apropiada de grupos sulfatos pueden promover varios procesos catalíticos que no se llevan a cabo con una eficiencia apreciable sobre los óxidos puros. A pesar de la cantidad de artículos que están de acuerdo con esto [1-2], y las referencias citadas, la naturaleza exacta de los sitios activos en el sistema dopado sulfatado no está claramente establecido. En particular, el papel jugado por los centros ácidos de Lewis (apróticos) y Bronsted (protónicos) es controversial hasta el momento. Este proceso permite, mediante reacción catalítica, transformar butano normal en su isomero, isobutano. El isobutano se requiere como insumo para producir componentes de la gasolina de muy alto octanaje en el proceso de alquilación. El proceso de alquilación "HF" (Acido fluorhídrico, Universal Oil Products) se emplea para la combinación de isobutano con olefinas tales como propileno o butileno para producir componentes para la

gasolina de alto octanaje. El isobutano logrado mediante el proceso de isomerización se emplea como carga para su alquilación con propileno, butileno, amilenos u olefinas de alto punto de ebullición.

La carga entra en íntimo contacto con el catalizador, que lo constituye el ácido fluorhídrico. El efluente pasa por un recipiente de asentamiento. La parte ácida, o sea el ácido fluorhídrico es bombeado al reactor. El producto que sale por la parte superior del recipiente de asentamiento, se despoja de isobutano y componentes más livianos en la despojadora y lo que sale del fondo de esta es alquilato para gasolina de motor.

Actualmente existe una necesidad muy grande en cuanto a la búsqueda de aditivos alternos para el mejoramiento del índice de octano de las gasolinas. El éter metil-t-butílico (EMTB) es uno de los aditivos que se usan para reemplazar los compuestos aromáticos en las gasolinas. Sin embargo, la producción del EMTB está limitada por la cantidad disponible de isobutano e isobuteno. De esta manera, el desarrollo de catalizadores y procesos para la síntesis de iso-C₄ se convierte en un objetivo de importancia nacional.

La isosíntesis es la reacción que convierte el gas de síntesis en isobutano e isobuteno. Recientemente, Pichler y Ziesecke ^[3] realizaron investigaciones en isosíntesis encontrando que los compuestos más activos en la reacción de isosíntesis fueron los catalizadores de óxido de torio y de zirconio. Desde entonces, muchos grupos de investigadores alrededor del mundo se han dedicado a mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores. Los catalizadores reportados en la literatura se prepararon en su mayoría por precipitación de los cationes zirconilo con una base, usualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio o de hidróxido de amonio.

Muchos estudios han demostrado que la reacción de isosíntesis depende de la naturaleza de los sitios activos presentes sobre la superficie del catalizador, acidez, y basicidad, y todas estas características pueden ser modificadas por los diferentes métodos de preparación. Por lo tanto, se requieren alternativas para la síntesis de catalizadores de óxidos de zirconio con alta actividad y selectividad.

Uno de los aspectos más relevantes en el diseño de catalizadores es el de la influencia sobre la actividad y selectividad catalíticas por parte de la conformación de la textura porosa del soporte, ya que dicha textura determina la fluidez del intercambio difusional másico y/o térmico de reactantes y productos durante la reacción catalítica e incluso durante la etapa misma de la conformación de la estructura porosa del catalizador, es decir, durante el proceso catalítico existe una textura óptima de los catalizadores respectivos Borekov [4-5].

La remoción del solvente bajo condiciones convencionales de secado en aire genera una interfase líquido-vapor dentro de los poros, y la correspondiente tensión superficial colapsa la red porosa del óxido, reduciendo su área superficial. La formación de la interfase líquido-vapor puede ser disminuida utilizando otras alternativas para secado de catalizadores. En la técnica de secado por pulverización, el secado de las gotitas de suspensiones que se alimentan al secador se realiza prácticamente en forma instantánea, se reduce el colapsamiento del esqueleto de la red estructural de las partículas de los polvos de los xerogeles que se obtienen, traduciéndose en mejoramiento de las propiedades texturales de los polvos: morfología, tamaño del aglomerado, homogeneidad del producto y densidad del producto.

Anteriormente [6], en el Departamento de Materiales Cerámicos y Refractarios del IIM de la UMSNH, se ha estudiado el sistema $ZrO_2 - Al_2O_3$ para fines de aplicación cerámica. La característica común de los trabajos anteriores estriba en el uso de precursores inorgánicos, tanto de la zirconia

como de la alúmina, por una parte, y, por otra, la formación de las suspensiones precursoras de polvos sub-micrónicos de ZrO_2 y Al_2O_3 en el seno de un sol de pseudoboehmita peptizada con HNO_3 con agitación mecánica y ultrasónica. Para obtener los polvos precursores cerámicos, las suspensiones formuladas se han alimentado a un secador instantáneo por pulverización con la finalidad de que las partículas suspendidas en el sol inicial resultaran distribuidas homogéneamente en el polvo seco precursor.

En el presente trabajo se describe la preparación de soportes catalíticos mixtos fosfatados a partir de sales precursoras inorgánicas de Zr (IV) y Al(III), y el secado por pulverización (Spray-dryer) con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de nuestro sistema por medio de porosidad, que favorece la difusión de reactivos y productos, con el objeto de establecer la influencia de la composición en el sistema catalítico.

CAPÍTULO



3

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

*"La ciencia puede descubrir lo que es cierto,
pero no lo que es bueno, justo y humano".*

Marcus Jacobson

CAPITULO 3

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

La revisión de la literatura científica que expone los datos generales esenciales de los componentes ZrO_2 y Al_2O_3 y del sistema mixto $ZrO_2 - Al_2O_3$, además de estudiar las características físicas y químicas de los componentes principales que forman es el objetivo principal de este capítulo, con el fin de crear un marco teórico confiable en el tema de estudio.

3.11 CATÁLISIS

Químicamente, la catálisis consiste en el efecto modificante de la velocidad de las reacciones químicas por medio de sustancias llamadas catalizadores, lo cual se logra creando rutas de reacción más complejas pero de menor energía, quedando al final de cada ciclo catalítico el catalizador químicamente inalterado y listo para los ciclos sucesivos de su trabajo durante un largo periodo de vida.

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie.

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos.

1. Difusión de reactivos a la superficie del catalizador
2. Adsorción de los reactivos
3. Reacción de superficie
4. Desorción de los productos
5. Difusión de productos hacia la fase fluida.

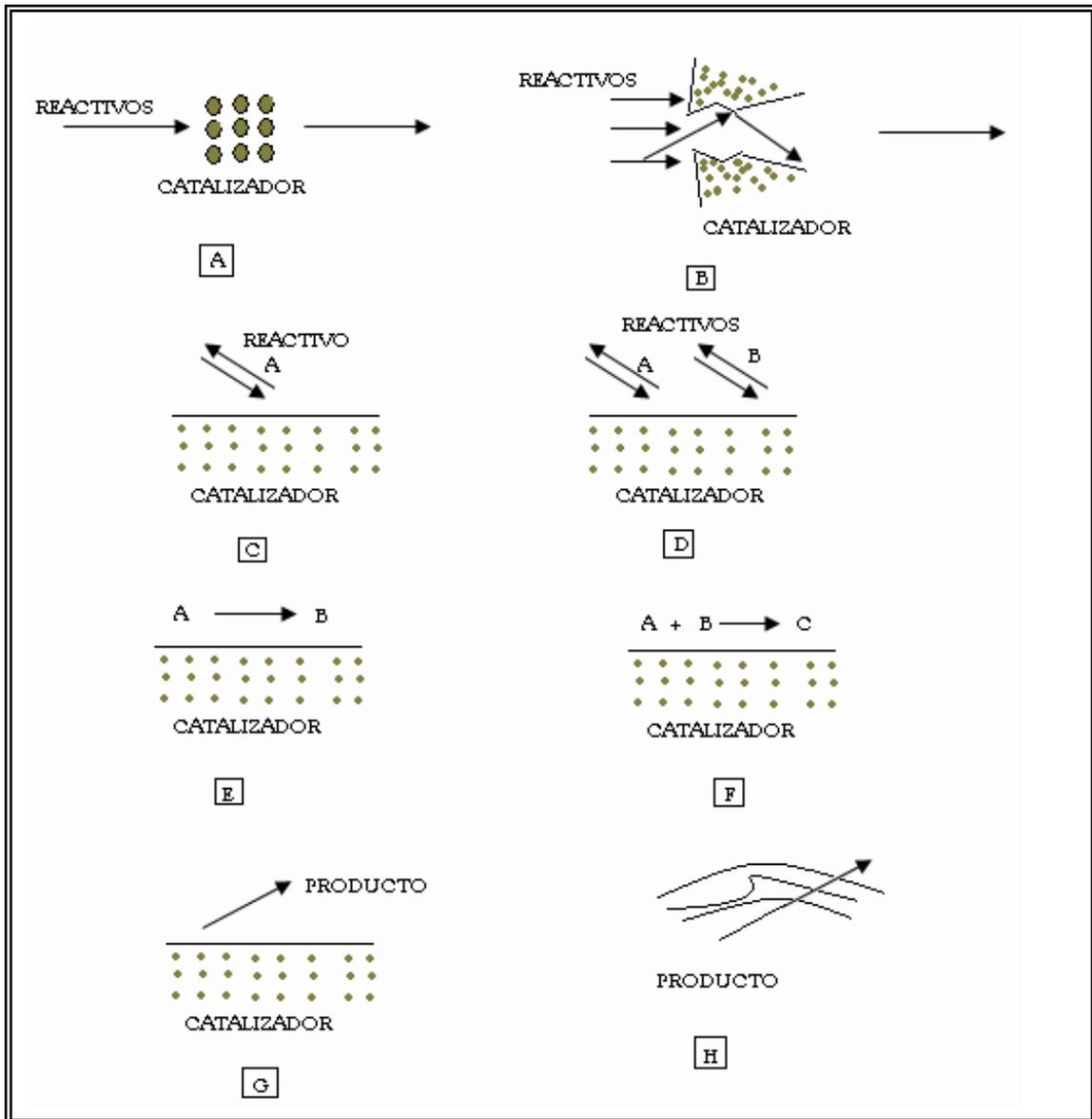


Figura 3.1.-Esquema para que una reacción se lleve a cabo con el uso de un catalizador. a) Difusión de los reactivos en superficie, b) Difusión de los reactivos internamente, c) Adsorción de reactivos (monomolecular), d) Adsorción de reactivos (bimolecular), e) y f) Reacción en la superficie, g) Desorción, h) Difusión de productos.

La fase activa, es la responsable de la actividad catalítica. Esta puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Taylor ^[7], propone que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en lugares específicos los cuales llamo sitios activos. Estos sitios pueden ser activos para una reacción pero no para otra y es difícil de identificarlos claramente.

Se sabe que prácticamente todas las sustancias químicas elementales y compuestas pueden presentar actividad química y ése es uno de los objetivos generales de la catálisis, es decir, encontrar qué tipo de reacción pueden catalizar. Otro de los objetivos generales de la catálisis estriba en encontrar, para una reacción dada, el catalizador adecuado para ella.

3.12 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. Los catalizadores se caracterizan con arreglo a las dos variables principales que los definen: la fase activa y la selectividad.

La actividad y la selectividad, e incluso la vida misma del catalizador, depende directamente de la fase activa utilizada, por lo que se distinguen dos

grandes subgrupos: los elementos y compuestos con propiedades de conductores electrónicos y los compuestos que carecen de electrones libres y son, por lo tanto, aislantes o dieléctricos. La mayoría de los catalizadores sólidos son los metales o los óxidos, sulfuros y haloideos de elementos metálicos y de semimetálicos como los elementos boro aluminio, y silicio. Los catalizadores gaseosos y líquidos se usan usualmente en su forma pura o en la combinación con solventes o transportadores apropiados; los catalizadores sólidos se dispersan usualmente en otras sustancias conocidas como apoyos de catalizador.

Un catalizador en disolución con los reactivos, o en la misma fase que ellos, se llaman catalizador homogéneo. El catalizador se combina con uno de los reactivos formando un compuesto intermedio que reacciona con el otro más fácilmente. Sin embargo, el catalizador no influye en el equilibrio de la reacción, porque la descomposición de los productos en los reactivos es acelerada en un grado similar. Un ejemplo de catálisis homogénea es la formación de trióxido de azufre haciendo reaccionar dióxido de azufre con oxígeno, y utilizando óxido nítrico como catalizador. La reacción forma momentáneamente el compuesto intermedio dióxido de nitrógeno, que luego reacciona con el oxígeno formando óxido de azufre. Tanto al principio como al final de la reacción existe la misma cantidad de óxido nítrico.

Un catalizador que está en una fase distinta de los reactivos se denomina catalizador heterogéneo o de contacto. Los catalizadores de contacto son materiales capaces de adsorber moléculas de gases o líquidos en sus superficies. Un ejemplo de catalizador heterogéneo es el platino finamente dividido que cataliza la reacción de monóxido de carbono con oxígeno para formar dióxido de carbono. Esta reacción se utiliza en catalizadores acoplados a los automóviles para eliminar el monóxido de carbono de los gases de escape.

Entre los catalizadores heterogéneos también figuran los catalizadores llamados superácidos que son ácidos minerales, HF, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, etc., soportados sobre diferentes óxidos simples o mixtos de diferente naturaleza. Estos tipos de ácidos se pueden considerar como los catalizadores homogéneos ácidos

que han sido heterogeneizados al ser soportados sobre diferentes óxidos, pero que han sido mejoradas sus propiedades acidas.

3.13 ZIRCONIA (ZrO_2)

El principal óxido de zirconio es la zirconia (ZrO_2). En el diagrama de fases zirconio-oxígeno se encuentra que el oxígeno disuelto en el metal (la especie alfa) forma soluciones sólidas. El dióxido de zirconio, ZrO_2 , se encuentra en el mineral Badeleyita, que también se conoce como Brezelite o Caldasite y se encuentra en la naturaleza contaminado con algo de zircón, sílice, óxidos de hierro, aluminio y titanio.

3.13.1 CRISTALOGRAFIA Y TRANSFORMACIONES DE LA ZIRCONIA (ZrO_2)

La zirconia pura tiene una estructura de fluorita distorsionada. La celda unitaria de la fluorita muestra un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, donde se encuentran los cationes. Un detalle notable es el gran hueco ubicado en el centro de la celda unitaria. La zirconia presenta el fenómeno del polimorfismo.

La formas polimórficas de la zirconia son ^[8]: monoclinica, tetragonal y cúbica, aunque también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada. A continuación se hace una descripción resumida de las características principales de cada una de las fases de la zirconia.

1. **Zirconia Monoclinica.** La fase estable de la zirconia y la Badeleyita es la monoclinica, estables a temperatura ambiente y hasta temperaturas cercanas a 1000°C, y presenta el arreglo de iones Zr^{+4} en coordinación con siete iones de oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales

presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de 143.3° y la estructura de los iones oxígeno no es plana sino que hay una distorsión.

2. **Zirconia Tetragonal.** Esta fase es estable a temperaturas desde 1000°C a 2370°C . El arreglo de esta estructura muestra iones de Zr^{4+} coordinados con ocho iones oxígeno presentando distorsión en la estructura debido a que cuatro oxígenos se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros cuatro a la manera de un tetraedro alargado.
3. **Zirconia Cúbica.** Esta fase existe desde la temperatura de 2370°C -hasta 2680°C (temperatura de fusión). En la fase cúbica los iones Zr^{4+} presentan ocho uniones simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en dos tetraedros iguales.
4. **Zirconia Ortorrómbica.** Esta fase se obtiene a una temperatura de 1000°C y a una presión de 15 GPa hasta 25 GPa y no es común en los materiales cerámicos.

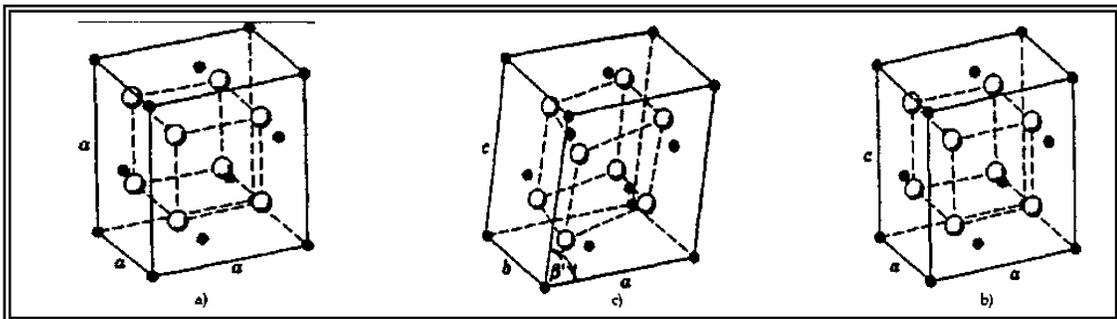


Figura 3.2.- Polimorfos de la zirconia : a) fase cúbica, b) fase tetragonal, c) fase monoclinica.

3.13.2 TRANSFORMACION DE FASES DE LA ZIRCONIA

La zirconia pura (no estabilizada) no puede ser utilizada para aplicaciones a altas temperaturas por las transformaciones de fase que presenta. A temperatura ambiente la fase estable de la zirconia es la monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) que a 1170°C se transforma en la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), mediante una transformación de tipo martensítico que involucra un cambio de volumen de alrededor de 4%, lo cual es desastroso para mantener la estructura de un material. A mayor temperatura, a 2370°C , la zirconia tetragonal se transforma en la fase cúbica ($c\text{-ZrO}_2$) y, finalmente, funde a 2680°C .

3.13.3 ESTABILIZACION DE LA ZIRCONIA (ZrO_2)

Como ya se señaló, la transición $m \rightarrow t$ ZrO_2 conlleva un gran cambio de volumen. La curva de expansión térmica de la zirconia pura ^[8] se muestra en la (figura 2.3). La transición de fase a $1000^\circ C$ se debe evitar para poder usar la zirconia como un material cerámico. La adición de óxidos estabilizadores a la zirconia: CaO , MgO , Y_2O_3 y tierras raras, como el Ce , Tb , Dy y Ho , así como el Al y Se , que modifican sensiblemente su microestructura y, por lo tanto, sus propiedades mecánicas y térmicas, conduce a la formación de una solución sólida cúbica o tetragonal, que es meta-estable a temperatura ambiente, lo que permite preparar zirconia estabilizada con un mayor valor agregado por su resistencia a la fractura, a la tensión y mayor dureza. La fórmula química general del sistema de la zirconia estabilizada es: $ZrO_2 -RO$ ó $Zr-R_2O_3$. Estos óxidos se pueden estabilizar parcial o totalmente dependiendo de la cantidad de óxido estabilizante.

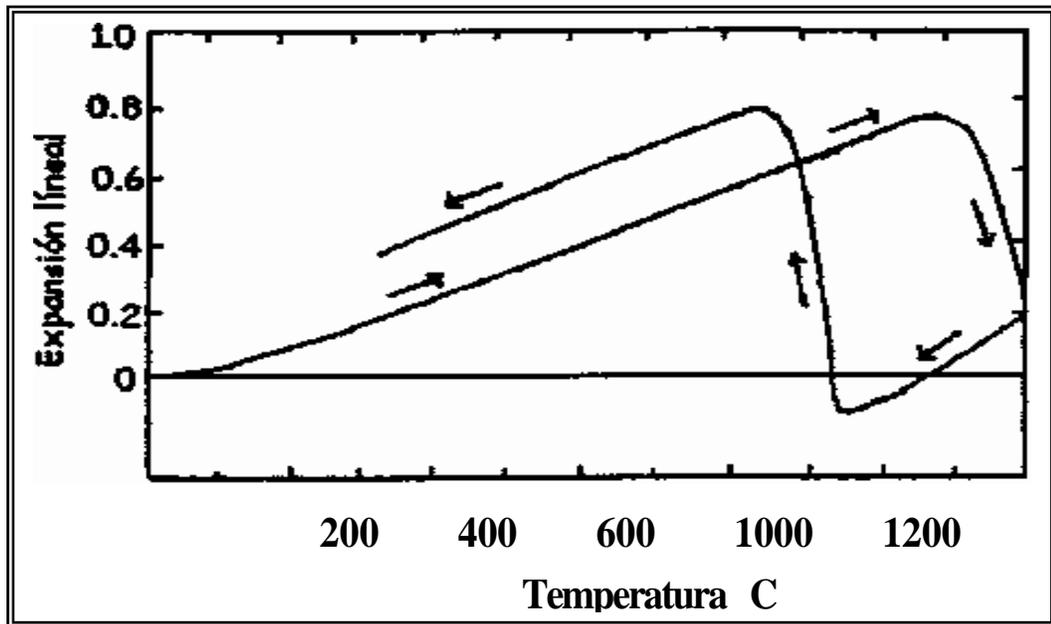


Figura 3.3.- Curva de expansión térmica de la zirconia

Garvie en 1972 ^[9] propuso que, de acuerdo con factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas aleados (Hume-Rothery), el óxido estabilizador utilizado debía de contener un catión, con un radio iónico del mismo orden de magnitud que el ión Zr^{4+} , ser soluble en la zirconia y presentar la fase cúbica como fase estable. Dentro de los óxidos mas utilizados e investigados inicialmente se encuentran los óxidos: Y_2O_3 , CaO , MgO y posteriormente CeO_2 que asegura mayor estabilidad de la fase tetragonal o cúbica.

El óxido estabilizador forma una solución sólida con la zirconia y, dependiendo de la cantidad de dopante necesaria podrá constituir una sola fase tetragonal o cúbica o bien, quedará parcialmente estabilizada, si la cantidad de dopante adicionada es insuficiente para mantener toda la estructura en la fase tetragonal o cúbica, lo que resulta es una mezcla de fases que puede estar formada por soluciones sólidas monoclinica y tetragonal/cúbica, o bien, dependiendo de las condiciones de procesamiento, del tamaño de partícula, del tipo de dopante adicionado y del tratamiento térmico durante o posterior a la sinterización, puede contener también la fase tetragonal metaestable.

Se encontró que, generalmente una zirconia totalmente estabilizada en fase cúbica tenía malas propiedades mecánicas, y que las propiedades de la zirconia parcialmente estabilizada, varían de acuerdo al grado y proporción de fases presentes.

De esta forma, los materiales cerámicos de zirconia tomaron gran interés para los investigadores, ya que, dependiendo de los factores mencionados, se puede "diseñar" la estructura o mezcla de fases resultantes, lo cual es determinante de las propiedades finales del producto y, por lo tanto, del tipo de aplicación particular, para la cual es adecuado este producto.

La zirconia es, por tanto, uno de los materiales en los que puede ser aplicado el concepto de "diseño de materiales", de acuerdo al "diseño y control de la microestructura" y, por lo tanto, de las propiedades del producto final.

3.13.4 PROPIEDADES CATALITICAS DE LA ZIRCONIA (ZrO₂).

La mayoría de los soportes catalíticos requiere una combinación de alta área superficial y una buena estabilidad térmica. El interés que ha despertado la zirconia no sólo obedece a sus propiedades cerámicas, sino a su aplicación como soporte catalítico; que se debe a dos factores principalmente:

1. Proporciona una interacción diferente entre la fase activa y el soporte, alterando así la actividad y selectividad del sistema ^[10] .
2. Posee propiedades químicas como acidez y basicidad, las cuales la hacen importante para varios sistemas catalíticos, tales como oxido- reducción ^[11]

3.14 ALÚMINA (Al₂O₃).

Las propiedades de la alúmina, así como las de la zirconia, dependen de la estructura o arreglo atómico en las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos.

La proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, mientras no se alcance la estructura termodinámica estable de equilibrio, la alfa alúmina, cuyo arreglo es solamente octaédrico. Esto crea cierta tensión en las redes cristalinas

de las formas meta-estables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de los 1000°C.

3.14.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA α - ALÚMINA.

La α alúmina posee una geometría trigonal con un centro romboédrico de bravais (grupo espacial R-3c(No. 167)) y tiene 10 átomos en su celda unitaria. Esta estructura esta descrita en detalle por M.L Kronberg.^[12] La estructura de la α -alúmina se puede describir como una estructura hcp de iones oxígenos, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes de aluminio ordenados en el arreglo. Los parámetros de la celda hexagonal de α - alúmina son : C= 1.297 nm y a = 0.475 nm, con c/a = 2.73 y corresponde a 6 capas de oxígenos a través del eje c de la celda unitaria. Para el oxígeno sólo los parámetros de celda (tres capas de oxígeno), c/a = 1.58, ligeramente menor al valor ideal de 1.63, asociado con un modelo esférico.

3.14.2 HIDROXIDOS Y OXI-HIDROXIDOS DE ALUMINIO.

Los hidróxidos (HA) y oxi-hidróxidos de aluminio (OHA) son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de productos finales con mayor valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son sustancias libres de aniones y/o cationes de sus sales iniciales.

Los hidróxidos de aluminio de fórmula general $Al_2O_3 -XH_2O$, donde $2 > X > 1$ se definen como compuestos bohemíticos mal o poco cristalizados que reciben el nombre genérico de Pseudoboehmita, bohemita microcristalina o bohemita fibrosa. La distancia interplanar en la dirección [0,2,0] o en la Pseudoboehmita es 6.7Å, en comparación con 6.12Å que tiene la bohemita bien cristalizada ^[13]. La Pseudoboehmita a diferencia de los tri-hidróxidos (Gibbsita y Bayerita) y mono-

hidróxidos (diásporo y bohemita) desarrollan una gran superficie específica de más de 200 m²/g., en comparación a los hidróxidos que es de unos cuantos metros cuadrados por gramo.

Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina [14]. Esto puede explicar un sin número de casos en donde los resultados, aparentemente obtenidos por diferentes investigadores en condiciones semejantes, no coinciden, debido posiblemente a la diferente proporción de las fases presentes, es decir, dependiendo de la proporción de cada fase, cada una se transforma según su propia secuencia de transformación y contribuye de acuerdo con su contenido en las propiedades del producto final seco (xerogel) o activado

3.14.3 SERIE DE TRANSFORMACIONES TERMICAS DE LOS HIDROXIDOS DE ALUMNIO.

Cada fase precursora (gibbsita, bohemita, bayerita, diásporo, etc), de la alúmina activada, al ser calentada (activada) gradualmente hasta temperaturas elevadas (1000-1200°C), se transforma en una serie de fases intermedias meta-estables o de transición (en la figura 2.4).

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras puede variar en función del tamaño del cristalito, grado de cristalinidad y temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de micro-porosidad en la fase precursora. Así la bohemita bien cristalizada tiene un tamaño de cristal de 500Å de diámetro mientras que la Pseudobohemita lo tiene de 50Å.

Esto trae consigo que al no tener la bohemita micro-porosidad y que si la tiene la Pseudobohemita, a la primera se le dificulta más la eliminación

(deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la Pseudoboheimita, requiere de mayor temperatura para ello que la Pseudoboheimita, ^[15]. En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, gibbsita y Bayerita, estas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del tamaño de la partícula y de la humedad.

Por lo que respecta a la Bayerita, para que esta se transforme en alúmina eta, se requiere, que sea de granulometría fina ^[16] y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación.

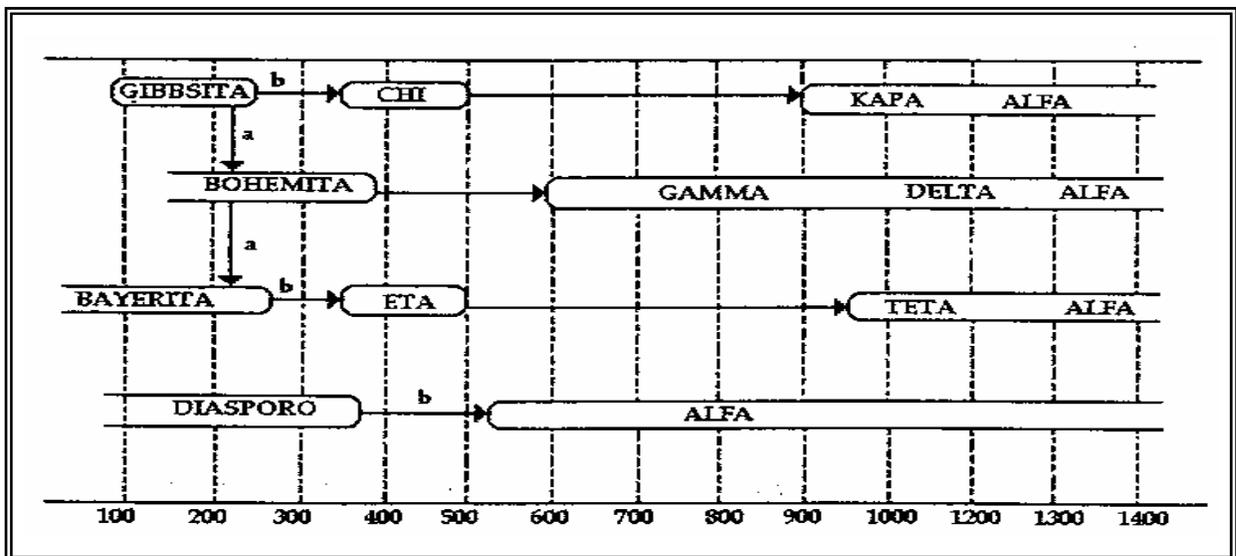


Figura 3.4.- Secuencia de las transformaciones de los hidróxidos de aluminio precursores de la alúmina.

3.14.4 PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LA ALÚMINA

Pines y sus colaboradores.^[17] demostraron que la alúmina tiene sitios ácidos intrínsecos en su superficie, esto ha sido validado en la reacción de deshidratación de alcoholes. Por otro lado, γ -alúmina es la fase catalítica más utilizada comercialmente en la reacción de Claus, teniendo en cuenta que la alúmina puede quimisorber el H_2S .^[18]. Así mismo, la superficie de la alúmina activada con tratamiento térmico a 670°K, usualmente la γ y la n -alúmina poseen

tanto sitios ácidos como básicos. Su presencia ha sido demostrada por la fuerte adsorción de moléculas ácidas y básicas. Las reacciones en las que la alúmina es activa son: disociación del enlace H-H, conversión e intercambio H₂-D₂ a 78-150 °K, reacciones de isomerización, reacciones de deshidratación de alcoholes, dehidrohalogenación, hidratación, deaminación, adolcondensación, etc. [19-20] .

La alúmina es un catalizador ampliamente utilizado aprovechando su gran área superficial, su actividad catalítica en diferentes reacciones y sus excelentes propiedades como soporte.

3.15 SISTEMA MIXTO Al₂O₃- ZrO₂

En la Figura 2.5 se presenta el diagrama de estado del sistema ZrO₂ - AlO₃ [21]. Como se observa la ZrO₂ tiene muy poca solubilidad en AlO₃ solamente a temperaturas un poco mayores de 1700°C, en tanto que la AlO₃ tiene mayor solubilidad en la ZrO₂ por arriba de 1600°C. Por lo tanto, los sistemas ZrO₂ - AlO₃, por debajo de las temperaturas señaladas solamente pueden formar soluciones sólidas meta-estables.

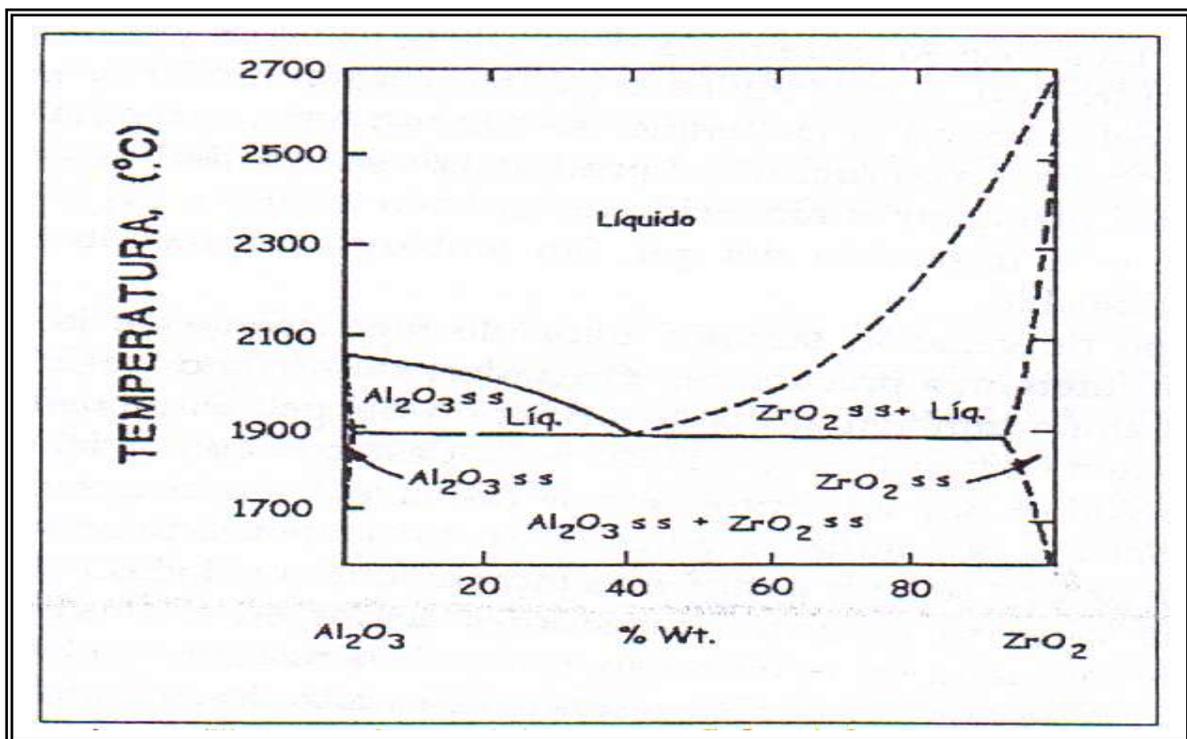


Figura 3.5.- Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO₂ - AlO₃,

En este presente trabajo el objetivo principal es crear catalizadores dentro de este sistema mixto variando las composiciones de Al_2O_3 y obteniendo composiciones diferentes para probarlos catalíticamente en la deshidratación del 2 propanol y determinar cual es la composición optima para esta reacción.

3.15.1 PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL SISTEMA DE ÓXIDOS MIXTOS DE ALÚMINA-ZIRCONIA.

El reporte que se tiene de la actividad catalítica del sistema de óxidos mixtos de alúmina-zirconia [22], donde se evaluó la conversión del isopropanol en propeno y acetona, pero el sistema alúmina-zirconia fue sulfatado. En este trabajo se encontró que la actividad catalítica disminuye con el aumento de la cantidad de alúmina en solución sólida metaestable con la zirconia, y aumenta en función de la cantidad de azufre en el catalizador. El monitoreo por IR de piridina quimisorbida sobre un catalizador de zirconia con 45% en peso de alumina sin sulfatar calcinado a 500°C indico la presencia de sitios activos tipo lewis que se asocian a la banda IR de 1442 cm^{-1} , estos sitios son una condición mas para que se obtengan superficies con fuerte acidez.

3.15.2 LIMITACIONES DE LOS METODOS DE SINTESIS CONVENCIONALES PARA EL SISTEMA MIXTO DE ALÚMINA-ZIRCONIA.

Los métodos de síntesis convencionales para catalizadores de Zirconia-Alumina [23], tienen pobre control sobre el diseño estructural, morfológico y de las propiedades composicionales; tales como una estructura preferencial activa, y planos de superficie selectivos, áreas superficiales y arquitecturas de poro, etc., las cuales definen sus propiedades catalíticas. De hecho, los métodos de síntesis convencionales exhiben morfologías cristalinas que limitan su actividad

catalítica. Así mismo, se tiene una distribución de tamaño de poro muy desordenada y con grandes rangos de tamaño que van desde los 3-20 nm.

3.16 CONCEPTO DE ACIDES Y BASICIDAD

Como se sabe, los conceptos de acidez y basicidad han sido ampliamente usados en todo el desarrollo de la química. Entre 1880 y 1890 la teoría de Arrhenius de la disociación electrolítica y de los procesos de ionización dio el primer concepto que sirvió de base a nuestro conocimiento actual sobre ácidos y bases. Según el concepto de Arrhenius, se considera un ácido como un compuesto que cede iones hidrógeno en solución acuosa, y una base como un compuesto que forma iones hidroxilo en solución acuosa.

Brönsted y Lowry definieron un ácido como una especie que genera o cede protones y una base como cualquier especie química que acepta protones o suministra OH⁻. Por lo que, según Brönsted y Lowry iones como F⁻, S²⁻, CN⁻, etc, son también bases.

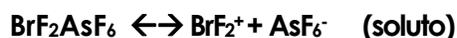
Otra definición más amplia sobre ácidos y bases es la que se aplica a los casos de auto-ionización de disolventes en alto grado, participen o no protones. Así, por ejemplo, los disolventes:



Son casos en los que se forman especies tanto catiónicas como amónicas en equilibrio. Cuando un soluto, al disolverse en disolventes altamente ionizados, aumenta la especie catiónica o amónica presentes en el medio, recibe el nombre de ácido o base, respectivamente, tomando la analogía de los productos de disociación del agua.

Así por ejemplo, Cotton y Wükinson señalan que si en el disolvente BrF_3 se disuelven por separado los solutos BrF_2AsF_6 y KBrF_4 el primero será un ácido, mientras que el segundo será una base, ya que se presentan los siguientes equilibrios:

Caso 1:

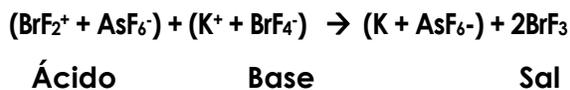


Caso 2:



Como se ve, en el primer caso, el soluto es un ácido, de acuerdo con la definición, puesto que aumenta la especie catiónica del disolvente, mientras que en el segundo caso el soluto es una base, ya que aumenta la especie aniónica del disolvente.

Estas especies antagónicas, ácida y básica, presentes en el disolvente común, BrF_3 , reaccionarán hasta neutralizarse, según la reacción:



En el caso de disolventes protónicos esta definición es más amplia ya que explica por qué el carácter ácido ó básico de una sustancia no es una propiedad que puede definirse sólo en función del soluto. Así, el ácido acético disuelto en agua es un ácido pero disuelto en ácido sulfúrico es una base y la urea siendo un compuesto neutro en medio acuoso, al disolverse en amoníaco líquido es un ácido.

Una de las definiciones más generales de todas es la de Lewis, quién definió un ácido como una sustancia que acepta pares de electrones y una base como una especie química que cede pares de electrones. Como se ve, la definición de Lewis incluye la de Brønsted-Lowry como un caso especial, puesto que el protón puede considerarse como un receptor de pares electrónicos y la base, sea P^- , S^{2-} , CN^- , etc, como un donador de pares electrónicos.

La definición de Lewis, además abarca un gran número de sistemas en los que no intervienen en absoluto los protones. De esta forma, en el sentido de Lewis, todos los ligandos iónicos o neutros pueden considerarse como bases y todos los iones metálicos como ácidos.

Las fuerzas de los ácidos y las bases en el sentido de Lewis no son propiedades invariables ya que dependen de la naturaleza de la contraparte básica o bien de la influencia (electrónica o estérica) de sustituyentes en la misma parte básica.

3.17 ORIGEN DE LA ACIDES EN LOS OXIDOS METALICOS

K. Tanabe et al. [24] define al ácido sólido en un sentido amplio como un sólido amorfo o cristalino sobre el cual tiene lugar un cambio de coloración de un indicador básico o una adsorción química de la base. En sentido más restringido, de acuerdo con Bronsted y Lewis, un ácido sólido puede ser un sólido capaz de ceder protones o aceptar un par de electrones y un sólido básico sería aquel sólido capaz de aceptar protones o donar electrones. Estos conceptos son suficientes para el estudio de las propiedades ácido-básicas de los diferentes cuerpos sólidos, incluyendo los catalíticos.

La acidez de los sólidos se expresa en términos de la concentración de centros ácidos por unidad de masa o superficie, mmol/g o méq/m². Entre los ácidos sólidos figuran:

a) Caolinita, bentonita, montmorillonita, clorita, tierra de Fuller, zeolitas.

b) Ácidos soportados - H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, soportados sobre silicagel, arena de cuarzo, óxidos de aluminio, diatomita, etc.

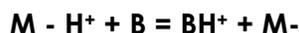
c) Óxidos mixtos / Al_2O_3 - B_2O_3 / Al_2O_3 - CrO_3 / Al_2O_3 - MoCO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2 / SiO_2 - Ga_2O_3 / SiO_2 - BeO_2 / SiO_2 - MgO / SiO_2 - CaO / SiO_2 - SrO / SiO_2 - Y_2O_3 / SiO_2 - La_2O_3 / SiO_2 - SnO_2 / SiO_2 - PbO / SiO_2 - MoO_3 / $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - MgO / B_2O_3 , ZnO .

Sobre la superficie de un sólido ácido-básico se forman estructuras químicas que son las fuentes de la acidez y basicidad, de acuerdo con las definiciones expuestas arriba. La caracterización completa de la acidez de la superficie de un cuerpo sólido comprende la determinación de la fuerza de los centros ácidos, su concentración (su número), y el tipo (Lewis o Brönsted) de centros ácidos.

Aunque mientras que la presencia de sitios ácidos fuertes son una condición necesaria para la isomerización catalítica, esto no justifica que la actividad catalítica se incrementará siempre con la fuerza y/o número de sitios ácidos. Como la energía de activación esta determinada por la entalpía del estado de transición, el catalizador más activo será aquel que proporcione la entalpía mas baja para la transición del complejo activado.

Un sitio Brönsted en la superficie del catalizador es un protón H^+ anclado a la matriz del catalizador. La acidez de un sitio puede ser definida como la energía requerida para remover el protón, $\text{M} - \text{H}^+ = \text{m}^- + \text{H}^+$.

La fuerza del sitio Brönsted estará dada por la afinidad del protón a la base m^- . Desafortunadamente es difícil efectuar tales mediciones; es más práctico usar una base B y definir la fuerza acida vía la constante de equilibrio:



La fuerza de los centros ácidos se determina por la capacidad de la superficie de reaccionar con las moléculas adsorbidas de una base transformando su forma neutra en su forma ácida conjugada. Cuando la reacción transcurre con transporte de protones de la superficie al adsorbato (base), la fuerza ácida se expresa por la función de acidez de Hammett H_o :

$$H_o = -\text{Log} \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}}$$

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Donde, a_{H^+} es la actividad del ácido de Lewis o del aceptor del par electrónico, $[B]$ y $[BH^+]$ son las concentraciones de la base neutra y del ácido conjugado, respectivamente; f_B y f_{BH^+} son los coeficientes de actividad respectivos.

3.18 CATALIZADORES SUPERACIDOS

Las propiedades catalíticas de los óxidos de zirconio sulfatados, claramente muestran un efecto debido a la modificación de la superficie de estos óxidos metálicos con aniones ricos en electrones. La superficie de los hidróxidos acuosos de la zirconia está constituida principalmente por grupos funcionales -OH, Zr-O-Zr, los cuales generan los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. Dichos sitios pueden tener diferente fuerza ácida dependiendo de la coordinación de los cationes de zirconio (IV). Cuando la zirconia (o su precursor) se trata con ácido sulfúrico u óxidos de azufre, las propiedades ácidas aumentan produciéndose un catalizador superácido o simplemente con propiedades ácidas. Aunque la naturaleza química de los sitios responsables de la acidez o superacidez en su caso no ha sido todavía establecida cabalmente, sí se puede decir que las

estructuras químicas responsables de la acidez o superacidez son los productos de la interacción química de los grupos funcionales de la superficie de la zirconia con los agentes de sulfatación, los cuales modifican la superficie de la zirconia.

La zirconia sulfatada se ha considerado como un sólido superácido. Es sólo recientemente que muchos autores llegaron a la conclusión de que no es un superácido, y en lugar de eso la zirconia sulfatada es un sólido con fuerza acida comparable a la fuerza del ácido sulfúrico al 100% o comparable a algunas zeolitas acidas.

La definición de fuerza acida y los métodos de evaluación de la fuerza acida de un catalizador sólido se han revisado ampliamente. En los inicios de este campo de la investigación, el método de los indicadores Hammett se utilizó ampliamente. Basados en este método, Arata y colaboradores dijeron que la fuerza acida de ZS adecuadamente preparada podía alcanzar hasta $-H_o \wedge 16$. Esto significa que la ZS es un sólido superácido con fuerza acida 10^4 veces mas fuerte que la fuerza del ácido sulfúrico al 100%. Muchos otros investigadores también utilizaron este método, y sin excepción reportaron al catalizador de ZS como superácido. Arata y colaboradores compararon la fuerza acida de varios óxidos sulfatados determinada por el método de los indicadores, y reportaron que la ZS es el sólido superácido mas fuerte.

Algunos de los métodos empleados para la determinación de la fuerza acida de la ZS son las pruebas de reacción. Reacciones ácido-catalizadas, tales como la isomerización de parafinas ligeras, reacciones que fueron aceptadas para medir la superacidez.

La isomerización del n-butano a i-butano a baja temperatura fue la reacción mas empleada ya que bajo estas condiciones esta reacción no es catalizada por H_2SO_4 al 100% o por silica-alúmina que tiene acidez $11.34 < H_o < 12.7$. Arata también encontró que la conversión de n-butano en un reactor con

recirculación sobre ZS a 25°C produjo isobutano, propano y pentano, lo que fue considerado como indicación de la superácidez de ZS. Gao llevo a cabo un estudio comparativo de la fuerza acida de la zirconia sulfatada y algunas zeolitas acidas, empleando la reacción de isomerización de n-butano y n-pentano.

Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema cerrado con 0.5 grs de catalizador, activado a alta temperatura. La temperatura de reacción fue 20°-35°C para el n-butano y 35°-75°C para el n-pentano. Inyectaron 5 ml de n-butano (CTPS) o 25ml de n-pentano en el sistema de reacción. Los catalizadores probados fueron ZS(500), ZS(600), ZS(650), ZS(700), ZS(800), TiO₂/SO₄(500), Fe₂O₃/SO₄(500). Sólo los primeros seis catalizadores fueron activos en la reacción de isomerización de n-butano a 35°C. Los autores concluyeron que la isomerización de n-butano es una reacción adecuada para probar la superacidez con $-H_o > 13$, y la isomerización de n-pentano es mas sensible para sitios con fuerza acida de $12 < -H_o < 16$.

La energía de activación en las reacciones químicas se determina por la entalpía de formación del complejo del estado de transición, el catalizador mas activo será aquel que proporcione la ruta con ese valor de entalpía mas bajo. Sin embargo, un catalizador excepcionalmente activo para una reacción acido-catalizada no posee necesariamente una fuerza acida muy grande. Cerca de un cierto nivel de fuerza acida, la actividad del catalizador es denominada por la naturaleza de los compuestos intermedios y de las energías asociadas con la ruta de reacción en lugar de su acidez.

3.19 MATERIALES MOLECULARMENTE MESOESTRUCTURADOS

En este apartado se da una descripción de los conceptos más generales, comúnmente empleados, en la literatura relacionada al estudio de materiales mesoestructurados y mesoporosos

3.19.1 INTRODUCCIÓN

Material Mesoporoso, es aquel sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (20-500 Å ó 2-50 nm), de acuerdo con la definición dada por la IUPAC. Al referirnos a materiales mesoporosos estamos describiendo que existe un ordenamiento de poros de largo alcance, aún cuando las paredes de estos materiales son amorfas.

Material Mesoestructurado, es un composito formado por dos fases, una orgánica y otra fase inorgánica. Este material existe hasta que la fase orgánica se elimina. Una vez hecho esto, se puede o no, obtener un material mesoporoso.

La fase orgánica que se utiliza en la síntesis de materiales mesoestructurados son macromoléculas tipo anfipáticas, entre las cuáles se encuentran los surfactantes. Las moléculas anfipáticas son aquellas, que tienen un extremo polar ($-\text{Na}^+$, OSO_3^-), y otro no polar (la cadena larga de carbonos), además es lo suficientemente grande para que cada extremo tenga su propio comportamiento de solubilidad.

El primer grupo es soluble en agua (hidrófilico). El segundo no lo es, por lo que se denomina hidrófobo o (lipófilico); es evidentemente soluble en disolventes no polares. Al poner en solución acuosa un compuesto anfipático (también llamado surfactante), los extremos no polares buscan un ambiente similar; en tal situación, el único ambiente no polar cercano son los extremos no polares de otras moléculas de jabón, por lo que se reúnen en el centro de la micela (grupos esféricos formados por moléculas de soluto).

3.19.2 MATERIALES MESO ESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS

Científicos de Mobil Oil Research and Development^[25], anunciaron la síntesis de una familia de materiales mesoporosos denominada como M41S usando plantillas catiónicas para ensamblar sílica aniónica. Los materiales que componen la familia son tres: MCM-41 (fase hexagonal), MCM-48 (fase cúbica) y MCM-50 (fase laminar), las áreas superficiales extremadamente altas ($>1000 \text{ m}^2/\text{gr}$) y el tamaño de poro tan preciso son algunas de las muchas cualidades que han despertado el interés por este tipo de materiales.

La utilidad de estos (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras las cuales brindan un acceso molecular de largo alcance a las cavidades y superficies internas, lo cual los hace excelentes catalizadores con gran capacidad de adsorción.

El mecanismo originalmente propuesto para la formación del MCM-41 involucra interacciones de fuerzas electrostáticas fuertes donde se forma un complejo entre las sales cuaternarias de amonio catiónicas como agente direccionante de la estructura y las especies oligoméricas de silicato aniónico.

Materiales del tipo MCM-41 muestran un sistema de porosidad regular el cual consiste en un arreglo unidimensional, poros hexagonalmente ordenados con una distribución de tamaño de poros angosta: El tamaño de poro se encuentra en el rango de los 15 a 100 Å, y para estos materiales mesoporosos han sido reportadas áreas superficiales específicas arriba de 1000 m^2/gr . La síntesis de materiales tipo MCM-41 se puede realizar por varias rutas, las cuales difieren principalmente en el pH de la mezcla de reacción y los precursores empleados de sílica. Agentes plantilla anfipáticos (halógenos de alkyl-trimetil amonio) se usan junto con los precursores de sílica, tales como el tetra-alkoxilano o sílica coloidal, después de la reacción el template se remueve por calcinación. Los materiales tipo MCM-41 ofrecen propiedades únicas como

adsorbente en separaciones científicas, tecnológicas y generalmente son buenos catalizadores heterogéneos.

Los científicos de Mobil propusieron el uso de un " templante cristalino liquido" (LCT siglas en inglés), es decir una fase cristalina en un medio liquido (acuoso), basados en la similitud entre los ensambles del surfactante cristalino liquido (ejm. Fases alotrópicas) y M41S

La característica común fue que la mesóestructura dependía de la longitud de la cadena de carbono y del grupo en la cabeza del templante, estudiaron el efecto de la concentración del surfactante, y la influencia de agentes orgánicos que aumentan el volumen de la micela. Propusieron dos rutas mecanísticas para la formación de los materiales MCM-41 con arreglo hexagonal en 2D de mesóporos cilíndricos: 1) Los precursores de especies alúminosilicatos ocuparían los espacios entre la fase hexagonal ya existente. 2) Los inorgánicos mediarían, de alguna manera, en el ordenamiento de los surfactantes en una estructura hexagonal.

En los mecanismos antes mencionados, los componentes inorgánicos (que están cargados negativamente a los altos pH de trabajo) interactúan preferencialmente con las cargas positivas de la cabeza del grupo alkyl-amonio del templante y se condensan dentro del sólido, como una fase continua, resultando así, una mesóestructura formada por una fase orgánica y otra inorgánica, la cuál se podría ver alternadamente como un arreglo hexagonal de micélas rodeados por una matriz de silica; la remoción del templante produce los materiales mesoporosos MCM41 como se muestra en al siguiente figura.

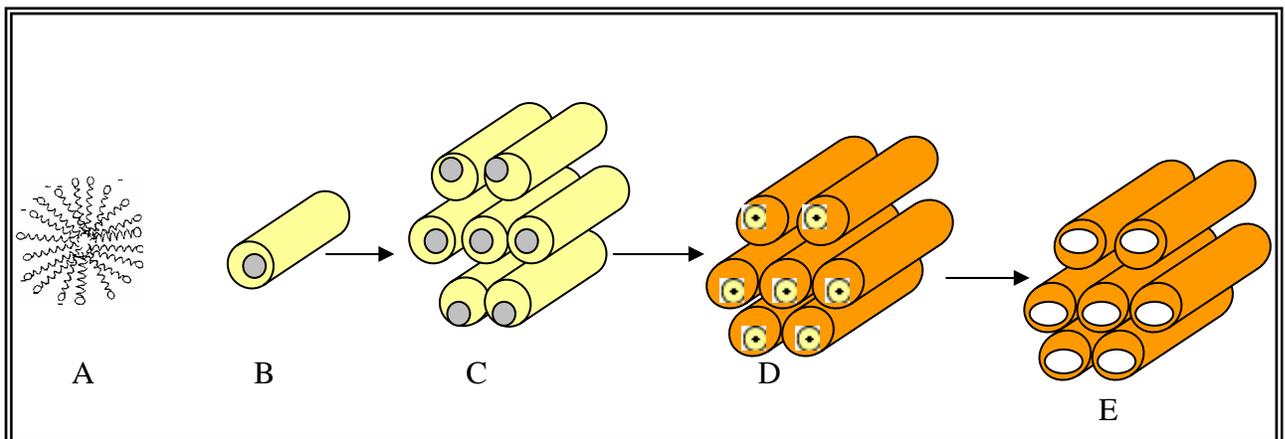


Figura 3.6.- Ruta mecanística para la formación de la estructura MCM41 a) Micela, b) Estructura micelar. c) Arreglo hexagonal, d) Silicato adicionado, e) Estructura mesóporosa MCM41.

El esquema general para la reacción de auto-ensamblaje del templante y las especies inorgánicas se muestra en Figura 2.7. Se han propuesto tres caminos directos principales para la formación de fases mesoestructuradas [26]: X^-Y^+ , X^+Y^- , y X^0Y^0 .

Las primeras dos rutas se controlan por las interacciones electrostáticas entre los iones inorgánicos en la solución y la carga de la cabeza del grupo templante:

- La primera ruta (X^-Y^+), involucra condensación cooperativa de las especies inorgánicas aniónicas con el templante catiónico (típicamente los iones alquil trimetil amonio).
- En la segunda ruta (X^+Y^-), el auto-ensamblaje de las especies inorgánicas cargada positivamente con el templante aniónico (típicamente los sulfonatos y los fosfonatos).
- En la tercera ruta (X^0Y^0), enlaces de hidrogeno entre las especies inorgánicas neutras y el templante neutro (típicamente bloques de copolímeros) manejando el proceso de autoensamblaje.

En esta investigación utilizaremos un templante catiónico en nuestro sistema de óxidos de $ZrO_2 - Al_2O_3$ debido a que el ácido fosfórico empleado crea una especie inorgánica negativa con lo cual adopta la segunda ruta de autoensamblaje de los materiales mesoestructurados.

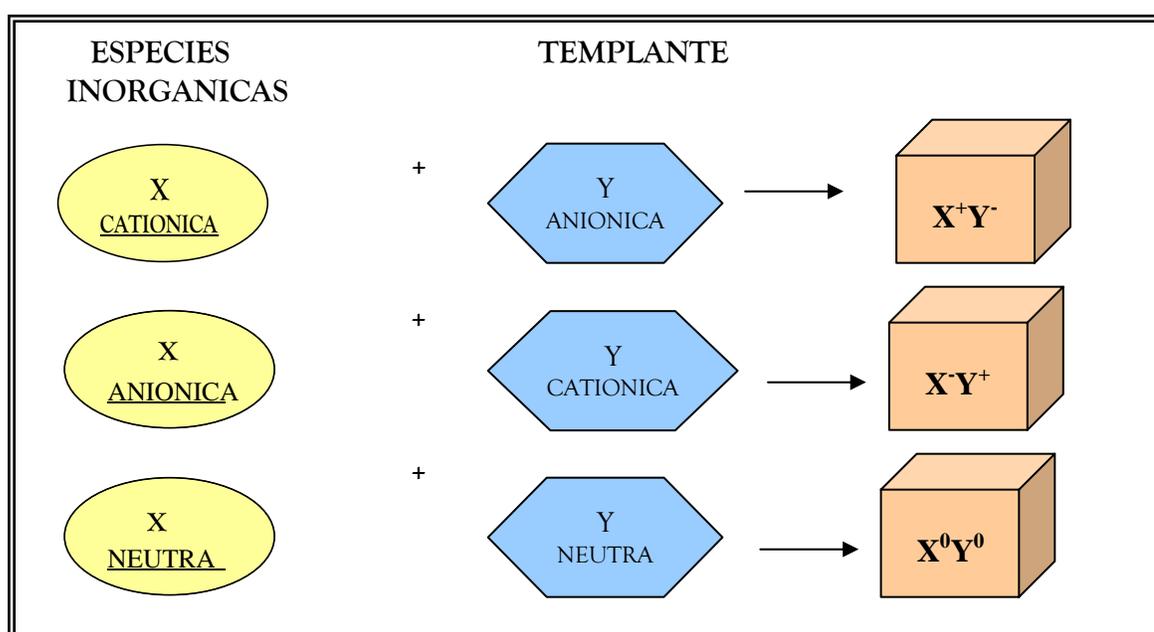


Figura 3.7.- Rutas de Autoensamblaje.

Después del descubrimiento de la familia de materiales M41S de moléculas mesóporosas de silicato, ha sido de gran interés la síntesis de fases mesóporosas sin el uso de silicato, para ello los óxidos metálicos de transición son los sistemas más atractivos para ser empleados en estas síntesis debido a sus propiedades redox y la aplicación como catalizadores y soportes catalíticos.

Algunas de las ventajas que nos dan los materiales mesoporosos son, que los canales o espacios por los cuales se lleva a cabo el proceso de difusión de los reactivos, se encuentran distribuidos de manera homogénea en el material y esto favorece al proceso de adsorción en los sitios activos del catalizador, de igual manera al proceso de desorción.

Donde en un sistema se encuentran los poros dispersos la reacción catalítica se realiza en la zona microporosa (poros menores a 20nm.), pero esta microporosidad con el paso del tiempo se puede obstruir o envenenar con impurezas que disminuyen la reactividad o cambian la selectividad de la reacción, debido a esto es mucho más recomendable tener una porosidad en el rango de los mesóporos (poros entre 2-50nm.).

Para aplicaciones catalíticas se ha propuesto incluir en los mesóporos nanopartículas de metales como oro, molibdeno, níquel, platino, o paladio, en los microporos sería muy difícil tener estas partículas y además los reactivos circulando al mismo tiempo.

Por consiguiente para la estructura mesóporosa obtener un arreglo de poros hexagonal o cúbico, proporciona un gran número de trayectorias, facilitando la difusión y como consecuencia de este ordenamiento un mejoramiento en las propiedades catalíticas del sistema.

3.19.3 ZIRCONIA MESOESTRUCTURADA

Generalmente las rutas de síntesis para la Zirconia mesoestructurada son la no acuosa, con el n-propóxido de Zirconia que comúnmente es llamada ruta sol-gel orgánica debido a que parte de precursores orgánicos. La ruta sol-gel inorgánica ha sido menos estudiada y aplicada para la obtención de zirconia mesoestructurada. Para lograr la mesoestructura de zirconia se han probado varios templantes, pero no se menciona nada relacionado con el autoensamblaje.

3.19.4 ALUMINA MESOESTRUCTURADA

El potencial de la alúmina mesoporosa con respecto a la catálisis, aún no ha sido escrito. Áreas superficiales mayores a 800 m² /gr. y poros entre 2 y 10 nm son característicos de alúmina mesoporosa, preparada por la ruta iónica, no iónica y catiónica.

3.19.5 OXIDOS MIXTOS MESOESTRUCTURADOS

El desarrollo de óxidos mesoestructurados se dio a partir de 1996, y el primer sistema de estudio fue el VPO, en nuestro caso, debido a la importancia que tiene la zirconia y la alúmina como soportes catalíticos, se ha realizado diferentes trabajos empleando técnicas y rutas de síntesis diversas para mesoestructurar estos, mas sin embargo ya existen estudios previos sobre óxidos mixtos mesoestructurados, pero no Superácidos, que es el tema principal de esta investigación.

3.20 METODOS DE SECADO DE POLVOS CERAMICOS.

El secado de un material [26] consiste en la eliminación del agua de humedad del mismo hasta alcanzar el estado de equilibrio termodinámico entre el material y su presión de vapor, como grado máximo de secado.

En el caso de sustancias disueltas no volátiles en un solvente dado, la solución se va concentrando paulatinamente, lo que provoca que las especies iónicas, moleculares disueltas o partículas suspendidas (dispersas) se acerquen cada vez más, favoreciéndose su interacción hasta llegar también a cierta saturación o estado de equilibrio, cuando las especies disueltas se encuentran en estado de equilibrio con su fase sólida. Esto conduce a que al alcanzarse dicho estado de equilibrio, al avanzar la eliminación de solvente, sucede la cristalización, o, en general, la floculación o precipitación de las especies correspondientes disueltas o suspendidas.

El proceso de secado es un proceso endotérmico, en el cual se debe suministrar el calor latente necesario para la evaporización o vaporización del solvente. En algunos casos, algunas sales se someten a altas temperaturas, donde tiene lugar una piróhidrólisis con el agua de cristalización propia.

Por otra parte, en el proceso de secado, en función de las condiciones del proceso de secado (composición, gradiente de temperatura, pH, velocidad de arrastre del vapor eliminado, cantidad de calor suministrado, velocidad de calentamiento, etc.) los sólidos que se producen adquieren sus propiedades de textura, es decir, aquellas dependientes del tamaño de grano: superficie específica y porosidad (forma, volumen y tamaño de poro y su distribución).

En el proceso de eliminación del solvente acuoso del interior de los espacios (poros) que conforman las partículas de un sólido recién formado actúan fuerzas capilares cada vez más intensas a medida que disminuye el

calibre de los capilares, contribuyendo a la consolidación de los aglomerados duros.

La formación de aglomerados se puede controlar utilizando solventes con menor tensión superficial que el agua en la etapa final del secado, sustituyéndola por ellos. Esto favorece no solamente la formación de aglomerados suaves, sino que también evita la formación de posibles fracturas o grietas en el sólido conformado.

Se han propuestos varios métodos de secado de polvos. Entre los más empleados se encuentran el secado convencional (xerogel) y el secado supercrítico (aerogel). Un método novedoso y alternativo de secado es el secado por pulverización (Spray-dryer). El tipo de secado empleado determinará en gran medida las propiedades texturales del producto final tales como distribución de volumen de poro, diámetro promedio de poro, área específica etc. A continuación, se describen brevemente en que consiste cada uno de estos métodos de secado.

3.20.1 SECADO CONVENCIONAL.

Puede dividirse en varias etapas. Primero, el cuerpo se encoge en una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la interfase líquido-vapor permanece en la superficie exterior del cuerpo. La segunda etapa comienza cuando el cuerpo comienza a endurecerse y el líquido se aleja del interior dejando poros llenos de aire cerca de la superficie. A medida que el aire invade los poros, una película continua de líquidos fluye al exterior continuando la evaporación. Finalmente, el secado procede sólo por evaporación del líquido.

La interfase líquido-vapor produce un gran esfuerzo de tensión superficial que ocasiona la ruptura ó colapsamiento de la red polimérica del gel. Este colapsamiento hace que el área específica de los geles disminuya considerablemente.

Se han propuesto una gran variedad de estrategias para evitar la fractura durante el proceso de secado, entre ellos están las siguientes: poros más grandes, envejecimiento, aditivos químicos, secado por congelamiento (Cryogeles) y secado supercrítico (aerogeles).

1. **Poros más grandes.**- Debido a que la presión capilar es inversamente proporcional al tamaño del poro, la forma más obvia de evitar esfuerzos durante el secado es preparar cuerpos con grandes poros. La ventaja de los poros grandes se atribuye a la baja presión capilar que producen; sin embargo, el tener poros grandes implica una disminución en el área específica de los geles.
2. **Envejecimiento:** Envejecer el gel antes de secarlo ayuda a hacer más resistente la red y, por lo tanto, reducir el riesgo de fractura. Sin embargo, el envejecimiento ocasiona una disminución de área específica del gel previamente al secado.

3.20.2 SECADO POR PULVERIZACIÓN (SPRAY-DRYER)

El secado por pulverización ^[9,22,26] se empleó en la realización de este trabajo como método alternativo de secado de polvos cerámicos. El secado por pulverización es una operación que ha sido practicada exitosamente en aplicaciones especiales. A pesar de este hecho, sólo en los últimos años han empezado a encontrar extensa aplicación. El secado por aspersion es usado para secar farmacéuticos, químicos finos, alimentos, químicos orgánicos e inorgánicos, detergentes y en la industria cerámica.

A diferencia de otras operaciones de secado, el secado por pulverización requiere considerar varias operaciones iguales de importantes que el secado.

Estas operaciones incluyen el mezclado y agitación, para preparar convenientemente la alimentación del líquido para atomización y deaeración.

También incluye las operaciones de bombeo de lechados y líquidos de diferentes viscosidades; de la transportación de sólidos, puede ser neumática ó mecánicamente; de la colección de polvos por métodos mecánicos o eléctricos, ó de ambos, y en algunos casos del lavado de gases de escape para remover humos ó recuperar vapores costosos.

El secado por aspersión consta de una cámara cilíndrica grande, casi siempre vertical, en la cual se atomiza el material que se va a desecar en forma de pequeñas gotitas y dentro de la cual se alimenta un gran volumen de gases calientes que basta para abastecer el calor necesario para completar la evaporación del líquido. La transmisión de calor y la transferencia de masa se logran mediante el contacto directo del gas caliente en las gotitas dispersadas. Después de concluir la desecación, el gas enfriado y los sólidos se separan. Las partículas finas se separan del gas en ciclones externos ó recolectores de bolsa.

El secado por aspersión comprende tres procesos unitarios fundamentales que son:

- La atomización del líquido.
- La mezcla de gotitas y gas.
- La desecación de las gotitas del líquido.

La atomización se logra por cualquiera de los tres métodos siguientes:

1. Boquilla de alta presión.
2. Boquilla de dos fluidos.
3. Discos centrífugos de alta viscosidad.
4. contenido de humedad
5. Dispersabilidad o tendencia de aglomerarse

El tamaño de partícula obtenida en un secador por aspersion es afectado principalmente por cuatro factores:

1. Método de atomización.
2. Propiedades del producto que pueden contribuir a porosidades.
3. Contenido de sólidos en la alimentación.
4. Condiciones de secado.

Con estos atomizadores, se pueden dispersar soluciones en gotitas que llegan a tener tamaños del orden de $2\mu\text{m}$. El tamaño de las gotitas mayores raramente excede de $500\mu\text{m}$ Debido a la gran superficie de desecación total y los pequeñísimos tamaños de las gotitas creadas, el tiempo de desecación real en un secador por aspersion se mide en segundo.

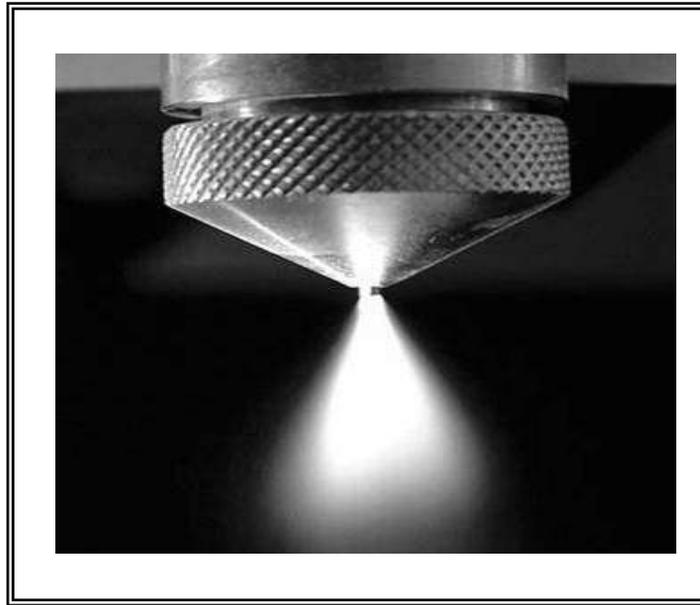


Imagen 3.1.- Tobera de pulverización con un diámetro de salida estándar de 0.7mm.

El uso del secado por pulverización tiene las siguientes ventajas:

1.- La calidad y ciertas propiedades del producto pueden ser eficientemente controladas y variadas mediante el secado por aspersión:

a).- Se obtiene una forma de partícula aproximada a una esfera que puede ser hueca ó solida. Generalmente, la forma esférica de una partícula no se puede obtener mediante otro método de secado.

b).- El tamaño de la partícula del producto puede ser controlado ó variado en un rango conocido mediante el control de las condiciones de operación.

c).- El secado por aspersión conserva la calidad del producto, debido a que el secado es rápido y el material en la zona caliente de secado está siempre húmedo, por lo que el material no se sobrecalienta ni se degrada.

2.- El secado por aspersión presenta algunas ventajas como la alta capacidad de producción, incremento en el rendimiento y el costo de secado por libra de producto, que es más bajo que para otro tipo de secadores.

3.- Los materiales secados mediante este método, no están en contacto con la superficie sólida hasta que se seca. Esto simplifica problemas de corrosión y la selección de materiales de construcción.

4.- El secado por aspersión elimina otras operaciones, tales como la filtración en la alimentación y la reducción del tamaño del producto seco.

5.- Debido a que el rango de temperaturas en este tipo de secador es muy amplio, su eficiencia es comparable con otros tipos de secadores directos como secadores rotatorios y secadores de túnel.

6.- El secado por pulverización es un proceso flexible en cuanto a la forma de operación, puede funcionar continuo o intermitente.

7.- El secado por pulverización es uno de los métodos más económicos de procesamiento para secar materiales. Aunque la inversión del capital inicial es considerable, mano de obra, mantenimiento y costos de energía son generalmente bajos.

Como todo método tiene algunas desventajas que son inherentes a la operación y otras debido a la carencia de conocimiento fundamental de la operación y son las siguientes:

1.- Se observa bajas densidades de volumen total cuando se requiere alta densidad del producto. Este es el caso para materiales inorgánicos.

2.- Un secador de este tipo diseñado para atomización fina es incapaz de producir un producto grueso si así se requiere (es un método inflexible).

3.- Para una cierta capacidad se generan grandes cargas evaporativas en comparación con otros tipos de secadores, esto es debido a la adición de agua para que pueda ser bombeado el material.

4.- Los problemas de recuperación y colección del producto incrementan el costo de secado apreciablemente, especialmente cuando son necesarios filtros de bolsa y depuradores para recobrar los polvos finos del sistema colector de ciclón.

La selección de los parámetros operacionales del proceso de secado de polvos cerámicos son: contenido de sólidos en la suspensión, la velocidad de bombeo, la velocidad de flujo del aire de atomización, la temperatura de entrada a la cámara de secado, y el control del aspirador de aire, ha sido optimizado para diferentes sistemas por diferentes autores ^[28] .

El secado por pulverización, se usa para secar farmacéuticos, químicos finos, alimentos, químicos orgánicos e inorgánicos, industria cerámica, etc., la evaporación en estos secadores es casi instantánea, la temperatura del medio de

secado sufre una rápida reducción y el material seco no alcanza la temperatura final del medio de secado.

El producto de un secador por pulverización, generalmente toma forma esférica sujeta a cierto grado de control, las características de flujo, la libertad para fluir y un adecuado empaquetamiento, son propiedades importantes a favor de los polvos obtenidos en este tipo de secador.

Se estableció, entre otras cosas, que existe una relación entre el tamaño de la partícula de la fase dispersa en la suspensión y el tamaño de la gotita, en un experimento con 15 % de la fase sólida en la suspensión; con menor contenido de sólidos se obtuvieron bajos rendimientos y con 20 g / litro el secado resultó incompleto. Se sabe que los polvos de $ZrO_2 - Al_2O_3$ secados en el secador por pulverización y aglomerados provenientes de la vía de precipitación química están altamente hidratados [27-28], según se estableció por IR, encontrando las señales de 3500 y 1697 cm^{-1} que los autores asignaron al agua libre y adsorbida, determinaron que incluso a 950° C se retenía cierta cantidad de hidróxidos y que, en el secado por pulverización, solamente se eliminan por evaporación hasta la humedad superficial. De este hecho, se deduce que el agua se retiene fuertemente por el compuesto $ZrO_2 - Al_2O_3$.

ANTECEDENTES

Esta parte de la tesis se dedica a la revisión de la literatura científica donde se expondrán los datos generales esenciales de los componentes ZrO_2 y Al_2O_3 y del sistema mixto $ZrO_2-Al_2O_3$ así como de las características de las etapas de procesamiento de las fases precursores de dichos sistemas, se hace énfasis en la preparación de las fases precursoras de los soportes, así como del concepto de acidez.

Pichler y Ziesecke ^[32] realizaron investigaciones en isomerización encontrando que los compuestos mas aditivos en la reacción fueron los catalizadores de oxido de torio y de zirconio actualmente, existe una necesidad muy grande en cuanto a la búsqueda de aditivos alternos para el mejoramiento del índice de octano de las gasolinas. El éter metil-terbutílico (EMTB) es unote los aditivos que se usan para remplazar los compuestos aromáticos en las gasolinas. Sin embargo, la producción del EMTB esta limitada por la cantidad disponible de iso-buteno (iso- C_4). De esta manera, el desarrollo de catalizadores y procesos para la síntesis de iso- C_4 se convierte en un objetivo de importancia nacional. La isomerización es la reacción que convierte el gas de síntesis en iso-butano e iso-buteno.

El cobre soportado en zirconia es activo y selectivo para la síntesis de metanol y en la hidrogenación del CO y del CO_2 para obtener hidrocarburos. También la zirconia soportando Mo muestra un incremento en la actividad de hidrodesulfuración, si lo comparamos con un sistema convencional de Mo soportado en alúmina. Así mismo, se ha demostrado que la zirconia sulfatada es un excelente catalizador de carácter ácido, y gracias a esto puede desempeñar un papel importante en las reacciones de cracking y de isomerización. Una reacción muy estudiada ha sido la isomerización del n-butano, pero en este caso con la zirconia sulfatada y se ha encontrado que ésta tiene un carácter súper ácido con valores de $pK_a = 10^{14}$, lo cuál hace posible que las reacciones de isomerización de alcanos e hidrocarburos se lleven acabo a más bajas temperaturas de reacción.^[33]

3.1. ZIRCONIA (ZrO_2)

Garvie en 1972 ^[29] propuso que, de acuerdo con factores que controlan el intervalo de solubilidad en los sistemas aleados (Hume-Rothery), el óxido estabilizador utilizado debía de contener un catión, con un radio iónico del mismo orden de magnitud que el ion Zr^{+4} , ser soluble en la zirconia y presentar la fase cúbica como fase estable. Dentro de los óxidos mas utilizados e investigados inicialmente se encuentran los óxidos: Y_2O_3 , CaO , MgO y posteriormente CeO_2 que asegura mayor estabilidad de la fase tetragonal o cúbica.

El óxido estabilizador forma una solución sólida con la zirconia y, dependiendo de la cantidad de dopante necesaria podrá constituir una sola fase tetragonal o cúbica o bien, quedará parcialmente estabilizada, si la cantidad de dopante adicionada es insuficiente para mantener toda la estructura en la fase tetragonal o cúbica, lo que resulta es una mezcla de fases que puede estar formada por soluciones sólidas monoclinica y tetragonal/.cúbica, o bien, dependiendo de las condiciones de procesamiento, del tamaño de partícula, del tipo de dopante adicionado y del tratamiento térmico durante o posterior a la sinterización, puede contener también la fase tetragonal metaestable.

Se encontró que, generalmente una zirconia totalmente estabilizada en fase cúbica tenía malas propiedades mecánicas, y que las propiedades de la zirconia parcialmente estabilizada, varían de acuerdo al grado y proporción de fases presentes.

De esta forma, los materiales cerámicos de zirconia tomaron gran interés para los investigadores, ya que, dependiendo de los factores mencionados, se puede "diseñar" la estructura o mezcla de fases resultantes, lo cual es determinante de las propiedades finales del producto y, por lo tanto, del tipo de aplicación particular, para la cual es adecuado este producto.

La zirconia es, por tanto, uno de los materiales en los que puede ser aplicado el concepto de "diseño de materiales", de acuerdo al "diseño y control de la microestructura" y, por lo tanto, de las propiedades del producto final.

Wenbag Zhang & F. P. Glasser ^[35] prepararon soles de zirconia a partir de soluciones 3.65 y 6.17 M en Zr y Al. Para iniciar la reacción de hidrólisis se mezclaron los dos soles agitando constantemente. El gel se envejeció a 20°C, los geles obtenidos se calcinaron a diferentes temperaturas, 200°C a la cual el gel permanece amorfo.

A 300°C aparecen dos picos a 41.5° y 57.5°. Estos cambios indican un cambio en la estructura, acompañado por la pérdida de agua estructural. Este estado persiste hasta 800°C mostrando sólo cambios en las intensidades de los picos.

A 400°C el espectro de IR mostró que toda el agua estructural con el nitrato restante se elimina. No se registró ningún cambio entre 400 y 1000°C por IR. Pero por difracción de rayos X se detectó que la fase cristalina de la ZrO_2 aparece a 800°C. La simetría obtenida aparentemente es cúbica y continuando con el calentamiento hasta 1000°C, la $c-ZrO_2$ se transforma en $t-ZrO_2$.

Se encontró que esta fase se estabiliza a mayor temperatura cuando se adiciona una cantidad de Al_2O_3 mayor a la que se puede incorporar en solución sólida con la zirconia, el mecanismo mediante el cual se estabiliza la fase tetragonal de la zirconia no está claro, a pesar de esto la alúmina actúa como un inhibidor de crecimiento de grano para la zirconia. La mayor parte del exceso de la alúmina permanece como un componente amorfo, las primeras reflexiones (débiles) de alfa-alúmina aparecen a 1000°C. Se reporta que se pueden obtener geles de $ZrO_2 - AlO_3$ a partir de precursores inorgánicos. La gelación se produce

porque el sol de alúmina que tiene un pH mayor acelera la polimerización de los iones.

3.12 ALÚMINA (Al_2O_3).

L Kronberg.^[12]La α alúmina posee una geometría trigonal con un centro romboédrico de bravais (grupo espacial R-3c(No. 167)) y tiene 10 átomos en su celda unitaria. Esta estructura esta descrita en detalle por M. La estructura de la α -alúmina se puede describir como una estructura hcp de iones oxígenos, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes de aluminio ordenados en el arreglo. Los parámetros de la celda hexagonal de α -alúmina son : $C = 1.297$ nm y $a = 0.475$ nm, con $c/a = 2.73$ y corresponde a 6 capas de oxígenos a través del eje c de la celda unitaria. Para el oxígeno sólo los parámetros de celda (tres capas de oxígeno), $c/a = 1.58$, ligeramente menor al valor ideal de 1.63, asociado con un modelo esférico.

Kvashonskii V.I et al.^[30] las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del cristal, grado de cristalinidad, temperatura de calentamiento y la presencia o la ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así la Bohemita bien cristalizada tiene un tamaño de cristal de 500Å de diámetro mientras que la Pseudobohemita lo tiene de 50Å.

Esto trae consigo que al no tener la bohemita micro-porosidad y que si la tiene la Pseudobohemita, a la primera se le dificulta mas la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la Pseudobohemita, requiere de mayor temperatura para ello que la Pseudobohemita. En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, gibbsita y Bayerita, estas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del tamaño de la partícula y de la humedad

K. Weters,^[31] las diferencias en la secuencias de transformaciones de fases dependen de la estructura de los precursores de alúmina, los rangos de temperatura de estabilización, dados en las diferentes etapas de transición son aproximados y dependen, entre otras cosas, del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales precursores y la historia térmica siguiente; todas esas fases de alúmina son reproducibles y estables a temperatura ambiente, pero la ausencia de transformaciones de fase son irreversibles.

3.13 SISTEMA MIXTO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

M. L. Guevara-Franco et al.^[34] , En este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de alúmina y zirconia por el método sol-gel, y se estudió el efecto de la sulfatación en las propiedades del soporte, probando 3 métodos y dos fuentes de sulfato resultados mostraron que la sulfatación con ácido sulfúrico favorece una mayor cantidad de azufre remanente y la formación de materiales más porosos, lo cual también se ve reflejado en una disminución de área específica, disminución del grado de cristalinidad y mayor concentración de sitios ácidos por unidad de área. El producto principal en la deshidratación del 2-propanol fue propileno y pequeñas cantidades de éter diisopropílico. La actividad en la isomerización del n-hexano fue mejor en las muestras tratadas con ácido sulfúrico.

Wenbag Zhang and F. P. Glasser ^[23] prepararon diferentes soluciones acuosas a partir de sales comercialmente disponibles de Al^{3+} y Zr^{4+} que fueron hidrolizadas y son referidas como soles de $\text{ZrO}_2 - \text{AlO}_3$. La polimerización se inició mezclando las soluciones en las proporciones adecuadas. Conforme la acidez disminuye, se produce una hidrólisis irreversible acompañada por un incremento en el grado de polimerización y quizás un cambio en la estructura del polímero.

Esta estructura cambia de una con uniones OH^- de manera preferencial a otra con uniones O^{2-} en mayor grado. Un polímero que se forma de esta manera

puede tener gran cantidad de iones metálicos que van de 10 hasta por lo menos 100. Los iones Al^{3+} pueden ser hidrolizados extensamente para formar soluciones que contengan hidróxidos polinucleares complejos, especialmente cerca de $pH = 3$. Normalmente el Al^{3+} en solución tiene un número de hidratación de 6. Por ejemplo, una especie polinuclear, la cual predomina en soluciones supersaturadas entre el pH 3.5 y 4.5, se postula que puede ser $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, y contiene Al tetraédrico y octaédrico en relación 1:12. Los tiempos de gelación a temperatura constante dependen en mayor medida de la concentración de la solución o de los sales, debido a los parámetros clave de la cinética de reacción: $V = k[Zr^{4+}]^m[Al^{3+}]^n$, donde se refiere a concentración molar de las especies designadas y V es el parámetro de velocidad de reacción.

El tiempo de gelación, t_g , es el inverso del parámetro de velocidad, V . En general entre mas baja sea la concentración de los reactantes en el sistema, mas largo será el tiempo de gelación. Las variables que afectan los tiempos de gelación puede ser descritos de la siguiente manera. A molaridades constantes de los componentes incrementando el contenido del sol de Al_2O_3 en la mezcla disminuye el tiempo de gelación.

Entre mayor sea el contenido del sol de Al_2O_3 , agua o ambos, en la mezcla inicial mas difícil es densificar el gel resultante durante subsiguiente procesamiento. La sal de Al incrementa el pH de la solución y consecuentemente aparece mas Zr como hidróxido, el cual inhibe la polimerización de Zr^{4+} y por lo tanto impide la formación del gel. Cuando el contenido de Al_2O_3 o agua excede al punto critico, no se pueden obtener geles. La constante del producto de solubilidad de $Zr(OH)_4$ es cerca de 10^{-56} , así que es fácil precipitar el hidróxido de zirconio incluso a pH bajo (2-3) obteniendo la polimerización y la formación del gel. Sin embargo la precipitación de hidróxido de zirconio no es deseable.

El tiempo de gelación también depende fuertemente de la basicidad, la cual es función de los diferentes precursores utilizados, tales como cloruros o nitratos. Así, la naturaleza del anión también afecta la formación del gel. Esto puede ser controlado; por ejemplo la relación OH^- a NO_3^- se reguló con la desnitración parcial de los precursores sin afectar la estabilidad del sol. Entre mayor fue el pH de los precursores, menor fue el tiempo de gelación. Sin duda la gelación se inicia por activación del OH^- porque la polimerización de Zr^{4+} se lleva a cabo mas rápidamente a pH alto.

Algunas veces se utilizan catalizadores ácidos en el procesamiento sol-gel para incrementar la velocidad de la hidrólisis y la polimerización, y el tiempo de gelación de estos sistemas puede cambiar por la presencia de catalizadores ácidos.

Conforme la temperatura disminuye, el tiempo de gelación se incrementa marcadamente; la relación entre estos factores es exponencial. Ya que la temperatura afecta la velocidad de reacción (ej. La polimerización), una energía de activación, E , se puede calcular a partir de la ecuación de Arrhenius, $k = A \exp(-E/RT)$. La energía de activación calculada utilizando tratamiento de regresión de los datos es aproximadamente 76.9 kJ/mol. Esta baja energía de activación implica que el proceso es rápido y puede llevarse a cabo a todas las temperaturas en las que la fase acuosa este presente.

Durante la gelación el pH de la fase líquida aumenta. El pH se incrementa rápidamente al inicio pero luego es mas despacio conforme la reacción se lleva a cabo. Este cambio sucede porque los iones OH^- son reemplazados durante la reacción de polimerización. Durante el tiempo de gelación la viscosidad de la muestra se incrementa progresivamente. La velocidad del incremento inicial fue baja, pero mas allá de un valor critico, se incrementa rápidamente. Los patrones

de difracción de rayos X muestran que el gel es desordenado, tiene una estructura rudimentaria la cual se conserva sin cambio alguno durante el secado a temperaturas de 300°C.

El análisis térmico muestra que el gel pierde la mayor cantidad de agua a temperaturas menores a 120°C lo cual se considera como agua libre, es decir, durante la pérdida de ésta no se afecta la red del gel, y esto resulta en un incremento en la porosidad. Agua remanente se pierde a un rango de 200-300°C, y probablemente es agua que forma parte de la estructura del gel. A 500°C el gel esta completamente seco; posterior perdida de peso entre 500 y 1000°C es sólo cerca de 1 %.

Se obtuvo como conclusión que los geles inorgánicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se pueden obtener fácilmente a partir de las sales de los metales como precursores. El mecanismo de la transformación sol-gel es la polimerización de Zr^{4+} a un pH condicionado por la solución de Al^{3+} y puede de esta manera ser controlado por la concentración del Al, el volumen de la solución, nitratos como precursores, y la relación $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$. La temperatura también afecta fuertemente el tiempo de gelación. Entre menos básicos sean los precursores, o mas baja sea la temperatura, el tiempo de gelación será mayor. El gel es básicamente amorfo, pero tiene una estructura rudimentaria con respecto al arreglo de los vecinos más cercanos.

En 1998 L. Gao, et al.^[35] prepararon polvos 80% mol ZrO_2 -20% mol Al_2O_3 a partir de las sales de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y amonía. Las dos primeras sales se mezclaron y disolvieron en agua destilada en concentraciones apropiadas para dar la relación 20:80 alúmina-zirconia. La solución se agitó a temperatura ambiente, luego se adicionó rápidamente la amonía hasta completar la co-precipitación.

El gel obtenido se lavó con agua destilada hasta eliminar los iones cloruro, se trató con ultrasonido durante 45min y luego se secó a 100°C, y posteriormente se calcinó a diferentes temperaturas (450, 550 y 650°C después a intervalos de 50° hasta llegar a 1300°C). No se obtuvieron fases cristalinas a temperaturas de calcinación por debajo de 780°C. De los diagramas de DTA se obtuvieron dos picos endotérmicos a 150 y 310°C, que se cree son debidos a la desorción de agua adsorbida y a grupos OH. A 790 se observó un pico exotérmico debido a la cristalización de la muestra.

Para el caso del gel de zirconia puro se encontró que la cristalización comienza a 450°C con la formación de m-ZrO₂ la muestra de alúmina mostró deshidratación a 400°C, con la formación de la fase cristalina y -Al₂O₃. Con el incremento de la temperatura, la fase que se obtuvo fue la θ alrededor de 900°C, y luego la fase estable a arriba de 1200°C.

Las fases cristalinas formadas como resultado de la calcinación del sistema mixto fueron, inicialmente la fase cúbica estable hasta 900°C, después a temperaturas mayores se transformó en la fase tetragonal, transformación completada hasta 1000°C. Conforme apareció la fase t-ZrO₂ aparecieron pequeñas cantidades de la fase θ - Al₂O₃, mostrando que la alúmina esta presente en las fases t- ZrO₂ y c- ZrO₂ a bajas temperaturas, pero ya se ha excedido la solubilidad. A 1100°C hay un cambio repentino en las fases, se obtiene en mayor cantidad la fase m- ZrO₂ en los productos, y con el incremento en la temperatura la cantidad de fase m- ZrO₂ se incrementa a expensas de la fase t- ZrO₂.

Mientras tanto el contenido de alúmina residual se incrementa hasta 1150°C pero por arriba de esta temperatura, permanece aproximadamente constante, transformándose en la fase α por arriba de 1200°C

3.14 CATALIZADORES SUPERACIDOS

En 1979, Arata et al.^[36], reportaron que la zirconia, con un tratamiento apropiado con ácido sulfúrico o sulfato de amonio, exhibía una fuerza acida muy fuerte capaz de catalizar la isomerización de n-butano a isobutano a temperatura ambiente. Esta actividad catalítica es única comparada con catalizadores sólidos ácidos típicos, como zeolitas, las cuales no presentan actividad alguna a temperaturas tan bajas.

Utilizando los indicadores Hammett y Arata determinaron que la zirconia sulfatada (denotada como ZS en los sucesivos) es un ácido 10^4 veces más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%. Los ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico son llamados superácidos. Por esto, SZ con $-H_o = 16$ se consideró como el sólido superácido más fuerte. Sin embargo, la superacidez de ZS ha sido cuestionada por varios autores que afirman que la ZS es un sólido con fuerza acida comparable a la del ácido sulfúrico o a la fuerza de algunas zeolitas.

Desde el descubrimiento de su fuerza acida, la SZ ha llamado mucho la atención como un catalizador potencial. La razón principal se asocia con la necesidad para la creación de nuevos procesos benignos para el ambiente. Esta tendencia se ilustra con la producción de gasolinas alquiladas a partir de la alquilación de isobutano con butenos.

La tecnología actual emplea HF o H_2SO_4 como catalizadores los cuales presentan muchas desventajas, alta toxicidad, corrosión extrema y el riesgo inherente debido al manejo de volúmenes elevados de los ácidos en fase líquida. Otro ejemplo relevante es el uso de la ZS en la reformulación de gasolinas. Actualmente, hay una tendencia mundial que es disminución del contenido de aromáticos en las gasolinas debido a su toxicidad. La pérdida del octanaje como resultado de la eliminación de los aromáticos se puede mitigar con la adición de otros compuestos de alto octanaje como hidrocarburos de muchas cadenas.

La fuerza acida y la actividad excepcional de la ZS la hacen atractiva como catalizador en procesos para producción de hidrocarburos a partir de reacciones como hidroisomerización, hidrocracking, alquilación; y oligomerización.

Se han efectuado muchos estudios para la síntesis de ZS y para la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y comportamiento en variadas reacciones químicas. Existen numerosas revisiones disponibles de este catalizador en la literatura, sin embargo, todavía hay mucho por entender, por ejemplo, la fuerza de los sitios ácidos en la ZS, la naturaleza de los sitios activos, el papel de los sitios de Lewis y Brónsted en el catalizador, y el papel del ion sulfato en la ZS son controversiales hasta el momento.

Se han realizado muchos experimentos para determinar la naturaleza de los sitios ácidos en estos catalizadores, es decir, en como se mejora la superficie de la zirconia con la sulfatación. Empleando espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) e infrarrojo (IR).

Yamaguchi et al.^[37] estudio por primera vez la estructura de los sitios ácidos en varios óxidos sulfatados, (Fe_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), los cuales muestran fuerte acidez o elevada actividad catalítica para reacciones ácido-catalizadas. Los datos de XPS revelaron que el estado de oxidación del azufre en los catalizadores que mostraron elevada actividad en las reacciones ácido-catalizadas fue S^{6+} . Los catalizadores con azufre en estado de oxidación menor fueron inactivos, todos estos óxidos sulfatados mostraron el mismo espectro IR, el cual fue muy parecido al de los complejos sulfato bidentados inorgánicos, lo que sugiere que sobre la superficie del óxido se forman estructuras similares con el azufre. Datos IR de piridina adsorbida en la muestra tratada en vacío a $400^\circ\text{-}500^\circ\text{C}$ mostraron la existencia sólo de sitios ácidos de Lewis.

3.15 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS

Los científicos de Mobil^[38] llevaron a cabo la síntesis típica de materiales tipo MCM-41, es como sigue. Una solución formada por cationes de Hexadecil-amonio se combina con Capatal Alúmina, una solución de Tetra-metil-amonio silicato y se precipita con silica con fuerte agitación. La mezcla se calienta en autoclave a 423°K por 48 hrs. Después se enfría a temperatura ambiente el sólido resultante se recupera por filtración, posteriormente se lava con agua y se seca en aire a temperatura ambiente. El producto resultante se calcina a 813°K por 1 hora en Nitrógeno y posteriormente por 6 horas en aire. Muchos otros autores han utilizado diferentes condiciones de síntesis y diferentes precursores de silica y varios tipos de surfactantes para obtener materiales tipo MCM-41 y materiales mesoporosos relacionados. Se ha encontrado que la estructura y las dimensiones del poro de los materiales tipo MCM-41 tienen relación con el tipo de surfactante, longitud de la cadena y la solución química.

Kresge et al.,^[39] prepararon diferentes materiales tipo MCM-41 variando las condiciones de síntesis y con diferentes iones surfactantes, además de usar mesitileno. Estos materiales pueden ser sintetizados de una gran variedad de silicas y se pueden preparar tanto en forma de silicatos o aluminosilicatos. Los productos finales muestran, un arreglo hexagonal y canales uniformes con tamaño de poro desde 20 a 1400 Å; las variables críticas que determinan la naturaleza del producto son : la naturaleza del surfactante, incluyendo la longitud de la cadena de carbonos, concentración, relación molar Surfactante/silica y las condiciones de reacción. De manera general, se encontró que, el tamaño de poro aumenta al incrementarse la longitud de la cadena de carbono cuando comparamos condiciones de reacción similares, materiales con poros grandes se obtienen adicionando orgánicos auxiliares (mesitileno) ; de cualquier manera, el material final muestra irregularidades en el arreglo hexagonal.

Lin et. al.^[40] Investigaron factores cruciales, que controlan la formación de los materiales tipo MCM-41. Utilizó Silicato de sodio como precursor, y se encontró que se logra una estructura tubular de MCM-41 sólo con un alto contenido de agua (agua/silica entre 80-65); por debajo de esta relación se inhibía la formación de la estructura. La adición de sales (KNO_3 y NaBr) tienen el efecto de reducir la repulsión electrostática entre la cabeza del grupo surfactante y así promover la transición hexagonal a laminar; sugiriendo que la adición de sales puede proporcionar otro método en la fabricación de adaptar la morfología de materiales MCM-41. Finalmente, encontraron que la temperatura también afecta la morfología del material final, a 293°K la morfología estaba en forma de plato, a 303°K exclusivamente forma tubular, y a mayores temperaturas la morfología se degrada. También una proporción de Si/Al estrecha específica se necesita para la formación de MCM-41.

Stucky et al.,^[41] desarrollaron un procedimiento general para la síntesis de óxidos metálicos mesoporosos ordenados con grandes poros, incluyendo TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , HfO_2 , usando bloques copoliméricos de óxido poli alqueno amfifílico como agente que dirige la estructura en soluciones no acuosas para organizar la red que forma las especies óxido metálicos. Se encontró que estos óxidos mesoporosos son térmicamente estables tienen estructuras inorgánicas robustas y el espesor de pared del canal tiene un tamaño de poro de 140 \AA . La formación de estos óxidos metálicos ordenados mesoscópicamente tiene que ser con mecanismos de ensamblaje con el óxido inorgánico y el bloque de copolímero. El mecanismo de ensamblaje propuesto para estos óxidos metálicos mesoporosos es una interacción de manera compleja del bloque copolímero-metal en conjunción con fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals que obliga a dirigir la formación de la mesoestructura. Tales materiales mesoporosos tienen el potencial excelente para las aplicaciones como soportes catalíticos con altas áreas superficiales y actividad catalítica.

3.16 TEMPLANTES CATIONICOS Y ANIÓNICOS.

Young-Woong Suh et al.,^[42] prepararon Zr- atrane derivado de n- propóxido de zirconio y TEAH(triethanolamina) en THF(tetra-hidro-furano). El surfactante CTAB(Bromuro de cetil-trimetil-amonio) u **OTAB (Bromuro de octadecetil-trimetil-amonio)** fue agregado al Zr-atrane disuelto en NaOH y agitado vigorosamente a 120 °C, al que, posteriormente se le dio un tratamiento hidrotérmico por 2 días y se lavo en etanol para posteriormente secarlo. Finalmente, se calcinó a 500-600 °C en aire por 6 hrs. Reportan áreas BET en el rango de los 280-400 m²/g-/ aún después de la calcinación a 600 ° C.

Michael S. Wong and Jakie Y. Ying., ^[43] Los surfactantes aniónicos con grupos principales fosfato, carboxilato, sulfato y sulfonatos conducen a la obtención de fases desordenadas hexagonales y laminares. La zirconia mesóporosa con altas áreas superficiales podría ser obtenida a través de la calcinación de materiales templados con anfipáticos fosfatos: Los grupos principales fosfato permanecen en la pared de los poros y parecen ser necesarios para la estabilidad térmica. Se ha encontrado que los anfipáticos de aminas no iónicas, llevan a la obtención de Zirconia mesóestructurada menos ordenada, debido a la débil interacción con el precursor n-propóxido de Zirconia.

J.L. Blin et al,^[44] la formación de zirconia mesóporosa ha sido mejorada con la optimización de las condiciones de síntesis adicionando a la estructura agentes estabilizadores como aniones sulfato o fosfato, la temperatura y el tiempo son fundamentales en la síntesis, se observo que a baja temperatura o para cortos tiempos a alta temperatura se obtienen materiales supermicroporosos, pero si, son sometidos a tratamientos hidrotérmicos prolongados, las paredes de los microporos se rompen adyacentemente formando así mesóporos. Los materiales obtenidos tienen un tamaño de poro uniforme alrededor de 300 m² /gr.

Mondragón ^[45] Sintetizó catalizadores del sistema Al₂O₃-ZrO₂ obtenidos químicamente por coprecipitación. Las variables estudiadas fueron la variación

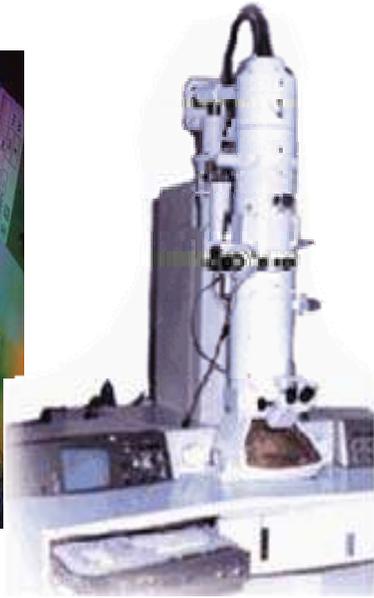
del contenido de alúmina en el sistema mixto y la sulfatación con diferentes volúmenes de ácido sulfúrico. Las partículas de los xerogeles de zirconia y de zirconia-alúmina obtenidas después del secado por pulverización fueron de morfología esférica y de tamaño micrométrico (MEB). Los catalizadores con propiedades ácidas activados presentaron áreas superficiales desde 99 hasta 287m²/g dependiendo del volumen de ácido sulfúrico empleado en la sulfatación de los hidrogeles del sistema mixto zirconia-alúmina.

Se encontró que la sulfatación retrasa la cristalización de las fases puras de zirconia y alúmina. Otro efecto que esta retarda la cristalización de la zirconia y de la alúmina en el sistema mixto es la fuerte interacción entre enlaces Zr-O-Al. La actividad catalítica disminuyó con el incremento de la alúmina, debido a que puede estar afectando la fuerza de enlace de los hidróxidos adyacentes a los grupos sulfates, los hidroxilos se piensa que pueden proveer los protones que son considerados como los responsables de la actividad catalítica. Esto nos indica que la fuerza ácida de la zirconia sulfatada puede modificarse por la incorporación de la alúmina, de esta manera se puede modificar el efecto inductivo generado por el grupo sulfato soportado sobre dicho sistema.

Benjume ^[46] Sintetizó catalizadores del sistema mixto Al₂O₃-ZrO₂ por la ruta sol-gel y el método alternativo de auto-ensamblaje, utilizando surfactantes iónicos y no iónicos, logro obtener fases mesopórosas térmicamente estables del sistema Al₂O₃-ZrO₂, mediante el uso de templantes no iónicos. Las iteraciones de la fase orgánica y los templantes iónicos implicaron energías de enlace fuertes, debido a esto las mesoestructuras obtenidas con templantes iónicos no fueron térmicamente estables.

Los catalizadores activados presentaron áreas superficiales desde 49 hasta 250 m²/gr. Todos los catalizadores presentaron isoterma de adsorción del tipo IV, característica de materiales mesopórosos, con una distribución unimodal de diámetro de poro (3-7 nm.). la actividad catalítica del sistema de óxidos mixtos Al₂O₃-ZrO₂ mesopórosos fue 10 veces mayor que para los preparados por la ruta sol-gel.

CAPÍTULO



4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

*"Experiencia es el nombre que damos a
nuestras equivocaciones"*

Oscar Wilde

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

RUTA DE SINTESIS

Se emplearon las sales orgánicas grado reactivo marca Aldrich de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Para la coprecipitación química del gel mixto se empleo hidróxido de Amonio al 28% y agua desionizada. El pH de las soluciones durante la síntesis fue ajustado con el hidróxido de Amonio. El Bromuro de hexadeciltrimetil amonio fue usado como surfactante catiónico. Se formularon cuatro composiciones del sistema mixto y los puros como referencia. Cada formulación de sistema mixto se fosfato con 5 ml de H_3PO_4 0.5 N.

4.1 DESCRIPCIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS

La ruta de síntesis para los catalizadores del sistema mixto $ZrO_2-Al_2O_3$ fue por coprecipitación, mediante la disolución de las sales $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, en agua desionizada con lo cual se obtuvo una solución 0.06 M que se agito vigorosamente durante 30 min. y se calentó entre 70-75°C.

De manera simultanea se preparó el templante, una solución de Bromuro de hexadeciltrimetil amonio disuelta con agua desionizada, que se agito vigorosamente durante 30 min. y se calentó entre 70-75°C este templante fue catiónico, que de manera particular utilizamos en esta investigación.

Para la incorporación de estas dos soluciones se ajusto la primera solución con hidróxido de amonio a un pH entre 8-9^[No] debido al comportamiento electrocinético de nuestro material.

Después se procedió a la incorporación de las dos soluciones, que se hicieron reaccionar por 1 hora retirando el calentamiento. Después de el tiempo de reacción, se realizo la coprecipitación, adicionando rápidamente hidróxido

de amonio de tal manera que se alcanzó un pH entre 9.5-10, agitando nuevamente por 24 Hrs. a temperatura ambiente.

Terminadas las 24 Hrs. de agitación, se obtuvo un precipitado, que se separó por filtración y se lavó con agua desionizada caliente, hasta que la prueba para la determinación de iones cloruros fue negativa.

El resultado de la filtración fue un gel, que se trató térmicamente por tres días en una estufa a 100°C, después de estos tres días este gel se fosfato con 5 ml de H₃PO₄, para después dispersarlo en una mezcla de agua: alcohol etílico en relación 1:1, que se agitó con ultrasonido para ser alimentado posteriormente al secado por pulverización (spray dryer).

De esta manera se realizó la síntesis para cuatro composiciones en el sistema de estudio ZrO₂-Al₂O₃ y los óxidos de Zirconio y Aluminio (como se muestran en la siguiente tabla).

SISTEMA	COMPOSICION ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	SURFACTANTE
<i>Zirconia pura (ZrO₂)</i>	100-0	Bromuro hexadeciltrimetil amonio
<i>Zirconia-Alumina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	80-20	Bromuro hexadeciltrimetil amonio
<i>Zirconia-Alumina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	60-40	Bromuro hexadeciltrimetil amonio
<i>Zirconia-Alumina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	40-60	Bromuro hexadeciltrimetil amonio
<i>Zirconia-Alumina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	20-80	Bromuro hexadeciltrimetil amonio
<i>Alumina pura (Al₂O₃)</i>	0-100	Bromuro hexadeciltrimetil amonio

Tabla 4.1 Formulación de composiciones para la formulación del sistema ZrO₂-Al₂O₃, y surfactante utilizado en cada caso.

Para entender mejor la utilización de los plantillas, recordaremos el capítulo III de esta investigación, debido al comportamiento electrocinético de el sistema ZrO₂-Al₂O₃ el pH es un factor muy importante debido a que para pH's entre (3.5 – 5) se tienen especies policatiónicas, que se rechazarán entre sí, pero

que se atraerán por medio de fuerzas coulombicas con los templates aniónicos, para pH's entre (8 – 9) tenemos especies polianiónicas que se rechazaran entre si , pero se atraerán por medio de fuerzas coulombicas con los templates catiónicos como se muestra en la siguiente figura.

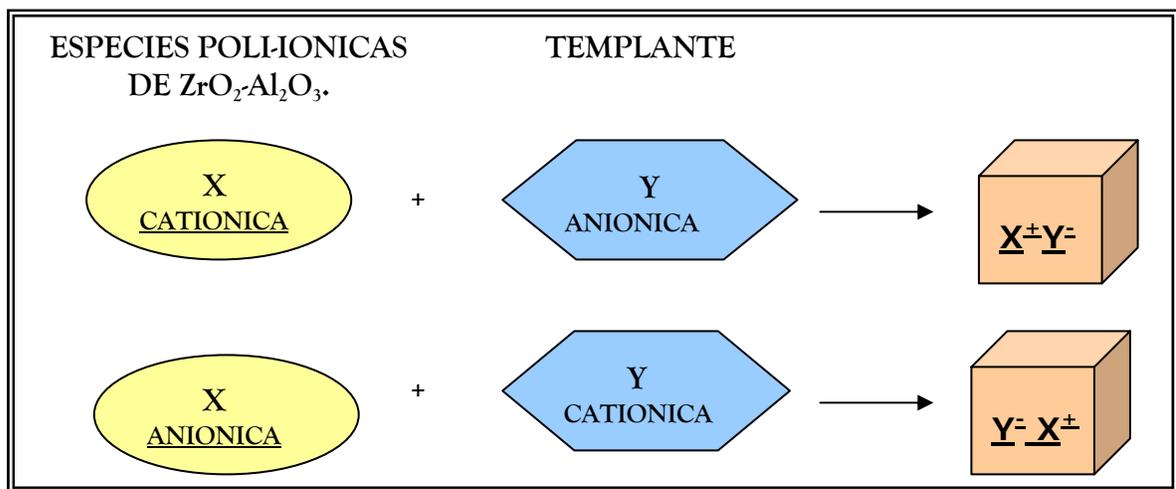


Figura 4.1.- Tipos de ensamblaje entre especies poli-iónicas de $ZrO_2-Al_2O_3$ con templates aniónicos y catiónicos.

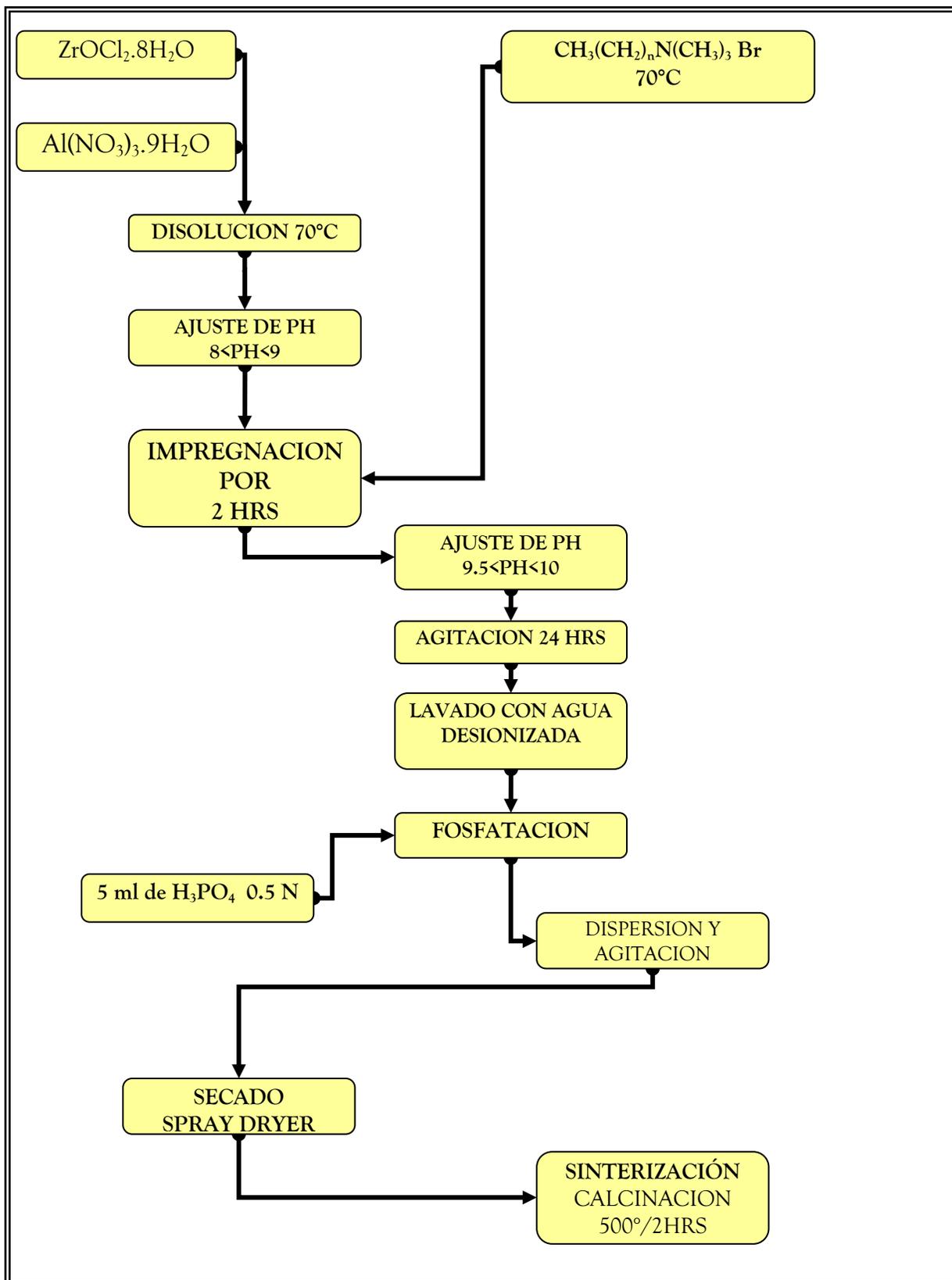


Figura 4.2 Ruta de síntesis de los catalizadores del sistema mixto $ZrO_2-Al_2O_3$.

4.2.- SECADO POR PULVERIZACIÓN EN EL MINI-SPRAY-DRYER ADL31.



Imagen 4.1.- Fotografía del Mini-Spray-Dyer ADL31 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. en. Morelia Michoacán.

Muchos productos se utilizan preferentemente como sólidos. Ello facilita el almacenaje y dosificación o es imprescindible para el uso. La pulverización es un método que ahorra tiempo y material, para convertir incluso pequeñas cantidades de sustancia en polvo. Las ventajas frente a la liofilización son un rendimiento mayor y unos tiempos de procesamiento más cortos. Los bajos tiempos de residencia y el efecto refrigerador a través de la evaporación posibilitan trabajar eficazmente con productos sensibles a la temperatura. En caso de trabajar con disolventes orgánicos, la carga térmica se reduce al mínimo.

4.3.- RAZONES DEL USO DEL MINI SPRAY-DRYER.

Las razones principales por las cuales se ha propuesto como método de secado de polvos de $ZrO_2-Al_2O_3$ son las siguientes:

1).- El tiempo de secado en el Mini Spray-Dryer se mide en segundos, es decir el proceso de secado es prácticamente instantáneo, a diferencia de otros métodos en los cuales se requieren horas (secado superficial) e incluso días (secado convencional) para completar el proceso de secado.

2).- Dependiendo de las condiciones de operación del Mini Spray-Dryer podemos controlar y variar eficientemente ciertas propiedades del producto final, tales como densidad del producto, tamaño de aglomerado, propiedades texturales, etc.. Además es el único método de secado en el cual se obtienen partículas altamente porosas en forma esférica.

3).- Comparando el esfuerzo en la superficie de un plato, de un cilindro y de una esfera, se ha encontrado (33,34) que la tensión superficial en el gel disminuye en el siguiente orden: Plato: 1/3, cilindro: 1/4, y una esfera: 1/5. El esfuerzo más bajo refleja que los gradientes de presión más bajos se presentan en formas esféricas.

Como ya se a explicado el gel que se seca vía Mini Spray-Dryer al ser pulverizado en la punta de la boquilla de atomización forma pequeñísimas esferas (gotas) alrededor de la cámara de secado, entonces esta geometría favorecerá que el esfuerzo de la tensión superficial en la interfase líquido-vapor de las gotitas sea menor y por lo tanto se espera que el área específica de los geles no se reduzca considerablemente.

4).- Además, la magnitud de la tensión en la red delgas aumenta en proporción en el tamaño del cuerpo. En el caso del Mini Spray-Dryer toda la masa

del gel es dividida en un número de gotitas, por lo que el esfuerzo de tensión superficial es menor en cada gotita que en toda la masa del gel, es decir, el esfuerzo de tensión superficial se divide en cada gotita individual.

Sin embargo, las propiedades del producto están sujetos a variaciones causadas por:

- 1.- Diferencias en las propiedades físicas y químicas del material alimentado.
- 2.- Variación en la concentración de la alimentación.
- 3.- Variación en la temperatura de la alimentación.
- 4.- Variación en la temperatura del aire.
- 5.- Variaciones debido a los métodos y condiciones de atomización.

Algunas propiedades del producto de mayor interés en aplicaciones de secado por aspersion son:

- 1.- Densidad del volumen total y densidad de la partícula.
- 2.- Tamaño y distribución de la partícula.
- 3.- Contenido de humedad.
- 4.- Dispersabilidad o tendencia de aglomerarse.

El tamaño de partícula obtenida en el Mini Spray-Dryer es afectado principalmente por cuatro factores.

- 1.- Método de atomización.
- 2.- Propiedades del producto que pueden contribuir a porosidades.
- 3.- Contenido de sólidos en la alimentación.
- 4.- Condiciones de secado.

El diagrama esquemático del Mini Spray-Dryer empleado para la realización de este trabajo se ilustra en la siguiente figura.

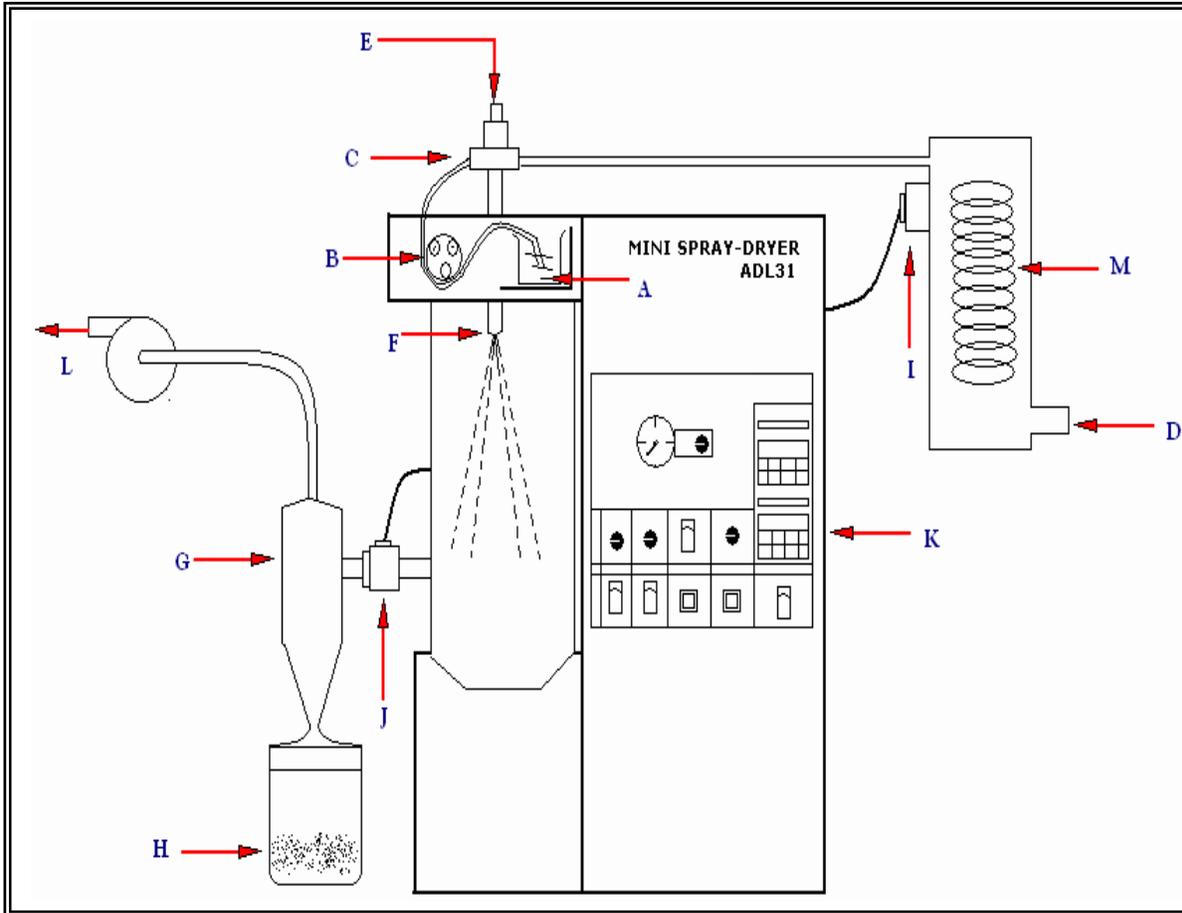


Figura 4.3.- Esquema del Mini Spray-Dryer del IIM. A) Solución a alimentar, B) Bomba de alimentación, C) Entrada de alimentación a la tobera, D) Entrada de Aire, E) Tobera, F) Aspersor, G) Ciclón, H) Recipiente de producto seco, I) Termopar de aire a la entrada, J) Termopar de aire a la salida, K) Control del Mini Spray-Dryer, L) Gases de escape, M) Calentador de aire a la entrada.

4.4.- OPERACIÓN DEL MINI SPRAY-DRYER ADL31.

Para su operación las condiciones fueron las siguientes: Presión del aire de pulverización = 2 Kg/cm², Temperatura de salida = 80°C, un porcentaje de aspiración = 40 % y la velocidad de alimentación de la bomba constante = 40 % (16.67 ml/ min.).

La solución fue bombeada a la boquilla de atomización mediante una bomba peristáltica con una capacidad máxima de 28 ml/min, el aire presurizado se controla por una válvula de aguja y se envía a la boquilla de pulverización la cual tiene un diámetro de 400 µm.

Así, el aire se mezcla con la suspensión. El pulverizado tiene lugar en la parte superior de la cámara de secado, donde se forman las gotitas con un diámetro promedio de $20\ \mu\text{m}$.

El aire se succiona dentro del equipo mediante un aspirador con un flujo variable y un valor máximo de $0.7\ \text{m}^3/\text{min}$; se calienta por una resistencia eléctrica con un rango de temperatura de entrada de 40 a 230°C , dependiendo de la cantidad de flujo de aire y un rango de temperatura de salida de 40 a 110°C con un control de temperatura con exactitud de $\pm 1\%$.

El aire caliente se pone en contacto con las gotas de la muestra pulverizada, las cuales se secan instantáneamente. Debido a que el área de contacto de la muestra y el aire caliente es muy grande más del $90\ \%$ de la humedad se vaporiza dentro de la cámara de secado. La muestra seca en partículas finas se envía al ciclón en donde se separa del vapor; finalmente, las partículas finas secas se colectan en el recipiente del producto. La mezcla aire-vapor se extrae a través del aspirador.

El flujo de aire de secado entra a la cámara en forma paralela al flujo pulverizado. La condición de temperatura para la operación del equipo se muestra en un panel mediante la detección de la temperatura de entrada y salida a través de cada sensor.

Cuando existen problemas de adhesión de la muestra en el extremo de la boquilla se envía aire pulverizado desde el distribuidor hasta el extremo de la boquilla para eliminar estos adhesivos; esto se logra abriendo la válvula electromagnética.



Imagen 4.2.- Polvo obtenido por medio del secado por pulverización en el Mini Spray-Dryer del sistema mixto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con composición $20\text{-}80\%$.

4.5.- ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.

La activación de los catalizadores sintetizados se realizó por medio de tratamiento térmico (sinterización), con el fin de remover o quitar el templante orgánico utilizado, de tal manera que nuestro material quede con la estructura deseada.

Este tratamiento térmico consistió en la calcinación de los catalizadores en una mufla bajo atmósfera oxidante, con una rampa de calentamiento de $2^{\circ}/\text{min}$. hasta alcanzar una temperatura de 500°C durante dos horas, y después dejándolos enfriar, como se muestra en la siguiente figura:

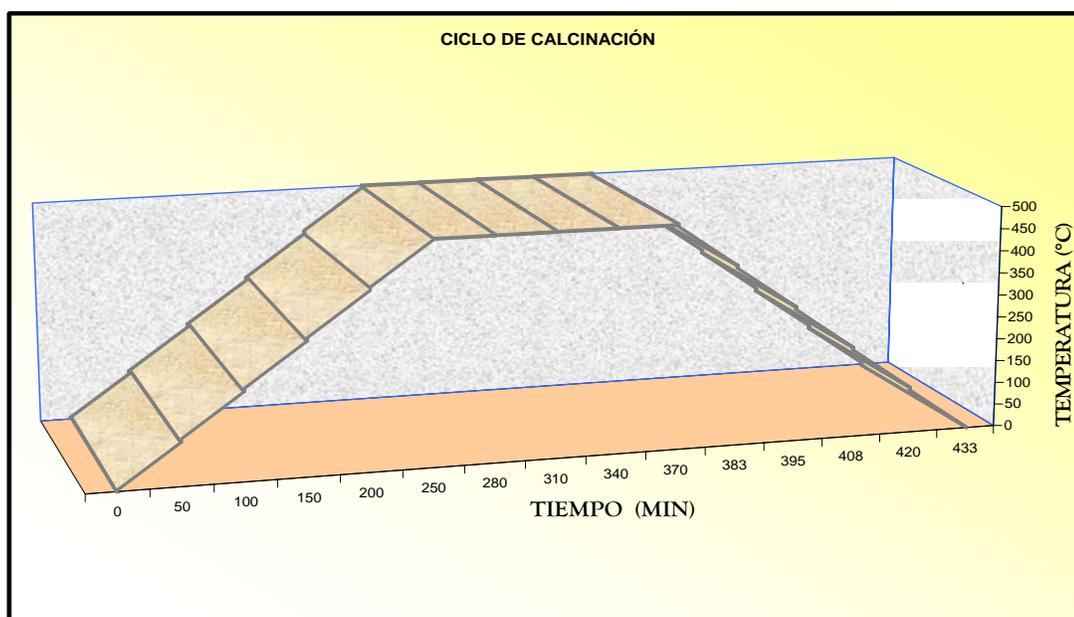


Figura 4.4.- Esquema del ciclo de calcinación seguido para la activación de los catalizadores de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El tratamiento térmico de los catalizadores mostrados en la figura 4.4 consto de tres ciclos, ciclo 1 calentamiento hasta alcanzar temperatura de 500°C , el ciclo 2 fue de mantener la temperatura de 500°C durante dos horas, y finalmente el ciclo 3 fue una estabilización de la temperatura, hasta llegar a la

temperatura ambiente, todos estos ciclos se realizaron en un horno tipo mufla con atmósfera de aire.

Después de este tratamiento térmico, se obtienen catalizadores activados o listos para ser utilizados en alguna reacción de interés industrial, para este trabajo se utilizaron estos catalizadores en la reacción de deshidrogenación del 2-propanol, que esta reacción, es ideal para la medición de la acides de nuestros catalizadores.

CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los catalizadores del sistema $ZrO_2-Al_2O_3$ se realizó mediante tres estudios los cuales fueron, microscopia de barrido, microscopia de transmisión, difracción de rayos X, además de una prueba catalítica, donde se probó la acidez de nuestros catalizadores en la reacción de deshidratación del 2-propanol.

4.6.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P.Debye y P.Scherrer en (1916). Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona.

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.



Imagen 4.3.- Equipo de difracción de rayos X SIEMENS modelo D5000 utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.

Este estudio de caracterización de los catalizadores, se realizó por medio de un Difractómetro de rayos X marca SIEMENS modelo D5000, con tubo de cobre, filtro de níquel, operado a un voltaje de 30Kv y 20 mA de corriente, con un paso de $0.02^\circ\theta/\text{min}$. además de la ayuda del software DIFRACT/AT.

Para el análisis de los catalizadores se utilizaron dos diferentes rangos de difracción, analizando en un rango de 5 a 85° para muestras no calcinadas y de 10 a 70° para muestras calcinadas.

4.7.- MICROSCOPIA DE BARRIDO

La microscopia electrónica de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen.

Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más.

El estudio de caracterización de los catalizadores se realizó por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (S.E.M. de sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope) con el cual pudimos además de analizar morfológicamente los catalizadores. El equipo que se utilizó fue JEOL JSM.

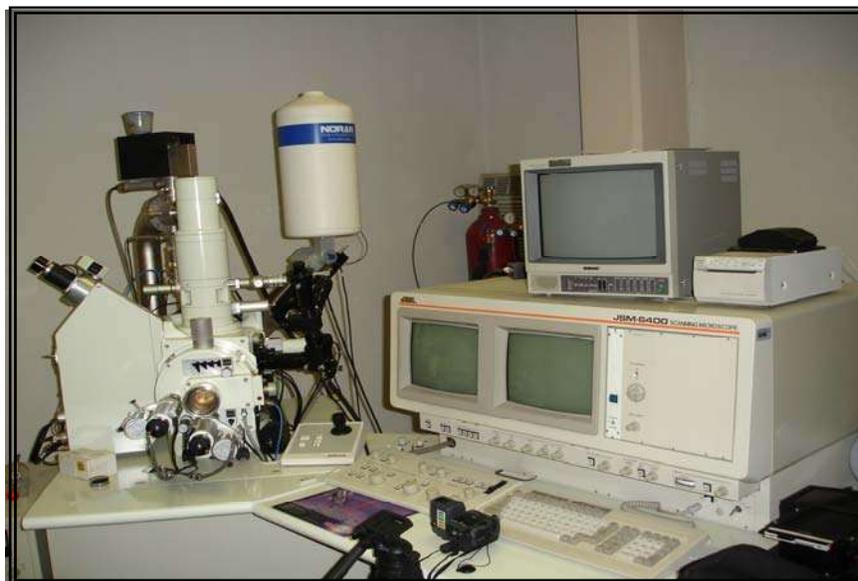


Imagen 4.4.- Equipo de microscopia de barrido JEOL JSM utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.

4.8.- MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN

La Microscopia electrónica de transmisión permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

El estudio de caracterización de los catalizadores se realizó por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión (T.E.M. de sus siglas en inglés Transmisión Electrón Microscope). El equipo que se utilizó fue marca PHILLIPS.

La preparación de la muestra para este equipo consistió en dispersar la muestra en alcohol isopropílico, después se agito con ultrasonido durante 25 min., depuse se coloco una gota de esta suspensión una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón, se seco y se coloco en el porta muestras del equipo para su análisis.



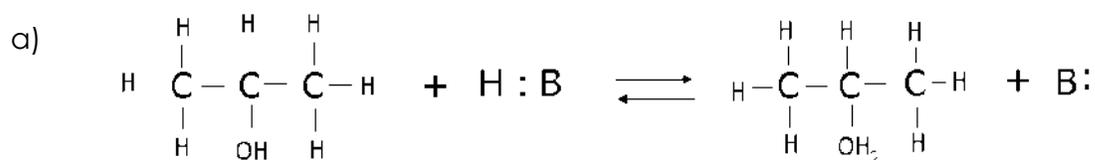
Imagen 4.5.- Equipo de microscopia de transmisión PHILLIPS utilizado en la caracterización de catalizadores de $ZrO_2-Al_2O_3$, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.

4.9.- PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA

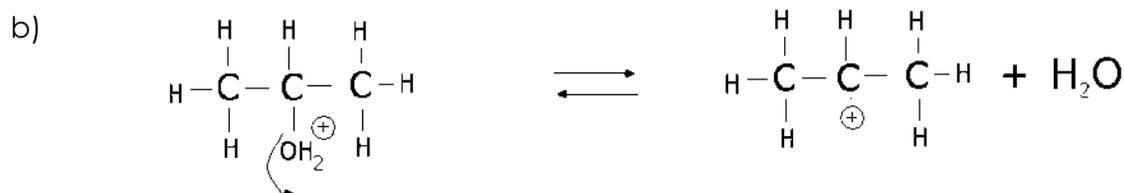
La actividad de los catalizadores sintetizados será evaluada por medio de la reacción de deshidratación del 2-propanol, ya que esta reacción permite determinar las propiedades ácidas o deshidrogenantes de los catalizadores debido a que involucra fundamentalmente dos reacciones:

1. Deshidratación del alcohol para dar un compuesto olefínico.
2. Deshidrogenación para obtener un compuesto Cetónico.

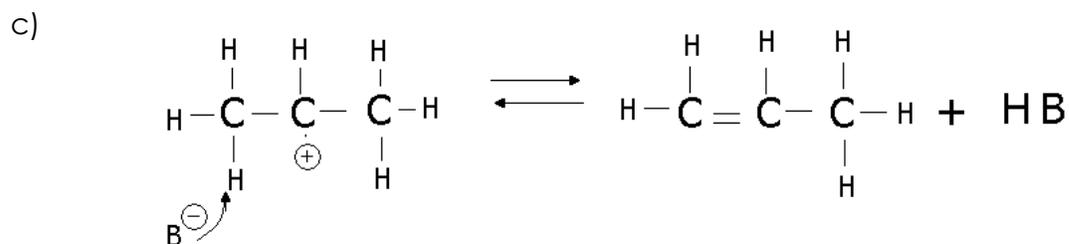
El mecanismo de reacción para la deshidratación de alcoholes es el siguiente:



La primera parte de la reacción es ácido-base, el 2-propanol se protona con el hidrogeno del acido catalizador, obteniendo así el alcohol con carga positiva y formándose la base conjugada del acido.

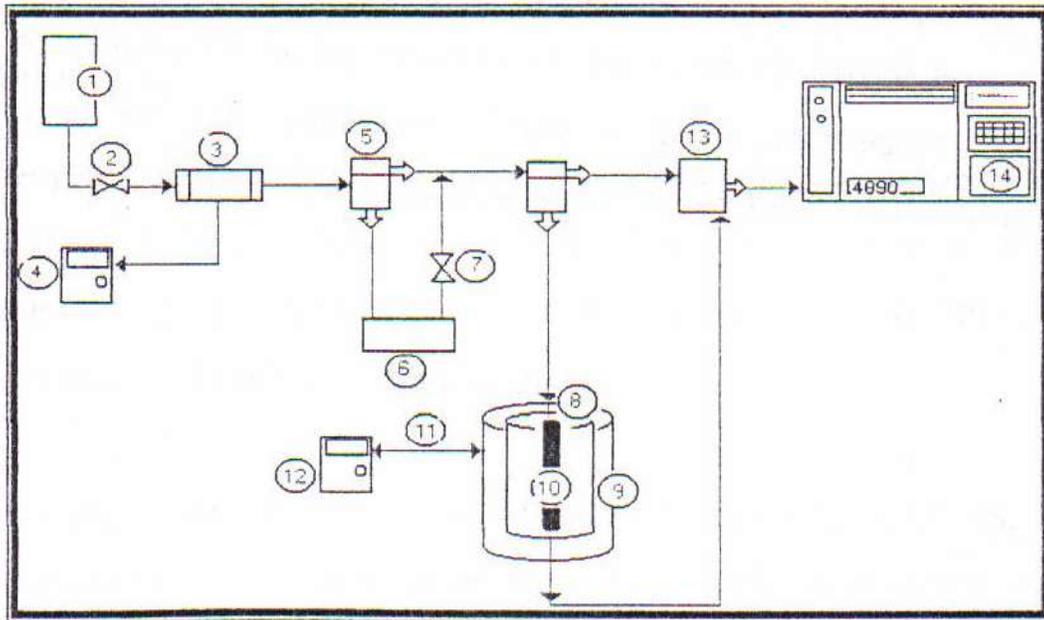


Después se forma un carbocatión, resultado del desprendimiento de la molécula de agua formada, quedando así la molécula sin el radical OH y con carga positiva.



Por ultimo la molécula cede un hidrogeno a la base conjugada, con esto el acido catalizador se regenera y se forma el propeno.

El siguiente diagrama muestra el sistema de reacción a utilizar en el cual el reactor es tubular de cuarzo de lecho fijo.



Donde:

1. Tanque de almacenamiento de N_2
2. Válvula on/off
3. Controlador de flujo másico.
4. Controlador de flujo de cuatro canales
5. Válvula de tres vías
6. Saturador
7. Válvula on/off
8. Calentón
9. Chaqueta
10. Reactor de cuarzo de lecho fijo
11. Termopar tipo K
12. Controlador de temperatura
13. Válvula de dos vías

14. Cromatógrafo de gases

Las condiciones de reacción estándar serán: Flujo de nitrógeno = 60 ml/min Peso del catalizador = 0.1 gr Temperatura de activación del catalizador = 200°C Velocidad de calentamiento = 10°C/min P° Isopropanol _{5°C} = 12.52 mmHg Temperatura de reacción = 200°C Tiempo de reacción = 2hrs.	Las condiciones del análisis de productos serán: Temperatura del inyector = 150°C Temperatura auxiliar = 140°C Temperatura inicial del horno = 150°C Temperatura del detector = 200°C Volumen analizado del catalizador = 1 ml.
--	---

Se empleara un intercambiador térmico Heated Bath Cole Palmer Polystat digital con una estabilidad de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. El análisis de los productos de reacción se realizó con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 4890D, con una columna empacada Paraplot Q, detector TCD, Analyzer 1 Hp 3365.

CAPÍTULO



5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

"En el punto donde se detiene la ciencia, empieza la imaginación"
Heyendhal

CAPITULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, presentaremos los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas al material sintetizado, con el fin de interpretarlos así como de analizarlos de manera detallada para obtener una conclusión objetiva de la investigación realizada.

6.1. CATALIZADORES OBTENIDOS.

Los catalizadores obtenidos fueron por medio del método de auto-ensamblaje, propuesto en esta investigación, el cual provee de una estructura mesóporosa y los catalizadores obtenidos fueron los siguientes:

SISTEMA	COMPOSICION ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	SURFACTANTE	gr. OBTENIDOS
<i>Zirconia pura (ZrO₂)</i>	100-0	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	2.0 gr.
<i>Zirconia-Alúmina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	80-20	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	2.0 gr.
<i>Zirconia-Alúmina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	60-40	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	2.4 gr.
<i>Zirconia-Alúmina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	40-60	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	2.7 gr.
<i>Zirconia-Alúmina (ZrO₂-Al₂O₃)</i>	20-80	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	3.0 gr.
<i>Alúmina pura (Al₂O₃)</i>	0-100	Bromuro hexadeciltrimetil amonio	1.5 gr.

Tabla 5.1 Cantidad en gr. obtenidos de las formulaciones del sistema ZrO₂-Al₂O₃.

Los catalizadores se sometieron al secado por pulverización en el Spray-Dryer, con lo cual se pretendió obtener una estructura esférica uniforme en todas las moléculas del catalizador, y obtener ciertas propiedades del producto final, tales como densidad del producto, tamaño de aglomerado, propiedades texturales, etc.. Además es el único método de secado en el cual se obtienen partículas altamente porosas en forma esférica.



Imagen 5.1.- Polvos obtenidos mediante el secado por pulverización en el Mini Spray-Dryer ADL-31 del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60-40 % respectivamente.

Después del secado se procedió a la etapa de calcinación en la cual se calcinaron las muestras durante dos horas en una mufla con atmósfera oxidante, con una rampa de calentamiento de $2^\circ/min$. Esto con el fin remover el templante utilizado en la síntesis de estos.



Imagen 5.2.- Mufla utilizada para calcinación de los catalizadores del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$,



Imagen 5.3.- Polvos obtenidos después del proceso de calcinación del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60:40 % respectivamente.

6.2. RESULTADOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

6.2.1. CATALIZADORES NO CALCINADOS.

Por medio de la difracción de Rayos X, se caracterizaron los catalizadores del sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, primero no calcinados y luego calcinados para poder observar los cambios en la estructura, dicha caracterización se realizó en un rango de $5-85^\circ$ en un ángulo de 2θ .

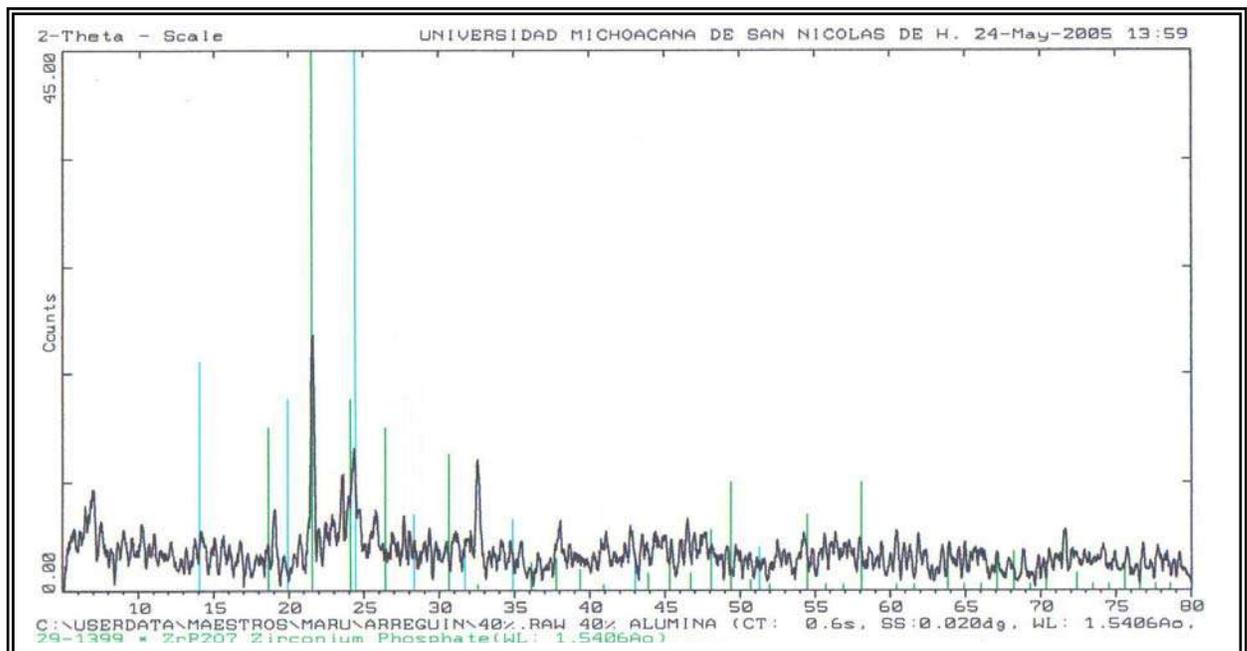


Imagen 5.4.- Difractograma de Rayos X del Sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60:40 % sin calcinar en un rango de $5-85^\circ$.

La imagen 5.4, refleja un difractograma en el cual nuestra muestra secada por pulverización muestra una estructura amorfa en este rango de lectura par a la muestra $ZrO_2-Al_2O_3$, de composición 60-40 % sin calcinar, las demás muestras presentan un difractograma igual por lo que solo presentamos esta imagen.

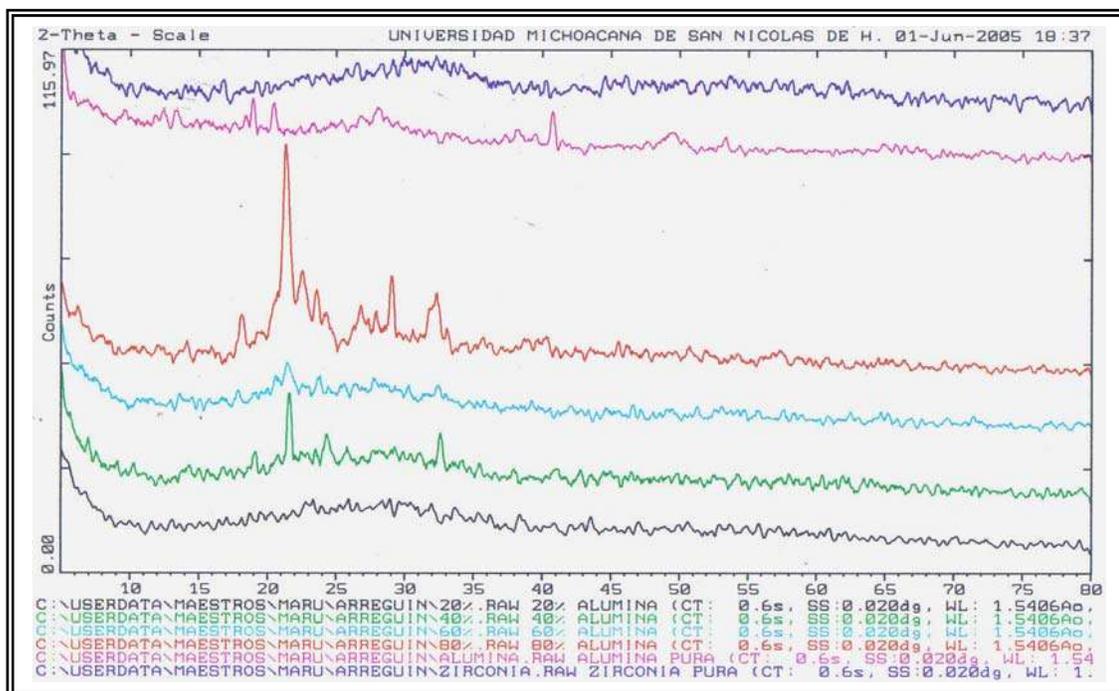


Imagen 5.5.- Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sin calcinar en un rango de 5-85°.

Este difractograma muestra todos los catalizadores sintetizados tanto del sistema mixto como los óxidos puros con los cual podemos observar que todos presentan una estructura amorfa lo cual indica que esta presente la fase inorgánica y la orgánica en cada uno de los catalizadores.

6.2.2. CATALIZADORES CALCINADOS

Se realizaron difractogramas a las muestras después de la etapa de calcinación para tratar de establecer que componentes están presentes en cada una de las muestras y son las siguientes.

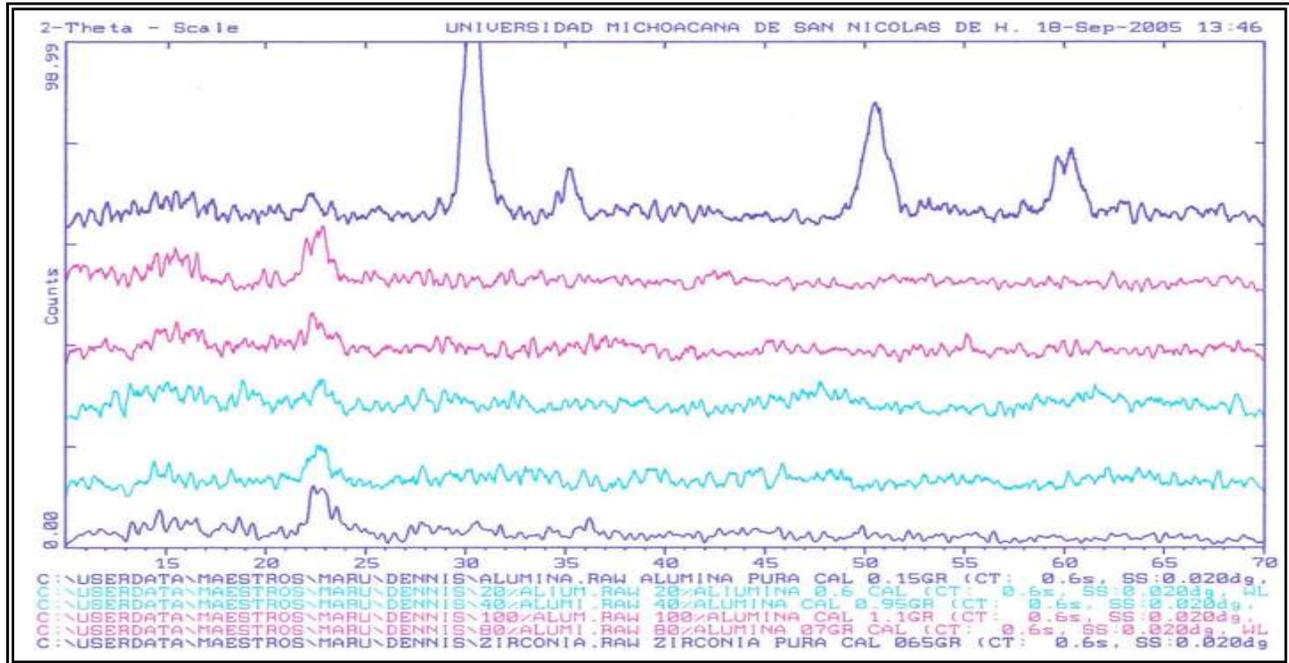


Imagen 5.6.- Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados calcinados en un rango de 10-70°.

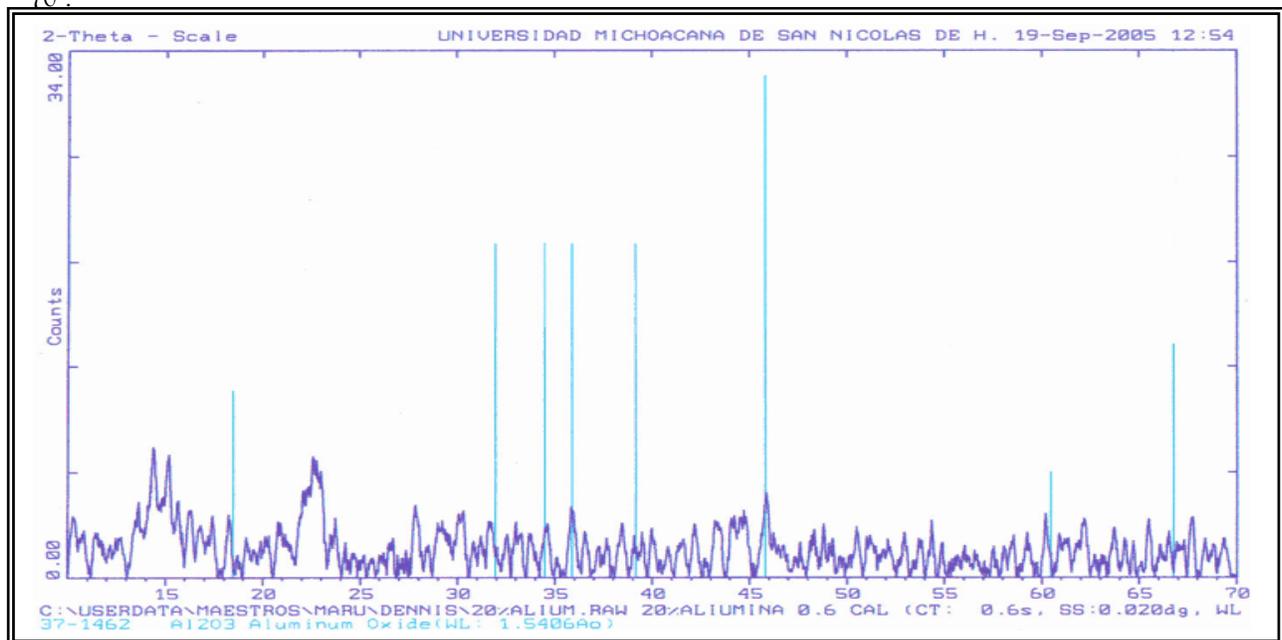


Imagen 5.7.- Difractograma de Rayos X del óxido de Aluminio (Alúmina) sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.

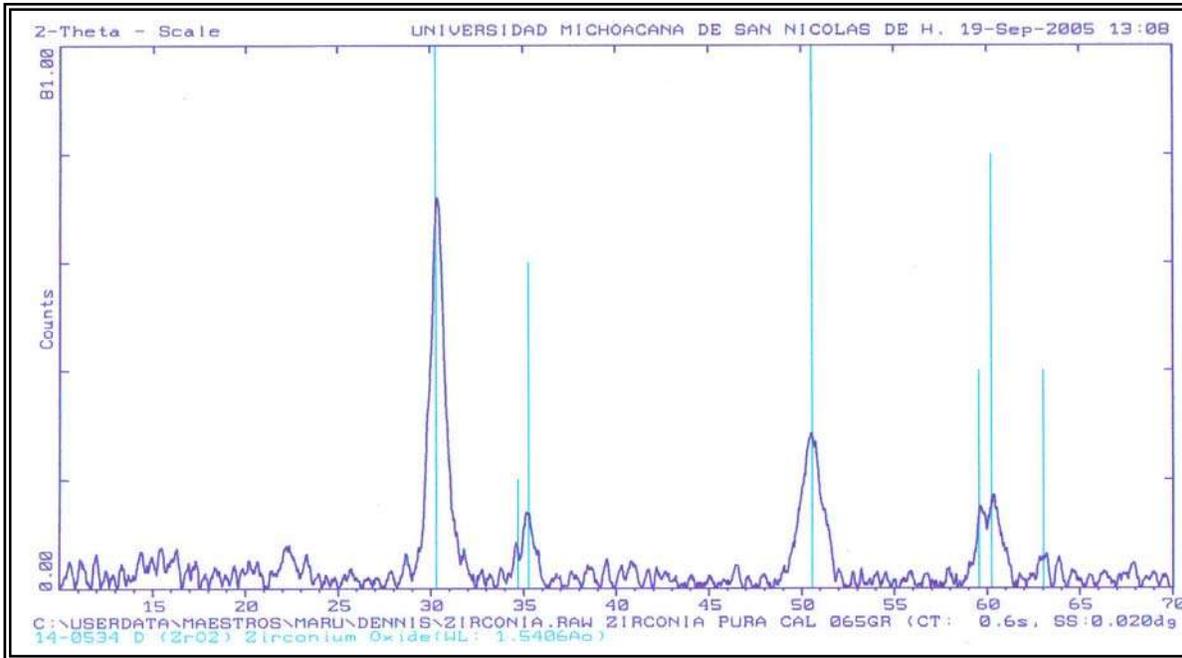


Imagen 5.8- Difractograma de Rayos X del óxido de Zirconio (Zirconia) sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.

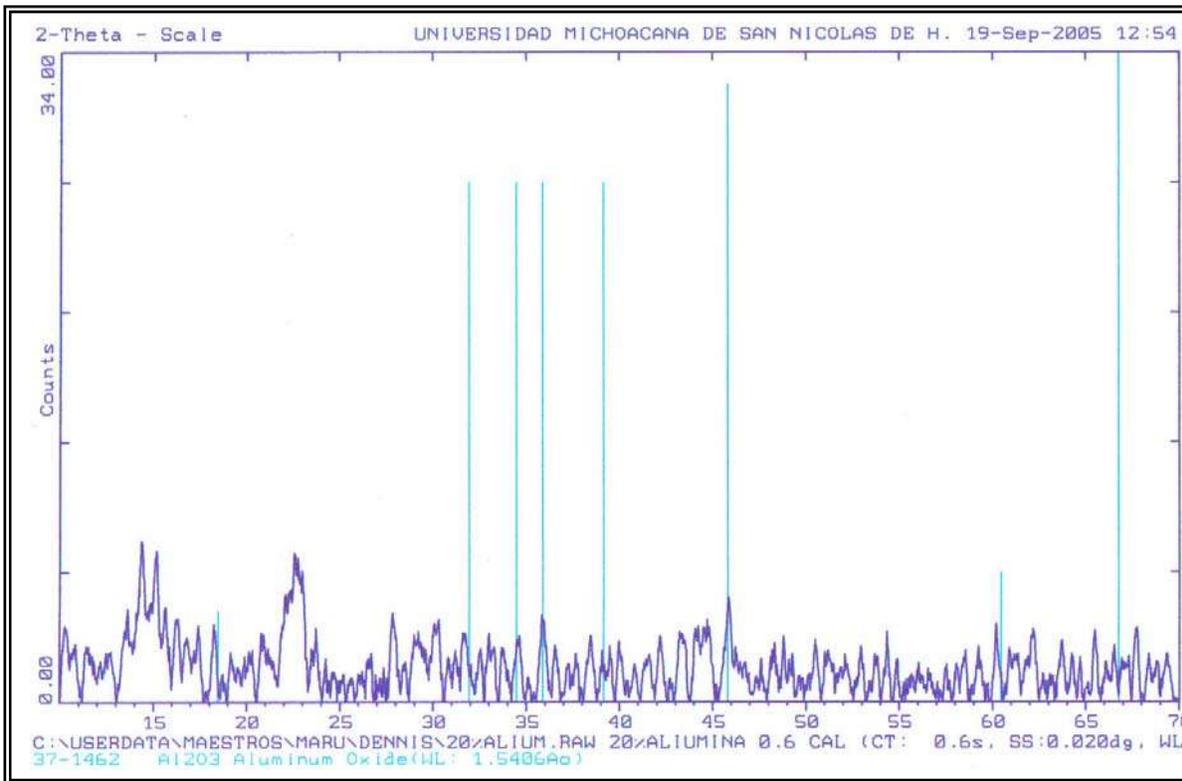


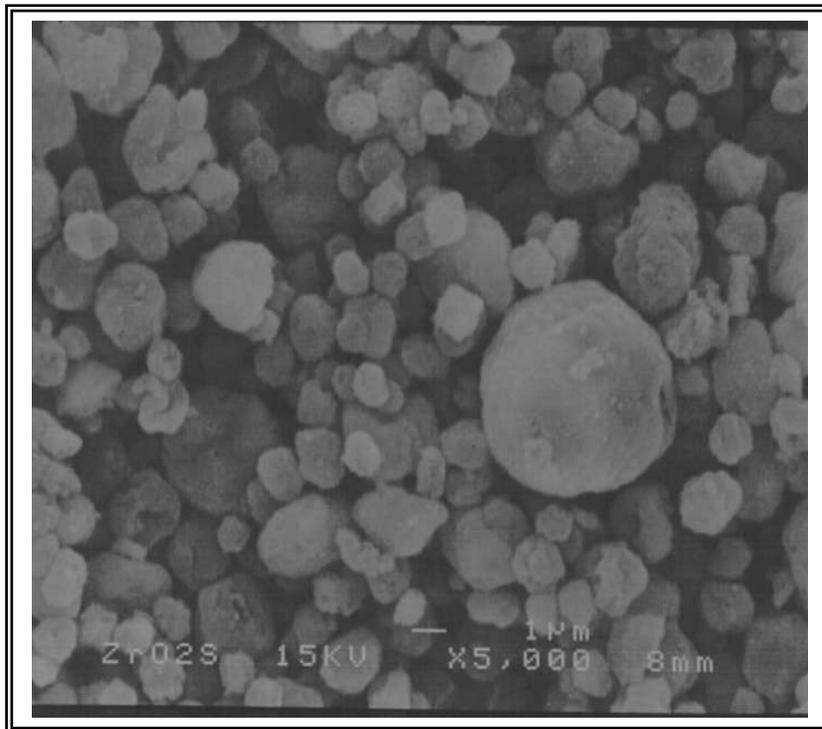
Imagen 5.9.- Difractograma de Rayos X del sistema de óxidos de Alumina-Zirconia con una proporción 20-80% sintetizado y calcinado en un rango de 10-70°.

6.3. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)

Los catalizadores se sometieron a Microscopia de Barrido con la finalidad de analizar la estructura formada y comprobar los resultados deseados de esta investigación.

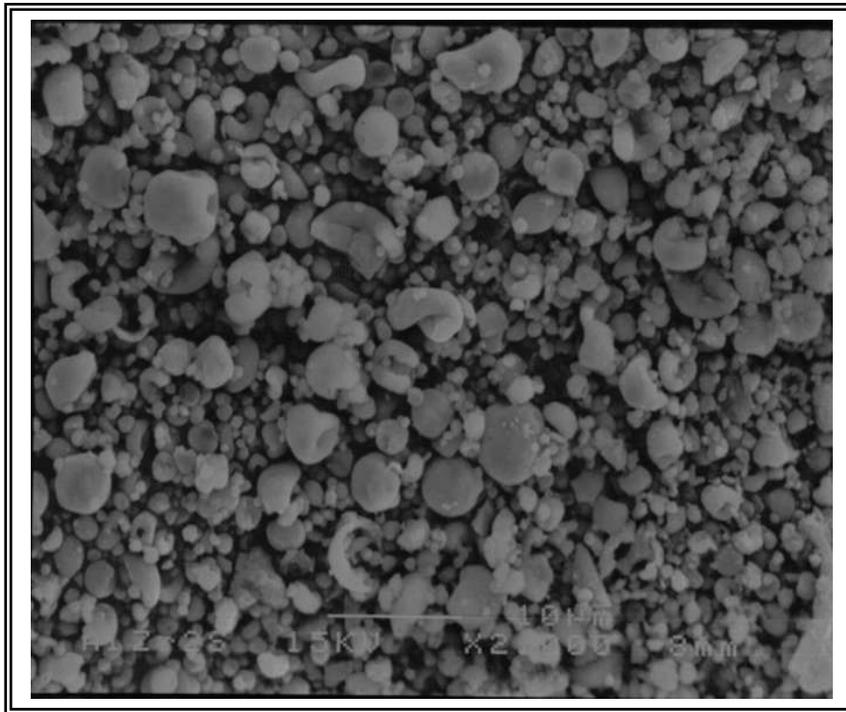
6.3.1. CATALIZADORES NO CALCINADOS

La microscopia de barrido se utilizó en los catalizadores no calcinados para demostrar la estructura amorfa de los catalizadores así como de la formación de partículas esféricas resultado del secado por pulverización en el Spray-Dryer.



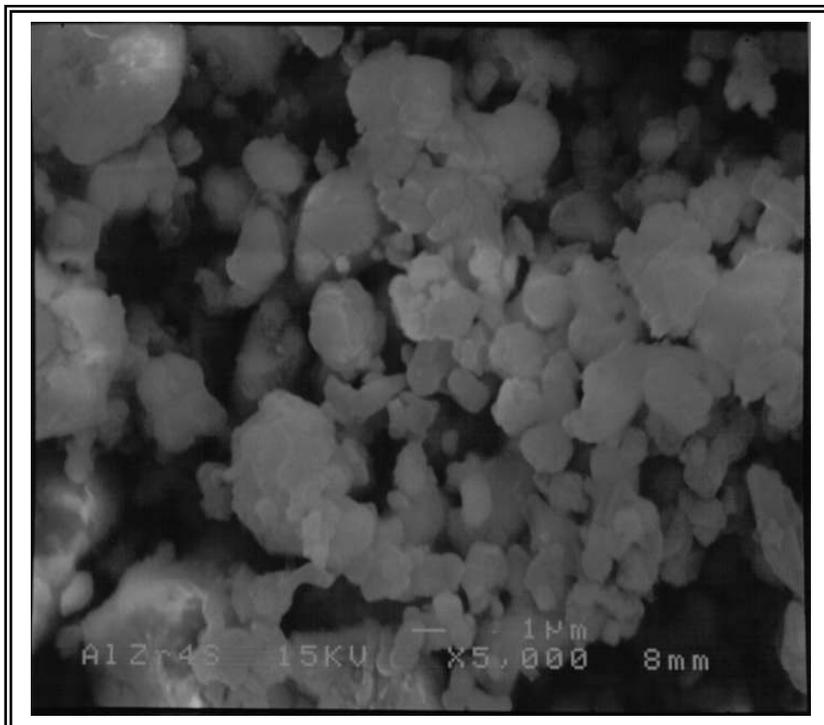
Las partículas de la zirconia mesoestructurada que se observan en esta micrografía describen una forma esférica debido al secado por pulverización mas sin embargo no presenta una forma totalmente regular.

Imagen 5.10.- Micrografía (SEM), del óxido ZrO_2 mesoestructurado sin calcinar a 5000 aumentos.



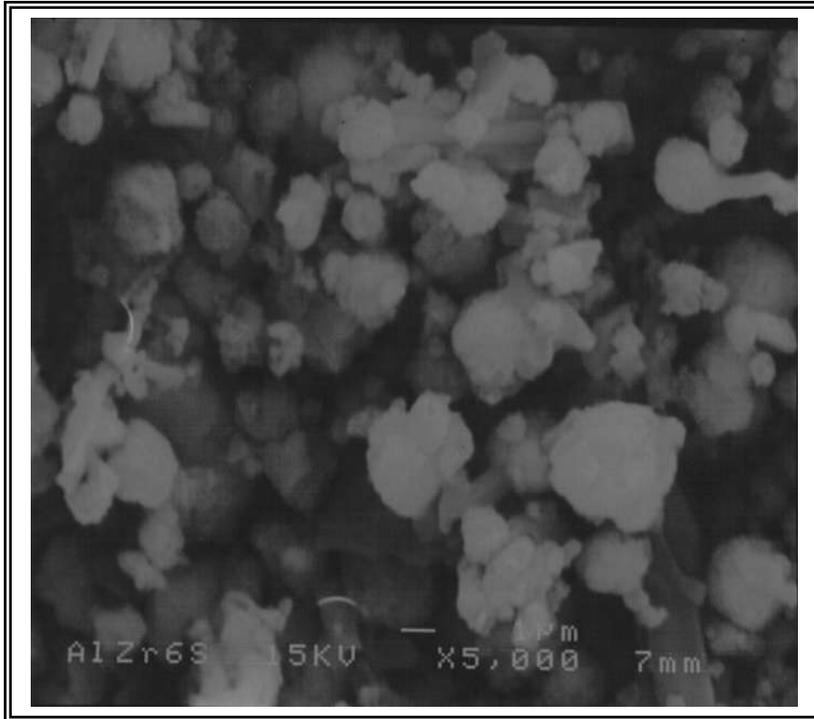
Las partículas en esta micrografía describen una forma esférica poco regular, además de presentar partículas con tamaños variables y menores a 10 nm.

Imagen 5.11.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 80-20% sin calcinar a 10000 aumentos.



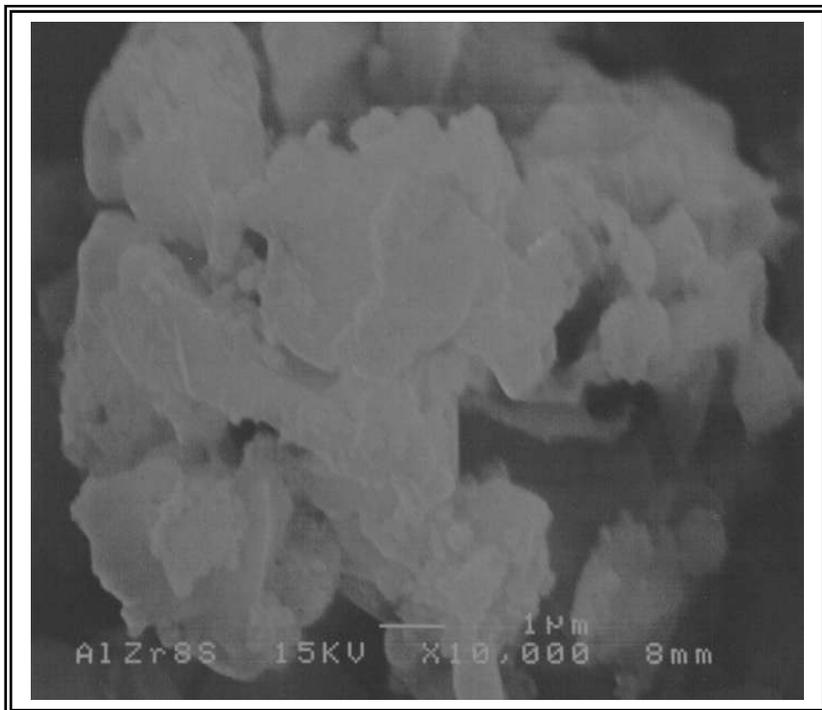
En la esta micrográfica se observa claramente un aglomerado de partículas en forma esférica, con un tamaño aparentemente similar.

Imagen 5.12.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 60-40% sin calcinar a 5000 aumentos.



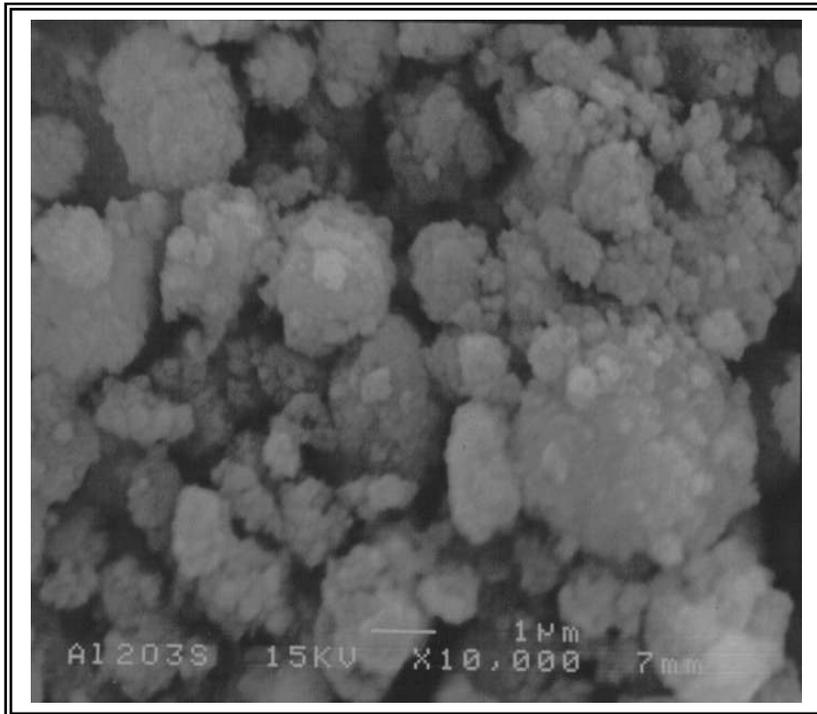
Esta imagen del sistema mixto mesoestructurado no da una idea clara del material pero podemos observar aglomeraciones de partículas que describen una forma poco regular esto se debe a que están presentes las dos fases la inorgánica y la orgánica.

Imagen 5.13.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 40-60% sin calcinar a 2000 aumentos.



La partícula que se observa en esta imagen corresponde al sistema mixto con un tamaño mayor a 1 μm . En la cual se puede observar que es un aglomerado donde ya existen algunos poros y conservando una forma esférica muy poco regular.

Imagen 5.14.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesoestructurados en relación 20-80% sin calcinar a 10000 aumentos.

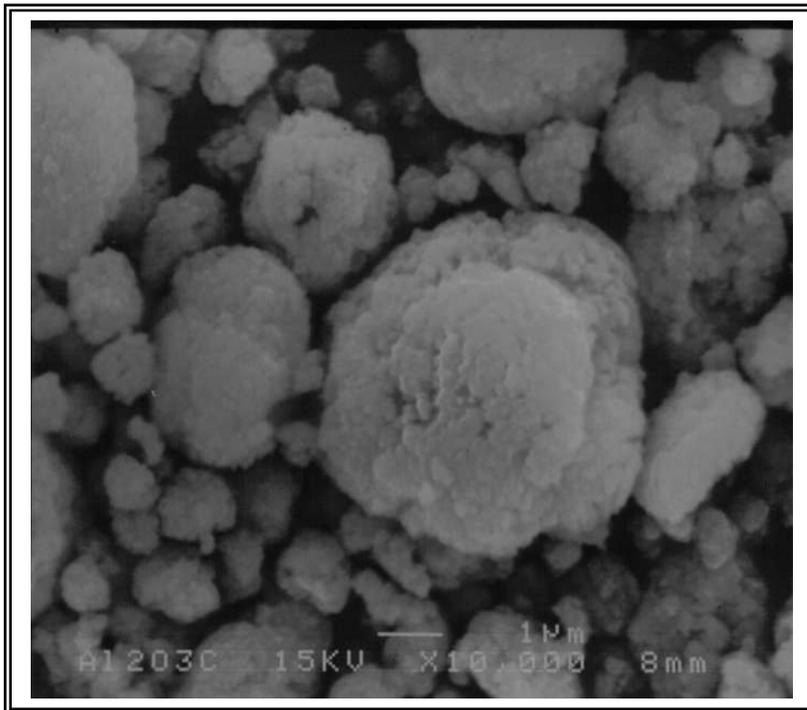


Esta micrografía describe un aglomerado de partículas con morfología esférica irregular, lo cual indica una mesoestructura formada, el tamaño de partícula se encuentra mayor a 1 nm.

Imagen 5.15.- Micrografía (SEM), del óxido Al_2O_3 mesoestructurado sin calcinar a 10000 aumentos.

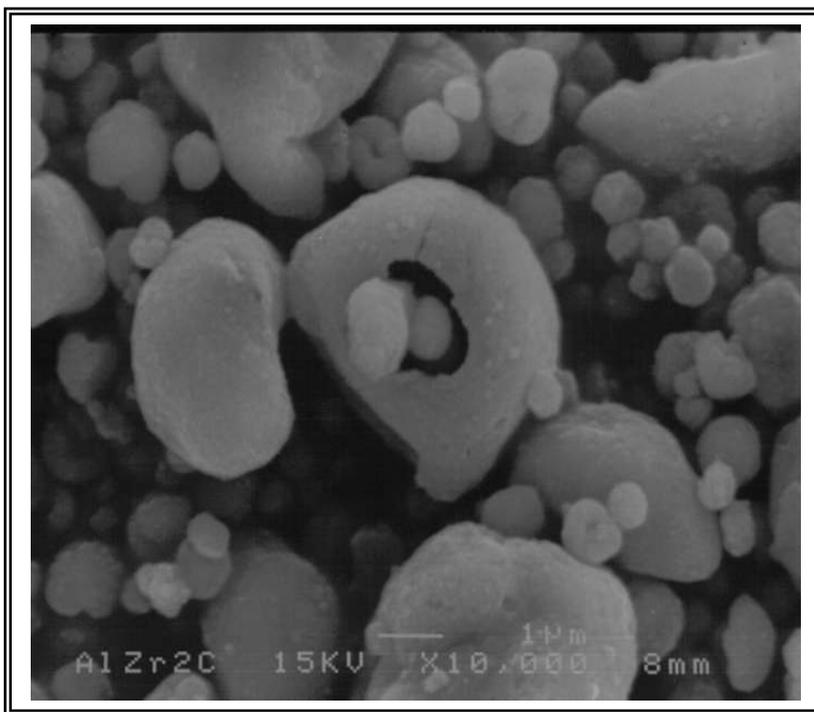
Las micrográficas descritas anteriormente corresponden al sistema mixto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, al óxido de zirconio y aluminio, todos estos fueron sintetizados en las mismas condiciones de temperatura, tipo de secado y tiempo de sinterización, con lo cual podemos decir el material se mesoestructuró correctamente y que el secado por pulverización spray-dryer formó en su mayoría partículas esféricas, el tamaño de estas debió ser uniforme, mas sin embargo esta irregularidad se debió a la operación del mini spray-dryer, este equipo como ya fue descrito en capítulos anteriores, es de gran ayuda para formación de partículas esféricas, esta formación es regular cuando se tiene una alimentación constante en la bomba de alimentación, pero debido a la falta de mantenimiento del equipo se tuvieron incidentes que no permitieron una operación óptima del equipo de secado, aún así las partículas presentan una forma esférica, poco regular pero con un tamaño aproximadamente igual.

6.3.2. CATALIZADORES CALCINADOS



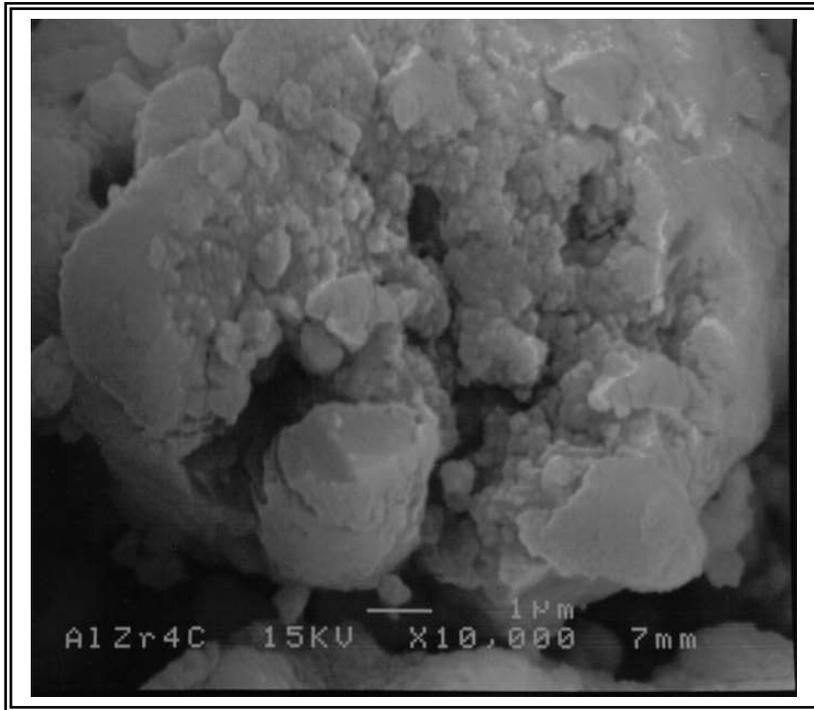
Esta micrografía describe una morfología esférica con tamaños variables debido a que estas son las partículas obtenidas después de la remoción del templante orgánico.

Imagen 5.16.- Micrografía (SEM), del óxido Al_2O_3 mesopóroso calcinada a 10000 aumentos.



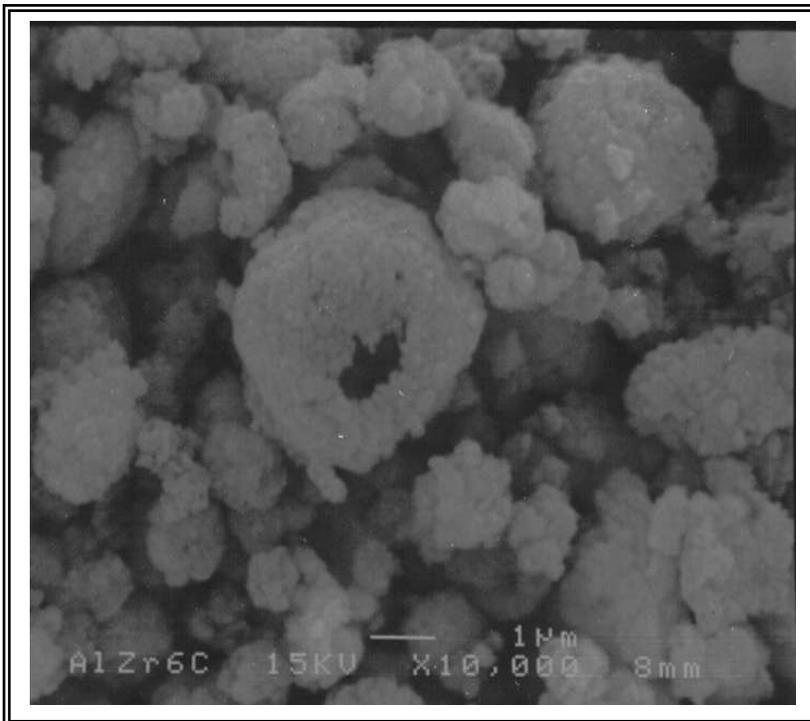
La composición de 20-80 % del sistema muestra unas partículas con poca afinidad esférica mas sin embargo se puede observar aglomerados en forma de donas.

Imagen 5.17.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesopórosos en relación 80-20% calcinados a 10000 aumentos.



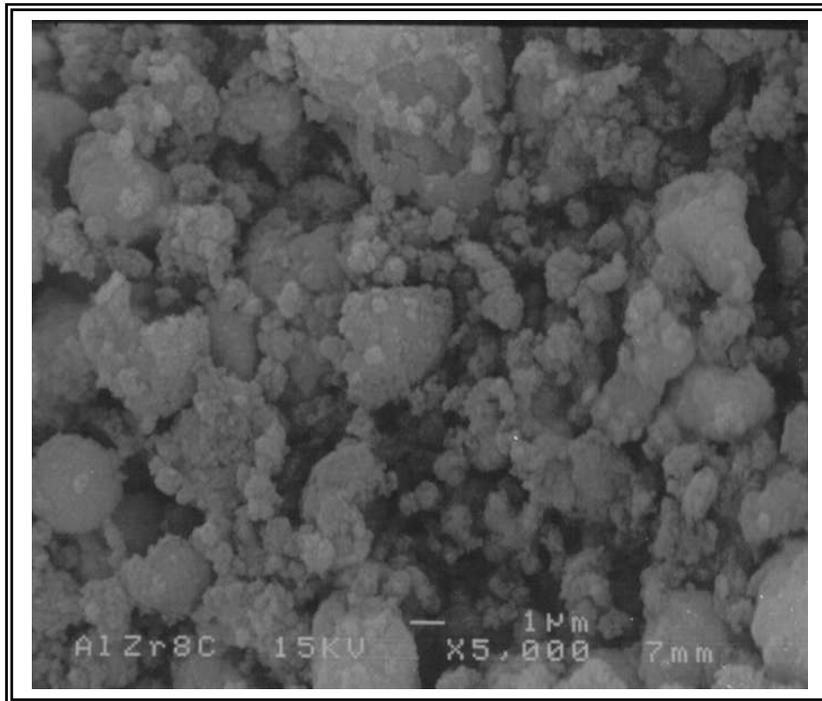
Esta micrografía nos da un muy buen resultado del material sintetizado ya que se observa muy claramente la forma esférica y ampliamente los mesóporos formados en la partícula lo cual comprueba que la síntesis realizada nos lleva a la formación de los materiales .

Imagen 5.18.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesóporosos en relación 60:40% calcinados a 10000 aumentos.



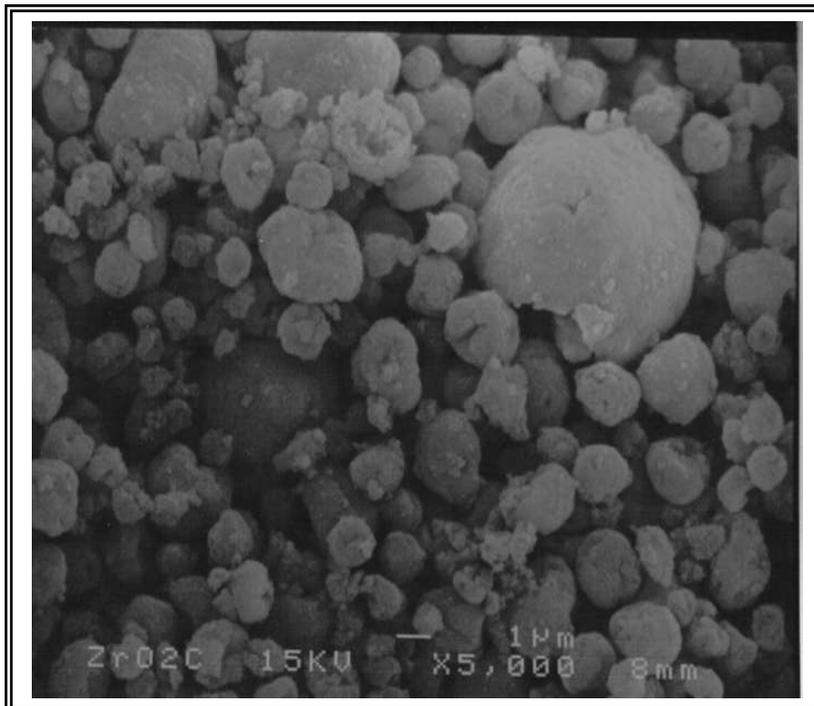
El resultado de la síntesis del sistema mixto con composición de 60 % en peso de alúmina se muestra en esta imagen la cual nos muestra partículas esféricas muy poco regulares mas sin embargo se observa claramente aglomerados de partículas.

Imagen 5.19.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $ZrO_2-Al_2O_3$ mesóporosos en relación 40:60% calcinados a 10000 aumentos.



El resultado de la síntesis del sistema mixto con composición de 80 % en peso de alúmina se muestra en esta imagen la cual nos muestra partículas esféricas de muchos tamaños que se encuentran menores de 1 μm . y hasta 10 veces mayores a 1 μm .

Imagen 5.20.- Micrografía (SEM), del sistema de óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporoso en relación 20-80% calcinados a 5000 aumentos.



Esta imagen refleja la morfología de las partículas obtenidas de la síntesis empleada en esta investigación para el óxido de zirconio mesoporoso el cual describe partículas esféricas con tamaño desde 1 μm . y mayores.

Imagen 5.21.- Micrografía (SEM), del óxido ZrO_2 mesoporoso calcinado a 5000 aumentos.

6.4. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (MET)

La caracterización por medio de microscopia de Transmisión TEM, arroja microanálisis de EDS puntuales de dos muestras de catalizadores calcinados.

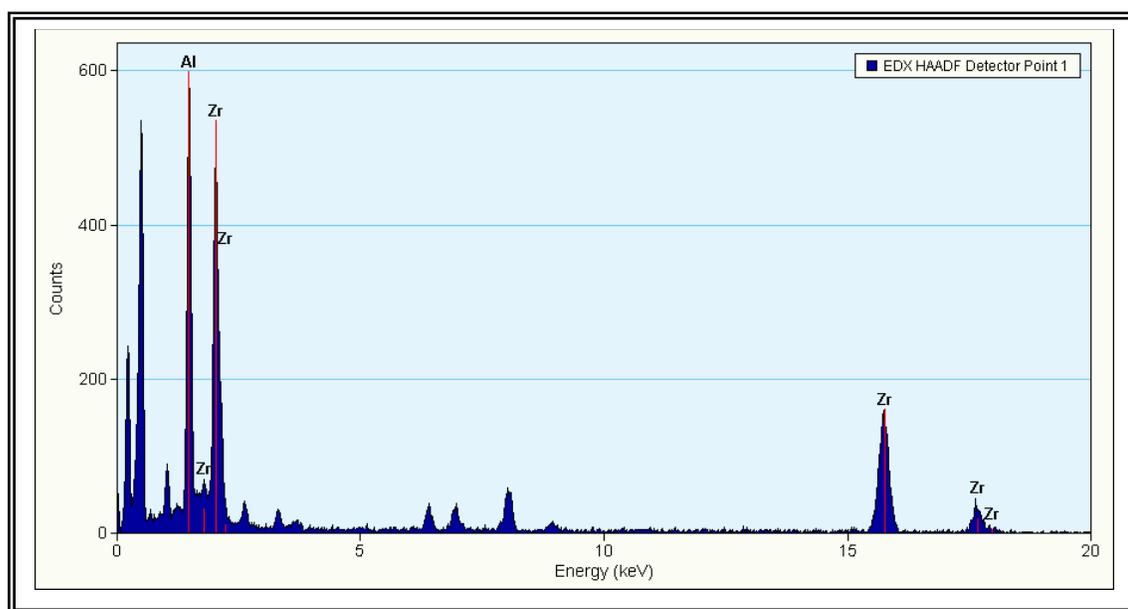


Imagen 5.22.- Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 60:40 % calcinada.

Este microanálisis realizado nos muestra una zona con un poco mayor contenido de Al que de Zr, lo cual asegura que el diseño de síntesis para esta muestra, arroja los resultados deseados, que lo confirma una cuantificación en la cual se muestra una composición en peso de 63.326 para Al y 36.673 para Zr, el diseño estaba previsto para que fuera 60-40 mas sin embargo los resultados no son muy alejados de los deseados y por lo cual podemos decir que son aceptables y los resultados de la cuantificación se muestran en la tabla 6.2.

Elemento	% Peso	% Atómico
Al(K)	63.326	58.788
Zr(K)	36.673	41.211

Tabla 5.2.- Cuantificación del Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 60:40 % calcinada.

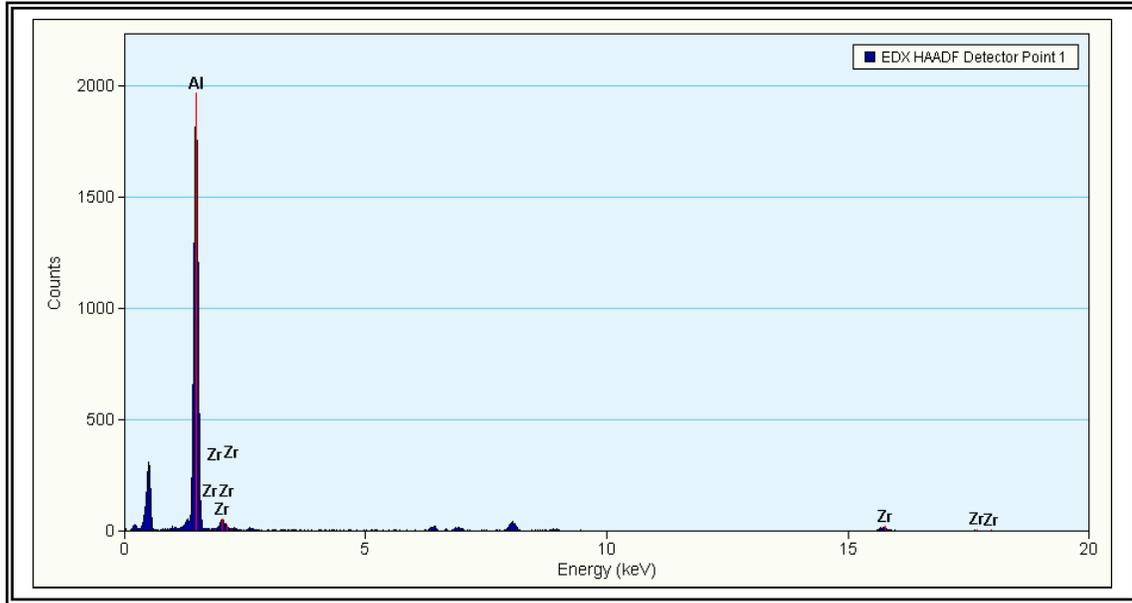


Imagen 5.23.- Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 80-20 % calcinada.

Este microanálisis realizado nos muestra una zona con mayor contenido de Al y una señal muy baja de Zr, lo cual asegura que el diseño de síntesis para esta muestra, arroja los resultados deseados, que lo confirma una cuantificación en la cual se muestra una composición en peso de 91.011 para Al y 8.988 para Zr, el diseño estaba previsto para que fuera 80-20 mas sin embargo los resultados no son muy alejados de los deseados y por lo cual podemos decir que son aceptables y los resultados de la cuantificación se muestran en la tabla 6.3.

Elemento	% Peso	% Atómico
Al(K)	91.011	97.161
Zr(K)	8.988	2.838

Tabla 5.3.- Cuantificación del Microanálisis de EDS realizado a la muestra del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con relación de 80-20 % calcinada.

CAPÍTULO



6

CONCLUSIONES

*"El sabio no dice nunca todo lo que piensa,
pero siempre piensa todo lo que dice"*
Aristóteles

CAPITULO 6 CONCLUSIONES

1. La sintetización de los catalizadores se realizo de manera exitosa, en un rango de composiciones del sistema mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, que van desde los óxidos puros y composiciones de 20, 40, 60, 80 en el sistema mixto.
2. La formación de la mesoestructura se realizo correctamente, la adición del templante orgánico no afecto de manera química al sistema catalítico.
3. La formación de los sitios ácidos dentro del sistema se realizo por primera vez con la adición del acido fosfórico como innovación en la síntesis de los catalizadores debido a que anteriormente se utilizaba el acido sulfúrico o compuestos con radical sulfato.
4. El tipo de secado de los polvos cerámicos catalíticos se realizo por medio de spray -dryer con lo cual se esperaba una morfología esférica ya que esta morfología es muy favorable en la velocidad de reacción.
5. De acuerdo a la caracterización realizada se obtuvieron por medio de la difracción de rayos X una fase amorfa en los catalizadores sin calcinar y después se pudieron obtener fases cristalinas en los calcinados.
6. La microscopia de barrido (MEB) reflejo que el material se mesoestructuró correctamente y que el secado por pulverización spray-dryer formo en su mayoría partículas esféricas,
7. Los microanálisis realizados por microscopia de transmisión (MET) muestra una zona con un poco mayor contenido de Al que de Zr, lo cual asegura que el diseño de síntesis para esta muestra, arroja los resultados deseados,
8. Una cuantificación en la cual se muestra una composición en peso de 63.326 para Al y 36.673 para Zr, debido a que se diseño la síntesis de un catalizador con un contenido 60-40 de alúmina-zirconia.
9. El rendimiento de la conversión en la reaccionde isomerizacion de n-butano a i-butano fue mucho mejor que el observado con los catalizadores a base de titania.

BIBLIOGRAFIA



*"Un buen libro es aquel que
se abre con expectativas
y se cierra con provecho"*
Ainos Alcott

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Arata, K., Adv. Catal. 37,165 (1990).
- [2] Nascimento, P., Akratopoulou, G, Oszgyan, M., Coudurier, G., Travers, C., Joly, J. F.,and Vedrine, J. C., in "Proceedings 10* International Congress on Catalysis, Budapest,1992" (L. Guzci, F. Solymosi and P. Tetenyi, Eds), Vol. B, p. 1185. Akadémiai Kiadó,Budapest 1993.
- [3] Pichler, H, and Ziesecke, K-H, Bureau of Mines,Washington, DC, 1950.
- [4] Boreskov G.K. y Chesalova V.S. (1960). Industria Química. Vol. 6, Moscú, p. 476.
- [5] Boreskov G. K. (1955) Compendio. Catálisis Heterogénea en la Industria Química.Edit Gosjimizdat Moscú.
- [6] Juan Zarate Medina, Tesis de Doctorado "Procesamiento selectivo del compuesto $ZrO_2-3\% Y_2O_3/A1_2O_3$ y su caracterización", UNAM, mayo 2002.
- [7] H.S. Taylor, Proc.Roy. Soc London, A108,105,(1925)
- [8] A. H. Heuer and M. Rühle, "Phase Transformation in ZrO_2 -Containing Ceramics: I, The Instability of c- ZrO_2 and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions," Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Nils Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer, Eds., The American Ceramic Society, 1984).

- [9] Moisés A. Carreón G., Tesis de Maestría "Síntesis y Caracterización de polvos Catalíticos de ZrCh a partir del método Sol-Gel vía Spray-Dryer" EM, UMSNH, 1999.
- [10] P.D.L. Mercera., J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, Appl. Catal. 78, (1991) 79.
- [11] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet. J. Ramírez, F. Massot, Catal. Lett. 26, (1994)
- [12] M.L Kronberg., Acta. Metall. Mater. 44(5) (19%) 2145-52.
- [13] Linsen B. G. (1973) "Estructura y propiedades de los adsorbentes y catalizadores (traducción rusa), Edit MIR., p. 190.
- [14] Vlasov E. A. et al., (1978), Zhurn. Priki Khim. No. 3, p. 502-506.
- [15] Kvashonskü V. L et al., (1985), "Regularidades de la sinterización y control de la estructura porosa de los óxidos de aluminio. Kin i Kat Vol. 26, No.1, p. 1214.
- [16] Mcleod C. T. "Aluminas for tomorrow's ceramics". Ceramic Proceedings, Sep.-Oct 1985, p. 1233-1241
- [17] Pines H., W.O.J.A.C.S., 82 (1960) 2471.
- [18] C.C. Chang, J. Catalysis, 53, (1978) 374
- [19] H. Knozinger, Advan. Catal. Relat. Subj., 25, (1976) 184

- [20] K. Tanabe, Solid Acids and Bases, Kodanasha, Tokyo and Academic, New York,
- [21] Levin E. M., Robbins C. R. And Me Murdie H. F., Phase Diagrams for Ceramics, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1969).
- **[22] Guillermo Cesar M., UMSNH, IIM (2003).**
- [23] Webang zhang and F.P.Glasser, "The preparation of Al₂O₃-ZrO₂ sol-gels from inorganic precursors", Department of chemistry, University of Aberdeen Meston Walk, old Aberdeen, AB9 2UE, UK,1992.
- [24] K. Tanabe and Yamaguchi, stud, Surf. Sci. Catal., 44, 99(1989).
- [25]Kresege C.T, Leonowics M.E., Roth W.J, Vartulli J.C. (Mobil oil Corp) US Patent 5098648 , (1992).
- [26] P.Tanev, T.Pinnavaia, Chem. Mater.,(1996) 2068.
- [27] Guillermo Cesar M., "Catalizadores Superácidos vía Spray-Dryer" UMSNH, FIQ (2001).
- [28] R.J. Gillespie, Acc.Chem. Res., 1, 202, (1968).
- [29] Garvie R.C., M.F., journal of mater sciencie .21,(1986) 1253.
- [30] Kvashonskii V.I., Kin I Kat ,1985 1214
- [31] K. Wetters, C. Misra. Alcoa Technical, Alchoa Laboratories. Pittshburg P.A. 19 (1987)

- [32] Pichler, H, and Ziesecke, K-H, "The Isosynthesis" Bulletin 488, Bureau of Mines, Washington, DC, 1950.
- [33] David A. Ward, Edmon I.Ko., Journal of Catalysis., 157, 321-333 (1995).
- [34] M. L. Guevara-Franco^{1*}, S. Robles-Andrade¹, R. García-Alamilla¹, G. Sandoval-Robles¹, J. M. Domínguez-Esquivel² y J. Zamora "Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxides and the sulfation effect" ²Instituto Mexicano del Petróleo, Simulación Molecular, Eje Central L. Cárdenas 152, Col. Atepehuacan 07730, México, D.
- [35] Webang zhang and F.P.Glasser, "The structure and decomposition of Al₂O₃-ZrO₂ gel", Department of chemistry, University of Aberdeen Meston Walk, old Aberdeen, AB9 2UE, UK41,149-145, 1992.
- [36] Arata, K.,M.Hino,S. Kobayashi Adv. Catal. 37,165 (1990).
- [37] T.Yamaguchi, Appl. Catal,61, 1 (1990)
- [38] Leonowics M.E., Roth W.J, Vartulli J.C. (Mobil oil Corp) US Patent 5098648 , (1992).
- [39] Kresege C.T, Leonowics M.E., Roth W.J, Vartulli J.C., Beck J.S., Nature, 359 (1992), 710.
- [40] H.P Lin,S.Cheng,C. Mou, Chem. MaTER.,10, (1998) 581-589.
- [41] G.D. Stucky, Q.Huo, D.I. Margolese , Chem MaTER.,8,(1996) 1147.
- [42] Young-Woong Suh, Young-Woo Lee, Hyun-Ku Rhee, Cattalysis letters. 90,

(2003), 103.

- [43] Michael S. Wong, Jackie Y. Ying, Chem. Mater, 10 (1998) 2067-2077
- [44] J.L. Blin, R. Flamant, "Synthesis of nanostructured mesoporous Zirconia using CTMABr-ZrOCl₂ · H₂O systems: a kinetic study of synthesis mechanism".
- [45] Guillermo Mondragón., "Síntesis y caracterización de catalizadores de Al₂O₃-ZrO₂ Superácidos" IIM, 2003.
- **[46] Lorena., "Síntesis y caracterización de catalizadores del sistema mixto Al₂O₃-ZrO₂ mesoporoso" IIM, 2004.**

