

## SÍNTESIS QUÍMICA, ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE UN MATERIAL CATALÍTICO A BASE DE $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$

Juan Manuel Hernández Enríquez\*, Ricardo García Alamilla, Ulises Páramo García y Rebeca Silva Rodrigo

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

Luz Arcelia García Serrano

Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de Junio de 1520 s/n, Barrio la Laguna Ticomán, C.P. 07340, Delegación Gustavo A. Madero, México, D.F., México

Recebido em 13/7/12; aceito em 2/3/13; publicado na web em 6/5/13

CHEMICAL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION STUDIES AND REACTIVITY OF A CATALYTIC MATERIAL BASED ON  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ . In this work, the preparation and characterization of materials such as zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) and phosphotungstic acid promoted zirconium oxide ( $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ ) is presented. Physico-chemical characterization results showed that addition of  $H_3PW_{12}O_{40}$  acted as both a textural and chemical promoter of zirconium oxide. The incorporation of phosphotungstic acid into the  $ZrO_2$  matrix delayed the sintering of the material and stabilized  $ZrO_2$  in the tetragonal phase.  $ZrO_2$  acidity was also enhanced, developing strong acid sites on its surface. The  $Pt/ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$  catalyst was active for *n*-pentane isomerization at 250 °C, exhibiting high selectivity to *iso*-pentane (95%). This result is probably due to its suitable acidity.

Keywords: zirconium oxide; phosphotungstic acid; physico-chemical characterization.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años una parte importante del estudio sobre catalizadores se ha enfocado en la catálisis heterogénea, reacciones en fase sólido-gas. La razón de esto se debe a que los catalizadores en sistemas homogéneos son difíciles de manejar, son corrosivos, algunos son tóxicos, el separarlos de la corriente de los productos implica un elevado costo y normalmente se requiere de una etapa de proceso adicional. Caso particular y de gran importancia en la industria del petróleo por su impacto en el programa de reformulación de gasolinas es la reacción de alquilación, proceso que desde 1940 utiliza catalizadores ácidos homogéneos ( $H_2SO_4$  y HF) con consecuencias que repercuten en el manejo, costo de operación y disposición de efluentes.<sup>1</sup> La isomerización de alcanos también representa una importante vía para incrementar el número de octano de las gasolinas. Los números de octano del *n*-pentano y *n*-hexano son de 61.7 y 24.8 en R.O.N., mientras que los del *iso*-pentano y el 2,3-di-metil-butano son de 92.3 y 103.6, respectivamente.<sup>2</sup> El proceso requiere de catalizadores con una acidez adecuada que permita catalizar selectivamente la reacción hacia productos isomerizados. Pese a que actualmente se está utilizando un catalizador sólido ácido en base a  $Pt/Al_2O_3-Cl$  para la isomerización de parafinas ligeras ( $C_4-C_6$ ), se presentan problemas de desactivación del catalizador por pérdida de sitios ácidos y existe la necesidad de estar suministrando continuamente compuestos clorados para mantener su actividad lo que conlleva a problemas severos de corrosión en las instalaciones de las refinerías. El  $Pt/H$ -Mordenita es otro catalizador de isomerización, este no presenta el problema de desactivación por pérdida de sitios ácidos, sin embargo, produce una gasolina con menor número de octano comparado con el catalizador de alumina clorada.<sup>3</sup> Todo esto ha llevado a que diversos grupos de investigación tanto a nivel industrial como académico estén interesados en el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos que representen una solución a los problemas antes mencionados.

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) ha atraído la atención de un gran número de investigadores como soporte interesante en sistemas catalíticos heterogéneos. La actividad y selectividad del  $ZrO_2$  está fuertemente condicionada por el método de preparación, las temperaturas de tratamiento térmico y por la adición de agentes dopantes o modificadores de estructura. Se sabe que la adición de iones tales como sulfatos, fosfatos y/o boratos al hidróxido de circonio ( $Zr(OH)_4$ ) da como resultado óxidos de circonio con fuerte acidez y excelentes propiedades catalíticas en reacciones de alquilación e isomerización de parafinas ligeras.<sup>4-11</sup> De entre ellos, el óxido de circonio sulfatado ( $ZrO_2-SO_4^{2-}$ ) es el soporte catalítico de mayor fuerza ácida, fluctuando esta alrededor de  $H_0 = -16.04$ , superando la del ácido sulfúrico al 100% de pureza, la cual presenta un valor de  $H_0 \leq -11.93$ .<sup>12,13</sup> La principal desventaja del  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  la representa su limitada estabilidad térmica, ya que los iones sulfato son parcialmente removidos como  $SO_x$  cuando los materiales son calcinados a altas temperaturas ( $> 600$  °C), debido a esto, el material pierde acidez y por ende disminuye su actividad catalítica.<sup>14</sup> Además de los iones anteriormente mencionados, existen otros como los tungstos ( $WO_4^{2-}$ ) y molibdatos ( $MoO_4^{2-}$ ) que también generan sitios ácidos fuertes en la superficie del  $ZrO_2$ . Recientemente se ha demostrado que el óxido de circonio tungstado ( $ZrO_2-WO_x$ ) y/o molibdatado ( $ZrO_2-MoO_x$ ) puede ser una buena alternativa para sustituir al  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  en algunas reacciones demandantes de acidez.<sup>15-17</sup>

Los heteropoliácidos y sus sales son otro tipo de compuestos que presentan elevada acidez.<sup>18,19</sup> Estos son polioxometales compuestos de heteropolianiones presentando un octaedro metal-oxígeno como unidad básica estructural. Los heteropoliácidos con estructura Keggin son los más importantes para la catálisis. Ellos pueden ser representados por la fórmula general:  $(XM_{12}O_{40})^{x-}$ , donde X es el heteroátomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc.), x es el estado de oxidación y M el ión metálico ( $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ , etc.). La carga negativa puede ser compensada por iones hidrógeno o una amplia variedad de cationes. La estructura Keggin está compuesta por un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por doce octaedros metal-oxígeno  $MO_6$ . Una de las principales desventajas de la estructura tipo Keggin del heteropoliácido es

\*e-mail: jmanuelher@hotmail.com

su baja área específica (1-10 m<sup>2</sup>/g) que limita sus aplicaciones en las reacciones fase sólido-gas. Esta desventaja puede encontrar solución dispersando el heteropoliácido en soportes de elevada área específica. Soportes ácidos o neutros tales como: SiO<sub>2</sub>, carbón activado, resinas ácidas de intercambio iónico, TiO<sub>2</sub>, son algunos materiales catalíticos sobre los cuales se puede soportar un heteropoliácido.<sup>20</sup> Algunos óxidos metálicos que exhiben propiedades básicas tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, tienden a descompensar en fuerza ácida al heteropoliácido, causando un significativo decremento en la actividad catalítica.<sup>21,22</sup> Aunado a la naturaleza del soporte, la fase a la cual se adicione el heteropoliácido también puede representar un importante efecto en la actividad y estabilidad del catalizador, particularmente debido a las características de interacción entre el heteropoliácido y el soporte.<sup>23</sup> De lo anterior se desprende que tanto el Zr(OH)<sub>4</sub> así como el ZrO<sub>2</sub> pueden ser buenos candidatos para la dispersión de heteropoliácidos sobre su superficie.

Con la finalidad de seguir en la búsqueda de catalizadores sólidos ácidos que puedan ser empleados en la obtención de gasolinas de alto octanaje y que estas estén libres de compuestos aromáticos, en el presente trabajo se aborda la síntesis y caracterización de un catalizador sólido ácido a base de óxido de circonio modificado con ácido fosfotúngstico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), heteropoliácido seleccionado por ser el más representativo de la familia de estos polioxometales debido a su fuerte acidez.<sup>24-26</sup> La reacción de isomerización de *n*-pentano fue elegida para evaluar la actividad catalítica del material sintetizado.

## EXPERIMENTAL

### Reactivos de síntesis

Para la síntesis del óxido de circonio se utilizó como precursor al *n*-butóxido de circonio IV (Zr[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>); Aldrich, 80% en peso solución de 1-butanol. Se empleó 1-butanol como disolvente (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH); Aldrich al 99.9% y agua desionizada para realizar la hidrólisis del alcóxido. Como agente acidificante del óxido de circonio se utilizó ácido fosfotúngstico hidratado (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · 6 H<sub>2</sub>O); Aldrich al 99.99% y etanol anhidro (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH); Aldrich, como disolvente del mismo.

### Síntesis de materiales

La síntesis del Zr(OH)<sub>4</sub> se realizó por el método sol-gel tal como se ha descrito con anterioridad.<sup>27</sup> La impregnación del Zr(OH)<sub>4</sub> con el agente ácido se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, utilizando una solución de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/etanol, adicionando el volumen necesario de esta solución para obtener un soporte catalítico con 15% en peso del agente dopante. Los hidróxidos puro y modificado se secaron a 100 °C por 24 h y posteriormente se calcinaron en atmósfera dinámica de aire durante 3 h a 500 °C. Los materiales sintetizados fueron nombrados Z500 y ZH500, respectivamente.

Para evaluar el comportamiento catalítico del ZrO<sub>2</sub> modificado con H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> en la reacción de isomerización de *n*-pentano, el material se impregnó con un metal de carácter hidrogenante-deshidrogenante como el platino (Pt). La impregnación del soporte catalítico con el metal se llevó a cabo mediante la técnica de humedad incipiente, utilizando diamino-dinitrito de platino (II) (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); Sigma-Aldrich; 3.4% en peso; solución en hidróxido de amonio. El volumen de la solución precursora para la impregnación del metal, se estableció para depositar sobre la superficie del soporte catalítico un porcentaje teórico de Pt de 0.5% peso. Después de la impregnación, el material se secó a 100 °C por 6 h y se calcinó en atmósfera dinámica de aire durante 3 h a 400 °C, el material sintetizado recibió el nombre de Pt/ZH500.

## Técnicas de caracterización

Los óxidos de circonio sintetizados se caracterizaron mediante fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, termodesorción programada de amoníaco y descomposición de 2-propanol.

La fisiorción de nitrógeno para determinar el área específica, el volumen y diámetro de poro promedio, se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. Previo al análisis, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350 °C.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de 0-80° en la escala 2 $\theta$ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto.

La morfología de los materiales sintetizados se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390LV a 30 KV acoplado a un detector de rayos X.

Los estudios de termodesorción programada de amoníaco se realizaron en un equipo In-Situ Research Instruments modelo RIG-100-9. El soporte catalítico se sometió a un pretratamiento realizado a 400 °C durante 1 h, utilizando flujo de helio como gas de arrastre (40 mL/min). Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta 30 °C para realizar la saturación del sólido con amoníaco durante 1 h, utilizando un flujo de 30 mL/min de una mezcla calibrada al 10% de NH<sub>3</sub> en He. El exceso de amoníaco se evacuó de la muestra haciendo pasar durante 30 min una corriente de helio a razón de 30 mL/min. La desorción del amoníaco se realizó sometiendo el sólido a un programa de temperatura desde 30 °C hasta 650 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se realizaron reacciones de descomposición de 2-propanol para evaluar la acidez y/o basicidad de los materiales catalíticos sintetizados. La reacción se llevó a cabo durante 2 h en un reactor tubular de lecho fijo operando en el intervalo de temperatura de 90 °C a 200 °C, presión atmosférica y WHSV = 10 h<sup>-1</sup>. El catalizador previo a la reacción, se trató durante 1 h en atmósfera de nitrógeno a 350 °C. El análisis de los productos de la reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de actividad catalítica a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID, el cual está equipado con una columna empacada con Carbowax 1540/Chromosorb de 1.5 m de longitud.

### Actividad catalítica

La reacción de isomerización de *n*-pentano se llevó a cabo durante 3 h en un reactor tubular de lecho fijo operando a 250 °C, presión atmosférica y WHSV = 3 h<sup>-1</sup>. El catalizador previo a la reacción, se redujo durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a 350 °C. El análisis de los productos de la reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de actividad catalítica a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID, el cual está equipado con una columna empacada con 23% SP-1700 sobre 80/100 Chromosorb de 6 m de longitud.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Fisiorción de nitrógeno

La impregnación del ácido fosfotúngstico sobre la superficie del hidróxido de circonio modifica de forma marcada las propiedades texturales del ZrO<sub>2</sub>, permitiendo obtener un material ZH500 con elevada área específica (173 m<sup>2</sup>/g). Este resultado indica que la adición del heteropoliácido tiene un efecto estabilizador sobre la estructura final del óxido de circonio, para el cual se logra obtener un área específica

de 73 m<sup>2</sup>/g. Este efecto estabilizador se ha observado también en óxidos de circonio modificados con iones sulfato, fosfato y borato.<sup>28-30</sup> Los materiales sintetizados presentaron isotermas del tipo IV según la clasificación de Brunauer-Deming-Teller,<sup>31,32</sup> generalmente este tipo de isoterma se observa para sólidos mesoporosos (Figura 1). Las muestras Z500 y ZH500 desarrollaron ciclos de histéresis del tipo H1. El comportamiento del ciclo de histéresis puede ser atribuido a los diferentes tamaños de boca y cuerpo del poro de los materiales sintetizados. La histéresis del tipo H1 es característica de sólidos con poros cilíndricos o poros conformados por aglomerados de partículas esféricas.<sup>32</sup> Por otro lado, en la Figura 2 se puede observar una distribución porosa con un perfil muy homogéneo en ambos materiales, con máximos que recaen en la región mesoporosa y diámetros de poro promedio que para el caso del material Z500 es de 38 Å y de 45 Å en el material ZH500.

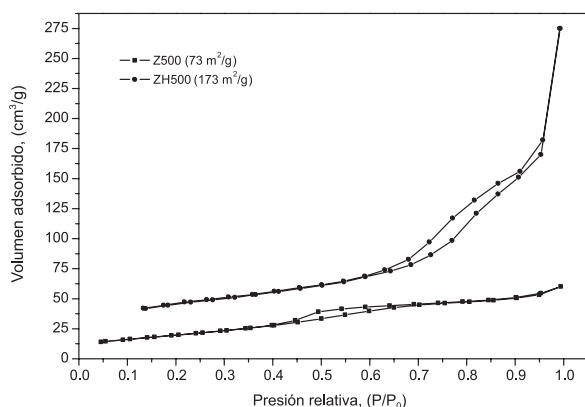


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas con los materiales  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$

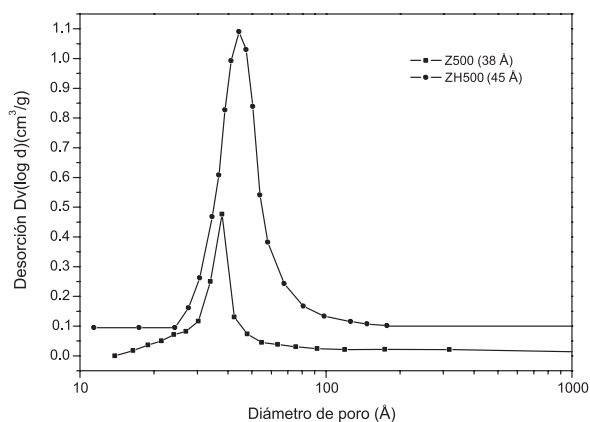


Figura 2. Distribución de tamaño de poro obtenida con los materiales  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$

### Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las muestras sintetizadas y calcinadas a 500 °C se analizó por difracción de rayos X y sus respectivos difractogramas se pueden observar en la Figura 3. En el óxido de circonio puro (Z500) se presentó una mezcla de fases cristalinas tetragonal (80%) y monoclinica (20%), la fase tetragonal con líneas de difracción localizadas en  $2\theta = 30.27, 35.16, 50.57, 60.08$  y  $62.95^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (101), (110), (112), (211) y (202) y la fase monoclinica con líneas de difracción localizadas en  $2\theta = 24.12, 28.24, 31.50, 38.64, 41.42, 45.59, 54.18, 55.53$  y  $65.77^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (011), (111), (-111), (021), (121), (202), (-202), (013) y (-222), acorde con

lo reportado en las tarjetas JCPDS identificadas con los números 80-2155C y 7-3430M. Por el contrario, en el difractograma del material modificado con el ácido fosfotúngstico (ZH500), solo se observan líneas de difracción características de un óxido de circonio con estructura tetragonal. La ausencia de las señales características del heteropoliácido en el difractograma puede ser atribuida a una buena dispersión del compuesto en el óxido de circonio y a su baja concentración en el mismo. Aunado a esto, tampoco se observaron líneas de difracción en  $2\theta = 23-25^\circ$  que evidencian la formación de cristallitos de  $WO_3$ ,<sup>33</sup> indicando una fuerte interacción entre el heteropoliación ( $PW_{12}O_{40}$ )<sup>3-</sup> y el  $ZrO_2$ , probablemente a través de enlaces W-O-Zr. Estos enlaces retardan la difusión en estado sólido, inhibiendo el crecimiento de las unidades estructurales en el  $ZrO_2$  y por ende la sinterización del mismo, estabilizando con ello la fase tetragonal del óxido. La estabilización de fases cristalinas en el óxido de circonio por la adición de iones inorgánicos tales como  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $BO_3^{3-}$ , es un evento común en el campo de estos materiales y conduce a los llamados óxido de circonio estabilizados.<sup>34</sup>

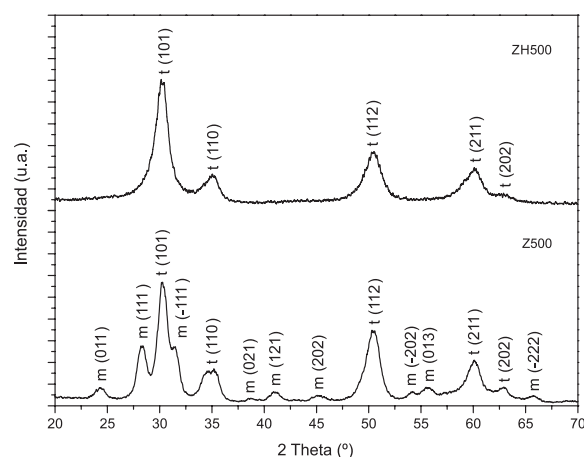


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los materiales  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$

### Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 1S, material suplementario, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido del óxido de circonio puro (Z500) y modificado con ácido fosfotúngstico (ZH500), respectivamente. En la imagen perteneciente al óxido de circonio se observan partículas de forma esférica con tamaños menores a 1  $\mu m$  así como la formación de aglomerados compuestos por la acumulación de partículas pequeñas. La impregnación del hidróxido de circonio con el ácido fosfotúngstico generó después de la calcinación a 500 °C partículas con morfología semejante a la del óxido de circonio puro, sin embargo, la diferencia más importante estriba en el tamaño de partícula, obteniéndose partículas más pequeñas cuando se utiliza el heteropoliácido como agente modificador.

### Termodesorción programada de amoniaco

La acidez total de los materiales se evaluó midiendo su capacidad de adsorción de amoniaco. Debido a sus características como molécula, base fuerte y tamaño pequeño,<sup>35</sup> el amoniaco es capaz de interactuar con todo tipo de sitios ácidos existentes en la superficie del material y aún con aquellos de alto impedimento estérico. La interacción del amoniaco con la superficie catalítica es un parámetro clave para la comprensión de la acidez desarrollada por los materiales. La temperatura a la cual desorbe el amoniaco a partir de una

superficie es indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente, entre mayor sea la temperatura de desorción, mayor es la fuerza entre el sitio ácido y la molécula básica. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse acorde con la escala reportada por Yadav y col.,<sup>4</sup> quienes toman como criterio que el amoníaco que se desorbe del material por debajo de 100 °C esta correlacionado con la acidez débil, el amoníaco que se desorbe en el intervalo de temperatura de 100-200 °C esta asociado con la zona de acidez media, el intervalo de temperatura ubicado de 200-400 °C caracteriza la región de la acidez fuerte y todo el amoníaco que se desorbe después de los 400 °C esta asociado con la acidez muy fuerte. En base a los perfiles de desorción mostrados en los termogramas de la Figura 4, se puede decir que los óxidos de circonio sintetizados poseen sitios ácidos superficiales de intensidad débil, intermedia, fuerte y muy fuerte, siendo la cantidad de amoníaco desorbida una variable dependiente del número total de sitios ácidos presentes en cada material. El óxido de circonio puro adsorbe muy poco amoníaco (970  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ), sin embargo, con la incorporación del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  la adsorción de amoníaco aumenta en el material ZH500 (1520  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ) debido a que se generan más sitios ácidos sobre su superficie, predominando los sitios ácidos de carácter fuerte a muy fuerte en el sólido catalítico. Estos resultados son congruentes con lo reportado por López y col.,<sup>36</sup> quienes además estudian el incremento del número de sitios ácidos en función del contenido de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (5 - 25% peso), observando que este parámetro es 2.6 veces más grande en el óxido de circonio con 25% peso del heteropolíácido en comparación con el  $\text{ZrO}_2$  puro.

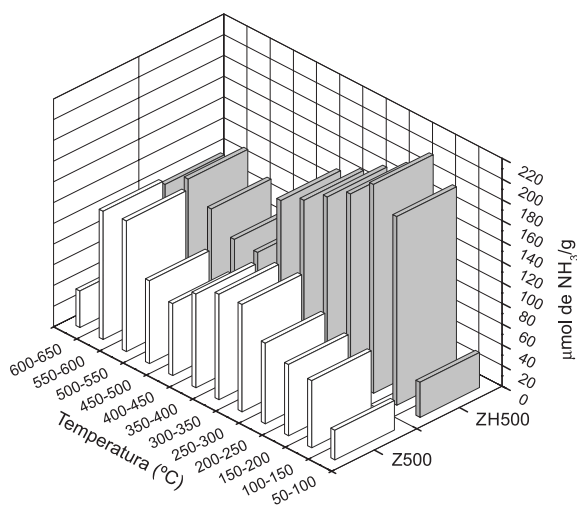


Figura 4. Termogramas de desorción de amoníaco obtenidos con los materiales  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

### Descomposición de 2-propanol

El uso de reacciones modelo también puede ser útil para determinar la naturaleza de la superficie catalítica. La reacción de descomposición de 2-propanol funge como técnica de caracterización para evaluar la acidez relativa de los materiales y la naturaleza ácido-básica de la superficie de los mismos.<sup>37</sup> Dos reacciones pueden ocurrir paralelamente durante el proceso, la deshidratación que da origen a la formación de propileno, la cual se efectúa sobre los centros ácidos del material y la deshidrogenación del alcohol que conduce a la formación de acetona, la cual se verifica sobre los sitios básicos. En algunos casos se puede presentar la formación de éter diisopropílico como resultado de la deshidratación de un par de moléculas de alcohol, efectuándose esta sobre sitios ácidos.<sup>38</sup>

En la Figura 5 se pueden observar los resultados de la reacción de descomposición de 2-propanol utilizando como catalizador al

material ZH500. La gráfica muestra un perfil en estado estable a lo largo de 2 h de reacción con una conversión del alcohol que fluctuó alrededor del 20%. La selectividad de la reacción se vio favorecida hacia la formación de productos de deshidratación (propileno y éter diisopropílico). El óxido de circonio puro (Z500) no mostró actividad catalítica a la misma temperatura de reacción que el material modificado con ácido fosfotúngstico. Este resultado es consistente con los valores de acidez total obtenidos mediante termodesorción programada de amoníaco. El material Z500 comienza a mostrar actividad catalítica a partir de 100 °C y alcanza casi el 100% de conversión a 190 °C (Figura 6). Los resultados de la Figura 6 sugieren que el incremento de la temperatura de reacción puede cambiar la fuerza de los sitios ácidos como resultado de la posible desorción de moléculas de agua. El óxido de circonio puro orientó la reacción únicamente hacia la formación de propileno, esto pudiera estar relacionado con una diferencia en el tipo o la fuerza de los sitios ácidos presentes en cada material. Los resultados de la descomposición de 2-propanol sugieren solo la existencia de sitios ácidos en ambos materiales con una diferencia en la concentración de los mismos.

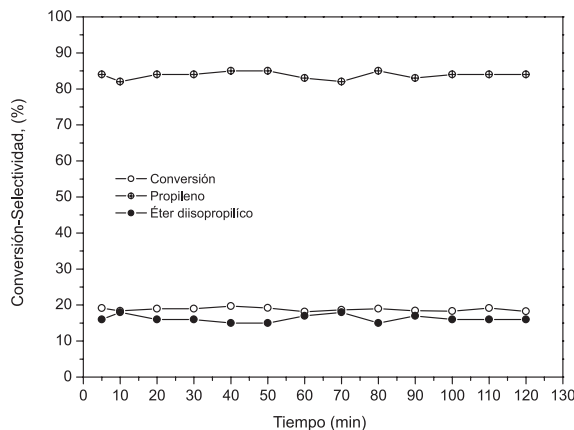


Figura 5. Descomposición de 2-propanol con el material  $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Condiciones de reacción:  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$  y  $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$

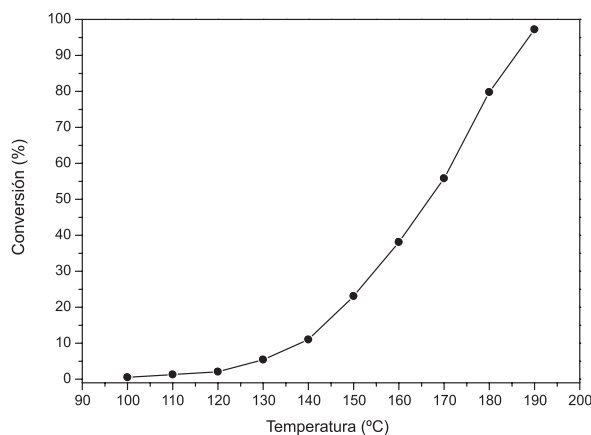


Figura 6. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de 2-propanol utilizando el  $\text{ZrO}_2$  como catalizador. Condiciones de reacción:  $P = 1\text{ atm}$  y  $\text{WHSV} = 10\text{ h}^{-1}$

### Actividad catalítica

La Figura 7 presenta los resultados de conversión y distribución de productos obtenidos durante la reacción de isomerización de *n*-pentano, reacción catalizada por el material Pt/ZH500. Durante los primeros 5 min de reacción la conversión fluctuó alrededor del



55%, después, este parámetro disminuye en función del tiempo de operación alcanzándose el estado estable a 80 min de reacción, estableciéndose una conversión alrededor del 45%. La disminución en actividad catalítica puede estar asociada al envenenamiento selectivo de los sitios ácidos fuertes por deposición de coque. La selectividad de la reacción se orientó principalmente hacia la formación del *iso*-pentano hasta en un 95%. La formación de productos de desintegración catalítica disminuye en función del tiempo, coincidiendo con el envenenamiento de los sitios ácidos fuertes del catalizador. La selectividad hacia productos con más de cinco átomos de carbono no excedió el 2%. Estos resultados de actividad catalítica probablemente sean reflejo de las adecuadas propiedades texturales, estructurales y ácidas desarrolladas en el material ZH500. El óxido de circonio puro no mostró actividad catalítica bajo las condiciones de operación citadas.

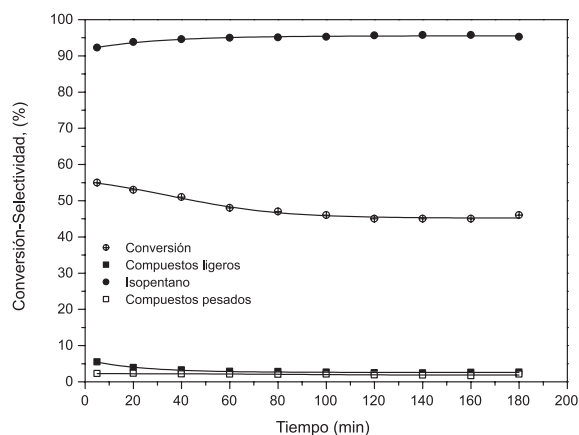


Figura 7. Isomerización de *n*-pentano con el catalizador  $Pt/ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$ , reacción evaluada a  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$  y  $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$

## CONCLUSIONES

La impregnación del ácido fosfotúngstico sobre el hidróxido de circonio conduce a la obtención de un óxido estabilizado con estructura tetragonal que supera hasta en 2.3 veces el valor de área específica del óxido de circonio puro. La interacción del heteropolianión con la superficie del óxido de circonio incrementa la acidez del material y promueve la generación de sitios ácidos fuertes. La acidez generada en el óxido de circonio después de la impregnación con el heteropolianión fue adecuada para catalizar la reacción de isomerización de *n*-pentano con conversiones que fluctuaron alrededor del 45% en estado estable y selectividad hacia el *iso*-pentano que alcanzó el 95%. Los materiales a base de  $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$  muestran un buen potencial para catalizar reacciones demandantes de acidez.

## MATERIAL SUPLEMENTARIO

Disponibile en <http://quimicanova.s bq.org.br>, en forma de archivo PDF y con acceso libre.

## REFERENCIAS

- Sun, W. D.; Zhao, Z. B.; Guo, Ch.; Ye, X. K.; Wu, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3717.
- Ono, Y.; *Catal. Today* **2003**, *81*, 3.
- Serra, J. M.; Chica, A.; Corma, A.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *239*, 35.
- Yadav, G. D.; Nair, J. J.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *33*, 1.
- Zhao, E.; Isaev, Y.; Sklyarov, A.; Fripiat, J. J.; *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 173.
- Risch, M.; Wolf, E. E.; *Catal. Today* **2000**, *62*, 255.
- Patil, P. T.; Malshe, K. M.; Kumar, P.; Dongare, M. K.; Kemnitz, E.; *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 411.
- Lavrenov, A. V.; Perelevskii, E. V.; Finevich, V. P.; Zaikovskii, V. I.; Paukshtis, E. A.; Duplyakin, V. K.; Bal'zhinimaev, B. S.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, *76*, 550.
- Sun, Y.; Yuan, L.; Wang, W.; Chen, Ch. L.; Xiao, F. S.; *Catal. Lett.* **2003**, *87*, 57.
- Shindalkar, S. S.; Madje, B. R.; Hangarge, R. V.; Patil, P. T.; Dongare, M. K.; Shingare, M. S.; *J. Korean Chem. Soc.* **2005**, *49*, 377.
- Cortez, L. A.; Hernández, J. M.; Castillo, A.; Rivera, J. L.; Sandoval, G.; García, L. A.; García, R.; *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2006**, *5*, 321.
- Silva, R.; Hernández, J. M.; Castillo, A.; Melo, J. A.; García, R.; Picquart, M.; López, T.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 838.
- Fan, G.; Shen, M.; Zhang, Z.; Jia, F.; *J. Rare Earth* **2009**, *27*, 437.
- Li, X.; Nagaoka, K.; Simon, L. J.; Olindo, R.; Lercher, J. A.; *Catal. Lett.* **2007**, *113*, 34.
- Yori, J. C.; Pieck, C. L.; Parera, J. M.; *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 141.
- Filimonova, S. V.; Nosov, A. V.; Scheithauer, M.; Knözinger, H.; *J. Catal.* **2001**, *198*, 89.
- Arata, K.; Matsuhashi, H.; Hino, M.; Nakamura, H.; *Catal. Today* **2003**, *81*, 17.
- Gayraud, P. Y.; Stewart, I. H.; Derouane, S. B.; Essayem, N.; Derouane, E. G.; Védrine, J. C.; *Catal. Today* **2000**, *63*, 223.
- Gu, Y. B.; Wei, R. P.; Ren, X. Q.; Wang, J.; *Catal. Lett.* **2007**, *113*, 41.
- Das, D. P.; Parida, K. M.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *305*, 32.
- Rives, A.; Payen, E.; Hubaut, R.; Vázquez, P.; Pizzio, L.; Cáceres, C.; Blanco, M.; *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 193.
- Sawant, D. P.; Vinu, A.; Jacob, N. E.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B.; *J. Catal.* **2005**, *235*, 341.
- Rajkumar, T.; Ranga, G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2008**, *295*, 1.
- Janik, M. J.; Campbell, K. A.; Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *256*, 51.
- Sarsani, V. R.; Wang, Y.; Subramaniam, B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6491.
- Parida, K. M.; Mallick, S.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2008**, *279*, 104.
- Hernández, J. M.; Cortez, L. A.; García, R.; Castillo, A.; Sandoval, G.; García, L. A.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 425.
- Sohn, J. R.; Kwon, T. D.; Kim, S. B.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1309.
- Mekhemer, G. A. H.; *Colloids Surf. A* **1998**, *141*, 227.
- D'Souza, J.; Nagaraju, N.; *Indian J. Chem. Technol.* **2008**, *15*, 244.
- Sing, R. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Leonfanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturilli, B.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 207.
- Teoh, L. G.; Shieh, J.; Lai, W. H.; Hon, M. H.; *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2687.
- Hernández, J.; García, L.; Cortez, L.; García, R.; Handy, B.; Cárdenas, M.; Cueto, A.; *J. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *4*, 1.
- Zumdahl, S. S.; Zumdahl, S. A.; *Química*, 7ª ed., Grupo Editorial Patria, México, **2007**.
- López, E.; Hernández, J. G.; Cortés, Ma. A.; Navarrete, J.; Llanos, Ma. E.; Vázquez, A.; Armendáriz, H.; López, T.; *Appl. Catal. A-Gen.* **1998**, *175*, 43.
- Hsu, Y. S.; Wang, J. L.; Ko, A. N.; *J. Chin. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 314.
- Turek, W.; Haber, J.; Krowiak, A.; *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 823.