



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

---

---

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES TIPO  $M_0O_xC_y$  Y  $Pt/WO_x/ZrO_2$  Y SU  
EVALUACIÓN  
EN LA ISOMERIZACIÓN DE ALCANOS  
DE 7 Y 8 ÁTOMOS DE CARBONO

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN  
QUÍMICA

PRESENTA

M. en C. LAURA OLIVIA ALEMÁN VÁZQUEZ

DIRECTOR, Dr. JOSÉ ROBERTO VILLAGOMEZ IBARRA

Enero del 2005

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL  
LABORATORIO DE DESTILACIÓN REACTIVA ZONA CENTRO  
DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO UBICADO  
EN EL PARQUE INDUSTRIAL LA REFORMA  
PACHUCA HIDALGO.

## **DEDICATORIA**

**ESTA TESIS LA DEDICO CON TODO MI AMOR A MIS HIJOS ADRIÁN ROBERTO Y MELISSA ITZEL QUIENES SON LA LUZ DE MI VIDA Y EL MOTOR QUE ME MUEVE DÍA A DÍA.**

**"BETO Y MELY LOS AMO MÁS QUE A MI VIDA"**

**CON MUCHO CARIÑO A MIS SINODALES Y AMIGOS:**

**DR. ALBERTO JOSÉ GORDILLO MARTÍNEZ**

**DR. CARLOS MARTÍN CERDA GARCÍA ROJAS**

**DRA. SUSANA ROJAS LIMA**

**DR. J. JESÚS MARTÍN TORRES VALENCIA**

**DRA. ELENA OTAZO SÁNCHEZ**

**DR. JOSEANTONIO GODOY REYES**

**Y EN ESPECIAL AL DR. JOSÉ ROBERTO VILLÁGOMEZ IBARRA (MI ESPOSO) POR SU TIEMPO, DEDICACIÓN Y SUGERENCIAS ACERTADAS EN LA REVISIÓN DE ESTA TESIS.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Agradezco sinceramente al M. en C. Julián Castellanos Fernández la oportunidad y confianza para continuar participando en sus proyectos de investigación.**

**De manera especial al Ing. José Luis Cano Domínguez por su confianza, apoyo constante y ayuda incondicional, además de su cariño y amistad.**

**A Osear Orozco Caballero (mi mano derecha) por su lealtad, compañía en los momentos más difíciles, cariño, ayuda y amistad sincera; ya que sin él jamás hubiera podido acondicionar un laboratorio y mucho menos terminar este trabajo de tesis.**

**Ésta página la termino dando un merecido reconocimiento a la labor tan importante que desempeñó el Dr. Enelio Torres García en la realización de este trabajo, quien con su experiencia y conocimientos me introdujo en el fascinante campo de los materiales.**

M. en C. LAURA OLIVIA ALEMÁN VÁZQUEZ  
Programa de Tratamiento de Crudo Maya  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Eje Central 152 Col. San Bartolo Atepehuacan  
México D.F C.P. 07730  
Tel: (771) 7170615 E-mail:  
[laleman@imp.mx](mailto:laleman@imp.mx)

Fecha de nacimiento: 11 de Septiembre de 1965  
Lugar de nacimiento: Morelia Michoacán, México  
Nacionalidad: Mexicana  
R.F.C.: AEVL650911MP9  
CURP: AEVL650911MMNLZR07

### **ESCOLARIDAD**

Licenciatura: Escuela de Químico Farmacobiología de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacán (1982-1987).  
Maestría: Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca Hidalgo ( 1997-2000).

### **TEMA DE INVESTIGACIÓN**

Obtención de combustibles que cumplan con las especificaciones técnicas como número de octano y ambientales, por rutas químicas como la isomerización de aléanos utilizando catalizadores sintetizados para este fin.

### **POSICIÓN**

Profesional especializado D del Programa de Tratamiento de Crudo Maya del Instituto Mexicano del Petróleo a partir de Octubre 1990.

## GRADO MÁXIMO DE ESTUDIOS

Maestro en Ciencias en la especialidad de Química otorgado por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, el día 20 de Octubre del 2000. Tesis titulada: "Síntesis, Caracterización y Evaluación del Efecto Detergente-Dispersante en Gasolina Oxigenada de a-Polialquensuccinimidias".

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Publicaciones internacionales:	2
Trabajos aceptados para publicación:	1
Trabajos en congresos:	8
Patentes:	2

## PUBLICACIONES

- 1.- "Polyisobutenylsuccinimides as detergents and dispersants in fuel: infrared spectroscopy application" L.O. Alemán-Vázquez, J. R. Villagómez-Ibarra, *Fuel*, 80 (2001).
- 2.- "Oxidation Process of  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  to  $\text{MOO}_3$ : Kinetics and Mechanism", L.O. Alemán-Vázquez, E. Torres-García, J. Ocotlán-Flores, M. A. Camacho-López, J. L. Cano, *J. Solid State Chem.* **117** (2004) 3281-3289.
- 3.- "Effect of particle size on the activity of  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  catalysts for the isomerization of heptane", L. O. Alemán-Vázquez, E. Torres-García, J. R. Villagómez-Ibarra and J. L. Cano-Domínguez, *Catal. Letters* (aceptado).

## PATENTES

- 1.- Patente No. 191170 "Composición Neutralizante para Plantas de Destilación de Aceites Crudos de Baja Tendencia al Ensuciamiento".
- 2.- Patente No. 190313 "Composición Neutralizante para Plantas de Destilación de Aceites Crudos de Alto Poder Neutralizante y Baja Tendencia al Ensuciamiento".

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	Página
1.- Ciclo de combustión de la gasolina	7
2.- Mecanismo químico de la formación de ozono	15
3.- Posible distribución de oxoespecies de tungsteno en la superficie de $ZrO_2$	24
4.- Mecanismo de rearreglo de metilos propuesto por Iglesia y col. en base a experimentos de $C^{13}$	38
5.-Isomerización de n-heptano vía ínter, metalociclobutano	39
6.- Productos de la isomerización de n-heptano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano	41
7.- Productos de la isomerización de 2-metilhexano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano	42
8.- Productos de la isomerización de 3-metilpentano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano	43
9.- Mecanismo propuesto para la isomerización de n-heptano con catalizador de $Pt/WO_x/ZrO_2$	47
10.- Formación de sitios ácidos de Brónsted por efecto del $H_2$	48
11.- Sistema experimental utilizado en la evaluación de los catalizadores de $MoO_xC_y$ y $Pt/WO_x/ZrO_2$	54
12.- Patrones de difracción de rayos-X	59
13-Reducción de $MoO_3$ a $MoO_2$	60
14.- Estructuras de $MoO_3$ y $MoO_2$	61

15.- Disposición de planos durante la reducción de MoO <sub>3</sub> a MoO <sub>2</sub>	61
16.- Espectro Raman característico para diferentes muestras	63
17.- Morfología del catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	64
18.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica	65
19.- Espectros Raman de muestras de ZrO <sub>2-x</sub> (OH) <sub>2x</sub>	68
20.- Espectros Raman del sistema WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a diferente concentración de W	69
21.- Difracción de rayos-X del catalizador de WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> calcinado a 800 °C	70
22.- Evolución del área superficial en función al % en peso de W	71
23.- Morfología del catalizador WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> con una concentración del 15% de W	72
24.- Imagen de microscopía de fuerza atómica AFM	73
25.- Efecto de la temperatura y presión en la conversión para n-heptano con el catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 um	77
26.- Efecto de la temperatura y presión en la producción de cracking para n-heptano con el catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 um	78
27.- Conversión para n-heptano a 370 °C con catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 4 y 20 um	80
28.- Conversión para n-octano a 370 °C con catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 um	81
29.- Patrones de difracción de rayos-X	81

30.- Representación del aumento de área superficial durante la reducción	82
31.- Microscopia electrónica de barrido de MoO <sub>3</sub> de tamaño de partícula de 1 μm	83
32.- Microscopia electrónica de barrido de MoO <sub>3</sub> de tamaño de partícula de 4 μm	84
33.- Microscopia electrónica de barrido de MoO <sub>3</sub> de tamaño de partícula de 20 μm	84
34.- Conversión de 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano con MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 μm	86
35.- Distribución de isómeros al equilibrio químico y resultados experimentales de la isomerización de <i>n</i> -C <sub>7</sub> con MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 μm	87
36.- Distribución de isómeros al equilibrio químico y resultados experimentales de la isomerización de <i>n</i> -C <sub>7</sub> con MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 4 μm	88
37.- Distribución de isómeros al equilibrio químico a 350 °C y resultados experimentales de la isomerización de <i>n</i> -C <sub>8</sub> con MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 μm	89
38.- Distribución de isómeros al equilibrio químico a 370 °C y resultados experimentales de la isomerización de <i>n</i> -C <sub>8</sub> con MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> de APS 20 μm	89
39.- Patrón de difracción de rayos-X	91
40.- Espectro de Raman a temperatura ambiente del MoO <sub>3</sub> puro	93
41.- Espectro Raman del MoO <sub>3</sub> a las 12 h de reacción	94
42.- Espectro Raman del MoO <sub>3</sub> a las 24 y 30 h de reacción	95

43.- Microscopía de transmisión de alta resolución de la muestra de $\text{MoO}_x\text{C}_y$	96
44.- Tomas localizadas por microscopía de transmisión de alta resolución	97
45.- Resultados de la isomerización para n-heptano a nivel piloto	98
46.- Perfil térmico del proceso de oxidación del $\text{MoO}_x\text{C}_y$	100
47.- Dependencia de $(E_a)_a$ con el grado de conversión (a)	103
48.- Conversiones obtenidas para n-heptano a diferentes temperaturas con el catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	110
49.-.- Conversiones obtenidas para n-octano a diferentes temperaturas con el catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	110
50.- Conversión de 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano con catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	112
51.- Acercamiento al equilibrio químico en la isomerización de n-heptano a $325^\circ\text{C}$ con catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	113
52 .-Acercamiento al equilibrio químico en la isomerización de n-octano a $325^\circ\text{C}$ con catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	114

## ÍNDICE DE TABLAS

---

	Página
1.- Número de octano de componentes puros	8
2.- Componentes de la formulación de gasolinas	10
3.- Composición de gasolinas comerciales	10
4.- Reactividades fotoquímicas de componentes puros	11
5.- Análisis por cromatografía de gases de nafta virgen	19
6.- Composición de la gasolina utilizada en México	49
7.- Isomerización de n-heptano a 350 °C con $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 20 $\mu\text{m}$	76
8.- Isomerización de n-octano a 350 °C con catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 20 $\mu\text{m}$	76
9.- Isomerización de n-heptano a 370 °C con $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 4 $\mu\text{m}$	79
10.- Isomerización de n-heptano a 370 °C con $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 20 $\mu\text{m}$	79
11.- Isomerización de n-octano a 370 °C con $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 20 $\mu\text{m}$	80
12.- Isomerización de heptanos ramificados a 370 °C con $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS de 20 $\mu\text{m}$	86
13.- Acercamiento al equilibrio en la isomerización de heptanos normal y ramificados a 370 °C con el catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ de APS 20 $\mu\text{m}$	90
14.- Función $f(a)$ más comunes usadas en cinética heterogénea	102

15.- Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 300 °C, 15% W y Pt 0.3%	106
16.- Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 300 °C, 30% W y Pt 0.3%	106
17.- Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 300 °C, 15% W y Pt 0.3%	107
18.- Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 325 °C, 30% W y Pt 0.6%	108
19.- Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 325 °C, 30% W y Pt 0.6%	108
20.- Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 350 °C, 30% W y Pt 0.6%	109
21.- Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> a 350 °C, 30% W y Pt 0.6%	109
22.- Isomerización de heptanos ramificados a 325 °C con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	112

# ÍNDICE DE GENERAL

---

	Página
<b>1.- Introducción .....</b>	<b>5</b>
1.1 Composición del petróleo.....	5
1.2 Calidad de las gasolinas .....	6
1.3 Impacto ambiental .....	11
1.4 Formación de ozono.....	14
1.5 Catalizadores para la isomerización de alcanos.....	14
<b>2.-Antecedentes .....</b>	<b>19</b>
2.1 Características de la nafta virgen .....	19
2.2 Catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	20
2.3 Catalizador de SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	27
2.4 Catalizador de MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> .....	30
2.5 Mecanismos de reacción propuestos para la isomerización de alcanos.....	33
2.5.1 Mecanismo bifuncional.....	37
2.5.2 Mecanismo que involucra la formación de un intermediario cíclico .....	38
2.5.3 Mecanismo de reacción propuesto para la isomerización de alcanos con catalizador de Pt/WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	46
2.5.4 Justificación e importancia del trabajo.....	49
<b>3.-Objetivos del trabajo .....</b>	<b>50</b>
<b>4.- Parte experimental.....</b>	<b>52</b>
4.1 Material y equipo.....	52
4.1.1 Equipos utilizados en la caracterización .....	52
4.1.2 Materiales.....	55

4.1.2.1	Reactivos para preparar el catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .....	55
4.1.2.2	Reactivos para preparar el catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$	55
4.2	Síntesis de los catalizadores.....	56
4.2.1	Catalizador de Oxicarburode molibdeno .....	56
4.2.2	Catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .....	56
<b>5.-</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>58</b>
5.1	Caracterización de los Catalizadores.....	58
5.1.1	Caracterización del catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .....	58
5.2	Caracterización del catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .....	66
5.3	Resultados experimentales del catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .....	75
5.3.1	Efecto de la temperatura en la conversión .....	75
5.3.2	Efecto de la temperatura y presión en la conversión.....	75
5.3.3	Efecto del tamaño de partícula sobre la conversión.....	78
5.3.4	Efecto del grado de ramificación en la conversión.....	85
5.3.5	Acercamiento al equilibrio químico .....	87
5.3.6	Estabilidad del catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .....	90
5.3.7	Escalamiento a nivel planta piloto .....	98
5.3.8	Proceso de oxidación del $\text{MoO}_x\text{C}_y$ a $\text{MoO}_3$ .....	99
5.4	Resultados experimentales para el catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .....	105
5.4.1	Efecto de la concentración de tungsteno sobre la conversión .....	105
5.4.2	Efecto de la temperatura en la conversión .....	107
5.4.3	Efecto del grado de ramificación sobre la conversión .....	111
5.4.4	Acercamiento al equilibrio .....	113

<b>6.- Conclusiones.....</b>	<b>115</b>
6.1 Catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .....	115
6.2 Catalizador de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .....	118
<b>7.- Referencias.....</b>	<b>119</b>

# ABREVIATURAS

<b>BET</b>	Braunauer, Emmett y Teller
<b>RXD</b>	Difracción de rayos-X
<b>XRPD</b>	Difracción de rayos-X de polvo
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TEM</b>	Microscopía de transmisión de alta resolución
<b>AFM</b>	Microscopía de fuerza atómica
°C	Grados centígrados
nm	Nanómetros
T <sub>crist</sub>	Temperatura de cristalización o exoterma luminosa
<b>NITA</b>	Metatungstato de amonio
<b>MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub></b>	Oxicarburo de molibdeno
<b>APS</b>	Tamaño aparente de partícula
{ }	Direcciones cristalográficas
( )	Planos cristalográficos
[ ]	Ejes cristalográficos

## RESUMEN

Muestras de trióxido de molibdeno de tamaño de partícula aparente (APS) de 4 y 20  $\mu\text{m}$  fueron parcialmente reducidas bajo una mezcla reductora de  $\text{H}_2/\text{n-heptano}$  durante 4 h. La difracción de rayos X y espectroscopia Raman mostraron la transformación estructural típica de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{MoO}_2$ , estos cambios estructurales ocurren preferencialmente sobre los planos  $\{\text{OkO}\}$ . Después de la reducción los materiales de áreas superficiales de 23 y 53  $\text{m}^2/\text{g}$ , fueron evaluados en la isomerización de n-heptano y n-octano a 350 y 370  $^\circ\text{C}$  y presión total del sistema de 18.5 Bar. El catalizador con un tamaño de partícula aparente de 20  $\mu\text{m}$  mostró una conversión máxima del 70%, mientras que para el catalizador con un tamaño de partícula aparente de 4  $\mu\text{m}$  la conversión máxima fue del 34%. La selectividad a la isomerización fue ligeramente mayor para el catalizador de 4  $\mu\text{m}$  (98 vs. 96%). Pruebas adicionales fueron realizadas usando el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ , con 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano. Para 3-metilhexano, la conversión máxima obtenida fue del 56% y para 2,3-dimetilpentano del 50%. Estas conversiones son menores que las obtenidas para n-heptano (70%). La selectividad a la isomerización fue del 96% en ambos casos.

La cinética de oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  fue estudiada por análisis térmico (ATG-ATD). Durante el estudio dos eventos térmicos fueron detectados, asociados a la oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MoO}_3$  respectivamente. Los métodos cinéticos de isoconversión y de ajuste de modelos fueron aplicados a los datos experimentales obtenidos por ATG. La oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a  $\text{MoO}_3$  está controlada por un mecanismo de primer orden respecto a la concentración de oxígeno. El valor constante de  $(E_a)_a$  (alrededor de  $115 \pm 5$   $\text{kJ/mol}$ ) en esta etapa sugiere que la oxidación ocurre en sitios energéticamente equivalentes. Por otro lado, para la segunda etapa de oxidación,  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MoO}_3$ , el análisis de isoconversión muestra una compleja dependencia de  $(E_a)_a$  respecto a (a) y revela el comportamiento típico de una

reacción competitiva. En este caso, fue obtenido un mecanismo de difusión bidimensional ( $D_2$ ) con valores de  $(E_a)_a$  que varían un mecanismo de difusión tridimensional ( $D_3$ ) con valores de  $(E_a)_a$  que varían entre 110-200 kJ/mol, lo que es interpretado como la difusión inter-laminar del oxígeno en el volumen del sólido.

Por otro lado en este trabajo se reporta la síntesis y evaluación del catalizador para la isomerización de n-heptano y n-octano. Las muestras del catalizador Pt/ $WO_x/ZrO_2$  fueron preparadas por impregnación sólida de  $ZrO_2 \cdot xOH)_{2x}$  con solución de metatungstato de amonio manteniendo un pH de 10. Detalles de la estructura y morfología superficial fueron realizados usando espectroscopia Raman y microscopía de fuerza atómica (AFM) principalmente. La influencia de la morfología superficial sobre la actividad catalítica se explica de acuerdo a los resultados experimentales. Estos resultados mostraron una importante correlación entre la eficiencia catalítica con la morfología de la superficie. Se estableció que cuando el número de átomos de W en la superficie aumenta, la eficiencia también aumenta. Como conclusión la eficiencia de este catalizador está directamente relacionada con la estructura superficial.

## ABSTRACT

Molybdenum trioxide samples having apparent particle sizes (APS) of 4 and 20  $\mu\text{m}$  were partially reduced under flow of a mixture of  $\text{H}_2/\text{A7}$ -heptane during 4 h. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed the typical structural transformation of  $\text{MoO}_3$  into  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  and  $\text{MoO}_2$ . These structural changes occur preferentially on the  $\{OkO\}$  planes. After the reduction treatment the resulting materials, having surface areas of 23 and 53  $\text{m}^2/\text{g}$ , were evaluated in the isomerization of *n*-heptane and *n*-octane at 350 y 370°C and 18.5 bar. The catalyst with an APS of 20  $\mu\text{m}$  showed a maximum conversion around 70 %, while for the catalyst with an APS of 4  $\mu\text{m}$  the maximum conversion was 34 %. The selectivity to isomerization was slightly higher for the 4  $\mu\text{m}$  catalyst (98 % vs. 96 %). Additional tests were carried out using the 20  $\mu\text{m}$   $\text{MoO}_x\text{C}_y$  catalyst, with 3-methylhexane and 2,3-dimethylpentane as feedstocks. For 3-methylhexane, the maximum conversion obtained was 56 % and for 2,3-dimethylpentane it was 50 %. Although these maximum conversions are lower than the one obtained for *n*-heptane (70 %), they are still fairly high. The selectivity to isomerization was around 96 % in both cases.

A non-isothermal kinetic study of the oxidation of "carbon-modified  $\text{MoO}_3$ " ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) in the temperature range of 150-550°C by simultaneous TGA-DTA was investigated. During the oxidation process there were detected two thermal events which are associated with the oxidation of carbon in  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  and  $\text{MoO}_2$  to  $\text{MoO}_3$ . The model-free and model-fitting kinetic approaches have been applied to TGA experimental data. The solid state-kinetics of the oxidation of  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  to  $\text{MoO}_3$  is governed by F1 (unimolecular decay), which suggests that the reaction is of the first order with respect to oxygen concentration. The constant  $(E_a)_a$  value (about  $115 \pm 5$  kJ/mol) for this first stage can be related to the nature of the reaction site in the  $\text{MoO}_3$  matrix. This indicates that oxidation occurs in well-defined lattice position

sites, (energetically equivalent). On the other hand, for the second stage of oxidation,  $\text{MoO}_2$  to  $\text{MoO}_3$ , the isoconversional analysis shows a complex  $(E_a)_a$  dependence on  $(a)$  and reveals a typical behavior for competitive reaction. A D2 (two-dimensional diffusion) mechanism with a variable activation energy value in the range 110-200 kJ/mol was obtained; this can be interpreted as an inter-layer oxygen diffusion in the solid bulk. Which does not exclude other simultaneous mechanism reactions.

On the other hand, in this work the synthesis and application of  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts for the isomerization of n-heptane and n-octane is described. The  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  samples were prepared by solid impregnation of  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{OH}$  with ammonium metatungstate solution maintaining the pH at 10. Detailed structural and surface morphological analyses were carried out using Raman spectroscopy and Atomic force microscopy (AFM) principally. In order to understand the catalytic activity which is largely influenced by the surface morphology, an interpretation based on the experimental results is given. The results showed an important correlation between the catalytic efficiency with the morphology of the surface. Was established that when the number of W atoms in the surface increase the catalytic efficiency also increases. The conclusion is that the material efficiency as a catalyst is directly related with the surface structure.

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Composición del petróleo

El petróleo<sup>1,5</sup> es una mezcla muy compleja constituida por miles de compuestos químicos denominados genéricamente hidrocarburos, formados fundamentalmente por átomos de carbono (83.5 a 87 % en peso) y de hidrógeno (11.5 a 14 % en peso), con bajos contenidos de nitrógeno (0.001 a 0.3 %) y de oxígeno (0.1 a 1 %). Los petróleos se diferencian considerablemente en cuanto al contenido de azufre<sup>3,4</sup>. En los petróleos dulces el contenido de azufre es pequeño (0.1 a 0.5 % en peso), mientras que en los petróleos amargos puede llegar a ser superior al 2 %. Contienen también cantidades muy pequeñas de metales como vanadio, níquel, hierro, magnesio, cromo, titanio, cobalto, potasio, calcio, sodio, fósforo, silicio y germanio.

En la fracción del petróleo con peso molecular menor de 250-300 g/mol y temperatura de ebullición en un rango menor de 300-350 °C, están presentes los hidrocarburos más simples que pertenecen a las siguientes series homologas<sup>4</sup>:

$C_nH_{2n+2}$  Aléanos (parafinas)

$C_nH_{2n}$  Alquenos (olefinas)

$C_nH_{2n}$  Cicloalcanos (nafténos), hidrocarburos polimetilénicos monocíclicos.

$C_nH_{2n-2}$  Bicicloalcanos, hidrocarburos polimetilénicos bicíclicos (pentagonales, hexagonales y mixtos).

$C_nH_{2n-4}$  Tricicloalcanos, hidrocarburos polimetilénicos tricíclicos (pentagonales, hexagonales y mixtos).

$C_nH_{2n-6}$  Árenos monocíclicos (aromáticos), hidrocarburos de la serie del benceno.

$C_nH_{2n-8}$  Cicloalcanos-arenos (naftenoaromáticos), hidrocarburos bicíclicos mixtos

$C_nH_{2n-12}$  Árenos bicíclicos.

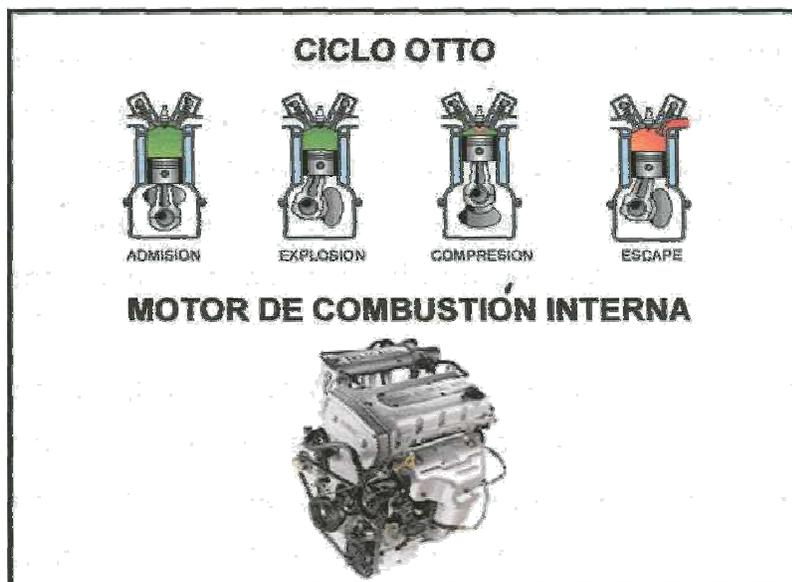
Del petróleo se obtienen diferentes productos, los cuales se separan por destilación fraccionada; una de las fracciones es la gasolina, la cual es una mezcla de hidrocarburos<sup>2,4</sup> que contienen de 4 a 12 átomos de carbono (alcanos, alquenos, cicloalcanos y aromáticos) con un rango de temperaturas de ebullición aproximado de 40 a 205 °C. El principal uso de esta fracción es como combustible para motores de combustión interna basados en el ciclo Otto (figura 1), utilizados en vehículos automotores.

## 1.2 Calidad de las gasolinas

Los principales factores que determinan la calidad técnica de una gasolina son la volatilidad y el número de octano.

### a) Volatilidad <sup>6</sup>.

La volatilidad de una gasolina es crucial para el funcionamiento de los motores debido a que el inyector atomiza la gasolina en el sistema de admisión y si ésta no se evapora adecuadamente llegará al cilindro en forma de gotas de rocío y no en forma de vapor, por lo que no se llevará a cabo una combustión completa, dificultando el encendido del motor y dando como resultado la emisión de humo y de hidrocarburos no quemados por el escape del automóvil (figura 1).



**Figura 1. Ciclo de combustión de la gasolina**

Por otra parte, la curva de destilación de las gasolinas determina la respuesta del motor a diferentes condiciones de manejo (arranque, paro, aceleración).

**b) Número de octano.**

El número de octano de una gasolina es una medida cuantitativa de su funcionamiento en un motor de combustión interna usando métodos estandarizados<sup>2,3,6</sup>. En el ciclo del motor de combustión interna, la mezcla aire-gasolina es comprimida en el cilindro antes de iniciar la combustión por medio de la bujía. Sin embargo, algunos compuestos presentan tendencia a inflamarse espontáneamente durante la compresión. Las pequeñas explosiones resultantes frenan la marcha del cilindro y causan pérdida de potencia en el motor. Las características de tendencia a la inflamación espontánea de la gasolina se miden como número de octano. Los valores de referencia para el número de octano están dados por el isoctano (2,2,4-trimetilpentano), que tiene un número de octano de 100 y muestra una alta resistencia a la inflamación espontánea, y por el n-heptano,

con número de octano de cero y que tiene baja resistencia a la inflamación espontánea<sup>2n4</sup>. El desempeño de una gasolina se compara con el de mezclas de n-heptano e /so-octano, que sirven como escala. Por ejemplo, si la gasolina tiene un desempeño equivalente al de una mezcla de 90% de /so-octano y 10% de n-heptano, tiene un número de octano de 90. Normalmente se utilizan tres expresiones de número de octano de las gasolinas:

- Número de Octano Motor (**MON**), que representa el funcionamiento del motor bajo condiciones de alta velocidad y alta carga.
- Número de Octano Investigación (**RON**), que representa el funcionamiento del motor bajo condiciones menos severas.
- Número de Octano Carretera, definido como el promedio de los números de octano Motor e Investigación y que representa el funcionamiento del motor bajo condiciones reales de manejo.

**Tabla 1. Número de octano de componentes puros.**

<b>Hidrocarburo</b>	<b>Investigación</b>	<b>Motor</b>	<b>Carretera</b>
<b>ALCANOS NORMALES</b>			
n-Pentano	617	61,9	618
n-Hexano	24J3	26J)	25A
n-Hexano	QJD	0,0	0^0
n-Octano	-19.0	-15.0	-17.0
n-Nonano	-17.0	-20.0	-18.5
<b>ALCANOS RAMIFICADOS</b>			
^Metilbutano	92.3	90.3	91.3
2-Metilhexano	42,4	46A	44^4
2-Metilheptano	217	23JS	227
2,4-Dimetilhexano	65_2	69J3	67J>
2,2,4-Trimetilpentano	100.0	100.0	100.0
<b>OLEFINAS</b>			
1-Penteno	90.9	77.1	84.0
1-Octeno	287	347	317
3-Octeno	72J>	68J	70J3
4-Metil-1-Penteno	957	80J)	88J3
<b>AROMÁTICOS</b>			
Tolueno	120.1	103.5	"111.8
Etilbenceno	107.4	97J)	102.6
ro-Xileno	117.5	115.0	116.2
p-xileno	116.4	109.6	113.0

El efecto de la estructura molecular de los hidrocarburos en el número de octano se describe a continuación:

**Alcanos normales.** Presentan números de octano bajos que disminuyen conforme aumenta el peso molecular.

**Alcanos ramificados.** Tienen un número de octano mayor que sus correspondientes isómeros normales. El número de octano aumenta conforme aumenta el número de ramificaciones en la cadena.

**Olefinas.** Tienen un número de octano marcadamente mayor que las parafinas correspondientes.

**Nafténos.** Tienen números de octano generalmente más altos que las correspondientes parafinas normales, pero menores que los de las parafinas ramificadas y los de los aromáticos.

**Aromáticos.** Presentan los números de octano más altos.

La gasolina que se obtiene directamente de la destilación del petróleo no cumple con los requerimientos de número de octano de los motores modernos. En consecuencia, es necesario someter esta fracción a procesos en los que se modifica su estructura molecular para mejorar esta propiedad, como los de reformación y de isomerización. Por otra parte, el rendimiento de gasolina en la destilación del petróleo no es suficiente para cubrir la demanda de combustible para automóviles, por lo que se requiere producir cantidades adicionales de esta fracción por desintegración de fracciones más pesadas, a través de procesos tales como: desintegración catalítica, coquización e hidrodeseintegración<sup>7</sup>. Las gasolinas de desintegración requieren de tratamientos adicionales para ser utilizadas como combustibles.

Como subproducto de los procesos de desintegración se obtienen también definas ligeras (propileno, butenos y pentenos), a partir de las cuales se sintetizan componentes de gasolina de alta calidad, como son el alquilado y los compuestos oxigenados<sup>7</sup> (metil-terc-butil éter, terc-amil-metil éter).

En la tabla 2 se muestran las diferentes corrientes empleadas en la formulación de gasolinas en una refinería, así como los procesos que se llevan a cabo para la obtención de las mismas<sup>7</sup>.

**Tabla 2. Componentes de la formulación de gasolinas obtenidos en la refinación del petróleo**

Componente	Proceso	Rango de ebullición °C
<b>TIPO PARAFÍNICO:</b>		
Butano	Destilación	0
Alquilado	Alquilación	40-150
Isomerizado	Isomerización	40-70
Nafta ligera	Destilación	30-100
<b>TIPO OLEFÍNICO:</b>		
Gasolina catalítica	Desintegración catalítica	40-200
Gasolina de pirólisis	Desintegración con vapor	40-200
Gasolina de polimerización	Polimerización	60-200
<b>TIPO AROMÁTICO:</b>		
Reformado	Reformación catalítica	40-200
<b>OXIGENADOS:</b>		
Metil-terc-butil éter (MTBE)	Eterificación	55

En la tabla 3 se muestra la composición típica de las gasolinas comerciales.

**Tabla 3. Composición de gasolinas comerciales**

Componente	No. de octano carretera	Aromáticos % vol.	Benceno % vol	Olefinas % vol	Azufre ppm
Butano	92.0	5.0			5.0
Isomerizado	82.0	1.0			1.0
Reformado	95.0	53.0-72.0	2.0-6.0	0.5	1.0
Gasolina catalítica	86.5	3JL8	0.5-1.5	23.5	1000-2000
Alquilado	92.0	0.5			300.0
MTBE	110.0				300.0
Gasolina comercial	98.0-94.0	25.0-30.0	1.0	8.0-12.0	350-1000

### 1.3 Impacto ambiental

La calidad ecológica de las gasolinas depende de las emisiones de compuestos tóxicos y fotoquímicamente reactivos en los vapores que se desprenden en su manejo y en los gases de escape del motor<sup>8</sup>. Los compuestos tóxicos como son: aromáticos, aldehidos, CO y NO<sub>x</sub> afectan directamente la salud, mientras que los compuestos fotoquímicamente reactivos como definas, aromáticos pesados y óxidos de nitrógeno son precursores de la formación de ozono en la atmósfera<sup>9</sup>. En la tabla 4 se muestran ejemplos de reactividades fotoquímicas de diferentes hidrocarburos.

**Tabla 4. Reactividades fotoquímicas de componentes puros.**

Hidrocarburo	Producción de ozono g de (Vg de hidrocarburo)
<b>ALCANOS</b>	
n-Pentano	1.040
n-Hexano	0.980
n-Heptano	0.810
n-Octano	0.610
n-Nonano	0.540
<b>ALCANOS RAMIFICADOS</b>	
2-Metilbutano	1.380
2-Metilhexano	1.080
2-Metilheptano	0.960
2,4-Dimetilhexano	1.500
2,2,4-Trimetilpentano	1.600
<b>ALQUENOS</b>	
1-Penteno	6.220
1-Octeno	5.290
3-Octeno	5.290
4-Metil,1-Penteno	4.420
<b>AROMÁTICOS</b>	
Tolueno	2.730
Etilbenceno	2.700
m-Xileno	7.380
p-Xileno	7.380

La calidad técnica y ecológica de las gasolinas depende fuertemente de su composición, y es necesario establecer un balance entre los distintos factores que afectan su calidad. Por ejemplo, los aromáticos tienen números de octano muy altos, pero son en general tóxico y fotoquímicamente reactivos<sup>8,9</sup>. El benceno, en particular, es cancerígeno, y su concentración en las gasolinas está limitada por normas ecológicas. Los aromáticos de 7 a 9 átomos de carbono tienen números de octano más altos y son menos reactivos que los de 10 o más átomos, por lo que la utilización de aromáticos pesados en la formulación de las gasolinas tiende a reducirse. En el caso de las olefinas, las de 4 y 5 átomos de carbono presentan volatilidades y reactividades fotoquímicas muy altas y en consecuencia son utilizadas en la preparación de alquilado y de compuestos oxigenados de alto número de octano y baja reactividad fotoquímica, en lugar de emplearlas como componentes en la formulación de las gasolinas.

Se sabe que las principales fuentes de contaminación en las zonas urbanas son el transporte vial, la industria, las instalaciones de servicios y las polvaredas<sup>8</sup>. Los vehículos automotores terrestres contribuyen con el 99% del CO, 54% de los HC (hidrocarburos), 70% del NO<sub>x</sub>, 27% del SO<sub>2</sub> y 4% de la MP (materia particulada) en la ZMCM (zona metropolitana de la ciudad de México).

Los contaminantes atmosféricos más críticos en la ZMCM son el ozono y sus precursores, NO<sub>2</sub> e hidrocarburos no metánicos (HCNM), y la materia particulada (MP). Además las concentraciones ambientales de CO exceden la norma mexicana en calles con tráfico elevado. Las concentraciones de ozono<sup>8,10</sup> en el ambiente de la ZMCM han excedido constantemente la norma oficial mexicana en 1 h de 0.11 ppm (220 iag/m<sup>3</sup>) pese a las medidas que se han tomado para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> y HCNM.

Los reactivos principales en la formación fotoquímica de esmog son el óxido nítrico y los hidrocarburos no quemados<sup>9</sup>, que son liberados a la atmósfera por el escape de los vehículos con motores de combustión y por las chimeneas de

hornos y calderas, aunque también pueden estar presentes en el aire como resultado de la evaporación de disolventes, combustibles líquidos y otros compuestos orgánicos. Las sustancias (incluyendo hidrocarburos y sus derivados) que fácilmente se evaporan son llamados compuestos orgánicos volátiles (COVs). Otro ingrediente clave en la fotoquímica del esmog es la radiación solar, la cual incrementa la concentración de radicales libres que participan en el proceso de la formación del esmog. Los principales contaminantes, productos finales de estas reacciones fotoquímicas, son ozono, ácido nítrico y otros compuestos oxidantes<sup>9</sup>.



Las sustancias (tales como NO, hidrocarburos y otros COVs) que son inicialmente liberadas a la atmósfera son llamadas contaminantes primarios. Los productos de las reacciones fotoquímicas en la atmósfera (tales como O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>) son conocidos como contaminantes secundarios.

Los óxidos de nitrógeno son producidos por la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire a altas temperaturas durante la combustión, ya sea en motores de combustión interna o en quemadores en cámara abierta<sup>8</sup>. Esta reacción puede llevarse a cabo por dos mecanismos: en uno el oxígeno atómico ataca a moléculas de N<sub>2</sub>, mientras que el otro mecanismo ocurre a través de reacciones por radicales libres<sup>9</sup> (como HC) obtenidos de la descomposición de los combustibles. En esta reacción también se produce algo de óxido nitroso por la oxidación de átomos de nitrógeno contenidos en las moléculas del mismo combustible.

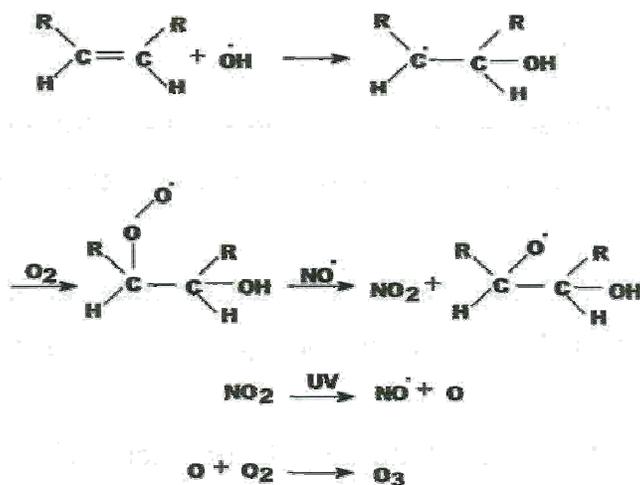
El óxido nitroso en el aire es gradualmente oxidado a dióxido de nitrógeno, (NO<sub>2</sub>), en minutos u horas dependiendo de la concentración de los gases contaminantes. El NO y el NO<sub>2</sub> en el aire son denominados NO<sub>x</sub>. El color amarillo en la atmósfera de esmog en una ciudad es debido al dióxido de nitrógeno

presente ya que este gas absorbe luz visible cerca del límite violeta y consecuentemente la luz del sol transmitida a través de la niebla se ve amarilla.

Para mejorar la calidad del aire en zonas urbanas expuestas a la fotoquímica del smog las emisiones de compuestos reactivos principalmente NOx e hidrocarburos de alta reactividad como alquenos y aromáticos deben ser reducidas<sup>8, 10</sup>.

## 1.4 Formación de ozono

Los contaminantes más reactivos en la atmósfera de las zonas urbanas son las olefinas y los aromáticos pesados, ya que pueden adicionar fácilmente radicales libres. El mecanismo de formación de ozono a partir de olefinas por adición al doble enlace de radicales libres<sup>9</sup> se muestra en la figura 2. Esta reacción de adición es un proceso más rápido que la alternativa abstracción de hidrógeno, ya que tiene una energía de activación más baja. Debido a que la reacción de adición de OH a un enlace doble es mucho más rápida que la abstracción de H del metano y otros alcanos, en general las olefinas reaccionan mucho más rápido que los alcanos. Al radical producido se le adiciona O<sub>2</sub> para dar un peroxi radical, el cual oxida el NO a NO<sub>2</sub>. Una vez que el NO ha sido oxidado a NO<sub>2</sub>, la descomposición fotoquímica por la luz del sol da NO más O, que rápidamente se combina con el oxígeno molecular para dar ozono.



**Figura 2. Mecanismo químico de la formación de ozono**

La reactividad química de los compuestos orgánicos volátiles hacia la formación de ozono se representa mediante la reactividad incremental máxima (RIM), la cual es una medida de la capacidad de un compuesto orgánico volátil a formar ozono a condiciones estándar<sup>10</sup>.

## 1.5 Catalizadores para la isomerización de alcanos

Los catalizadores para la isomerización de parafinas tienen una combinación de ácidos de Lewis fuertes y sitios ácidos de Brønsted que resulta en una variación del nivel de protonación<sup>11</sup>. Un catalizador para la isomerización del tipo fuertemente ácido no sólo debe asistir la etapa de protonación, si no también ser capaz de realizar la hidrogenólisis para saturar los intermediarios olefínicos e hidrocarburos aromáticos y asistir la apertura del anillo de cicloparafinas. Los catalizadores usados en procesos industriales incluyen los soportados sobre sólidos ácidos tales como los llamados zirconia sulfatada ( $\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$ ), óxido de tungsteno soportado sobre circonio ( $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ ), oxcarburos de molibdeno ( $\text{MoO}_x\text{Cy}$ ) y  $\text{MoO}_3$  parcialmente reducido<sup>12</sup>.

### Componentes de catalizadores.

Los componentes de los catalizadores pueden ser de tres tipos<sup>13</sup>:

- Soportes: óxidos metálicos como  $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .
- Incrementadores de acidez como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{WO}_x$ . El contenido de estos se encuentra en el rango de 0.5-6% y para  $\text{WO}_x$  de 0.5 a 36 %.
- Promotores metálicos como Pt, Ce, Pd, Sn, Ni, Mn and Nb, en el rango de 0.5-6%.

Un catalizador debe contener un soporte, un promotor de acidez y cuando menos un promotor metálico como Pt.

### Catalizadores utilizados en la isomerización de alcanos.

Los catalizadores para la isomerización de alcanos pueden ser:<sup>14</sup>

- a) Catalizadores Friedel Crafts. Estos catalizadores son muy activos a temperaturas de 27-117°C y favorecen la obtención de isómeros ramificados, pero debido a su alta corrosividad no se utilizan en el proceso industrial. Ejemplos de este tipo son  $\text{AlCl}_3$  con aditivos como  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{HCl}$ ,
- b) Alúmina clorada o zeolitas impregnada con metales de transición que actúan como catalizadores bifuncionales. Estos sólidos ácidos son activos en la isomerización de alcanos, aunque reaccionan a temperaturas mayores que los catalizadores de Friedel Crafts. Los componentes ácidos (alúmina clorada o zeolitas) participan en la etapa de la reacción en donde se involucran carbocationes, mientras que los componentes metálicos tienen la función de deshidrogenación-hidrogenación, por lo que este tipo

de catalizadores son llamados bifuncionales o de función dual. Los procesos industriales utilizan este tipo de catalizadores aunque operan a altas presiones de hidrógeno (20-70 kg/cm<sup>2</sup>) el cual no se consume durante el proceso.

En la preparación del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se somete a cloración para dar el carácter ácido, mientras que con el catalizador de Pt soportado sobre zeolitas no se requiere la cloración, ya que la naturaleza de las zeolitas es acida y aún cuando su temperatura de reacción es alta, industrialmente se utilizan en la isomerización de butano, pentano, hexano y sus mezclas.

- c) Sulfato soportado sobre óxido de circonio (SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>). En 1979 Hiño y Arata<sup>14</sup> encontraron que ZrO<sub>2</sub> fue altamente ácido (super ácido) cuando se trató con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y calcinó a 577-647°C. Posteriormente se encontró que el catalizador es más activo y estable cuando se le adiciona Pt y la reacción se lleva a cabo en ambiente de hidrógeno. Este catalizador tiene la ventaja de operar a temperaturas más bajas que el de zeolitas. Hsu y col.<sup>14</sup> reportaron que el catalizador de SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> conteniendo Mn y Fe es casi tres veces más activo que SO<sub>x</sub>ZrO<sub>2</sub> a 280 °C.
- d) Óxido de tungsteno soportado sobre óxido de circonio. Este catalizador es preparado por impregnación de Zr(OH)<sub>4</sub> con metatungstato de amonio en solución<sup>14</sup> presenta actividad en la isomerización de butano a 50 °C y pentano a 30 °C. La adición de Pt sobre WCVZrC<sup>^</sup> incrementa la selectividad en la isomerización de alcanos en presencia de hidrógeno<sup>5m8</sup>. Este catalizador es del tipo de los súper ácidos.
- e) Oxicarburos molibdeno/tungsteno y MoO<sub>3</sub> parcialmente reducido. Iglesia y Col.<sup>14</sup> encontraron que el carburo de tungsteno tratado con oxígeno a 527 °C es activo en la isomerización de hexanos y heptanos. Ellos proponen un

mecanismo bifuncional, donde la función de deshidrogenación- hidrogenación está dada por el carburo, mientras que la función acida la proporciona el óxido de tungsteno.

## 2 ANTECEDENTES

---

### 2.1 Caracterización de la nafta virgen

La nafta virgen que es la gasolina obtenida de la destilación primaria del petróleo está constituida principalmente por alcanos lineales 31%, alcanos ramificados 31%, alquenos 0.49%, naftenos 18% y compuestos aromáticos 16% (tabla 5).

**Tabla 5. Análisis por cromatografía de gases de nafta virgen**

	ALCANOS LINEALES %PESO		ALCANOS RAMIFICADOS % PESO		ALQUENOS % PESO		NAFTENOS % PESO		AROMÁTICOS % PESO	
	Maya	Istmo	Maya	Istmo	Maya	Istmo	Maya	Istmo	Maya	Istmo
<b>C3</b>	0.02	0.1	0	0						
<b>C4</b>	0.5	1	0.07	0.17						
<b>C5</b>	2.87	3.66	1.26	1.83			0.42	0.43		
<b>C6</b>	5.45	5.82	4.46	4.78			3.27	3.38	0.82	0.85
<b>C7</b>	6.26	6.38	6.05	6.26			4.51	4.69	2.66	2.94
<b>C8</b>	6.16	6.13	7.37	7.24	0.19	0.24	3.87	4.14	6.11	6.73
<b>C9</b>	5.97	5.33	6.53	6.28	0.23	0.18	4.93	4.69	5.65	4.85
<b>C10</b>	3.13	2.52	4.72	4.55	0.07	0.02	1.25	1	1.25	1.13
<b>C11</b>	0.68	0.48	0.74	0.54	0	0	0	0	0.21	0.04
<b>C12</b>	0.11	0.08	0.16	0.03	0	0	0	0	0.02	0.02
<b>Total</b>	<b>31.14</b>	<b>31.49</b>	31.36	31.69	0.49	0.44	18.25	18.32	16.73	16.55

Como se puede observar las parafinas lineales constituyen una parte importante de la nafta virgen, pero tienen números de octano bajos (tabla 1).

Se sabe que la isomerización de alcanos es una reacción importante en la refinación del petróleo, permitiendo la conversión de hidrocarburos lineales a isómeros ramificados dando como resultado la producción de combustibles con un

número de octano mayor y por lo tanto de una mejor calidad. Este proceso se lleva a cabo a través de catalizadores como:  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ,  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  o  $\text{Pt}/\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$ , los dos últimos considerados bifuncionales porque contienen un metal y un ácido<sup>14</sup>.

## 2.2 Catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

El sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ha despertado gran interés en los últimos años dentro del campo de la catálisis. Ha sido ampliamente caracterizado y estudiado por sus propiedades ácidas, alta resistencia a la corrosión y elevada estabilidad térmica. Hay reportes acerca de su efectividad como catalizador en reacciones de rompimiento, deshidratación, isomerización, alquilación, acetilación y reducción selectiva de  $\text{NO}_x$ , entre otras<sup>18,19</sup>. Se cree que este sistema es una mejor alternativa que el catalizador de circonio estabilizado con sulfato ya que se elimina el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de difícil manipulación y altamente corrosivos en reacciones de isomerización y alquilación, además de generar problemas ambientales durante su preparación y aplicación. El sistema  $\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  es más activo a bajas temperaturas, pero sufre desactivación a altas temperaturas por pérdida de azufre<sup>18,20</sup>, por lo que, el sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  presenta una mejor relación entre reactividad y estabilidad, ya que las especies de  $\text{WO}_x$  son mucho más estables que las  $\text{SO}_x$  a altas temperaturas<sup>21</sup> y en atmósferas reductoras<sup>22</sup>.

### Relación entre estructura y textura del sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

Hiño y Arata<sup>15</sup> reportaron por primera vez la síntesis de sólidos con características altamente ácidas  $\text{WO}_3$  o  $\text{MoO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$  bajo condiciones especiales de síntesis. La impregnación del oxihidróxido de circonio  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  con solución de metatungstato de amonio (MTA), cuya fórmula es  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  estabiliza la fase metaestable tetragonal después de la calcinación en el  $\text{ZrO}_2$ . Los factores a resaltar en la síntesis del sistema  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  son los siguientes:

15-20, 23

- . Las características altamente acidas de este sistema sólo pueden ser obtenidas por impregnación del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  amorfo con solución de MTA.
- . La caracterización por difracción de rayos-X ha mostrado que la forma cristalina estabilizada es la llamada metaestable tetragonal del  $ZrO_2$

Las muestras calcinadas a 797 °C con un contenido del 15 % en peso de W presentan la mayor actividad.

El catalizador de  $WO_x/ZrO_2$  puede prepararse por el método ya conocido<sup>15-18,24-27</sup> y la impregnación debe realizarse en condiciones fuertemente básicas, para garantizar condiciones de equilibrio donde la especie oxianiónica predominante intercambiada en la superficie del oxihidróxido de circonio ( $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ ) sea el tungstato simple ( $WO_4^{2-}$ ).

Según se ha reportado<sup>25,28,30</sup>, la transformación del óxido de circonio de una estructura monoclinica a una tetragonal es acompañada por pérdida de área superficial y aumento del tamaño promedio de cristalito.

Los métodos de estabilización parcial de óxidos de circonio se pueden clasificar en:

- . Método húmedo. Consiste en la coprecipitación o interacción del sólido con una solución que contiene el componente de interés. Como ejemplos están las mezclas de soluciones de sales de circonio con sales de calcio<sup>25</sup>, y la interacción del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  sólido con solución de  $H_2SO_4$ <sup>19</sup>.

- . Método térmico (cerámico). Este consiste en la calcinación de una mezcla de óxidos a altas temperaturas por largos periodos de tiempo. Los ejemplos más importantes son las mezclas de  $ZrO_2$  con  $CaO$  ó con  $Y_2O_3$ .

Las fases comúnmente estabilizadas bajo estos esquemas son la tetragonal y la cúbica y se distinguen por dos aspectos: la formación de soluciones sólidas y estabilización superficial. De forma general, el óxido de circonio sin aditivos presenta tres modificaciones cristalinas conocidas: la monoclinica, estable alrededor de 1197 °C; la tetragonal, estable hasta 1897 °C; y la cúbica, estable entre 2363-2677 °C<sup>31,32</sup>. Además de estas tres modificaciones, se conoce una forma metaestable tetragonal de bajas temperaturas<sup>29,33</sup>.

En el sistema  $WO_x/ZrO_2$  la interacción de especies de tungsteno con el  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  estabiliza la fase metaestable tetragonal del  $ZrO_2$  al calcinar el material<sup>15,18</sup>. Los tamaños superiores en los cristales facilitan la formación de la fase monoclinica.

La temperatura de calcinación y la concentración de especies superficiales de  $WO_x$  tienen una marcada influencia tanto en la estabilización de la fase tetragonal como en las características superficiales como área superficial y carácter ácido-base.

Una característica de la superficie del  $ZrO_2$  es que posee propiedades ácidas y básicas aunque la fuerza de estos centros es bastante débil. En este sentido, el  $ZrO_2$  es un típico óxido ácido-base bifuncional.

### Área superficial

El área superficial en el  $ZrO_2$  es altamente dependiente de la temperatura de calcinación<sup>34,35</sup>, el área superficial obtenida cuando la calcinación se realiza entre 497 °C y 597 °C es del orden de 40 a 100 m<sup>2</sup>/g, mientras que al calcinar el  $ZrO_2$  por encima de 797 °C el área está en el intervalo de 2 a 6 m<sup>2</sup>/g<sup>36,37</sup>. Si bien el área superficial del  $ZrO_2$  es pequeña comparada con la de otros soportes usados frecuentemente en catálisis, la dispersión de un segundo componente como óxido de tungsteno sobre la

superficie del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  antes de la calcinación modifica de forma marcada sus propiedades ácido-base y permite obtener materiales con áreas superficiales mayores.

### Influencia del método de preparación sobre la estructura cristalina final

La forma cristalina final del sistema  $WO_x/ZrO_2$ , al igual que en el caso del  $ZrO_2$  depende del oxihidróxido precursor<sup>30, 33, 38</sup>. El envejecimiento de la solución por un largo periodo de tiempo conduce a la formación preferente de la forma monoclinica. Si no hay envejecimiento, la forma tetragonal es dominante<sup>30,38</sup>. La influencia de las condiciones de precipitación y del tratamiento térmico del oxihidróxido sobre la forma cristalina final del  $ZrO_2$  se ha interpretado como un cambio en la unidad estructural básica del oxihidróxido<sup>36</sup>.

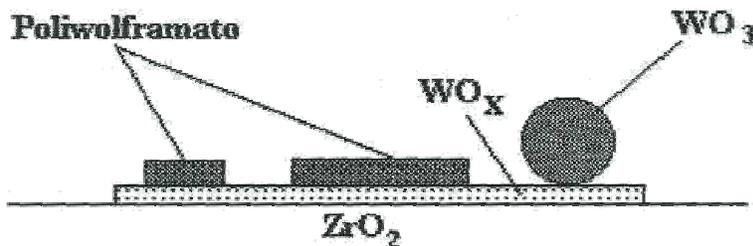
### Relación entre actividad catalítica y estructura

Un aspecto interesante es la influencia de la estructura del soporte en la actividad catalítica del sistema  $WO_x/ZrO_2$ . La fase catalíticamente activa de este material es la tetragonal<sup>15,18</sup>, estabilizada por la presencia de óxido de tungsteno. La relación de la estructura tetragonal del  $ZrO_2$  con las propiedades activas de este sistema no ha sido esclarecida. Los reportes de las pruebas catalíticas muestran la necesidad de estabilizar esta fase para obtener una adecuada actividad. Lo cierto es que en la literatura se ha reportado la actividad catalítica como una función de la densidad superficial de especies de  $WO_x$ , expresada como átomos de W.n,m<sup>-2 16, 18</sup>.

Los resultados muestran que la estructura tetragonal es debida a la presencia de especies de  $WO_x$  y aclara su relación con la estructura activa del sistema  $WO_x/ZrO_2$ .

### Estructura superficial del tungsteno en el sistema $WO_x/JZrO_2$

De los trabajos relacionados con la caracterización superficial de especies de tungsteno disperso sobre el  $ZrO_2$  y otros óxidos se puede concluir que al menos tres especies están presentes cuando se emplean los métodos tradicionales:  $WO_3$  cristalino, poliespecies de tungsteno tridimensionales y especies de  $WO_x$  que forman la llamada monocapa bidimensional<sup>26,27,37,39</sup>. Así la concentración, distribución y estructura de las especies de tungsteno en la superficie pueden resumirse de manera general en los tres tipos de especies antes mencionadas. La Figura 3 muestra un esquema que ejemplifica lo anterior.



**Figura 3. Posible distribución de oxoespecies de tungsteno en la superficie del  $ZrO_2$**

La abundancia relativa de una u otra especie está ligada a las condiciones de preparación<sup>40</sup>. De estudios previos se ha establecido que la actividad y selectividad del catalizador pueden ser afectadas por variaciones en el precursor, la concentración y el pH<sup>27</sup>, así como el tipo y/o concentración de sitios adsorbentes en la superficie, debido a que los óxidos inorgánicos usados comúnmente como soportes catalíticos tienden a polarizarse y a tener la superficie cargada una vez suspendidos en solución acuosa<sup>41</sup>. Estas cargas superficiales pueden ser controladas por el pH de la solución. Para cada óxido existe un pH peculiar en el cual la densidad de carga superficial es cero, este pH es llamado punto isoeléctrico o punto de carga cero<sup>42</sup>. El control de estas variables determina la presencia de especies monoméricas o poliméricas en la solución de impregnación, y el tipo de especies adsorbidas finalmente en la superficie del soporte.

La mayor parte de los estudios sobre la estructura de especies superficiales en el sistema  $WO_x/ZrO_2$  obtenido por el método de Hiño y Arata<sup>15</sup> se inclinan por la existencia de una capa bidimensional de poliespecies de  $WO_x$  interconectadas de coordinación octaédrica<sup>18,20</sup>. Se establece que esta estructura se alcanza durante la calcinación del sólido y que el anclaje de estas especies en la superficie del soporte durante el tratamiento térmico es la causa de sus propiedades reactivas superficiales, supuestamente derivadas de la formación de nuevos enlaces Zr-O-W.

Se propone que la interacción producida durante la cristalización del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  a  $ZrO_2$  con estructura metaestable tetragonal genera sitios fuertemente ácidos<sup>15,16,18</sup>. Sin embargo para preparar materiales catalíticamente activos se requiere del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  en lugar del  $ZrO_2$  cristalino.

### Propiedades acidas superficiales

El carácter ácido del sistema  $WO_x/ZrO_2$  ha sido estudiado mediante adsorción de las bases piridina<sup>17</sup>, 2,6-dimetilpiridina<sup>43</sup>, y CO (a baja temperatura)<sup>20-44</sup>. En todos los casos se ha observado la existencia de sitios ácidos Brónsted y Lewis.

De tratarse de una superficie de heteropolioxoaniones, como se ha propuesto<sup>20</sup>, se requieren cationes (por ejemplo protones) para garantizar la neutralidad o compensación de cargas, y esto puede ser la causa de la fuerte acidez Brónsted observada en estos materiales<sup>20</sup>. Por otro lado, la acidez tipo Lewis se asocia con la presencia de cationes  $Zr^{4+}$  superficiales no saturados en cuanto a coordinación. La densidad de estos sitios decrece significativamente cuando el contenido de tungsteno se aproxima a la saturación superficial y simultáneamente los grupos Zr-OH superficiales desaparecen<sup>20-44</sup>.

En definitiva, la superficie acida en este sistema es altamente dependiente del método de preparación usado. Así las muestras preparadas por calcinación del  $ZrO_2 \cdot x(OH)_2$  impregnado por sales de tungsteno presentan una alta acidez y el contenido relativo de sitios ácidos de Lewis y Brónsted depende de la concentración de tungsteno y de la historia térmica previa del material. Si la temperatura de calcinación no es suficientemente alta, por encima de la llamada temperatura de cristalización ( $T_{crist.} \sim 447^\circ C$ ) del soporte en este caso  $ZrO_2$ , muy probablemente las características fuertemente acidas no se presenten, por lo que podría concluirse que esta propiedad ocurre por la interacción soporte-soportado, a través de enlaces Zr-O-W.

La caracterización de la estructura superficial y su relación con el carácter ácido-base de este sistema se ha basado fundamentalmente en espectroscopias vibracionales, como IR<sup>20,45</sup> y Raman<sup>46,47</sup>, prestándose particular atención a la influencia del soporte en la dispersión de la fase activa. La presencia de bandas de vibración de alargamiento en los espectros infrarrojos asignadas a ambos tipos de sitios apoyan lo antes dicho<sup>37</sup>. La caracterización por espectroscopia IR ha permitido relacionar la actividad catalítica del sistema  $WO_x/ZrO_2$  en reacciones de isomerización con la presencia de una abundante población de sitios ácidos Brónsted y de la fortaleza de estos sitios en la superficie<sup>20,37</sup>. Por otra parte, la espectroscopia Raman ha sido la técnica empleada con mayor éxito en la caracterización de la estructura molecular superficial de las especies  $WO_x$ , debido a su poder para separar las distintas estructuras propuestas para una especie química<sup>47</sup>, así como la posibilidad de establecer los límites de capacidad de saturación de la superficie del soporte<sup>48</sup>.

Aunque los resultados experimentales en pruebas catalíticas del sistema  $WO_x/ZrO_2$  preparado por impregnación de mojado incipiente son amplios y efectivos, no queda claro en la literatura cuál es la relación estructura-reactividad. Una causa importante de esta incertidumbre ha sido la imposibilidad de dilucidar cual es la especie activa y cual es la relación entre acidez superficial y actividad catalítica. Esta

limitación es debida esencialmente a que los métodos de síntesis empleados no permiten obtener materiales donde se pueda controlar con preferencia la abundancia relativa de una especie sobre otra.

### 2.3 Catalizador de Pt/SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

La zirconia sulfatada (Pt/SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>) y sus metales de transición (promotores) han sido objeto de muchos estudios debido a sus propiedades acidas y su capacidad para llevar a cabo la isomerización de parafinas ligeras a baja temperatura<sup>49</sup>.

Los catalizadores de Zirconia sulfatada (SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>) y Zirconia tungsteno (WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>) son sólidos ácidos que exhiben acidez más fuerte que la del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100% y se espera que sean los nuevos catalizadores debido a sus ventajas como baja corrosión, fácil separación y sin problemas de pérdida de acidez.

Los catalizadores de óxido metálicos sulfatados son descritos como sólidos súper ácidos los cuales presentan una alta actividad a la isomerización de parafinas, pueden ser: SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sulfatados con ácido sulfúrico o sulfato de amonio<sup>11,13</sup>.

A pesar de la alta actividad que presenta el catalizador de SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> otros sólidos ácidos están siendo desarrollados, debido al problema de pérdida parcial de sulfatos durante tratamientos térmicos y la desactivación del catalizador. El catalizador de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> es una alternativa para la isomerización y reacciones de alquilación<sup>50</sup> como anteriormente se mencionó, por lo que su caracterización se ha estudiado ampliamente y del que se conoce poco sobre su reactividad en reacciones de isomerización de alcanos.

### Preparación del catalizador de Pt/SO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>

La preparación del soporte ZrO<sub>2</sub> para este catalizador se realiza por el mismo método que para el catalizador de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> anteriormente discutido y cuya estructura es bien conocida. Así pues el Soporte óxido metálico se obtiene, a partir de una solución acuosa de ZrOCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (método de precipitación),<sup>13,49,51</sup> y la sulfatación es realizada por impregnación seca con sulfato de amonio para dar una concentración final de SO<sub>x</sub> del 8% o con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N<sup>49</sup>.

a) Los precursores del incremento de acidez pueden ser<sup>13</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O. La actividad catalítica del catalizador de SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> con solución acuosa de ácido sulfúrico es mayor que con solución acuosa de sulfato de amonio<sup>50</sup>, por lo que este catalizador se puede preparar por inmersión de Zirconia amorfa o cristalina en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.25-2.5 M) después de calcinar<sup>52</sup>, o en solución 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>53</sup>.

b) Precursores metálicos usados para la impregnación: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Nb·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub><sup>50</sup>. La primera impregnación debe hacerse con un promotor metálico en solución excepto platino, la segunda impregnación debe realizarse con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> para tener una concentración del 0.5% en peso de Pt. Posteriormente se seca el sólido<sup>13</sup> a 160 °C por 16 h. Otros autores sugieren que la adición de los metales Fe y Mn se lleve a cabo por impregnación en seco con los correspondientes nitratos<sup>49</sup>, además de secar las muestras a 110 °C y finalmente calcinar en aire seco a 650 °C por 3 h.

### Pruebas catalíticas.

La actividad del catalizador está influenciada por una serie de parámetros como el tratamiento térmico y las condiciones de reacción; temperatura de calcinación, temperatura de activación y temperatura de reacción<sup>49</sup>.

- Temperatura de calcinación. Lleva a cabo la remoción de sulfatas presentes en los sitios coordinadamente insaturados (ácidos) del  $ZrO_2$ , dejando solamente los sulfatas localizados sobre los planos regulares de los cristales de zirconio. Según Corma y Serma<sup>13</sup> no hay actividad antes de la eliminación térmica de sulfatas (temperatura de calcinación mayor a  $550^\circ C$ ), por lo que se sugiere llevar a cabo la calcinación a  $600^\circ C$  en flujo de aire por 8 h y la reducción a  $250^\circ C$  por 2 h bajo flujo de hidrógeno.

- Etapa de activación. El realizar la activación a este tipo de catalizadores es necesario para limpiar la superficie del mismo y dar el grado de deshidratación deseada de la superficie. Cuando se incrementa la temperatura de activación los hidroxilos superficiales decrecen y los sulfatas superficiales se tornan más covalentes. Al mismo tiempo el número de sitios de ácidos fuertes de Lewis se incrementan mientras que la población de sitios ácidos de Brónsted disminuyen<sup>50</sup>.

- Temperatura de reacción. Depende del hidrocarburo que se va a isomerizar. Para el n-butano<sup>13</sup> se reporta que es de  $150^\circ C$  y para el n-hexano las pruebas catalíticas se realizaron a una presión total de 3 MPa, en un rango de temperatura de  $200-240^\circ C$  y 2 h, utilizando una relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 2.93 para 500 mg de catalizador<sup>49</sup>.

### Resultados experimentales

Las reacciones de isomerización para n-hexano se realizaron en un reactor de flujo. El catalizador se calcinó in situ a 400 °C por 1.5 h a 3 MPa<sup>51</sup>, se obtuvo una conversión del 80%, no es el catalizador óptimo para isomerizar heptano ya que se obtiene una alta concentración de cracking<sup>13</sup>. La isomerización de n-hexano en un microreactor de flujo a una temperatura de 200 °C, presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV 1.5 h<sup>-1</sup>, relación H<sub>2</sub>/n-hexano de 5 mol, 4mL de catalizador, tiempo 1.5 h y temperatura de calcinación de 625 °C se tiene una conversión del 76.6 % y rendimiento de C-i-Cs del 2.2 % en peso.<sup>49</sup> El catalizador es muy selectivo para isomerizar n-hexano ya que se obtiene menos del 1% de cracking a conversión del 80%, los isómeros obtenidos son metil y dimetil-alcanos de acuerdo al equilibrio<sup>52</sup>. El mecanismo propuesto es el mecanismo ácido monofuncional soportado en el hecho de que selectividades similares se obtienen con SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> libre de Pt.

## **2.4 Catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>**

Iglesia y colaboradores encontraron que el carburo de tungsteno tratado con oxígeno a 527 °C es activo en la isomerización de hexano y heptano. De acuerdo a la distribución de productos obtenidos en la isomerización de heptano y 3,3-dimetilpentano proponen un mecanismo bifuncional donde la deshidrogenación-hidrogenación está dada por el carburo, mientras la función ácida es debida al óxido de tungsteno y rechazan el mecanismo que involucra la formación de un intermediario metalociclobutano<sup>54</sup>.

Ledoux y Col.<sup>55,58</sup> observaron una mejora en la selectividad a la isomerización cuando la superficie de Mo<sub>2</sub>C fue oxidada. El oxicarburo de molibdeno (MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) preparado fue muy selectivo para la isomerización de

heptano y octano. El catalizador puede ser preparado por reducción de  $\text{MOO}_3$  con un flujo de hidrógeno/ hidrocarburo. El área superficial aumenta de 4 a  $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (80-90  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  después de la reducción).

La reacción a la isomerización para n-hexano con  $\text{MOO}_3$ <sup>60</sup> a presión atmosférica ( $\text{H}_2/\text{n-hexano}$  relación de 150) y temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , no mostró reacción durante la primera hora hasta después de 3 ó 4 h<sup>54, 60, 61</sup>, este catalizador mantiene una actividad estable después de varios días. La distribución de isómeros de  $\text{C}_6$  muestran alta selectividad para moléculas monoramificadas (2 y 3-metilpentano) y para la isomerización de n-heptano<sup>61</sup> 2-metilhexano y 3-metilhexano, el periodo de activación es comparable al del n-hexano y n-octano<sup>57,62</sup> bajo condiciones similares.

Burch y Mitchell<sup>63</sup> demostraron que el  $\text{MoO}_2$  no presenta actividad en la isomerización de n-hexano y que la fase activa en la isomerización es el oxcarburo de molibdeno ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) formado por integración de átomos de carbono en una estructura  $\text{MoO}_3$ -modificado. El mecanismo de transformación  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{MoO}_x\text{C}_y$  se explica si se considera que la estructura del  $\text{MOO}_3$  es una estructura en capas en la que cada capa está constituida por  $\text{MoO}_6$  octahédrico unidas por interacciones de Van der Waals en las direcciones  $[010]$ <sup>64</sup>. Al inicio de la reacción algunas vacancias de oxígeno son creadas sobre el plano  $[010]$  del  $\text{MOO}_3$  por efecto del hidrógeno. Esta fase intermediaria es muy inestable y las distancias entre los planos  $\{0k0\}$  son contraídas por casi 14% de  $\text{MoO}_3$  inicial. Cuando el número de vacancias aniónicas "crítica" aumenta la estructura se colapsa para formar  $\text{MoO}_2$  debido al rearrreglo octahédrico o reorganización de las vacancias por razones energéticas para dar planos cortados que pueden ser considerados como preferenciales por difusión de átomos de carbono que estabilizan la fase intermediaria para formar el oxcarburo<sup>65</sup>.

### Efecto de la presión en la formación de la fase activa<sup>60</sup>.

La presión parcial debe ser suficientemente alta para permitir la formación de la fase catalíticamente activa, pero lo suficientemente baja para prevenir la formación de coque y carburo en el catalizador. La presión óptima para la isomerización de n-hexano es de 5 Torr.

### Efecto de la temperatura de reacción<sup>60</sup>.

El área superficial de la muestra activada a 350 °C rápidamente aumenta con el tiempo de 4 a 140 m<sup>2</sup>/g <sup>60,62,66</sup>. Para las muestras activadas a 375 y 400 °C el área superficial es de 42 y 58 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Cuando se incrementa la temperatura de reacción a 375 °C, el patrón de difracción de rayos-X <sup>60>62,66</sup> muestra las mismas fases que las observadas a 350 °C (MoO<sub>2</sub> + MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) pero con intensidades relativas diferentes de las líneas de difracción, lo que indica que la concentración de la fase carbón-modificado formado a 375 °C es más baja que a 350 °C, lo que explica una disminución de la actividad a 375 °C .

A 400 °C el patrón de difracción muestra sólo MOO<sub>2</sub>, sin ninguna de las líneas de difracción características del oxcarburo de molibdeno. Cuando el MOO<sub>3</sub> es tratado a 450 °C el patrón de difracción de rayos-X muestra la presencia de MoO<sub>2</sub> y del MOO<sub>3</sub> inicial.

Efecto del tiempo en la formación del oxcarburo de molibdeno<sup>66</sup>. Estudios de difracción de rayos-X realizados a diferentes tiempos y temperatura de 350 °C muestran que el MoO<sub>3</sub> a las 3 h de tratamiento con n-hexano/hidrógeno ha desaparecido completamente de la muestra y aparece MOO<sub>2</sub> y MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. A las 7 h de reacción el difractograma de rayos-X muestra la presencia de las mismas fases que a las 3 h, pero de mayor intensidad para MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> que es la fase catalíticamente activa.

## 2.5 Mecanismos de reacción propuestos para la isomerización de alcanos

Este capítulo ha sido estudiado por varios investigadores ya que cada uno de ellos propone un mecanismo de reacción diferente basado fundamentalmente en sus resultados experimentales.

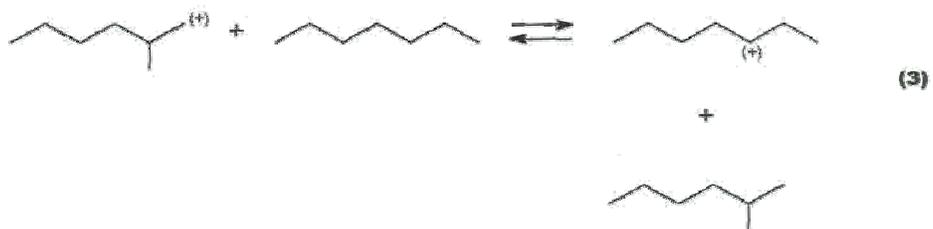
Se considera que existen dos tipos de catalizadores para la isomerización de alcanos<sup>53</sup>:

- Catalizadores ácidos (homogéneos o heterogéneos).
- Sólidos ácidos impregnados con un metal de transición (principalmente Pt).

En ambos casos, el rearrreglo del esqueleto se debe a la formación de carbocationes. Por lo tanto las etapas más importantes en la isomerización son la formación de carbocationes y su rearrreglo en la superficie del catalizador.

### Catalizadores ácidos.

La isomerización de alcanos por catalizadores de tipo ácido se describe a continuación:



La formación de carbocationes es inducida por la reacción de protones con el alcano (1). Los carbocationes formados sufren un rearrreglo del esqueleto (2). El nuevo carbocatión formado regresa al alcano isomerizado por una reacción de transferencia de hidrógeno (3). Las reacciones en cadena (2) y (3) llevan a cabo la isomerización catalítica. En la isomerización de n-alcanos a alcanos ramificados, la reacción (3) generalmente convierte un carbocatión terciario a uno secundario, por lo que esta reacción no es favorecida energéticamente.

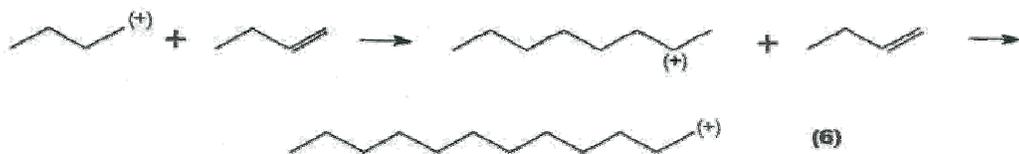
A presiones de hidrógeno altas, las reacciones de carbocationes con hidrógeno son más importantes que la reacción (3).



Reacciones laterales que ocurren en la isomerización de alcanos bajan la selectividad a la obtención de productos deseables y la vida del catalizador. Estas reacciones siempre involucran carbocationes o alquenos como reactivos intermediarios. Los alquenos son formados por desprotonación de carbocationes.



Los alquenos reaccionan fácilmente con carbocationes para formar carbocationes de cadenas más largas.



En moléculas con 7 átomos de carbono o más, los carbocationes sufren ruptura-P para formar alquenos y carbocationes, cuyo número de carbonos es diferente al del alcano iniciador.



### Catalizadores bifuncionales<sup>53</sup>.

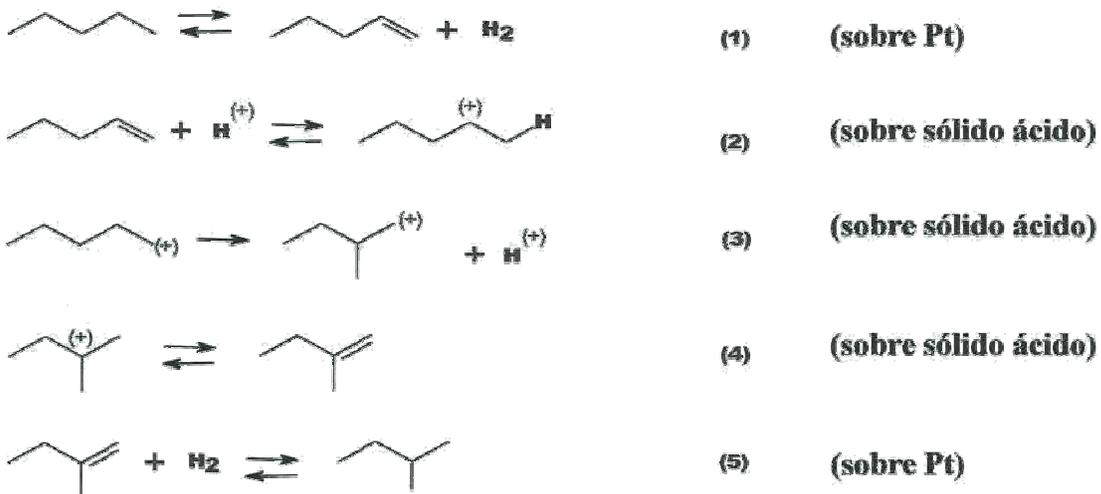
Los catalizadores bifuncionales son así llamados, porque llevan a cabo una función como un catalizador ácido como un catalizador de deshidrogenación-hidrogenación. En este mecanismo los alcanos son deshidrogenados sobre los sitios metálicos al correspondiente alqueno el cual es isomerizado por efecto de los sitios ácidos en un alqueno ramificado. El alqueno ramificado es entonces hidrogenado en un alcano ramificado nuevamente sobre los sitios metálicos.

El mecanismo de isomerización con un catalizador bifuncional procede en 5 etapas.<sup>58</sup>

- 1) La deshidrogenación sobre el sitio metálico.
- 2) Protonación y ciclización de la olefina sobre el sitio ácido.
- 3) El cambio de enlace por apertura del anillo.
- 4) La desprotonación para formar una nueva olefina.
- 5) La hidrogenación de esta nueva olefina.

Este proceso puede ser repetitivo pero cuando la ramificación de la molécula es tan alta la etapa de apertura del anillo conduce a la formación de cracking debido

a que los fragmentos craqueados termodinámicamente son más estables que el carbocatión.



De acuerdo a este mecanismo, los sitios ácidos no participan en la difícil etapa de activación del alcano, la cual requiere una elevada fuerza acida. Cuando la cantidad de metal de transición impregnado (Pt) excede un cierto nivel, las etapas de deshidrogenación-hidrogenación, reacciones (1) y (5) alcanzan el equilibrio en presencia de hidrógeno. La etapa determinante en la isomerización es el rearrreglo de carbocationes, reacción (3), por lo tanto es de suma importancia saber que esta etapa depende de las propiedades acidas del catalizador.

#### Evidencias para el mecanismo bifuncional:

- a) Se obtiene una actividad catalítica elevada sólo cuando un componente metálico e hidrógeno están presentes, ya que el componente metálico estabiliza la actividad catalítica y proporciona una alta selectividad a la isomerización.
- b) Reacción de orden negativo respecto al hidrógeno. El hidrógeno cambia el equilibrio de la reacción (1), paralelamente la concentración del carbocatión decrece con la presión de hidrógeno.

Los carbocationes son fácilmente desprotonados para formar alquenos, los cuales se polimerizan para dar precursores de coque. Es claro que Pt-H<sub>2</sub> reducen la concentración de alquenos en el sistema por hidrogenación.

Para la reacción de isomerización de alcanos se pueden considerar principalmente dos mecanismos<sup>53</sup>:

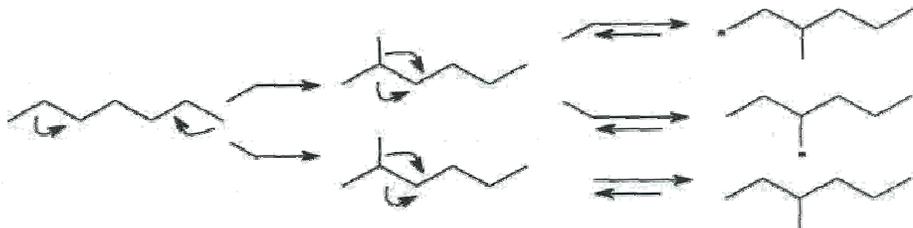
1).- Mecanismo bifuncional propuesto por Iglesia y col.<sup>54</sup> 2).- Mecanismo que envuelve un intermediario ciclístico propuesto por Ledoux y col.<sup>55,68</sup>

### 2.5.1 Mecanismo bifuncional

Iglesia y Col. encontraron que carburos de tungsteno tratados con oxígeno a 527°C son activos en la isomerización de hexanos y heptanos. De acuerdo a la distribución de productos en la isomerización de heptano y 3,3-dimetilpentano proponen un mecanismo bifuncional y rechazan el mecanismo que involucra un intermediario metalociclobutano. La concentración de alquenos intermediarios fue confirmada en los productos.

Experimentos usando 1-<sup>13</sup>C-heptano corroboraron el mecanismo propuesto. En este mecanismo bifuncional, la función de deshidrogenación-hidrogenación está dada por el carburo, mientras que la función ácida la proporciona el óxido de tungsteno. Los autores concluyeron que la isomerización de hepteno es 200 veces más rápida que la isomerización directa de n-heptano<sup>67</sup>.

Los productos de la isomerización de n-heptano 1-<sup>13</sup>C sobre WC/O 527°C conteniendo <sup>13</sup>C sólo en el carbono terminal consisten en etapas de rearrreglos de metilos como se muestra en la figura 4.



**Figura 4. Mecanismo de rearreglo de metilos propuesto por Iglesia y col. en base a experimentos de  $^{13}\text{C}$ .**

Otra evidencia más que soporta el mecanismo propuesto por estos autores es que la isomerización de 3,3-dimetilpentano vía intermediario alqueno (3,3-dimetil-1-penteno) sobre sitios ácidos ocurre por rearreglo de carbocationes<sup>21</sup> en donde se obtiene 2,3-dimetilpentano como producto inicial de la isomerización.

El 3,3-dimetilpentano es prueba de este patrón de isomerización ya que la distribución de isómeros es diferente en la hidrogenólisis de un anillo de 5 miembros, en donde el 2,2-dimetilpentano y el 2-metilhexano son los productos predominantes de esta reacción, mientras que el patrón del metalociclobutano da aproximadamente igual cantidad de 2,3-dimetilpentano y etilpentano. El rearreglo de carbocationes también favorece la obtención de 2,3-dimetilpentano como producto predominante, pero sin la formación de etilpentano. En lugar de este camino el 2,3-dimetilpentano rápidamente se isomeriza a 2,4-dimetilpentano por cambio de metilos en el mecanismo de carbocatión.

### **2.5.2 Mecanismo que involucra la formación de un intermediario cíclico.**

Ledoux y col.<sup>55,58</sup> Observaron mejora en la selectividad a la isomerización cuando la superficie de  $\text{Mo}_2\text{C}$  fue oxidada. En contraste a Iglesia y col. los autores

proponen un mecanismo que involucra un intermediario metalocíclico. El mecanismo es único, no procede por formación de carbocationes (figura 5) como intermediarios, los cuales son fácilmente craqueados en moléculas de más de 7 átomos de carbono. Este mecanismo explica los resultados de alta selectividad a la isomerización de heptano u octano. La evidencia que soporta este mecanismo son los productos de cracking obtenidos, principalmente metano, además de

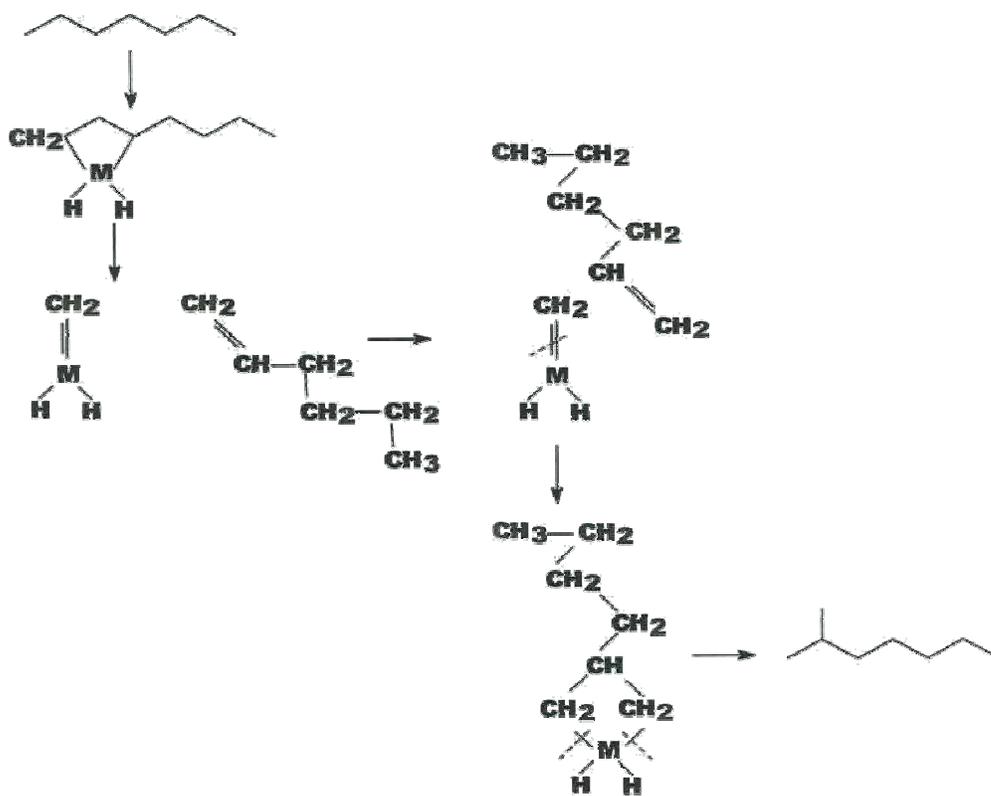
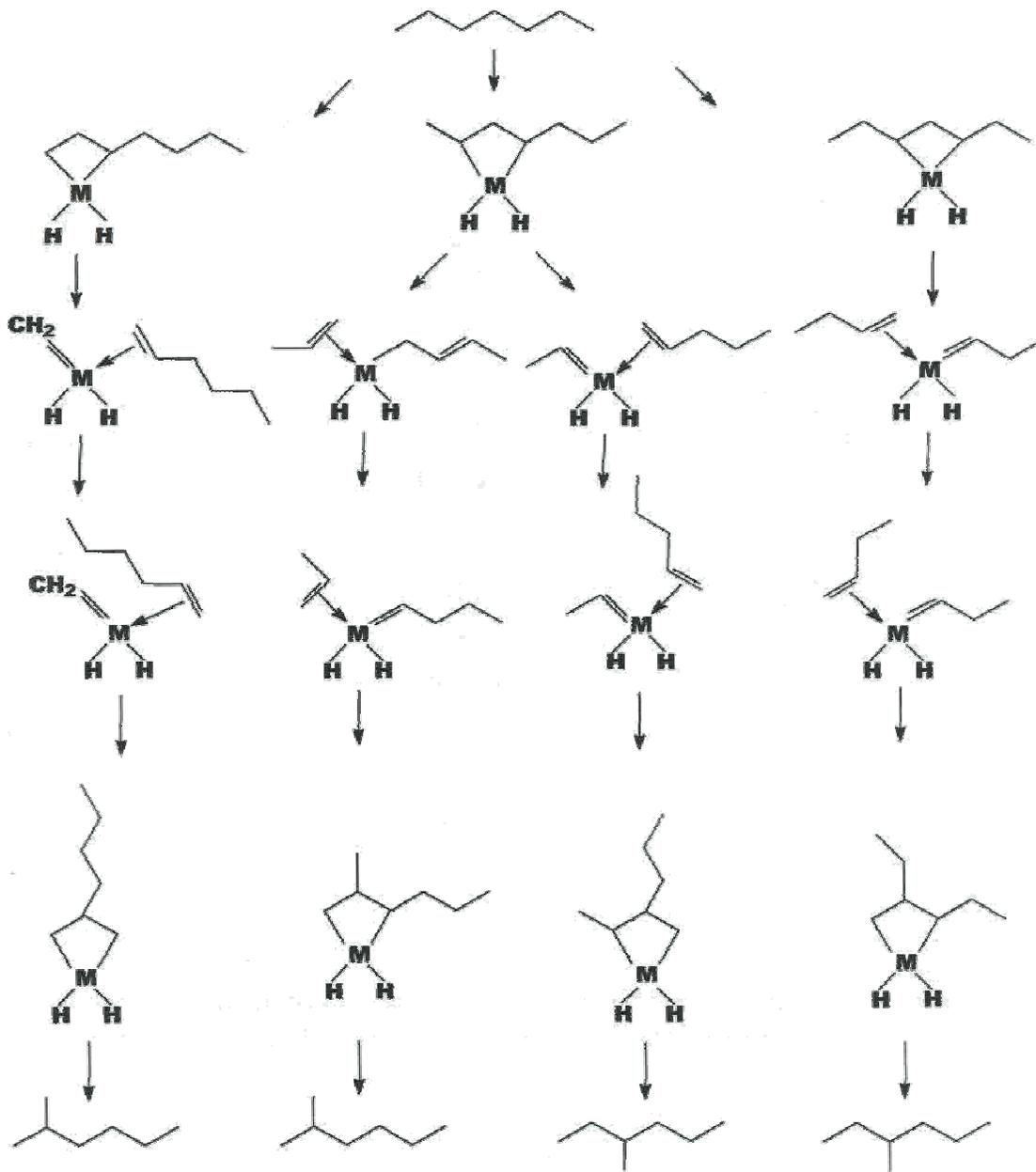


Figura 5. Isomerización de n-heptano vía intermediario metalociclobutano

### **Etapas del mecanismo de reacción vía metalociclobutano para n-heptano<sup>68</sup>.**

- 1<sup>a</sup>. Inicia con n-heptano para formar un compuesto metalocíclico compuesto de tres átomos de carbono y un átomo de molibdeno.
- 2<sup>a</sup>. Se rompe el enlace entre los carbonos 1 y 2 y se obtienen dos compuestos: un compuesto metálico con un radical metileno y 2 hexeno.
- 3<sup>a</sup>. Reversibilidad de la molécula de hexeno.
- 4<sup>a</sup>. Apertura del doble enlace para formar de nuevo un isómero metalocíclico.
- 5<sup>a</sup>. Descomposición del metalociclo en 2-metilhexano.

Una descripción detallada de este mecanismo aplicado a la reacción de n-heptano se muestra en la figura 6.



**Figura 6. Productos de la isomerización de n-heptano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano.**

En las figuras 7 y 8 se muestra el mecanismo propuesto para la isomerización de 2-metilhexano y 3-metilheptano, en donde los productos principales de la isomerización de 2-metilhexano son 3-metilhexano y n-heptano y para 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano y n-hexano.

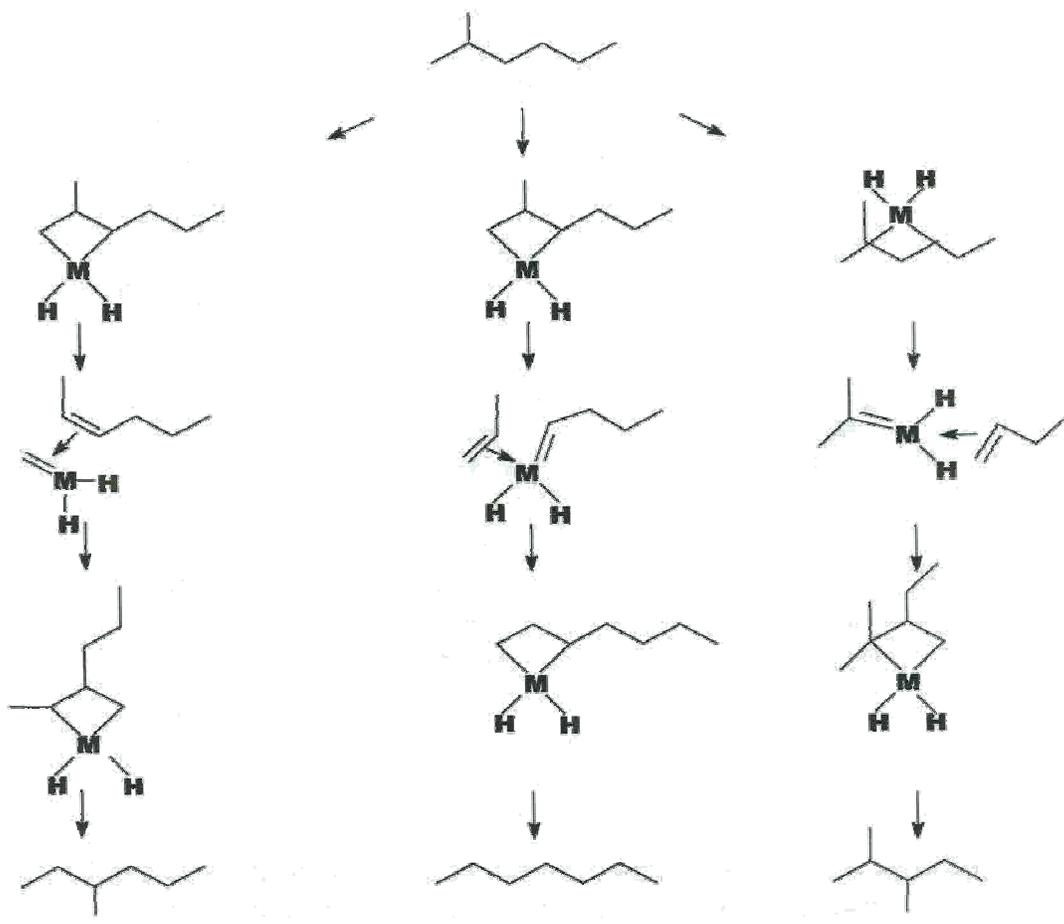


Figura 7. Productos de la isomerización de 2-metilhexano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano.

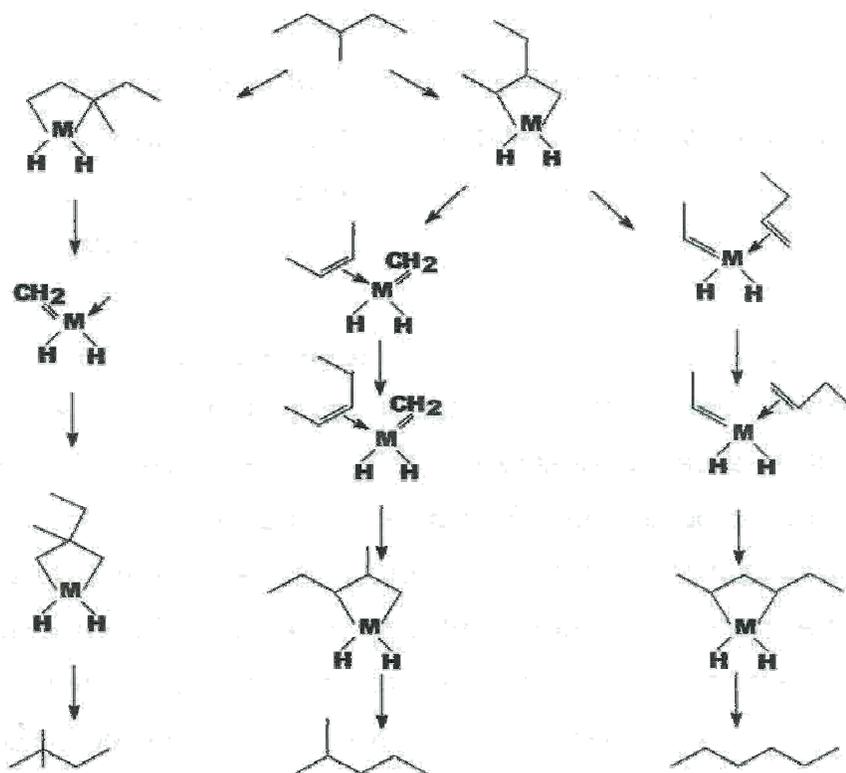


Figura 8. Productos de la isomerización de 3-metilpentano con el mecanismo del intermediario metalociclobutano.

Es necesario definir tres reglas para explicar la diferente distribución de isómeros<sup>54</sup>.

- 1) En estos tres heptanos todas las posiciones  $\alpha$  y  $\gamma$  (3 son equivalentes, en otras palabras que un carbono sea primario, secundario o terciario no cambia la probabilidad de formar un intermediario metalociclobutano.
- 2) La formación de un radical metilideno es más fácil que la formación de radicales etilideno, propilideno, etc.; la formación de estos otros radicales es igualmente fácil.

- 3) La inserción de uno de estos radicales (metilideno, etilideno, etc.) después de la rotación de fragmentos  $\pi$  olefínicos alrededor de enlaces  $\pi$  es fácil en un carbono primario y secundario y difícil en un carbono terciario, debido principalmente a un impedimento estérico.

Los autores dicen que estas tres reglas son lógicas y no implican la introducción de hipótesis frágiles, soportan las siguientes observaciones: la cantidad de 2,2-dimetilpentano y 2,3-dimetilpentano formados en la reacción de isomerización con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  es pequeña; cantidades casi equivalentes de 3-metilhexano y n-heptano pueden ser formadas a partir de 2-metilhexano; cuando 3-metilhexano se utiliza como alimentación se forma más 2-metilhexano que n-heptano o en el caso donde n-heptano es usado como alimentación se forma más 2-metilhexano que 3-metilhexano.

A partir de 2-metilhexano se espera obtener más 3-metilhexano que n-hexano debido a que hay una doble probabilidad de adsorción a la posición 1-3 en lugar de la simple posibilidad 1-6. Pero la adición del metilideno es mucho más fácil en un carbono primario (adición que conduce a n-heptano) que en un carbono secundario (adición que conduce a 3-metilhexano).

Finalmente la estabilidad que muestra este catalizador durante periodos largos de tiempo se explica en los siguientes puntos<sup>54</sup>:

- 1) La superficie del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  es auto limpiada por eliminación catalítica de depósitos de carbón.
- 2) La ausencia de intermediarios cíclicos formados en la isomerización de n-heptano, los cuales pueden condensar para formar coque en la superficie y no son eliminados totalmente por autocatálisis.

El mecanismo que involucra un intermediario metalociclobutano no está limitado por la estabilidad termodinámica de los cationes, ya que en su proceso no interviene alguna especie iónica.

En adición<sup>58</sup>, la presencia de una alta concentración de átomos de oxígeno puede favorecer la formación de metalociclos por acarreo del exceso de electrones libres de los átomos superficiales de Mo en Mo<sub>2</sub>C, tantos electrones y vacancias favorecen la múltiple adsorción del hidrocarburo, precursor de un extensivo hidrocracking.

En resumen, el catalizador es un sub-óxido de Mo que contiene muchas vacancias. El papel de los átomos de carbono puede ser estabilizar la fase de un intermediario metaestable entre MoO<sub>3</sub> y MOO<sub>2</sub> por obstrucción del proceso donde la organización de las vacancias formadas por reducción del MOO<sub>3</sub> permite el colapso de la estructura en capas del MoO<sub>3</sub> ortorómbico en una estructura monoclinica más densa de MoO<sub>2</sub>.

### 2.5.3 Mecanismo de reacción propuesto para la isomerización de alcanos con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

La isomerización de parafinas es llevada a cabo por un catalizador bifuncional que contiene un metal noble y un ácido. Se dice que la reacción procede a través de un intermediario olefínico, el cual es formado por deshidrogenación de parafinas sobre el metal.

Todos los catalizadores para la isomerización de parafinas tienen una combinación de ácidos de Lewis fuerte y sitios ácidos de Brónsted que resulta en una variación del nivel de protonación.

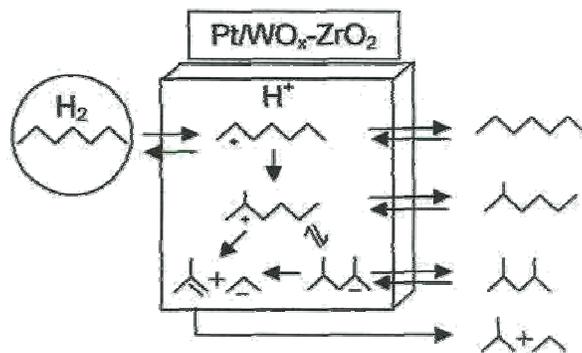
Un catalizador para la isomerización de tipo fuertemente ácido no sólo debe asistir la etapa de protonación si no también, ser capaz de realizar la hidrogenólisis para saturar los intermediarios olefínico e hidrocarburos aromáticos y asistir la apertura de cicloparafinas.

Un estudio realizado por Iglesia y col.<sup>16,29</sup> mostró que la isomerización de *n*-heptano con el catalizador de Pt/SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> procede por transferencia de la cadena, en donde los carbocationes se propagan por transferencia de hidrógeno de una molécula neutra a un carbocatión. Este proceso controla la cantidad de sitios removiendo un carbocatión isomerizado de la superficie y reemplazándolo por uno nuevo.

La etapa de isomerización de la superficie está casi equilibrada pero la formación de carbocationes y desorción en la etapa de transferencia de hidrógeno son etapas irreversibles. En el catalizador Pt/SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> la superficie es saturada constantemente por carbocationes. Esto conduce a la débil dependencia de la isomerización sobre la concentración de *n*-heptano.

La activación y almacenamiento de átomos de hidrógeno con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  es mucho más efectiva que con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  y provee rápida neutralización del carbocatión y desorción que previene el cracking de los carbocationes adsorbidos. La adsorción de n-heptano sobre  $\text{Pt}/\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  es irreversible y la isomerización en la superficie puede ocurrir durante su residencia en la superficie (ver figura 9). La cinética y el bajo orden de la reacción sobre  $\text{Pt}/\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  confirman que los sitios ácidos sobre estos materiales son saturados por carbocationes que sufren frecuentemente rompimiento del enlace C-C antes de la desorción.

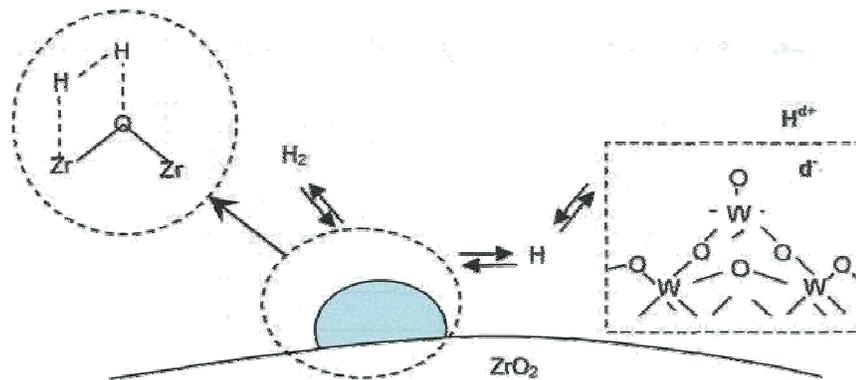
Se requiere la disociación de hidrógeno antes de que actúe como fuente de átomos de hidrógeno. El grupo de átomos de Pt en el catalizador de  $\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  no absorbe hidrógeno a temperatura ambiente, aparece en forma oxidada o envenenado con azufre, por lo que son menos efectivos en la disociación de hidrógeno y transferencia de hidrógeno en la isomerización de alcanos que el Pt metálico. El Pt reduce sitios en el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  y almacena átomos de hidrógeno requeridos en la transferencia de hidrógeno y desorción del carbocatión. Debido a que estas especies no están disponibles en el catalizador de  $\text{Pt}/\text{SO}_x/\text{ZrO}_2$  se puede explicar la alta selectividad a la isomerización observada con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .



**Figura 9. Mecanismo propuesto para la isomerización de n-heptano con catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$**

El efecto del hidrógeno en la isomerización de alcanos está en función a la formación de sitios ácidos de Brønsted<sup>69</sup> vía disociación de H<sub>2</sub> sobre WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, esto también ocurre con el catalizador de SO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

La formación de sitios ácidos de Brønsted por efecto del H<sub>2</sub> requiere de sitios ácidos de Lewis en la forma de W<sup>+6</sup> en el WO<sub>x</sub> neutro. Estos sitios pueden ser producidos por H<sup>+</sup> para generar sitios ácidos de Brønsted activos (figura 10).



**Figura 10. Formación de sitios ácidos de Brønsted por efecto del H<sub>2</sub>**

La adición de Pt a WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> afecta fuertemente la primera etapa de reducción (WO<sub>3</sub>→WO<sub>2</sub>). Esto sugiere que la insignificante reducción puede ocurrir durante el pretratamiento con H<sub>2</sub> y durante la reacción de isomerización de n-alcanos. La capacidad de WO<sub>x</sub> a sufrir esta reducción por deslocalización de la carga negativa, puede estar ligada al carácter fuertemente ácido del WO<sub>x</sub> en el ZrO<sub>2</sub> por lo que hay una gran deslocalización electrónica sobre los átomos de W. El WO<sub>x</sub> reducido puede actuar como sitios redox requeridos para la formación de especies H<sup>+</sup> a partir de H<sub>2</sub> y alcanos en sólidos ácidos basados en WO<sub>x</sub>. La disposición de un protón por transferencia electrónica y disposición de carga a través de un enlace W-O resulta en estructuras electrónicas similares a las de heteropoliácidos este mecanismo puede también contar en la capacidad de átomos de H<sub>2</sub> para desorber carbocationes como hidrocarburos neutros y para regenerar WO<sub>3</sub>.

## 2.5.4 Justificación e importancia del trabajo

En la tabla 6 se muestra la composición de una gasolina comercial utilizada actualmente por los vehículos en México, en donde se observa claramente un alto contenido de compuestos aromáticos (20%) y definas (13%), para alcanzar números de octano de 87 o 92.

**Tabla 6. Composición de la gasolina utilizada en México**

<u>Componentes</u>	<u>Porcentaje</u>
<u>Benceno</u>	1
MTBE	10
<u>Aromáticos</u>	20
<u>Saturados</u>	56
<u>Pletinas</u>	13

La importancia desde el punto de vista químico y de proceso radica en que en la composición de la nafta virgen o gasolina obtenida de la destilación primaria del crudo (tabla 6) hay un 31% en peso de una mezcla de alcanos lineales, de los cuales un 18% son alcanos de 7 a 9 átomos de carbono. El número de octano de la nafta virgen es muy bajo (20) y no adecuado para el buen funcionamiento de un motor a gasolina. Para incrementar este valor es necesario adicionar a la composición de la gasolina compuestos con alto número de octano (aromáticos) cuyo uso está restringido por las normas ambientales o llevar a cabo reacciones de isomerización para obtener alcanos altamente ramificados.

Actualmente en las refinerías se realiza la isomerización de alcanos de 5 y 6 átomos de carbono con catalizadores comerciales de tipo alúmina, que además de ser caros son fácilmente desactivados por la humedad; dada la dificultad para obtener compuestos altamente ramificados a partir de n-heptano o n-octano sin la formación de cracking, no existe un catalizador comercial que realice esta función adecuadamente o pueda ser utilizado a nivel industrial.

### 3 OBJETIVOS DEL TRABAJO

---

Este trabajo de tesis está dirigido a la síntesis y caracterización de catalizadores de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , así como su evaluación en la isomerización de aléanos de 7 y 8 átomos de carbono, componentes importantes de la nafta virgen o gasolina natural obtenida por destilación del crudo, para que por medio de la isomerización de aléanos obtener hidrocarburos ramificados que favorecen la producción de gasolinas con características técnicas adecuadas, como número de octano y ambientales, eliminando el uso de compuestos que producen emisiones tóxicas y promueven la formación de ozono, como las definas y aromáticos.

Los objetivos específicos de este trabajo consistieron en sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de tipo  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  en la isomerización de aléanos de 7 y 8 átomos de carbono.

#### 1- Síntesis de catalizadores.

Preparar 2 catalizadores :uno de tipo  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  y el otro de tipo  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .

#### 2.- Caracterizar los catalizadores sintetizados por técnicas analíticas como:

- a) Análisis termogravimétrico (TGA).
- b) Análisis térmico diferencial (DTA).
- c) Difracción de rayos-X de polvo (XRPD).
- d) Espectroscopia Raman.
- e) Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- f) Microscopía de transmisión de alta resolución (TEM).
- g) Área superficial (BET).
- h) Tamaño de partícula (ASTM D-4464)

### 3.- Optimizar las condiciones de reacción del catalizador con el hidrocarburo.

Para el catalizador de Pt/ WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> seleccionar el método de preparación óptimo, así como las condiciones de calcinación, activación y reacción para aumentar su actividad en la isomerización de n-heptano y n-octano.

Para el sistema catalítico MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> definir la temperatura de reacción, presión total del sistema, relación Ha/hidrocarburo adecuados, así como la influencia que pueda tener el tamaño de partícula del óxido precursor en la isomerización de n-heptano y n-octano.

### 4.- Evaluación a nivel laboratorio.

Evaluar los catalizadores sintetizados en un sistema experimental a nivel laboratorio provisto de un controlador de presión, horno con controlador de temperatura y medidor controlador de flujo de hidrógeno, además de una micro bomba dosificadora.

### 5.- Evaluación a nivel microplanta.

Realizar pruebas con el catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> en una microplanta y comparar estos resultados con los obtenidos a nivel laboratorio.

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

---

### **4.1 Materiales y equipo**

#### **4.1.1 Equipos utilizados en la caracterización**

Las difracciones de rayos-X se realizaron en un equipo marca Siemens, modelo D 5000 con radiación  $K\alpha$  Cu y filtro de Ni. Las condiciones de operación fueron: 30 kV y 20 mA, en el entorno angular de 4-70° en 2 $\theta$ . La identificación de las fases se realizó con la base de datos de ICDD-PDF-2.

Los espectros de Raman se obtuvieron en un espectrómetro con doble monocromador marca Spex modelo 1403 usando un ion láser de  $Ar^+$  con radiación incidente de 10 mW. La línea de excitación del láser fue de 514.5 nm. Las señales de Raman fueron detectadas con un sistema continuo de fotomultiplicador y fotón estándar.

La determinación de área superficial de las muestras se realizó por el método BET en un equipo ASAP modelo 2401 marca micrometrics en ambiente de nitrógeno.

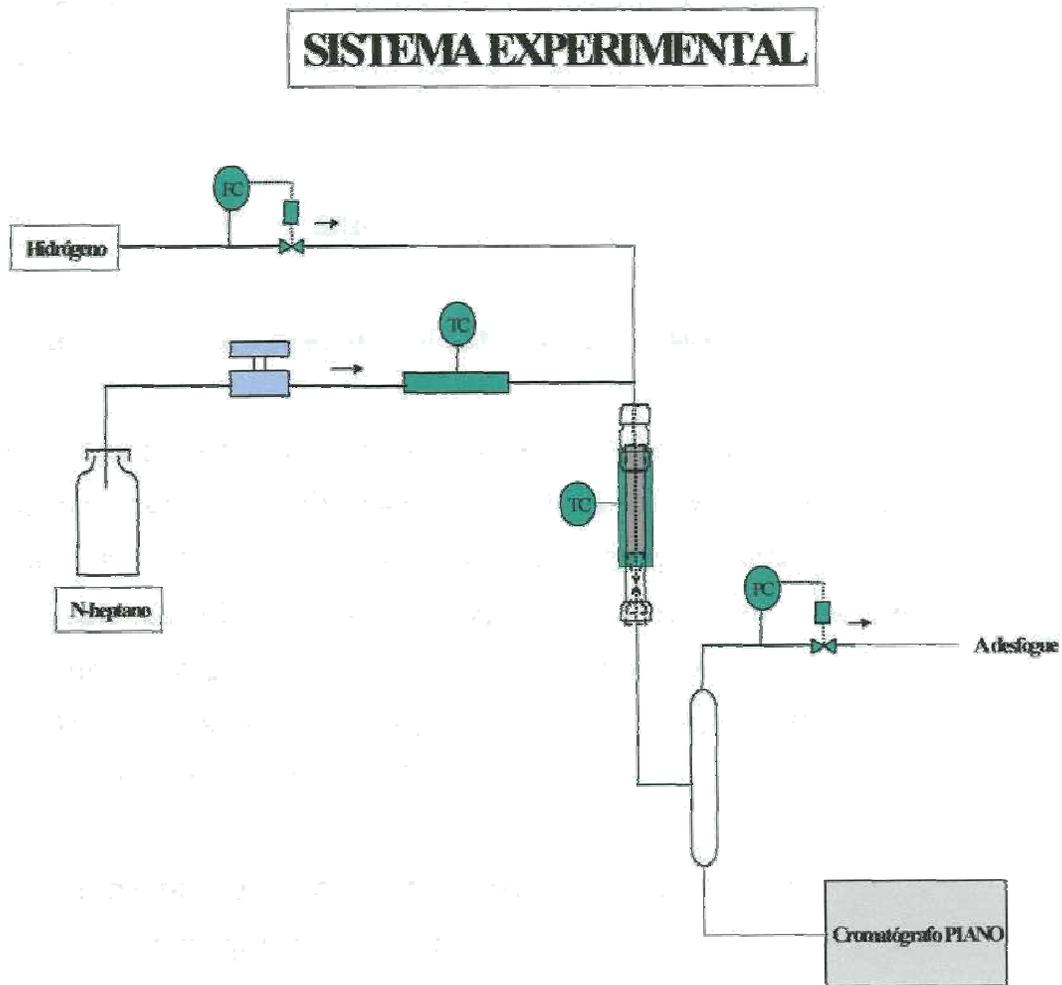
La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en un equipo marca Philips modelo XL-30 ESEM con espectrómetro de energía de dispersión de rayos-X y la muestra se colocó sobre una superficie de grafito.

La morfología superficial se estudió en un microscopio de fuerza atómica marca Digital Instrument/Veeco modelo Nanoscope IV.

El estudio térmico (ATG y ATD) se realizó en un equipo Júpiter Netch STA 449C, con flujo de aire seco de 50 mL/min. Las velocidades de calentamiento

fueron 0.5, 1.5, 2.5 y 5°C/min y la cantidad de muestra fue de 30 mg en todos los casos.

Las pruebas experimentales se realizaron en un sistema a nivel laboratorio que consiste en un reactor de flujo continuo de acero inoxidable con dimensiones de 15.5 cm de longitud y 0.9 cm de diámetro, provisto de un controlador de flujo másico marca brooks modelo 5850E, un horno y controlador de temperatura marca IMP y una mini bomba dosificadora marca Lab analytical. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases marca Agilent Tech, modelo 6890 con software para PIANO (Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas) instalado en línea al sistema experimental, figura 11.



**Figura 11. Sistema experimental utilizado en la evaluación de los catalizadores de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$**

Las pruebas a nivel planta piloto se llevaron a cabo en una microplanta marca Vynco, con control automático de presión, temperatura y alimentación del hidrocarburo, acoplado a un cromatógrafo de gases marca Agilent Tech. Modelo 6890, con software para análisis PIANO.

Los cálculos teóricos se efectuaron con el software comercial HYSIS a 350 y 370°C y presión de 18.5 Bar para el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y a 350°C para el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .

## 4.1.2 Materiales

### 4.1.2.1 Reactivos para preparar el catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$

$\text{MoO}_3$  marca Molymet de tamaño de partícula 1  $\mu\text{m}$  y área superficial 2.1076  $\text{m}^2/\text{g}$  (no se especifica pureza),  $\text{MoO}_3$  marca Aldrich al 99.5% de tamaño de partícula 4  $\mu\text{m}$  y área superficial de 0.8034  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{MOO}_3$  marca Fermont al 99.8% de tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$  y área superficial 0.3535  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las áreas superficiales se determinaron por el método BET y el tamaño de partícula por el método ASTM D-4464 "Standard Test Method for Particle Size Distribution of Catalytic Materials by Láser Light Scattering"<sup>69</sup>.

Hidrocarburos: n-heptano y n-octano grado reactivo marca Aldrich.

Hidrógeno grado cromatográfico marca Infra.

### 4.1.2.2 Reactivos para preparar el catalizador de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  marca Aldrich al 98% Solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$   
marca Fermont al 28.3%  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O} + 80$   
mesh marca Aldrich Solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  al 8% marca  
Aldrich Agua desionizada

## 4.2 Síntesis de los catalizadores

### 4.2.1.- Oxidocarburo de molibdeno ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ )

La reducción de  $\text{MoO}_3$  con n-heptano o n-octano en una mezcla de  $\text{H}_2$ /hidrocarburo se llevó a cabo en una relación molar de 39/1 a temperaturas de 350 y 370 °C, con una presión total del sistema de 18.5 Bar. En las primeras 4 h de reacción se produce una fase catalíticamente activa conocida como "oxidocarburo de molibdeno" ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ).

#### Procedimiento.

Se colocó en un reactor de flujo continuo 1 g de  $\text{MoO}_3$ , se calentó a 350 ó 370 °C, se pasó un flujo de hidrógeno de 0.1 L  $\text{min}^{-1}$  y un flujo de n-heptano o n-octano de 5 ml  $\text{h}^{-1}$  manteniendo una relación molar de 39/1. Las primeras 4 h se consideran como de preparación del catalizador y las restantes de reacción. En este periodo de tiempo de 4 h se obtuvo un sólido grisáceo.

### 4.2.2.- Catalizador de Pt / $\text{WO}_x$ / $\text{ZrO}_2$ .

La preparación de este catalizador se llevó a cabo en tres partes:

#### **Síntesis del soporte $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$**

El  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  se preparó por hidrólisis de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Se disolvieron 14.3 g de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de agua desionizada. El oxihidróxido de zirconio obtenido ( $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) se precipitó con una solución al 30% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta pH 10 y se mantuvo a estas condiciones durante 1 h. El precipitado obtenido se filtró y lavó por

redispersión en una solución amoniacal de pH 10 para eliminar los iones  $\text{Cl}^-$ . El sólido obtenido se dejó secar en una estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas y se pulverizó en un mortero.

### **Síntesis del catalizador $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$**

Los cálculos que aparecen son para una concentración de W al 15%.

Se pesó 1.0966 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{W}(\text{O})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y se disolvió en 200 ml de agua desionizada, se adicionó lentamente el sólido  $(\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  y se ajustó el pH a 10 con solución 30% de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se agitó durante una hora. Se evaporó a sequedad y se dejó a  $110^\circ\text{C}$  12 horas y pulverizó en un mortero de porcelana. La muestra se calcina hasta  $800^\circ\text{C}$  por 3 h con un incremento gradual de temperatura. Se obtuvo un sólido gris claro.

### **Adición del promotor metálico Pt al catalizador para obtener Pt/ $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$**

El  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  obtenido se impregnó con una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  al 8% (Pt al 0.3%). Se evaporó a sequedad y se dejó a  $110^\circ\text{C}$  en una estufa durante 12 h. Se obtuvo un sólido amarillo claro.

Activación. Este catalizador se activó a  $300^\circ\text{C}$  durante dos h en ambiente de nitrógeno y una h a la misma temperatura con flujo de  $\text{H}_2$ . La temperatura de reacción se varió de 300 a  $350^\circ\text{C}$ .

### Reacciones de isomerización.

Las pruebas experimentales se realizaron en el sistema descrito anteriormente (figura 11), variando la temperatura de reacción, concentración de W y de Pt. La relación de  $\text{H}_2$ /hidrocarburo fue de 39/1 molar y la cantidad de catalizador fue de 1 g.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 5.1 Caracterización de los catalizadores

#### 5.1.1 Caracterización del catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$

##### Transformación estructural de $\text{MoO}_3$ a $\text{MoO}_x\text{C}_y$ <sup>70</sup>

###### Difracción de rayos- x.

La figura 12 muestra los difractogramas del  $\text{MoO}_3$  y de las muestras de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  obtenidas a 4 y 10 h.

Para el  $\text{MoO}_3$  de partida la fase identificada fue la ortorrómbica (*JCPDS data file no. 35-609*), la alta intensidad de las reflexiones relacionadas a los planos  $\{0k0\}$  revelan la estructura laminar del  $\text{MoO}_3$ , formada por octaedros de  $[\text{MoO}_6]$  ordenados en la dirección  $[010]$ . Después de 4 h de reacción, el patrón de difracción obtenido indica la presencia de dos nuevas fases, además del  $\text{MoO}_3$  inicial. Estas nuevas fases fueron identificadas como  $\text{MoO}_2$  (*JCPDS data file no. 32-671*) y  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ , esta última con distancias interplanares  $d$  iguales a 0.61798, 0.3059 y 0.2040 nm, que concuerdan con reportes previos<sup>71,72</sup>. Desde el punto de vista estructural la formación de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  es el resultado de la contracción de los espacios entre las láminas de  $\text{MoO}_6$  en la dirección  $[010]$ , motivado por la reducción del  $\text{MoO}_3$  y la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono para formar el  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ . Por lo que, dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden obtener diferentes productos tales como  $\text{MoO}_2$  o  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  entre otros<sup>73,74</sup>.

La reflexión de baja intensidad a  $22^\circ$  (26) corresponde a la fase residual de  $\text{Mo}_4\text{OH}$ , la cual es un intermediario en la reducción del  $\text{MoO}_3$ <sup>72</sup>.

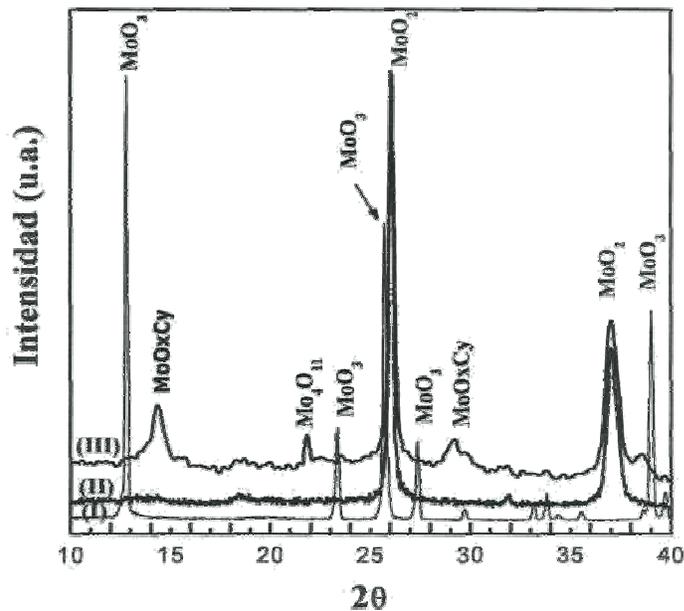
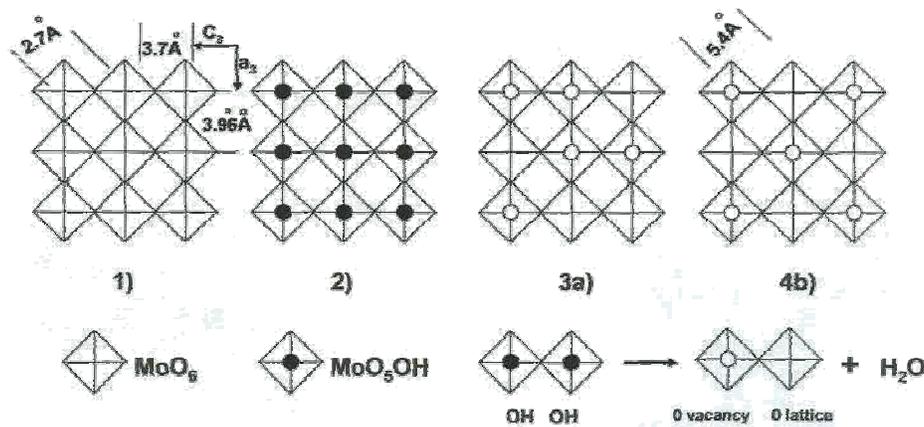


Figura 12. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras antes y después del tratamiento, I) MoO<sub>3</sub> (sistema ortorrómbico JC-PDF2-No. 05-0508), II) MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> después de 4 h, III) MoO<sub>2</sub> (JCPDS data file No. 32-671) después de 10 h de tratamiento con una mezcla de H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub> a 370 °C.

De este análisis se concluye que la formación de una concentración crítica de vacancias de oxígeno durante la reducción promueve el colapso de la estructura laminar y su transformación en MOO<sub>2</sub>, cuya estructura es más compacta e inactiva catalíticamente<sup>71,73</sup>.

El mecanismo de formación del MOO<sub>2</sub> es dependiente de la estructura en láminas del MOO<sub>3</sub>, en donde la reducción de este promueve el colapso de los planos (010)<sub>3</sub> y el rearrreglo geométrico del MoO<sub>6</sub> octahédrico a la estructura del MoO<sub>2</sub>. La figura 13 muestra el mecanismo de reducción de MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub> paso a paso<sup>75</sup>.

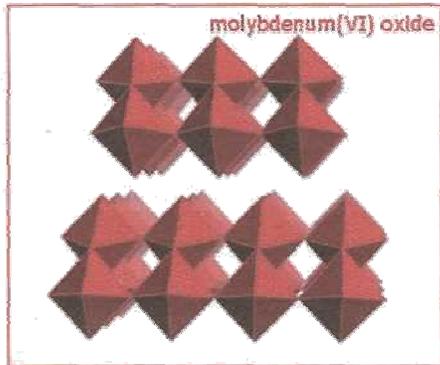


**Figura 13. Reducción de  $\text{MOO}_3$  a  $\text{MoO}_2$ . 1) superficie de  $\text{MoO}_3$  (010) formada por octahedros de  $\text{MoO}_6$  unidos por las esquinas. 2) Quimisorción de hidrógeno en toda la frontera del  $\text{MOO}_3$  plano (100). 3) Formación-desorción de moléculas de agua y concomitante formación de vacancias de oxígeno. (3a) O vacancias formadas sobre  $\text{MoO}_6$  octahédrico adyacente y distribuidos aleatoriamente: situación inestable. (3b) O vacancias no formadas sobre  $\text{MoO}_6$  octahédrico adyacente y ordenado cada línea (010): antes de la nucleación del  $\text{MoO}_2$ .**

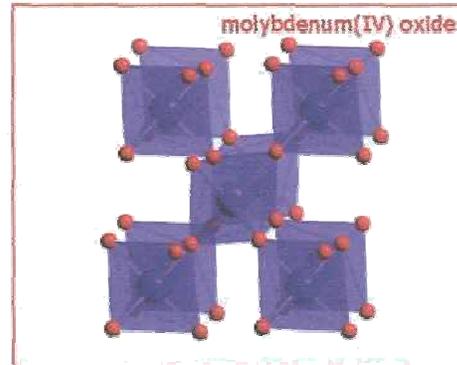
En la figura 14 se puede observar la estructura cristalográfica de  $\text{MoO}_3$  que corresponde a un sistema ortórombico<sup>66</sup> es decir, una estructura en capas, en donde cada capa está formada por dos medias capas de octahedros de  $\text{MoO}_6$  ligeramente distorsionados. Las siguientes capas, paralelas al plano (010) están unidas por enlaces Van der Waals. Internamente una media capa de octahedros está unida por las esquinas a lo largo del eje [100] y [001] y cada media capa unida por las aristas. La posición relativa de una capa y su primer vecino es tal que los átomos de oxígeno enlazan a un átomo de Mo apuntando al lo largo del eje [010] abajo (o arriba) y entre dos átomos de oxígeno del mismo tipo de la siguiente capa.

La estructura cristalográfica del  $\text{MOO}_2$  corresponde a un sistema monoclinico<sup>66</sup>. Esta estructura está formada por octahedros de  $\text{MoO}_6$  muy ligeramente distorsionados, los cuales comparten las aristas para formar filas.

Estas filas están íntimamente conectadas a una estructura 3-D compartiendo las esquinas de los octaedros.



Estructura cristalográfica de  $\text{MoO}_3$ , que corresponde al sistema ortorrómbico.



Estructura cristalina de  $\text{MoO}_2$ , que corresponde a un sistema monocínico. Esta estructura está formada de  $\text{MoO}_6$  octahédrico, muy ligeramente distorsionado.

Figura 14. Estructuras de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$

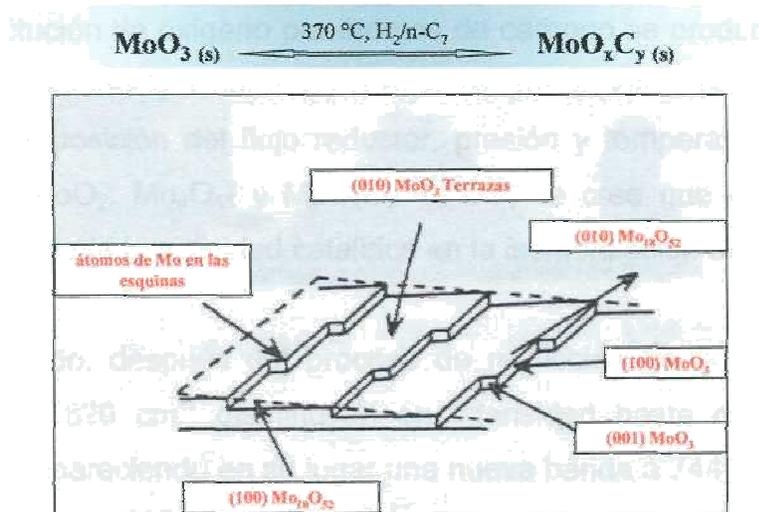


Figura 15. Disposición de planos durante la reducción de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$ .

## Espectroscopia Raman.

En la figura 16 se muestran cuatro espectros, el de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a 4, 6, y 10 h de reacción. Las bandas Raman a 471, 666, 820 y 996  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al  $\text{MoO}_3$  ortorómbico, mientras que las bandas a 461, 495, 571 y 744  $\text{cm}^{-1}$  son características de  $\text{MoO}_2$  monoclinico obtenido durante la reducción. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XRD y trabajos previos<sup>70,76,77</sup>.

La figura 16 muestra la evolución del espectro de Raman a diferentes tiempos durante el proceso de reducción del  $\text{MOO}_3$  y su conversión a  $\text{MOO}_2$ . Las bandas a 820 y 996  $\text{cm}^{-1}$  disminuyen en intensidad y resolución conforme aumenta el tiempo de reacción. Sin embargo, en la misma figura se puede observar que la fase  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  es altamente desordenada lo cual está de acuerdo con los resultados de XRD (figura 12). El desorden que se presenta en esta fase es debido al incremento de vacancias generadas por la salida de átomos de oxígeno y la sustitución de átomos carbono en el  $\text{MoO}_3$  durante el proceso de reducción.

Cuando la concentración de vacancias de oxígeno aumenta y por lo tanto el grado de sustitución de oxígeno por átomos de carbono se produce un rearrreglo en la estructura del  $\text{MOO}_3$  a una más compacta que depende de las condiciones de reacción (composición del flujo reductor, presión y temperatura) generando tres productos:  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ <sup>70,73,74,78</sup>, se cree que el  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  es el producto que presenta la actividad catalítica en la isomerización de aléanos.

Por otro lado, después del proceso de reducción del  $\text{MoO}_3$ , las bandas Raman a 996 y 820  $\text{cm}^{-1}$  disminuyen en intensidad hasta que desaparecen completamente, apareciendo en su lugar una nueva banda a 744  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración Mo-O en el  $\text{MoO}_2$  (figura 16)<sup>76,77</sup>. Estos cambios están ligados al grado de cristalización en las muestras y la baja relación metal/oxígeno.

El enlace Mo=O a lo largo de los ejes a- y b- son más cortos que el enlace Mo-O a lo largo del eje c. Las bandas Raman a 820 y 996  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser debidas a la vibración de estiramiento del enlace terminal Mo=O a lo largo del eje a- y b-<sup>77</sup>. El enlace metal-oxígeno (longitud de enlace más grandes) a lo largo del eje c- son los más débilmente unidos<sup>77,79</sup>. Esto puede ser consecuencia de la generación de vacancias de oxígeno en el  $\text{MOO}_3$  durante la reducción a lo largo del eje c-, efecto observado también por XRD. Por lo anterior cuando un átomo de Mo es desplazado hacia el oxígeno terminal en la dirección b- se puede perder este enlace, debilitando así el enlace del oxígeno terminal a lo largo del eje a-.

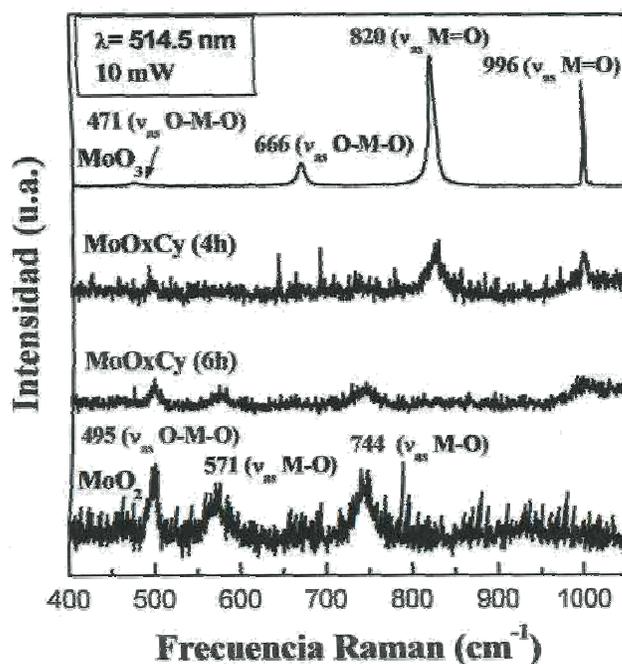


Figura 16. Espectros Raman característico para diferentes muestras: I)  $\text{MoO}_2$  después de 10 h, II) y III)  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  después de 6 y 4 h de reacción bajo una mezcla reductora de  $\text{H}_2/\text{n-C}_7$  a  $370^\circ\text{C}$  y IV)  $\text{MoO}_3$  utilizado como materia prima.

### Determinación de área superficial (método BET)

En la experimentación se utilizó  $\text{MoO}_3$  de tres casas comerciales diferentes Molibdenos y metales S.A (Molymet), Aldrich al 99.5% de pureza y Fermont al 99.8% de pureza. La primera con un tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$  y área superficial 2.1076  $\text{m}^2/\text{g}$ , la segunda de 4  $\mu\text{m}$  y una área superficial de 0.8032  $\text{m}^2/\text{g}$  y la segunda de tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$  y área superficial de 0.3535  $\text{m}^2/\text{g}$ . Después de tratar la muestra en un ambiente reductor durante 4 h con la mezcla de reacción ya conocida se obtuvo un sólido negro conocido como  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de área superficial 25.5  $\text{m}^2/\text{g}$  para el reactivo marca Aldrich y de 53.0  $\text{m}^2/\text{g}$  para el reactivo marca Fermont, para el reactivo marca Molymet no se determinó.

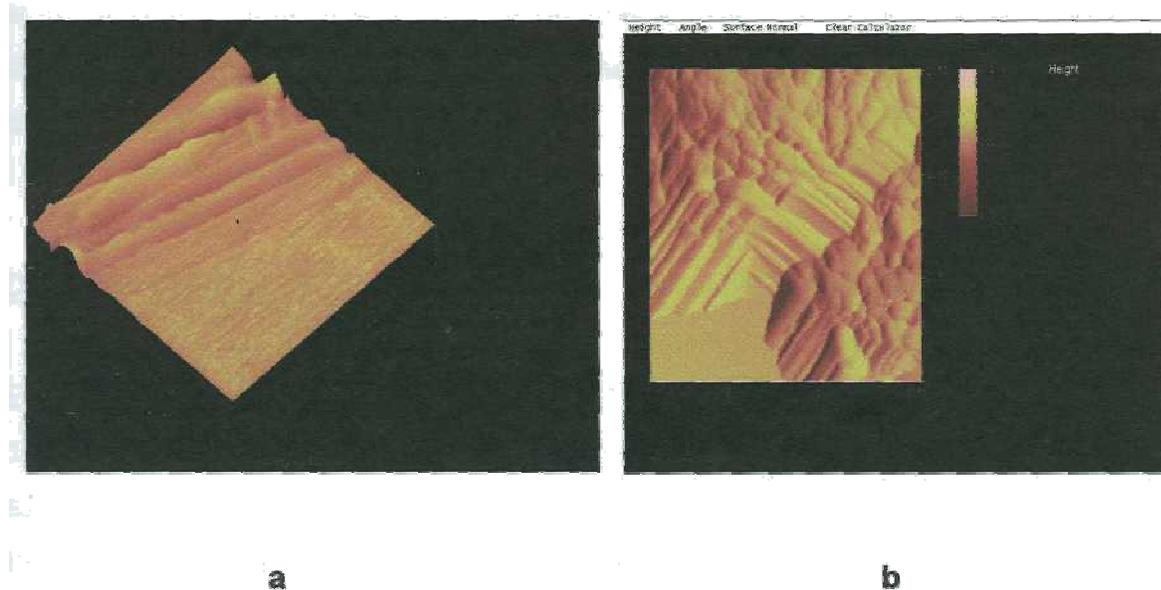
### Morfología del catalizador $\text{MoO}_x\text{C}_y$

Para relacionar la estructura superficial, morfología y eficiencia catalítica del sistema en estudio, se realizó un análisis a escala micrométrica para el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  por microscopía de barrido (SEM), este método ayudó a tener una idea general de la morfología del sólido. En la figura 17 se puede observar la estructura de un sólido desordenado atribuido al  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ , así como cristales de  $\text{MOO}_3$  sin reaccionar.



**Figura 17. Morfología del catalizador  $\text{MoO}_x\text{C}_y$**

Dado que la técnica de SEM sólo proporciona una idea general de la morfología y rasgos superficiales del sólido como tamaño de los cristales, fue necesario hacer un análisis más detallado por medio de microscopía de fuerza atómica para conocer más profundamente la superficie del catalizador.



**Figura 18. Imágenes de microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la superficie de una muestra de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a las 4 h de reducción.**

- a) Análisis 3D, la morfología superficial muestra estructuras altamente facetadas en forma de bordes, producidos por las láminas.**
- b) Imagen de la señal de deflexión que muestra múltiples planos formados en la superficie del material.**

La morfología típica en estos materiales presenta una clara tendencia a la formación de láminas con una sección expuesta de átomos con alta actividad. Los vértices pueden establecerse como sitios activos derivados de la alta energía producida por la insaturación en cuanto a coordinación y poseer un menor número de átomos vecinos.

## 5.2 Caracterización del catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

El ZrO<sub>2</sub> presenta tres fases cristalinas, la monoclinica termodinámicamente estable, la tetragonal y la cúbica. La forma cristalina estable a temperatura ambiente es la monoclinica y se ha encontrado que bajo ciertas condiciones de síntesis es posible obtener una forma metaestable tetragonal de bajas temperaturas<sup>67,80</sup>.

### Difracción de rayos-X

El ZrO<sub>2-x</sub> (OH)<sub>2x</sub> sin aditivo, secado a 110°C presenta características amorfas determinadas por difracción de rayos-X, a temperaturas inferiores a 300°C. Pese a esta información, no se puede asegurar la ausencia de cristalinidad en el sólido. Por efecto de la temperatura este sólido se transforma en ZrO<sub>2</sub> cristalino el cual puede tener la estructura cristalina tetragonal o monoclinica.

Con base en los resultados de difracción de rayos-X estableció que a temperaturas de calcinación superiores a 627°C la fase termodinámicamente estable para el ZrO<sub>2</sub> sin aditivo es la monoclinica<sup>81</sup> cuando el tamaño de los cristalitas es mayor a 10 nm.

### Determinación de área superficial.

El ZrO<sub>2-x</sub> (OH)<sub>2x</sub> seco a 200°C presenta un área superficial de 310 m<sup>2</sup>/g, que decrece al incrementarse la temperatura de calcinación y llega a un mínimo de 2 a 5 m<sup>2</sup>/g para temperaturas superiores a 800°C. La pérdida de área superficial al aumentar la temperatura es debida al aumento de tamaño en los cristalitas por sinterización. La pérdida de masa en estos materiales fue similar en todos los casos, manifestándose en forma continua hasta 527°C, lo que se relaciona

con la deshidratación del sólido. La pérdida de masa total, respecto a la masa inicial, fue del 25 %, la cual es dependiente de las condiciones de preparación (sólido de composición variable).

En el  $[\text{ZrO}_2-x(\text{OH})_2x + \text{H}_2\text{O}] n\text{H}_2\text{O}$  se presentan dos procesos por debajo de  $120^\circ\text{C}$ , asociados con la pérdida de agua físicamente adsorbida y de cristalización, mientras que una tercera etapa, alrededor de  $427^\circ\text{C}$ , está relacionada con la salida de agua por condensación de grupos  $\text{OH}^-$  estructurales.

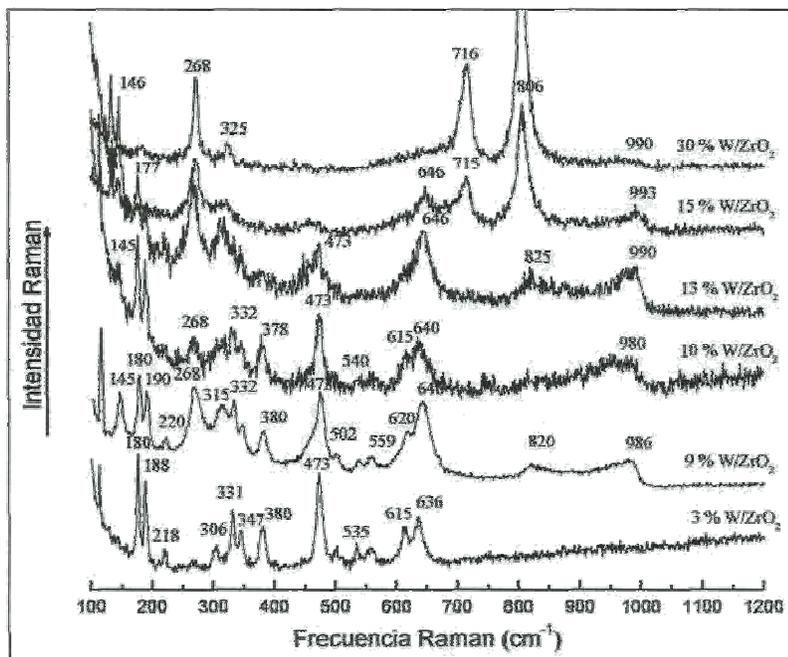
## Sistema $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

### Espectroscopia Raman.

La estructura molecular y la dispersión superficial de las oxoespecies de tungsteno  $\text{WO}_x$  sobre el  $\text{ZrO}_2$  fue seguida por espectroscopia Raman a temperatura ambiente en el intervalo de frecuencias expresado como número de onda, de 100 a  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Esta técnica mostró bandas a  $807$ ,  $715$  y  $270\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con el  $\text{WO}_3$  cristalino debidas al modo de vibración simétrico de los enlaces  $\text{W-O}$  y vibración de enlaces<sup>82,83</sup>  $\text{W-O-W}$ , así como bandas de baja intensidad para el  $\text{WO}_3$  cerca de  $610$  y  $321$  a  $325\text{ cm}^{-1}$ . Se observaron bandas a  $190$ ,  $380$ ,  $472$ ,  $615$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  asociadas<sup>80</sup> al  $\text{ZrO}_2$ . La figura 19 muestra el espectro Raman de la estructura del soporte  $\text{ZrO}_2$  y de las oxoespecies de tungsteno a diferente concentración. A medida que aumenta la concentración de  $\text{W}$  las bandas de  $\text{ZrO}_2$  decrecen en intensidad y resolución<sup>84</sup>. La presencia de bandas asociadas a  $\text{WO}_3$  cristalino fundamentalmente las que aparecen a  $267$ - $271\text{ cm}^{-1}$ ,  $802$ - $807\text{ cm}^{-1}$  y  $706$ - $715\text{ cm}^{-1}$  son debidas a la vibración de enlaces<sup>85</sup>  $\text{W-}$

O-W. Estos resultados reflejan el efecto de la dispersión de las especies de  $WO_x$  en la superficie del  $ZrO_2$ . La figura 19 muestra los resultados obtenidos.

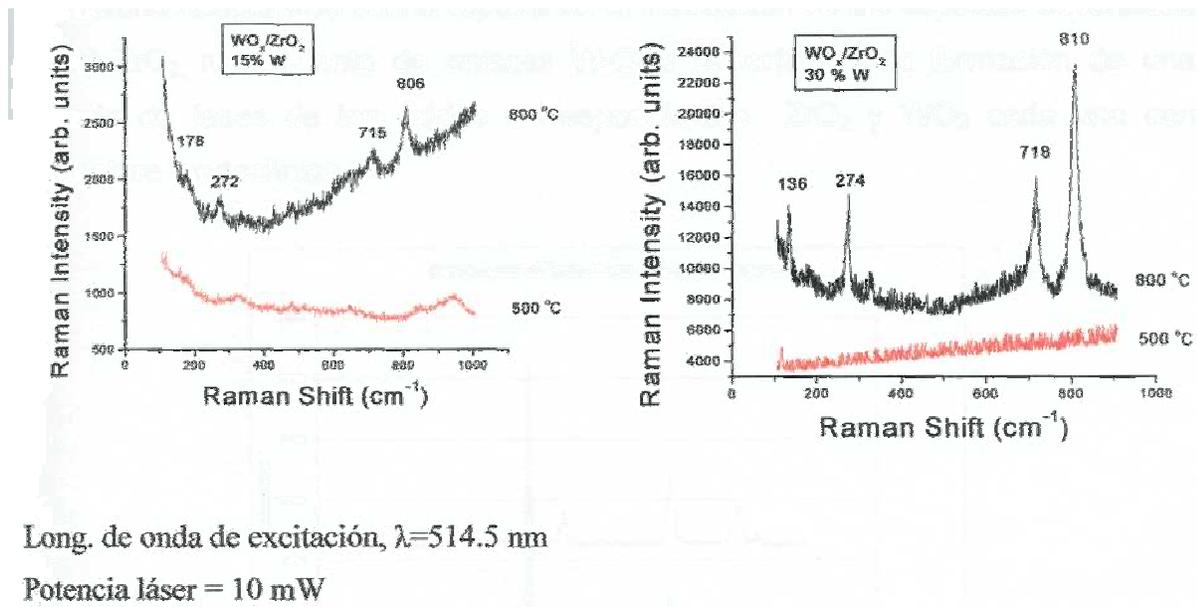


**Figura 19. Espectros Raman de muestras de  $ZrO_2-x(OH)_2x$  obtenidas por impregnación de W a diferentes concentraciones y temperatura de calcinación de 800 °C.**

La espectroscopia Raman mostró que una completa dispersión de las especies de  $WO_x$  en la superficie del  $ZrO_2$  se logra a concentraciones de entre 15 y 30% de W. Cuando esta concentración crítica es rebasada, pueden presentarse estructuras cristalinas tridimensionales de  $WO_3$  y/o conglomerados de poliespecies de tungsteno. La presencia de bandas asociadas a  $WO_3$  cristalino son fundamentalmente las situadas a 267-271  $cm^{-1}$ , 802-807  $cm^{-1}$  y 706-715  $cm^{-1}$ , asignados a modos de alargamiento de enlaces W-O-W. En los materiales impregnados estas pueden usarse como prueba de dos criterios, cuando se ha rebasado el límite de capacidad de la monocapa y/o debido a una baja dispersión de las especies de  $WO_x$ . Estas estructuras

cristalinas tridimensionales se presentan por un exceso de metatungstato de amonio o una baja interacción de las oxoespecies de W, con el soporte en la síntesis, lo que provoca que durante la calcinación el metatungstato de amonio se descomponga y el W no estabilizado por interacción con la superficie del  $ZrO_2 \times (OH)_{2x}$ , se aglomere y forme  $WO_3$

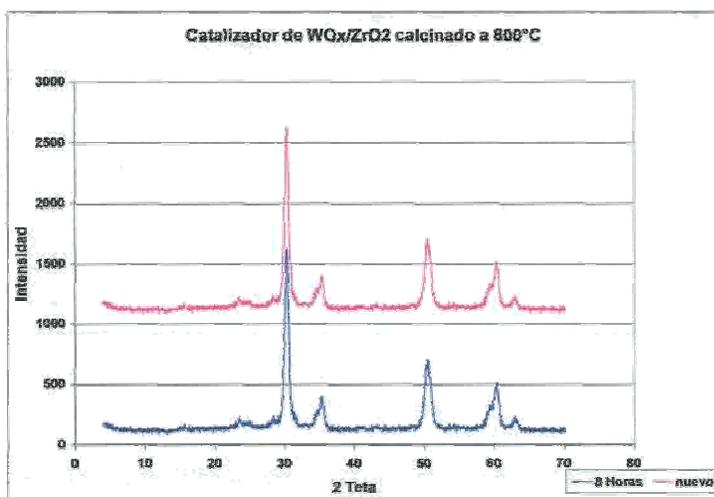
cristalino como otra fase cristalina adicional. En la figuras 20 a y 20 b se puede observar que la temperatura de calcinación que favorece la fase catalíticamente activa en este material es 800 °C. Este valor es independiente de la concentración de W, ya que a una temperatura inferior (500 °C) no se observan las bandas características del sistema W-O-W, lo que indica una baja dispersión de las especies de  $WO_x$ . La presencia de especies  $WO_x$  permite estabilizar la fase metaestable tetragonal de baja temperatura, aún después de que el sólido es calcinado a 800 °C.



**Figuras 20 a) y 20 b). Espectros Raman del sistema  $WO_x/ZrO_2$  a diferente concentración de W (15 y 30%) y temperatura de calcinación de 500 y 800 °C.**

## Difracción de rayos- X

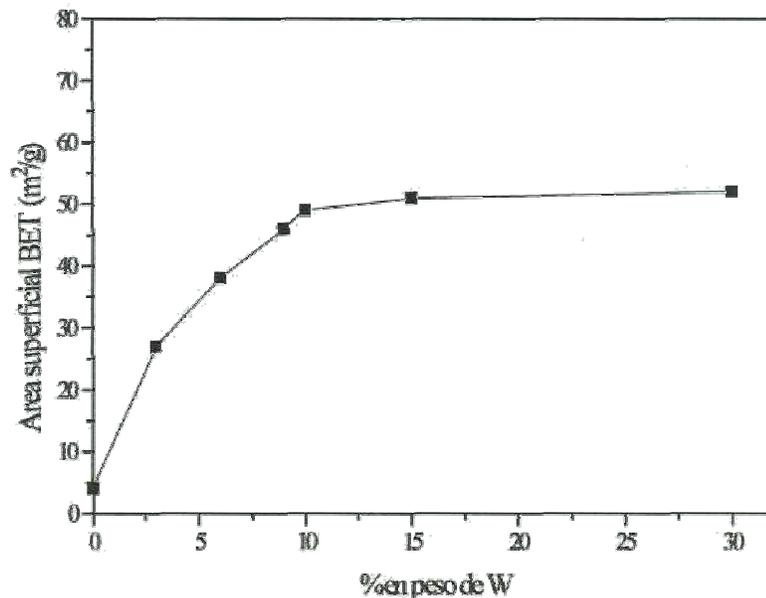
Como anteriormente se mencionó una ventaja de este sistema catalítico sobre otros materiales dentro de la catálisis es su elevada estabilidad térmica, lo cual se comprobó en muestras calcinadas a 800 °C. La figura 21 muestra el comportamiento típico encontrado en estos materiales, ya que aún después de ser utilizado el catalizador mantiene su estructura sin alterar. A esta temperatura de calcinación no se observó el aumento de intensidad de los picos sobre 28.3° y 31.4° en 2θ característicos de la fase monoclinica del ZrO<sub>2</sub>, ni disminución en la intensidad del pico sobre 30.2° correspondiente a la fase tetragonal y la presencia de nuevas reflexiones sobre 23.2°, 23.7° y 24.3° características del WO<sub>3</sub> cristalino. Esto indica que no se rebasó el límite de estabilidad térmica del sistema WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. En muestras calcinadas a 900 °C se observó claramente un cambio estructural relacionado con la ruptura de la interacción de las especies soportadas en el ZrO<sub>2</sub>, rompimiento de enlaces W-O-Zr superficiales la formación de una mezcla de fases de los óxidos correspondientes ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> cada uno con estructura monoclinica.



**Figura 21. Difracción de Rayos-X del catalizador de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> calcinado a 800 °C fresco y después de reaccionar a 300 °C en una mezcla reductora de H<sub>2</sub>/n-heptano.**

### Área superficial BET

Todas las muestras de  $WO_x/ZrO_2$  después de la calcinación presentaron un área superficial determinada por el método BET en el intervalo de 27 a 52  $m^2/g$ , similar a datos reportados por otros autores<sup>86,87</sup>. Estos valores son más altos que el área superficial del  $ZrO_2$  obtenida a la misma temperatura de calcinación (4  $m^2/g$ ). El  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  sin aditivo seco a 110 °C durante 12 h mostró una elevada área superficial (310  $m^2/g$ ). El área superficial decrece al aumentar la temperatura de calcinación, particularmente alrededor de la temperatura de cristalización del  $ZrO_2$  (aprox. 447 °C)<sup>80,87</sup>. La impregnación del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  con  $(NH_4)_6H_6W_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$ , hace que el área superficial se estabilice o al menos no disminuya tanto (ver figura 22). Esto está relacionado con el grado de saturación superficial del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ .



**Figura 22. Evolución del área superficial en función del % en peso de W para muestras preparadas por impregnación del  $ZrO_{2-x}(OH)_{2-x}$  y calcinadas a 800 °C.**

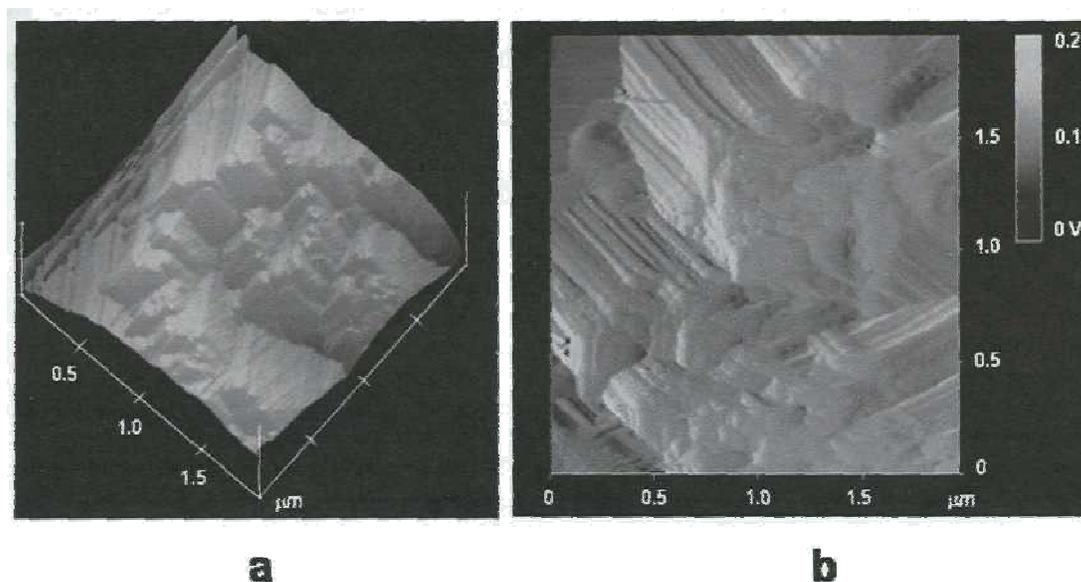
### Morfología del sistema WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Para relacionar la estructura superficial, morfología y eficiencia catalítica, se realizó un estudio a escala micrométrica del sistema WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> por microscopía electrónica de barrido (SEM), este método analítico ayudó a tener una idea general de la morfología de este sólido. En la figura 23 se observa la morfología y bajo grado de cristalización del catalizador.



**Figura 23. Morfología del catalizador WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> con una concentración de 15% de W calcinado a 800 °C.**

Como anteriormente se mencionó la técnica de SEM sólo proporciona una idea general de la morfología y rasgos superficiales del sólido, igual que con el catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, fue necesario hacer un análisis más detallado por la técnica de microscopía de fuerza atómica para conocer rasgos importantes de la morfología superficial del catalizador (figura 24).



**Figura 24. Imagen de microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la superficie de una muestra de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  con 15% de W calcinada a  $800^\circ\text{C}$  por 3 h.**

- a) Análisis 3D, la morfología superficial muestra estructuras altamente facetadas en forma de bordes, producidos por las láminas.**
- b) Imagen de la señal de deflexión que muestra múltiples planos formados en la superficie del material.**

La morfología típica en estos materiales presenta una clara tendencia a la formación de planos continuos a manera de facetamiento con evidencia de cambios en segmentos de hasta 20 nm, lo que induce una sección expuesta de átomos con alta actividad. Los vértices pueden establecerse como sitios activos derivados de la alta energía producida por la insaturación en cuanto a coordinación.

La estructura superficial de los materiales sintetizados posee importantes repercusiones en sus propiedades, sobre todo cuando las dimensiones de los materiales están en el orden de nanómetros, donde un cambio morfológico

significa una importante modificación entre los límites del material y la parte expuesta del mismo. Este factor es importante en el caso de catalizadores ya que son los átomos expuestos los que actúan o limitan el efecto catalítico de un material.

### 5.3 Resultados experimentales para el catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$ .

El oxocarburo de molibdeno ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) es un material catalíticamente activo para la isomerización de n-alcanos, se obtiene por reducción de  $\text{MoO}_3$ . Durante su preparación coexisten distintas especies de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ), y la abundancia relativa de cada una de estas especies está ligada a las condiciones de reacción (tiempo, temperatura y presión parcial de la fuente de carbono y del hidrógeno entre otros factores).

En el sistema experimental descrito en el capítulo de Parte Experimental se llevó a cabo la preparación del catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y las reacciones de isomerización. Las primeras 4 h se consideran de preparación de la fase catalíticamente activa y las restantes de reacción.

#### 5.3.1 Efecto de la temperatura en la conversión

Los resultados experimentales en la isomerización de n-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a temperaturas de 350 y 370°C mostraron diferencia en las conversiones alcanzadas. En la tabla 7 se observa la conversión máxima para n-heptano a 350°C que fue del 26%, en tanto que la conversión máxima a 370°C fue del 70% (ver tabla 10). Esta misma tendencia se observó en las pruebas efectuadas para n-octano en donde a 370°C se obtuvo una conversión máxima de 82% y a 350°C de 50%, ver tablas 8 y 11. De acuerdo a estos resultados se definió que la temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción de isomerización para n-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a las condiciones de experimentación probadas (presión 18.5 Bar, relación  $\text{H}_2$ /hidrocarburo 39/1 molar) es de 370°C.

**Tabla 7. Isomerización de n-heptano a 350 °C con MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de APS 20  $\mu$ m**

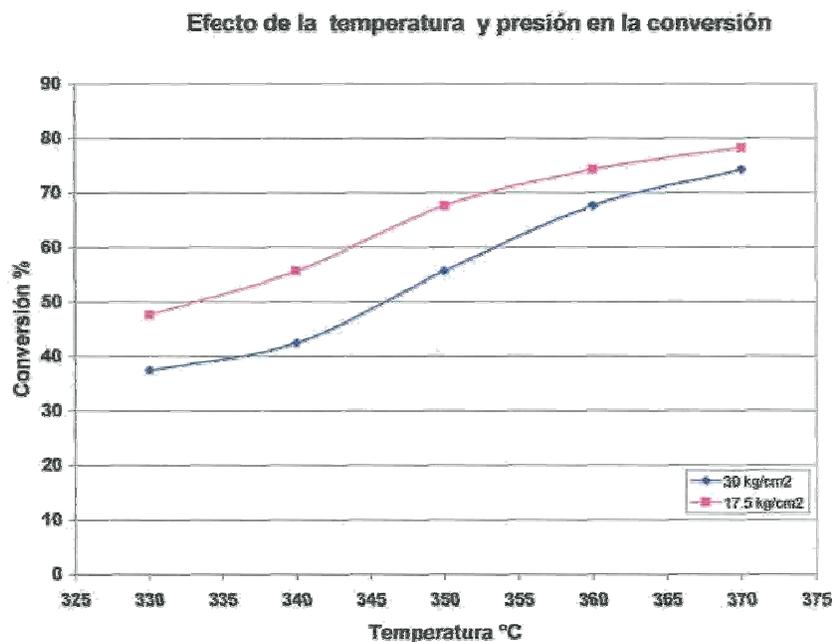
Tiempo, h	2	4	6	8	10
Composición % peso					
2,2-Dimetilpentano	0.12	0.22	0.36	0.37	0.50
2,4-Dimetilpentano	0.43	0.70	1.05	1.07	1.38
2,2,3-Trimetilbutano	0.02	.04	0.05	0.05	0.07
3,3-Dimetilpentano	0.08	0.16	0.24	0.25	0.32
2-Metilhexano	2.83	5.16	7.66	7.81	9.85
2,3-Dimetilpentano	0.73	1.21	1.77	1.82	2.30
3-Metilhexano	3.09	5.22	7.73	7.91	9.99
3-Etilpentano	0.21	0.38	0.56	0.57	0.72
n-Heptano	91.83	86.22	79.71	79.32	73.82
Total %	99.49	99.48	99.46	99.46	99.43
Conversión %	<b>7.51</b>	<b>13.16</b>	<b>19.72</b>	<b>20.11</b>	<b>25.66</b>
Selectividad a Isomerización %	99.88	99.64	98.89	99.10	98.49
Selectividad a Desintegración %	2.13	1.40	1.70	1.46	1.86

**Tabla 8. Isomerización de n-octano a 350 °C con catalizador MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de APS 20  $\mu$ m**

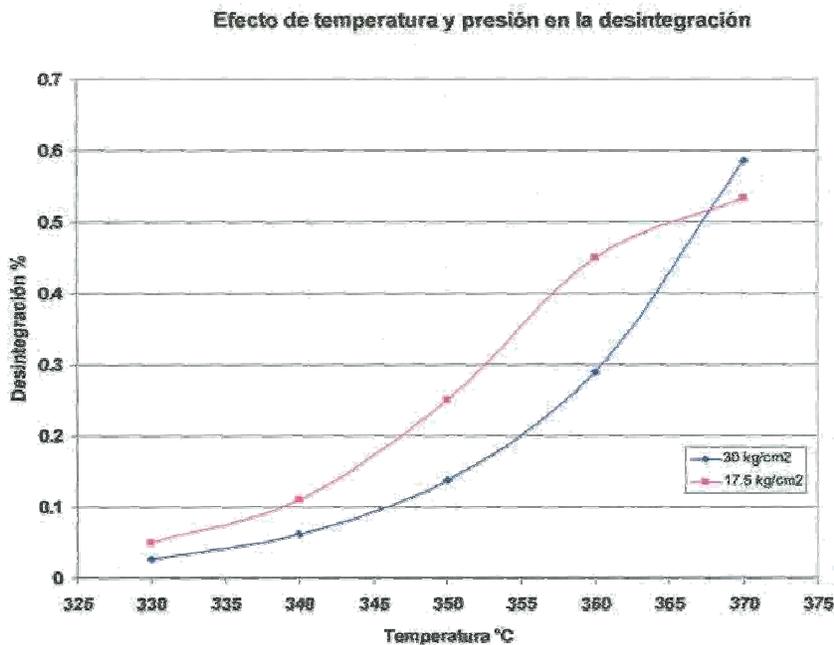
Tiempo, h	4	6	8	10	12
Composición, % peso					
2,2,4-Trimetilpentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2,2-Dimetilhexano	0.49	0.66	0.88	1.01	1.14
2,5-Dimetilhexano	1.50	1.80	2.22	2.43	2.62
2,4-Dimetilhexano	2.01	2.47	3.11	3.42	3.70
3,3-Dimetilhexano	0.42	0.56	0.76	0.86	0.96
2,3,4-Trimetilpentano	0.04	0.05	0.07	0.07	0.08
2,3,3-Trimetilpentano	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05
2,3-Dimetilhexano	1.34	1.65	2.11	2.30	2.50
2-Metilheptano	6.22	7.59	9.74	10.60	11.56
4-Metilheptano	2.76	3.44	4.44	4.85	5.30
3-Metil-3-etilpentano	0.27	0.34	0.44	0.48	0.51
3,4-Dimetilhexano	0.34	0.44	0.58	0.62	0.70
3-Metilheptano	7.61	9.22	11.73	12.72	13.85
3-Etilhexano	1.26	1.61	2.10	2.31	2.52
n-octano	69.12	62.87	56.77	53.05	49.37
Total %					
Conversión %	<b>30.00</b>	<b>36.33</b>	<b>42.51</b>	<b>46.28</b>	<b>50.00</b>
Selectividad a Isomerización %	78.11	80.02	88.35	88.77	89.79
Selectividad a Desintegración	19.54	17.59	9.17	8.81	7.87

### 5.3.2 Efecto de la temperatura y presión en la conversión

Para estudiar el efecto de la temperatura y presión en la conversión de aléanos de 7 y 8 átomos de carbono se programó un experimento aumentando la temperatura de 330 a 370 °C a dos presiones diferentes 18.5 y 30 Bar. Este mismo experimento sirvió para analizar la producción de cracking durante la reacción de isomerización. Se observó que no es necesario aplicar al sistema experimental una presión tan alta como la de 30 Bar, ya que 18.5 Bar es una presión suficiente para obtener altas conversiones a la temperatura de 370 °C (ver figura 25). Por otro lado, si se incrementa la presión a la temperatura de reacción (370 °C) aumenta ligeramente la producción de cracking, figura 26. De acuerdo a estos resultados podemos decir que la mejor presión en la reacción de isomerización para aléanos de 7 y 8 átomos de carbono es de 18.5 Bar.



**Figura 25. Efecto de la temperatura y presión en la conversión para n-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de APS 20  $\mu\text{m}$**



**Figura 26. Efecto de la temperatura y presión en la producción de cracking para n-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de APS 20  $\mu\text{m}$**

### 5.3.3 Efecto del tamaño de partícula sobre la conversión.

Con objeto de aumentar la conversión en la isomerización de n-heptano y n-octano a las condiciones de experimentación de 18.5 Bar y temperatura de 370°C, se llevaron a cabo experimentos con  $\text{MoO}_3$  de diferente tamaño de partícula (1, 4, y 20  $\mu\text{m}$ ) para preparar el catalizador. Se observó que a mayor tamaño de partícula se obtiene una mayor conversión, para el catalizador con tamaño de partícula aparente de 1  $\mu\text{m}$  la conversión fue del 2%, en tanto que para el catalizador preparado con  $\text{MOO}_3$  de 4 y 20  $\mu\text{m}$  la conversión para n-heptano fue de 34 y 70% respectivamente (tabla 9 y 10) y para n-octano con el catalizador de tamaño aparente de partícula de 20  $\mu\text{m}$  82% (tabla 11 y figura 27), lo que demuestra que la conversión está en función al tamaño de partícula del catalizador y no al área superficial del mismo (figura 28). La selectividad a la isomerización fue ligeramente mayor para el catalizador con tamaño de partícula de 4  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 9. Isomerización de n-heptano a 370 °C con MoO<sub>x</sub>Cy de APS 4 fjm**

Tiempo, h	1	4	8	12	16	24	28	30
Composición, % peso								
2,2-Dimetilpentano	0.15	0.36	0.66	0.56	0.59	0.62	0.54	0.53
2,4-Dimetilpentano	0.44	0.89	1.45	1.24	1.29	1.40	1.28	1.27
2,2,3-Trimetilbutano	0.02	0.03	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06
3,3-Dimetilpentano	0.12	0.24	0.39	0.34	0.35	0.36	0.32	0.32
2 Metilhexano	5.06	9.64	13.10	12.64	12.94	13.24	12.51	12.45
2,3-Dimetilpentano	0.97	1.83	2.66	2.48	2.57	2.70	2.57	2.55
3-Metilhexano	5.46	10.52	14.34	14.06	14.39	14.53	13.68	13.60
3-Etilpentano	0.42	0.79	1.08	1.07	1.10	1.10	1.04	1.03
n-Heptano	86.83	75.00	65.24	66.55	65.82	64.93	66.90	67.16
Total %	99.49	99.47	99.38	99.23	99.38	99.31	99.24	99.25
Conversión %	<b>12.55</b>	<b>24.46</b>	<b>34.29</b>	<b>32.98</b>	<b>33.71</b>	<b>34.60</b>	<b>32.62</b>	<b>32.36</b>
Selectividad a isomerización, %	99.80	99.31	98.82	98.90	99.17	98.86	98.62	98.77
Selectividad a desintegración, %	0.20	0.69	1.18	0.75	0.83	1.04	1.07	0.93

**Tabla 10. Isomerización de n-heptano a 370 °C con MoO<sub>x</sub>Cy de APS 20 pm**

Tiempo, h	1	4	8	12	20	24	28	30
Composición, % peso								
2,2-Dimetilpentano	0.13	0.86	1.57	2.05	1.93	2.45	2.20	2.20
2,4-Dimetilpentano	0.45	2.06	3.00	3.54	3.33	3.75	3.59	3.66
2,2,3-Trimetilbutano	0.03	0.15	0.22	0.28	0.26	0.29	0.28	0.29
3,3-Dimetilpentano	0.10	0.61	1.04	1.33	1.29	1.57	1.43	1.40
2 metilhexano	3.12	13.63	19.79	21.94	21.92	23.47	22.73	22.53
2,3-Dimetilpentano	0.83	3.74	5.55	6.41	6.37	6.97	6.72	6.65
3-Metilhexano	3.16	14.72	22.16	24.89	25.17	27.13	26.14	25.68
3-Etilpentano	0.24	1.16	1.80	2.07	2.11	2.31	2.20	2.14
n-Heptano	91.35	60.84	42.40	34.13	34.83	29.24	31.60	32.24
Total %	99.51	99.02	98.83	98.90	98.82	98.94	98.78	98.74
Conversión %	<b>7.99</b>	<b>38.73</b>	<b>57.30</b>	<b>65.62</b>	<b>64.93</b>	<b>70.55</b>	<b>68.18</b>	<b>67.53</b>
Selectividad a isomerización, %	98.87	95.90	96.80	95.84	96.69	96.92	96.37	96.19
Selectividad a desintegración, %	1.13	3.26	2.30	3.48	2.49	2.51	2.80	2.91

Relación entre tamaño de partícula y conversión

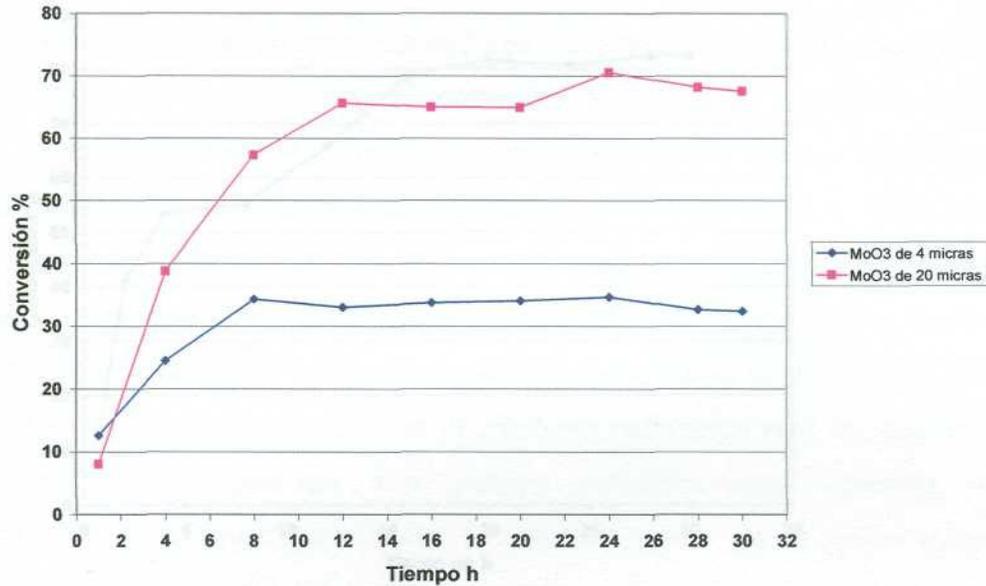


Figura 27. Conversión para n-heptano a 370°C con catalizador de MoO<sub>3</sub>Cy de APS 4 y 20  $\mu$ m

Tabla 11. Isomerización de n-octano a 370°C con MoO<sub>3</sub>Cy de APS 20  $\mu$ m

Tiempo, h	1	2	4	8	12	16	20	24	28	30
Composición, % peso										
2,2,4-Trimetilpentano	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2,2-Dimetilhexano	0.31	0.74	1.09	1.13	1.53	2.24	2.47	2.42	2.51	2.55
2,5-Dimetilhexano	1.06	2.11	2.66	2.68	3.34	4.09	4.23	4.27	4.13	4.20
2,4-Dimetilhexano	1.39	2.88	3.78	3.86	4.85	6.26	6.60	6.58	6.52	6.60
3,3-Dimetilhexano	0.29	0.67	0.94	0.99	1.27	1.87	2.13	2.03	2.25	2.27
2,3,4-Trimetilpentano	0.03	0.06	0.08	0.08	0.10	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14
2,3,3-Trimetilpentano	0.00	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10	0.09	0.10	0.11
2,3-Dimetilhexano	1.03	2.07	2.69	2.81	3.27	4.20	4.49	4.37	4.56	4.57
2-Metilheptano	5.49	10.55	12.91	13.50	14.98	17.62	18.03	18.07	18.09	18.14
4-Metilheptano	2.41	4.78	6.00	6.31	7.04	8.56	8.83	8.79	8.87	8.86
3-Metil-3-etilpentano	0.21	0.43	0.56	0.60	0.69	0.92	1.00	0.94	1.02	1.03
3,4-Dimetilhexano	0.26	0.56	0.76	0.80	0.93	1.27	1.42	1.36	1.50	1.49
3-Metilheptano	6.13	12.10	15.24	16.14	17.80	21.60	22.27	22.16	22.46	22.43
3-Etilhexano	1.08	2.22	2.88	3.06	3.42	4.36	4.59	4.50	4.67	4.64
n-octano	79.00	58.22	46.06	44.15	34.00	21.09	18.26	19.18	17.46	17.55
Total %	99.37	98.78	98.04	97.85	97.82	97.47	97.15	97.63	97.20	97.00
<b>Conversión %</b>	<b>19.99</b>	<b>41.04</b>	<b>53.35</b>	<b>55.28</b>	<b>65.57</b>	<b>78.64</b>	<b>81.51</b>	<b>80.58</b>	<b>82.32</b>	<b>82.22</b>
Selectividad a Isomerización %	3.96	3.85	2.00	3.22	9.79	2.82	3.38	3.73	3.11	93.47
Selectividad a Cracking %	.24	.34	.42	.98	.97	.39	3.18	.39	.54	2.93

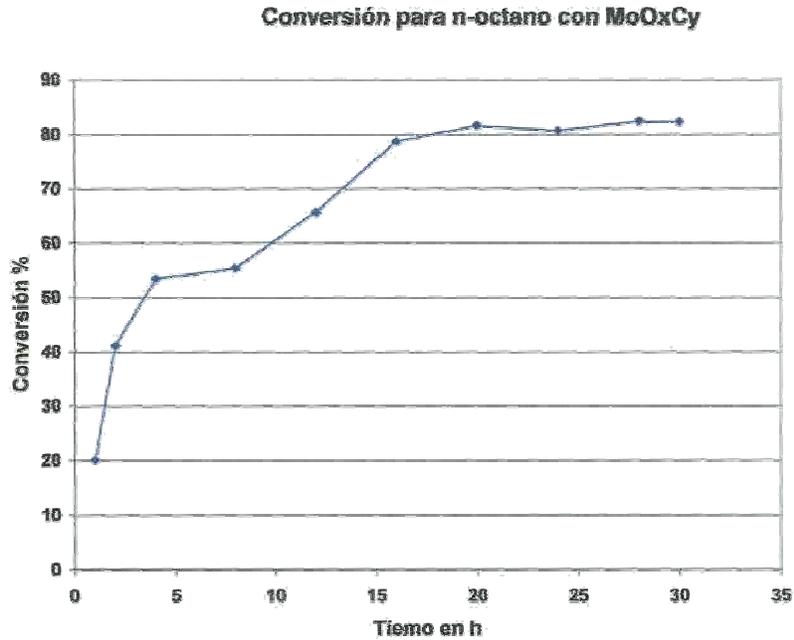


Figura 28. Conversión para n-octano a 370 °C con catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de APS 20 uní

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos-X para los materiales con tamaño de partícula 4 y 20 um no mostraron diferencias (figura 29).

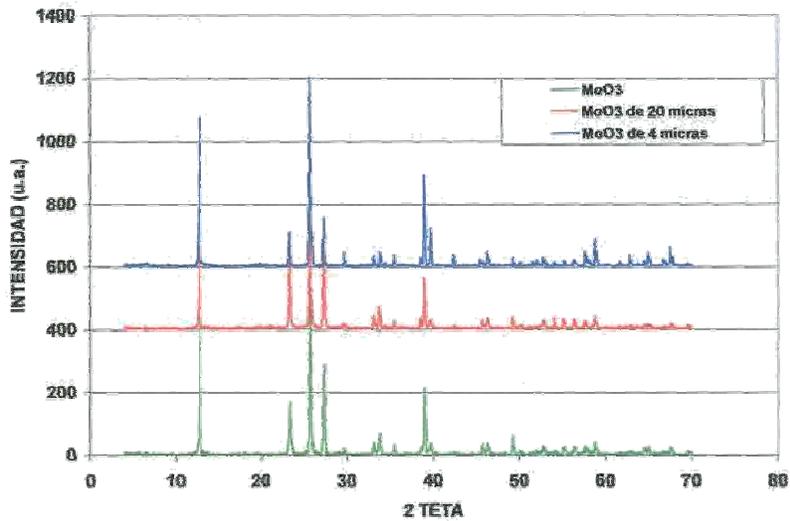
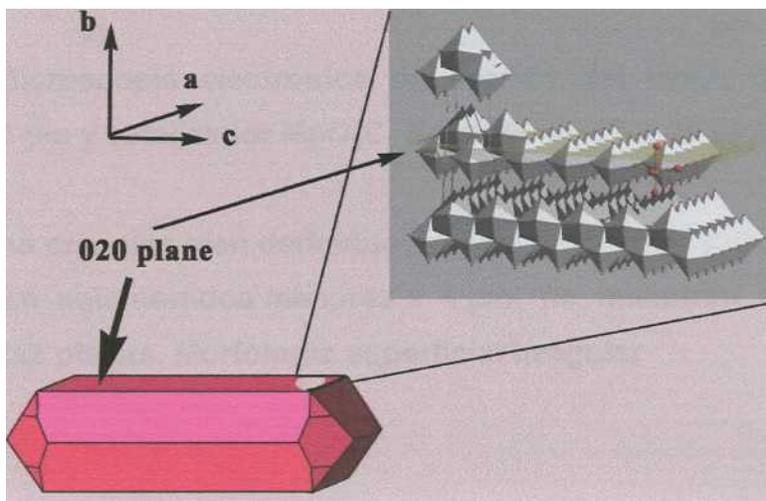


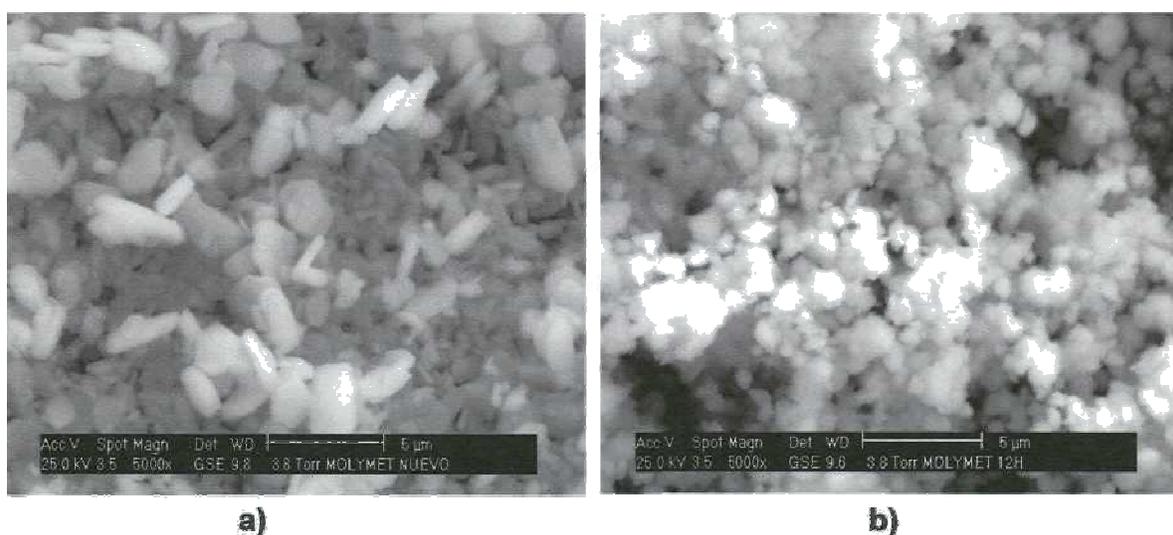
Figura 29. Patrones de difracción de rayos-X del MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> obtenido con MoO<sub>3</sub> de 4 y 20 um durante el proceso de reducción a las 4 h.

La eficiencia de este catalizador puede estar relacionada con el crecimiento preferencial de la partícula sobre los planos {OkO}. El incremento del tamaño de partícula favorece el grado de exposición de los planos {OkO} y la presencia de una alta concentración de enlaces M=O terminales a lo largo de los ejes a- y b- lo que facilita el ataque electrofílico del hidrógeno sobre estos planos (figura 30), con formación de vacancias de oxígeno y reducción parcial del  $\text{Mo}^{+6}$ . La evidencia estructural reportada sugiere que la presencia de estas vacancias incrementa la densidad sobre el plano (100) y sitios superficiales sobre los planos basales tipo (h01), mientras que la remoción de oxígeno conduce a la formación de planos de cizalladura cristalográfica durante el proceso de reducción (ver figuras 31-33), se cree que estos segmentos son activos catalíticamente además de una instauración en la coordinación de Mo sobre estos. De manera general un incremento en el tamaño de partícula favorece el grado de reducción parcial y sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono para formar el "carbón modificado MOO3" o  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  activo catalíticamente, promoviendo la densidad de sitios activos. En la figura 23 se puede observar el crecimiento del catalizador sobre un plano preferencial.



**Figura 30. Representación del aumento de área superficial durante la reducción. La morfología del cristal fue estimada de acuerdo a la consideración geométrica del método de Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH)<sup>88,90</sup>. El plano 020 es el que contribuye principalmente a la reactividad superficial por la presencia de enlaces Mo=O.**

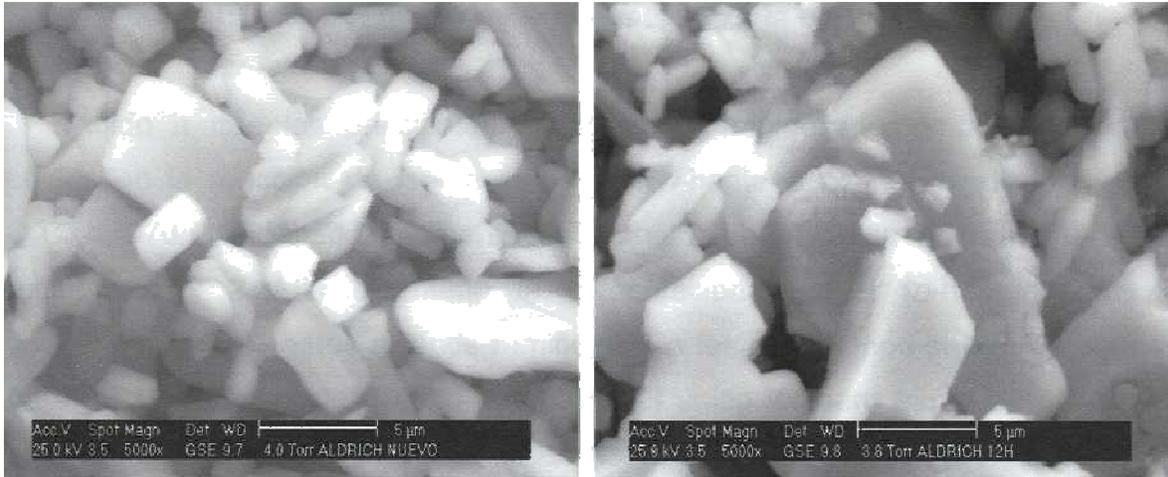
Como anteriormente se mencionó, se cree que la actividad catalítica está también relacionada con la formación de planos de cizalladura cristalográfica generados durante la reducción. En la figura 31 que corresponde a la muestra de tamaño de partícula aparente de 1  $\mu\text{m}$  estos planos no se observan, mientras que para la muestra de tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$  son abundantes (figura 33). Cabe mencionar que esta muestra fue la que presentó mayor actividad en la reacción de isomerización.



**Figura 31. Microscopía electrónica de barrido del  $\text{MoO}_3$  de tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$  y catalizador  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  después de 12 h de reducción.**

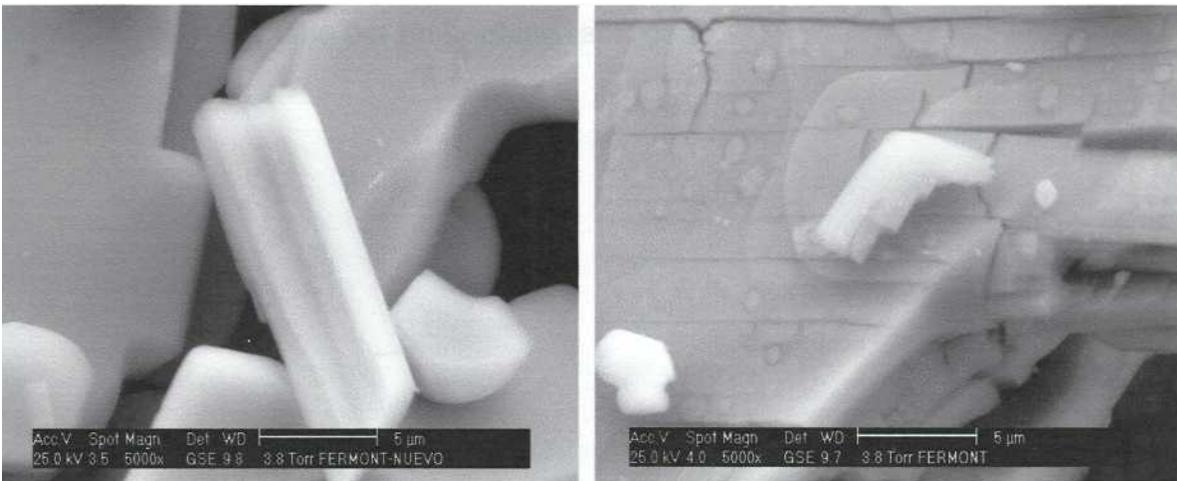
**a) Se observan cristales bien definidos**

**b) Se observan aglomerados menores a 4  $\mu\text{m}$ , no muestran caras cristalográficas planas. Morfología superficial irregular**



**Figura 32. Microscopía electrónica de barrido del MOO3 de tamaño de partícula de 4 µm y catalizador MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> después de 12 h de reducción.**

- a) Se observa una superficie plana lisa
- b) Superficie plana con poca cantidad de cizalladuras e incrustaciones sobre el cristal a manera de huellas.



**Figura 33. Microscopía electrónica de barrido del MoO<sub>3</sub> de tamaño de partícula de 20 µm y catalizador MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> después de 12 h de reducción.**

- a) Superficie plana lisa
- b) Se observan muchas cizalladuras e imperfecciones del cristal, además de incrustaciones a manera de huella.

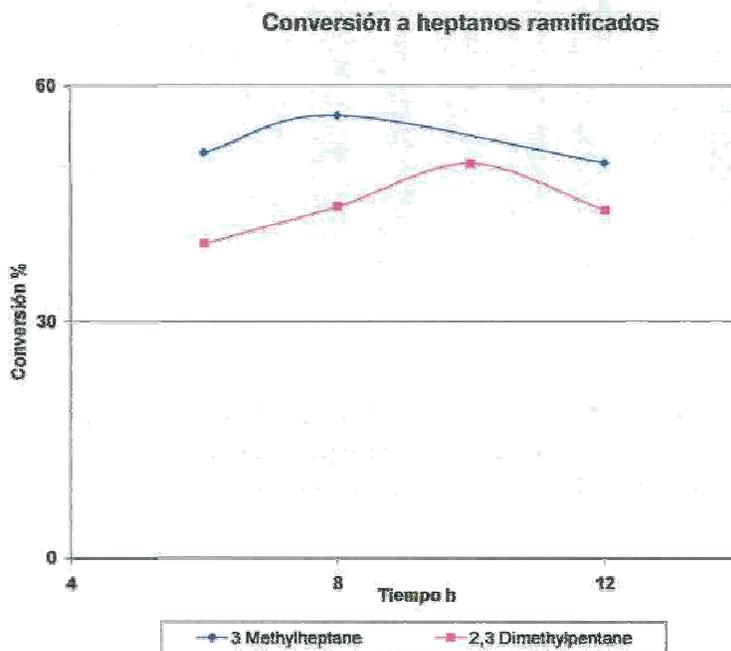
#### 5.3.4. Efecto del grado de ramificación en la conversión

Debido a que los principales isómeros (monoalquilados y dialquilados) obtenidos en la reacción de isomerización de *n*-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a  $370^\circ\text{C}$  independientemente del tamaño de partícula utilizado fueron 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano la alimentación original (*n*-heptano) fue cambiada por uno de estos alcanos ramificados a las 4 h, tiempo suficiente para preparar el  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  en la mezcla reductora. El único isómero trimetilado 2,2,4-trimetilbutano no se obtuvo en ningún caso (tabla 12) sólo se observaron cambios posicionales en la molécula.

La reversibilidad de la reacción fue notoria en las pruebas con heptanos ramificados, ya que no sólo se obtuvo un alto porcentaje de recuperación de *n*-heptano, si no también se mantuvo constante la relación de isómeros dimetilados durante toda la prueba, aún cuando la conversión máxima fue del 56% para 3-metilhexano y de 50% para 2,3-dimetilpentano (figura 34). La selectividad a la isomerización fue del 96% en ambos casos. Los resultados obtenidos indican que no cambia la proporción de isómeros di o trialquilados cuando se cambia la alimentación de *n*-heptano por un heptano ramificado.

**Tabla 12. Isomerización de heptanos ramificados a 370 °C con catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de APS 20 μm**

Tiempo, h	3-Metilhexano			2,3-Dimetilpentano			
	6	8	12	6	8	10	12
Composición, % peso							
2,2-Dimetilpentano	1.48	1.53	1.43	1.28	1.53	1.17	1.59
2,4-Dimetilpentano	3.09	2.99	3.04	3.09	3.48	3.76	3.53
2,2,3-Trimetilbutano	0.23	0.22	0.22	0.20	0.23	0.25	0.22
3,3-Dimetilpentano	1.06	1.13	0.96	1.01	1.17	1.36	1.21
2 Metilhexano	20.45	22.02	19.86	11.48	12.87	14.27	12.59
2,3-Dimetilpentano	5.94	6.35	5.71	59.80	55.14	49.73	55.59
3-Metilhexano	48.29	43.57	49.56	12.29	13.78	15.46	13.54
3-Etilpentano	1.95	2.23	1.86	1.00	1.12	1.27	1.11
n-Heptano	15.75	18.57	15.15	8.26	9.15	10.58	9.09
Total %	98.23	98.60	97.78	98.40	98.47	97.85	98.46
Conversión %	<b>51.38</b>	<b>56.13</b>	<b>50.10</b>	<b>39.85</b>	<b>44.54</b>	<b>49.98</b>	<b>44.09</b>
Selectividad a isomerización %	96.69	97.63	95.69	96.33	96.88	95.97	96.82
Selectividad a cracking %	2.16	1.34	3.04	2.87	2.35	2.16	2.50



**Figura 34. Conversión de 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano con MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de APS 20 μm**

### 5.3.5 Acercamiento al equilibrio químico

Una comparación entre cálculos teóricos al equilibrio químico con un simulador de proceso comercial y los resultados experimentales obtenidos en la isomerización de n-heptano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de tamaño de partícula aparente de 4 y 20  $\mu$  a la temperatura de 370°C y presión de 18.5 Bar se muestran en las figuras 35 y 36.

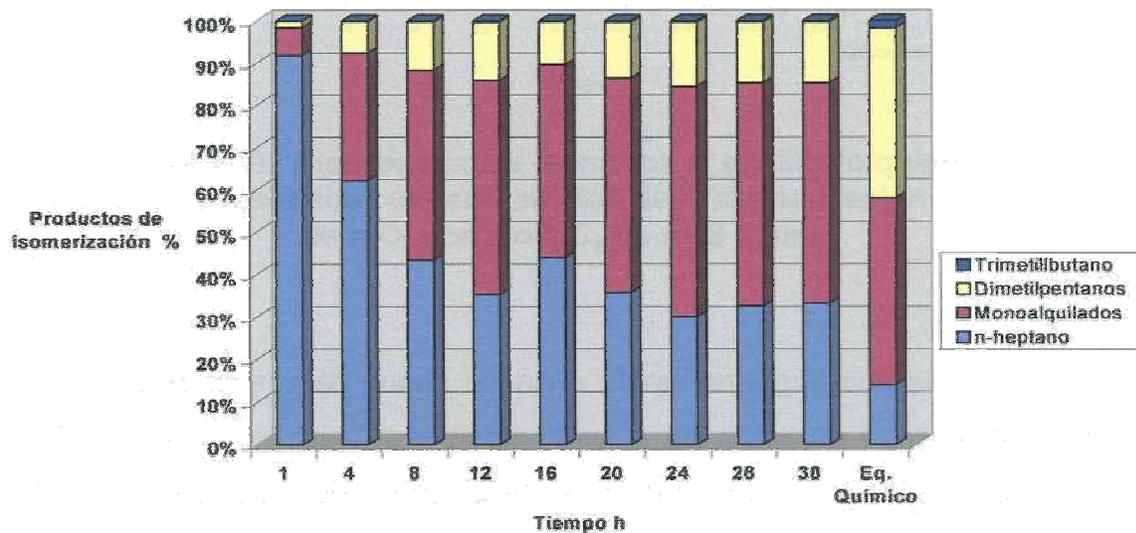
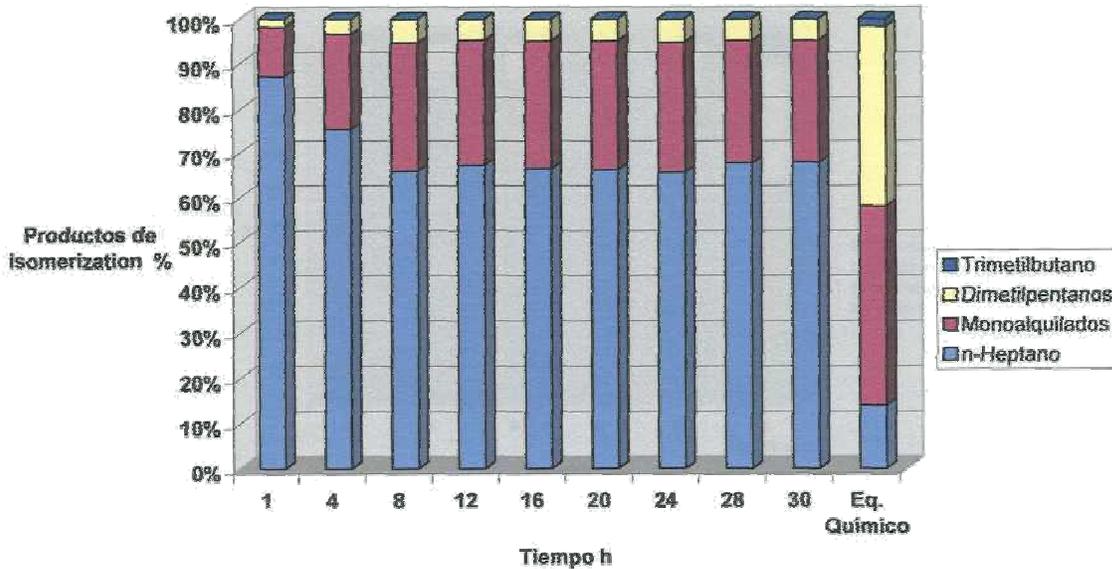


Figura 35. Distribución de isómeros al equilibrio químico y resultados experimentales de la isomerización de n-C<sub>7</sub> con  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de APS 20  $\mu$ m.



**Figura 36. Distribución de isómeros al equilibrio químico y resultados experimentales de la isomerización de  $n\text{-C}_7$  con  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de APS 4  $\mu\text{m}$ .**

En estas figuras se puede observar claramente que con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a las condiciones de experimentación utilizadas no se logró alcanzar el equilibrio químico probablemente debido a una restricción termodinámica.

Cálculos teóricos efectuados para la isomerización de n-octano (figuras 37 y 38) con el mismo catalizador a temperaturas de 350 y 370°C y presión de 18.5 Bar, muestran un acercamiento al equilibrio químico mayor que en los efectuados para la isomerización de n-heptano; aunque en ningún caso se observan aléanos trialquilados.

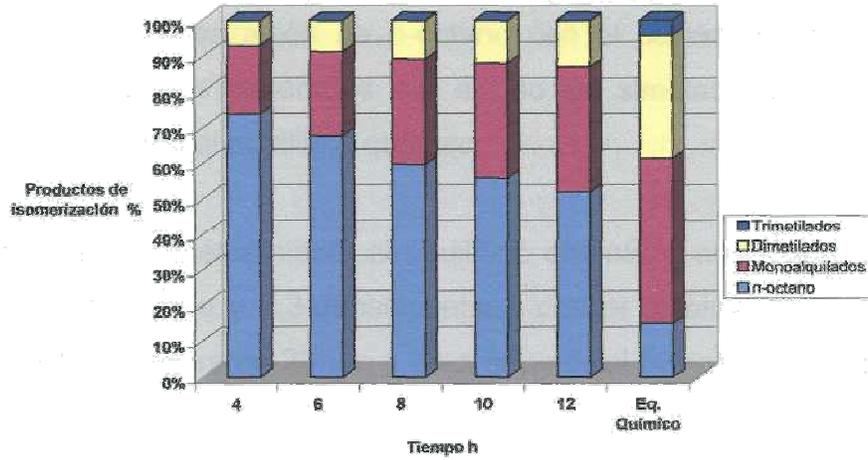


Figura 37. Distribución de isómeros al equilibrio químico a 350°C y resultados experimentales de la isomerización de n-C<sub>8</sub> con MoO<sub>x</sub>Cy de APS 20 μm.

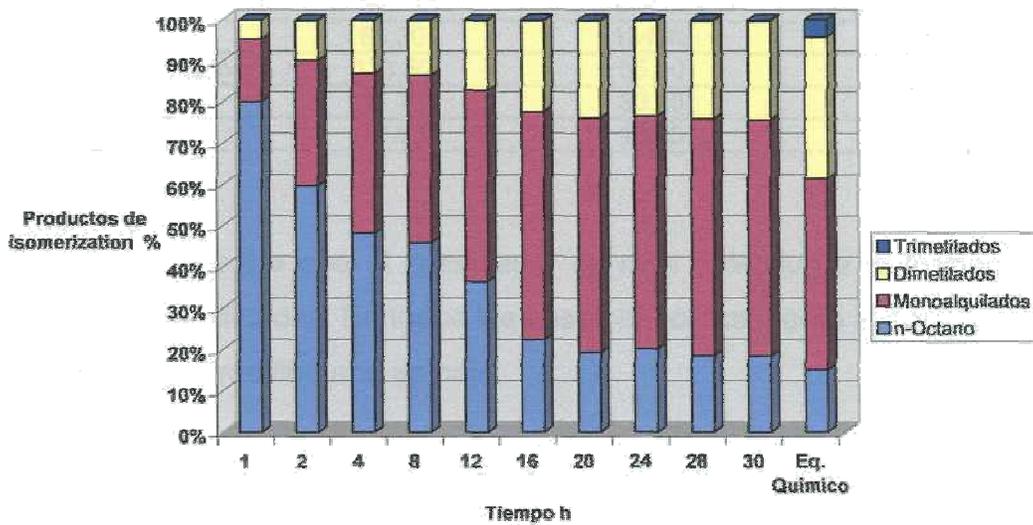


Figura 38. Distribución de isómeros al equilibrio químico a 370°C y resultados experimentales de la isomerización de n-C<sub>8</sub> con MoO<sub>x</sub>Cy de tamaño de partícula aparente 20 μm.

Como puede observarse en la figura 38 los resultados experimentales obtenidos para la isomerización de n-octano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  se acercan a los resultados generados con el uso del simulador comercial, lo que indica un acercamiento al equilibrio químico.

Los valores de acercamiento al equilibrio obtenidos en la isomerización de n-heptano, 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de tamaño de partícula aparente 20  $\mu\text{m}$  y área superficial 53  $\text{m}^2/\text{g}$  se muestran en la tabla 13.

**Tabla 13. Acercamiento al equilibrio en la isomerización de heptanos normal y ramificados a 370 °C con el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de tamaño aparente de partícula 20  $\mu\text{m}$**

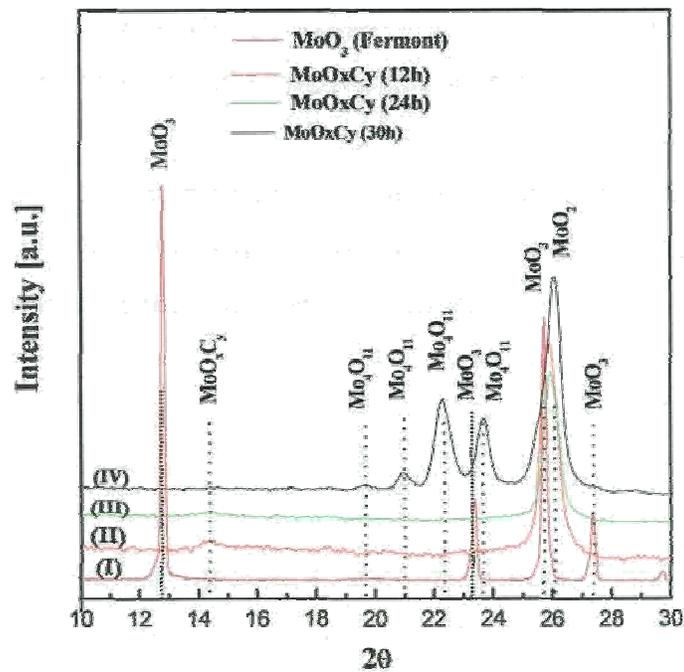
	Acercamiento al equilibrio para cada alimentación		
	n-heptano	3-metilhexano	2,3-dimetilpentano
n-heptano	81.30	134.40	77.20
Alcanos monalquilados	123.50	55.80	71.90
Dimetilpentanos	37.70	30.20	71.50
Trimetilbutano	17.80	13.00	15.40

Esta tabla muestra que el catalizador es más selectivo a la formación de isómeros menos ramificados. En todos los casos el acercamiento al equilibrio en la formación de 2,2,3-trimetilbutano es baja.

### 5.3.6 Estabilidad del catalizador de $\text{MoO}_x\text{C}_y$

Se llevaron a cabo pruebas con  $\text{MoO}_3$  de tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$  a diferentes tiempos de reducción (4, 12, 24 y 30 h) a 370 °C y presión de 18.5 Bar, para ver la evolución de cada una de las fases formadas durante el proceso y tratar de relacionarlas con su actividad catalítica.

La difracción de rayos-X para la muestra del MOO3 de partida y las muestras de MOO3 modificado obtenidas con la mezcla reductora a diferentes tiempos de reacción se ilustran en la figura 39. Las líneas de difracción para el MoO<sub>3</sub> de partida fueron identificadas (JCPDS data file no. 05-05-08). Las intensidades para los planos {OkO} fueron altas, y corresponden a una estructura escalonada con terrazas de MoO<sub>3</sub> (020) constituida por octahedros asimétricos de MoO<sub>6</sub>, interconectados por las esquinas a lo largo de eje [100] y compartiendo aristas a lo largo del eje [001] para formar una doble capa de láminas paralelas al plano (020), lo que favorece una orientación preferencial de las placas de cristalitas a lo largo de este eje. Después de 4,12 y 24 h de tratamiento con la mezcla reductora, se detectó la presencia de una nueva fase además de MoO<sub>3</sub> por difracción de rayos-X. Esta fase se asigna inequívocamente a MoO<sub>2</sub> (JCPDS data file No. 32-671).



**Figura 39. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras de óxido de molibdeno, I) MoO<sub>3</sub> sistema ortórbmico JC-PDF2-N0. 05-0508), II), III) y IV) "carbón modificado MOO3" después de 12, 24 y 30 h de reacción con mezcla reductora a 370 °C.**

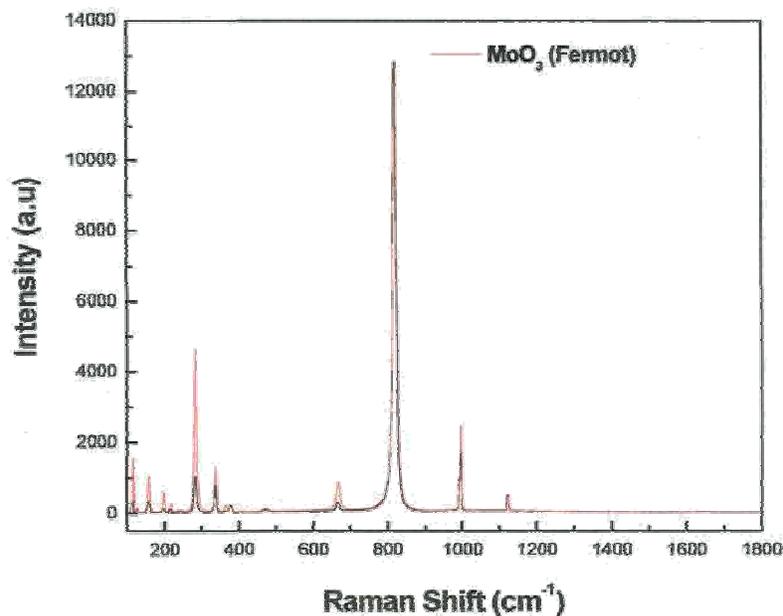
Sin embargo la presencia de la fase del "carbón modificado" puede ser identificada. La baja intensidad o ausencia de la reflexión asignada a los planos {OkO} en este caso puede estar relacionada con el rápido incremento de defectos de oxígeno, que promueve la pérdida de orden local y favorece la incorporación de carbono en las partículas de óxido de la superficie ( $\text{MOO}_3$ ). El incremento de la concentración de las vacancias de oxígeno y el grado de sustitución de oxígeno por átomos de carbono causa cambios importantes en la intensidad de las líneas de difracción {OkO}, que promueve un reordenamiento de la matriz del  $\text{MoO}_3$ , eliminando las vacancias por colapso local. Esto conduce a la nucleación y crecimiento de nuevas fases.

De este estado intermedio y dependiendo de las condiciones de reducción (composición de la mezcla  $\text{H}_2$ /hidrocarburo), la composición, presión, temperatura y tiempo de reacción se obtienen 3 productos que pueden ser: "carbón modificado  $\text{MoO}_3$ " ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ),  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  y la fase  $\text{MoO}_2$ .

Por otro lado, el patrón de difracción de rayos-X para la muestra después de 30 h bajo la mezcla reductora muestra la presencia de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  la cual es una fase conocida que se obtiene durante el proceso de reducción.

### Espectroscopia Raman.

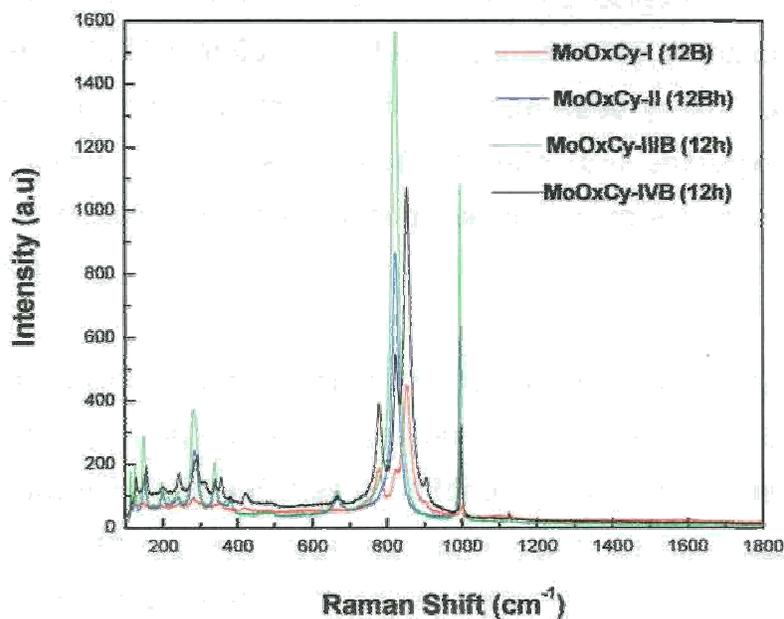
Los equipos de Raman modernos con microscopio confocal ofrecen la posibilidad de obtener imágenes Raman con una resolución lateral submicrométrica, facilitando la evaluación de las estructuras no homogéneas o el análisis de mezclas complejas con escala micrométrica.



**Figura 40. Espectro de Raman a temperatura ambiente del MOO3 puro**

La disminución en intensidad y resolución de las bandas a 998, 820 y 284  $\text{cm}^{-1}$  por efecto de la mezcla reductora puede estar relacionado con el ataque electrofílico preferencial del hidrógeno sobre el Mo=O a lo largo de los planos {OkO}, con formación de vacancias de oxígeno y reducción parcial de  $\text{Mo}^{+6}$ . Este proceso favorece la incorporación de átomos de carbono en los planos preferenciales de  $\text{MoO}_3$ . Sin embargo una concentración crítica de vacancias de oxígeno puede promover el reordenamiento de la matriz, eliminando así las vacancias por colapso local.

En general el análisis local usando espectroscopia Raman sobre el plano del crecimiento preferencial del  $\text{MoO}_3$  (figura 40), sugiere que durante el proceso de activación los cambios más importantes en el espectro Raman ocurren sobre los enlaces terminales Mo=O, caracterizado por las bandas a 998, 820 y 284  $\text{cm}^{-1}$ .



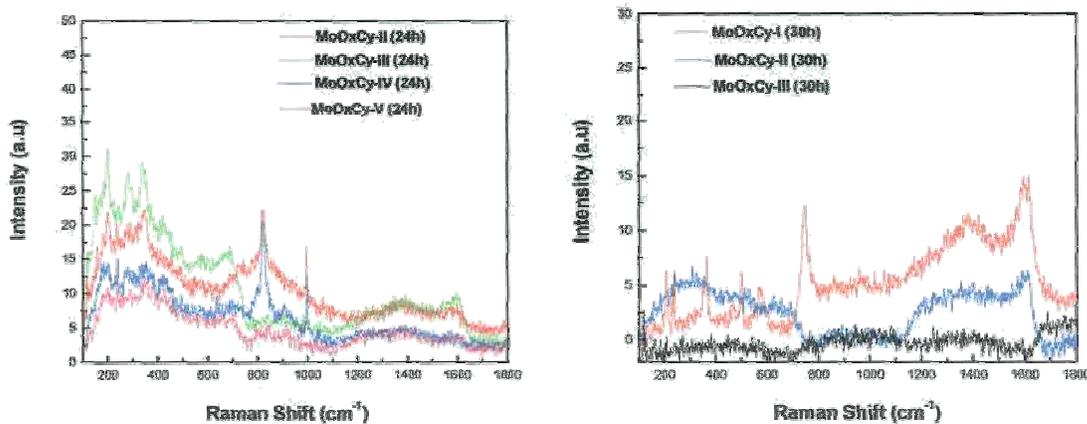
**Figura 41. Espectro Raman del  $\text{MoO}_3$  a las 12 h de reacción con la mezcla  $\text{H}_2/\text{nC}_7$  a  $370^\circ\text{C}$ .**

La presencia de dos nuevas bandas en el espectro de Raman en  $1050$  y  $1130 \text{ cm}^{-1}$  es una evidencia directa de la existencia de la fase carbón modificado MOO3. La figura 42 muestra la influencia del tiempo de activación sobre la intensidad de estas bandas. Estos resultados sugieren una directa relación entre la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono sobre los enlaces terminales  $\text{Mo}=\text{O}$  caracterizado por las bandas  $998$  y  $822 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas entre  $1050$  y  $1130 \text{ cm}^{-1}$ . La baja intensidad y resolución de estas bandas puede estar relacionada por la pérdida de orden local debido principalmente a una alta concentración de vacancias de oxígeno durante el proceso de reducción que concuerda con los resultados de rayos-X.

La presencia de productos de carbón fueron detectados en el material después de 24 y 30 h, principalmente sobre las partículas de tamaño pequeño y bajo grado de crecimiento preferencial. La naturaleza del carbón formado o

depositado durante la reacción de isomerización está asociado con la presencia de bandas Raman a 1380 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  el cual corresponde a carbón altamente ordenado (grafito). La presencia de un hombro entre 1200 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  de baja intensidad y resolución se asigna a carbón amorfo. Sin embargo, se puede observar que la intensidad de estas bandas se incrementa con el tiempo de reacción (figura 42).

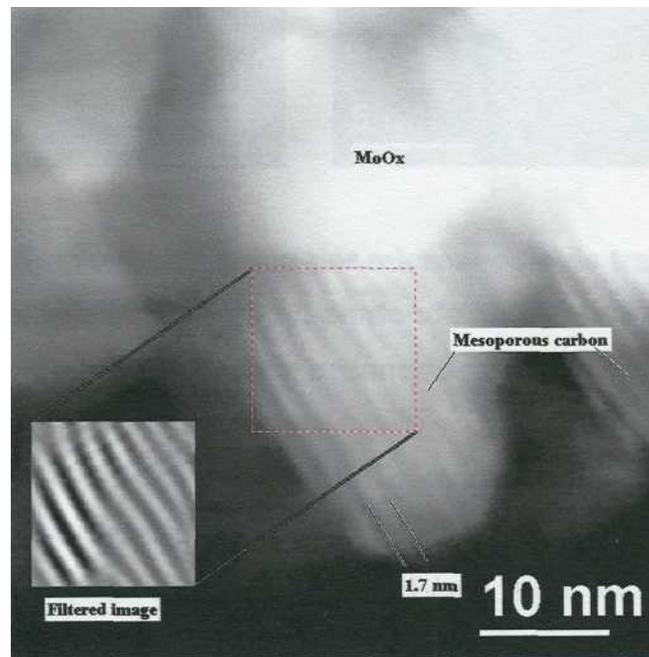
La identificación de diferentes tipos de carbón en el catalizador  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  sugiere que la formación y deposición de carbón puede ser un aspecto importante en el proceso de desactivación, además de la formación de  $\text{MOO}_2$ ; de tal manera que la actividad de este sistema depende fuertemente de las condiciones de reducción, relación  $\text{H}_2$ /hidrocarburo, presión, temperatura y tiempo de reacción.



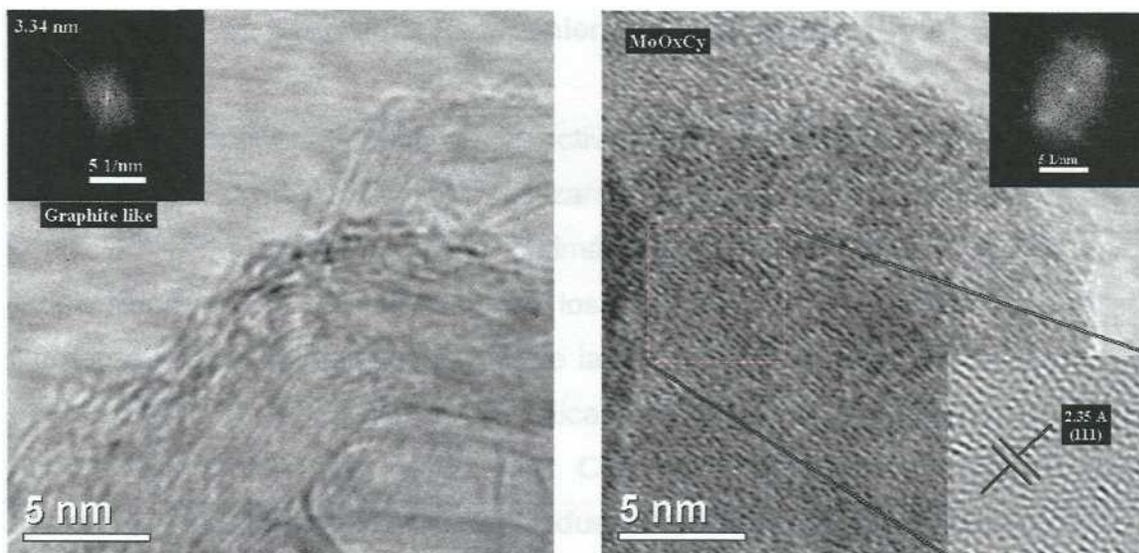
**Figura 42. Espectroscopia Raman a 24 y 30 h de reacción con la mezcla reductora  $\text{H}_2/\text{nC}_7$  a 370 °C y 18.5 Bar.**

La presencia de carbón identificado por espectroscopia Raman dio la pauta para hacer un análisis por microscopía de transmisión de alta resolución, en donde se observó la presencia de carbón mesoporoso (grafito) que se observa en la figura 43. Cabe mencionar que existen dos tipos de carbón: amorfo y ordenado, dentro del

primero se encuentra el coque que es el responsable directo de la desactivación de un catalizador ya que se deposita en la superficie del mismo, y el segundo dentro del que se puede encontrar al grafito, carbón nanoestructurado y fullerenos, el cual puede ser removido de un sistema catalítico a temperaturas superiores a 500°C.



**Figura 43. Microscopía de transmisión de alta resolución de la muestra de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  con APS de 20  $\mu\text{m}$  a las 30 h de tratamiento con la mezcla reductora.**



**Figura 44 . Tomas localizadas por microscopía de transmisión de alta resolución de la misma muestra, en donde se observa la presencia de carbón ordenado (grafito).**

Con estos resultados del estudio de microscopía de transmisión de alta resolución se puede observar que no hay formación de coque en la superficie del catalizador obtenido con la mezcla reductora  $H_2/nC_7$  a las 30 h, lo que explica la actividad de este sistema catalítico durante largos periodos de tiempo.

En las figuras 44 se observan nanoestructuras de grafito que muestran un orden muy elevado. Este hallazgo inesperado a pesar de no ser objetivo de este trabajo de tesis, no deja de tener influencia científica debido a lo difícil que resulta la preparación de nanoestructuras de tan baja dimensionalidad.

### 5.3.7. Escalamiento a nivel planta piloto

Para conocer el periodo de actividad del catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  en la isomerización de n-heptano se realizaron pruebas en una microplanta a las condiciones de experimentación óptimas ( $370^\circ\text{C}$  y 18.5 Bar), se observó la repetibilidad de los resultados con los obtenidos a nivel laboratorio para la isomerización de n-heptano, en donde la conversión fue del 67% a las 60 h y la mínima del 48% a las 168 h, lo que indica que el catalizador continúa siendo activo durante periodos largos (figura 45). Con estos resultados se abren nuevos horizontes para la aplicación a nivel industrial de este sistema catalítico.

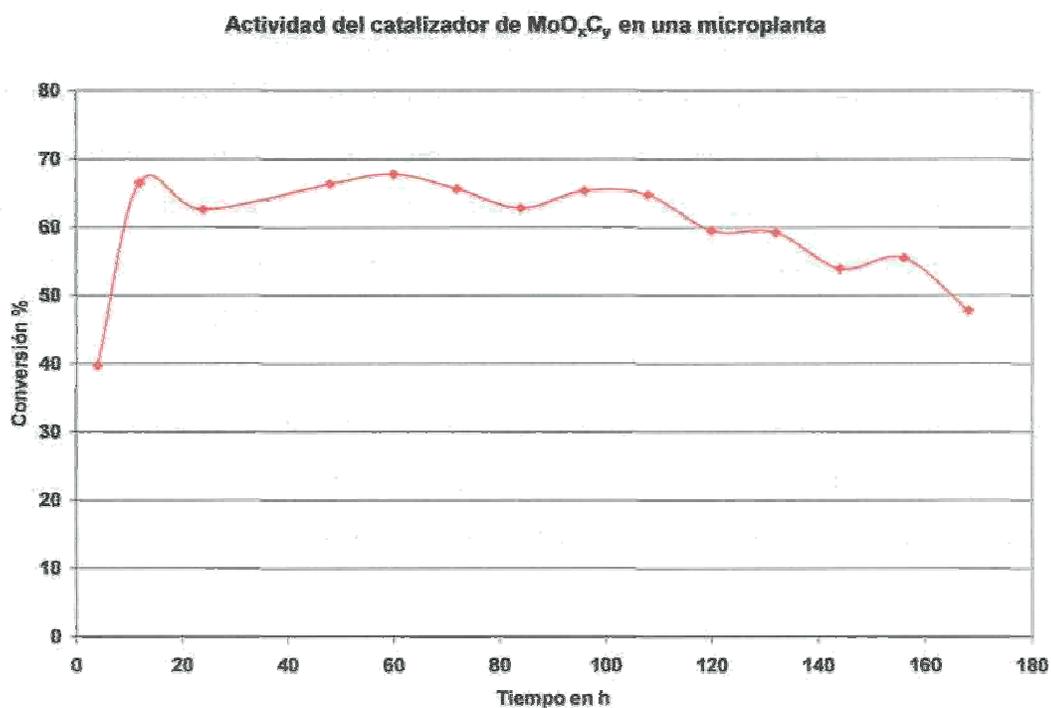


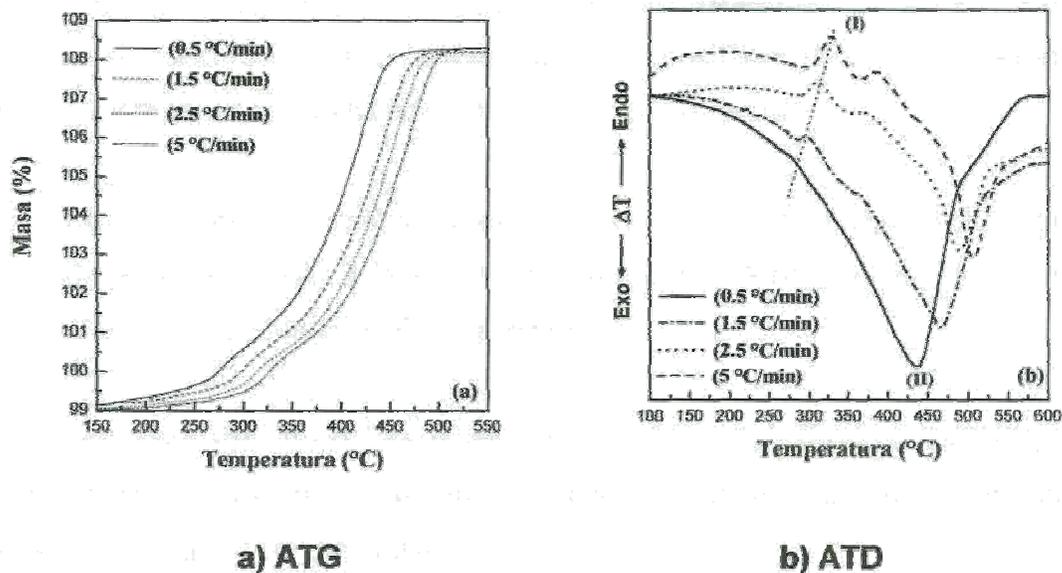
Figura 45. Resultados de la isomerización para n-heptano a nivel piloto

### 5.3.8. Proceso de oxidación del $\text{MoO}_x\text{C}_y$ a $\text{MoO}_3$

Los óxidos de molibdeno modificados con carbono ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ), conocidos en la literatura como oxocarburos de molibdeno, han recibido mucha atención por sus propiedades catalíticas en reacciones de isomerización de parafinas ya que presentan alta actividad y selectividad<sup>62,66</sup>. Estos materiales han sido ampliamente estudiados, sin embargo la estructura de la superficie activa y su regeneración no han sido totalmente entendidas, por lo que representa un tema de actualidad<sup>91,92</sup>.

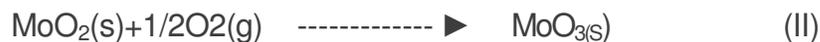
La reducción del  $\text{MoO}_3$  con una mezcla de  $\text{H}_2/\text{n-C}_7$  y temperaturas del orden de  $350^\circ\text{C}$ , es una etapa crucial en la activación catalítica de este material para su uso en reacciones de isomerización<sup>66,71,91</sup>. La reducción parcial a óxido de molibdeno modificado con carbón ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) se explica en base a su comportamiento redox<sup>53,69,91</sup>. Si bien el proceso de reducción ha sido ampliamente estudiado, al proceso de oxidación del oxocarburo de molibdeno ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) se le ha prestado poca atención. En este trabajo se estudiaron los fenómenos físicoquímicos que gobiernan la oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  después de su activación con una mezcla reductora.

El perfil térmico típico del proceso de oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  obtenido por análisis térmico (ATG-ATD) en aire seco, se muestra en las figuras 46 a y b. En general se pueden distinguir claramente dos eventos térmicos en ambos grupos de curvas.



**Figura 46. Perfil térmico del proceso de oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  después de 4 h de activación con mezcla reductora a) Análisis termogravimétrico (ATG) y b) Análisis térmico diferencial (ATD).**

En la curva ATG el incremento continuo de masa en el intervalo de 150-550 °C, está asociado con los procesos de oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MOO}_3$  representados en las siguientes ecuaciones:



La fórmula  $\text{MoO}_{3-x}\text{C}_y$  es adoptada por conveniencia para el balance estequiométrico; las contribuciones del oxígeno en el proceso (I) se separaron para visualizar su diferente naturaleza de acuerdo a la propiedad dinámica medida (masa).

En las curvas de ATD (figura. 46 b), el efecto endotérmico (I) alrededor de 300 °C está relacionado con el calor necesario para romper la interacción de los átomos de carbono con la matriz del  $\text{MoO}_3$ . El incremento de masa que se observa en las curvas de ATG entre 200 °C y 350 °C (figura 46 a) está asociado con la oxidación de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a  $\text{MOO}_3$ . El proceso exotérmico (II) está relacionado con la

oxidación del carbón segregado y depositado sobre la superficie del catalizador durante el tratamiento con la mezcla reductora.

Por otro lado, el incremento de masa de 7.1 % entre 350-500°C (figura 45 a) puede estar asociado a la oxidación del MoO<sub>2</sub> a MOO3, lo que indica que la muestra original contiene un 56 % de MoO<sub>2</sub>.

Los resultados de ATD sugieren que la descomposición del MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> ocurre en la primera etapa de oxidación, el proceso representado en la ecuación (I) puede ser separado en dos subetapas:



El consumo de oxígeno en el proceso (IV) se puede calcular a partir de la ganancia de masa en la curva ATG (cerca a 2 %). Por gravimetría, se calcula que el MoO<sub>3-x</sub> tiene la fórmula global MoO<sub>2.65</sub>.

## Estudio cinético

Los resultados experimentales de termogravimetría (ATG) fueron analizados por los métodos de ajuste de modelos<sup>93</sup> y de isoconversión<sup>94,95</sup>. Los modelos matemáticos usados en este estudio fueron de tipo diferenciales (tabla 14 y referencias<sup>93,96</sup>). Esta metodología ha sido descrita en trabajos previos<sup>93</sup>.

El principio de isoconversión fue aplicado con objeto de determinar la dependencia de (Ea)<sub>a</sub> con la conversión (a). Las consideraciones básicas de este método en experimentos no isotérmicos son que el modelo de reacción es independiente de la velocidad de calentamiento y que la velocidad de reacción es únicamente función de la temperatura<sup>97</sup>.

**Tabla 14. Funciones  $f(a)$  más comunes usadas en cinética heterogénea<sup>9396</sup>.**

Modelos	Símbolos	$f(g)$
Difusión unidimensional	D1	$1/2\alpha$
Difusión bidimensional	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$
Difusión tridimensional (Jander)	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Difusión tridimensional (Ginstring-Brounshtein)	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$
Primer orden	F1	$(1-\alpha)$
Controlado por la frontera de fase	$Rn(1 \leq n \leq 3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$
Nucleación y crecimiento (Avrami-Erofeev)		$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$

Método de ajuste de modelos: Se realizó un estudio estadístico del ajuste a los datos experimentales de termogravimetría a las diferentes funciones  $f(a)$ , aplicando el criterio de Arrhenius.

Del análisis de la aplicación de las diferentes funciones  $f(a)$  (tabla 14 ) para los datos de la primera etapa de oxidación se seleccionaron tres posibles modelos (D3, D4 y F1), los cuales en este caso resultaron estadísticamente equivalentes.

El análisis para los datos de la segunda etapa de oxidación mostró que el modelo de difusión bidimensional (D2) es el que da un mejor ajuste. Sin embargo, no fue posible concluir cual modelo describe mejor el mecanismo de reacción más probable. Este problema ha sido discutido en la literatura y una posible alternativa es el uso combinado de un método de ajuste y uno libre de modelos<sup>94,95</sup>.

Tomando en cuenta las limitaciones del método de ajuste de modelos para discriminar la cinética, es necesario comparar los valores de energía de activación obtenidos por este método con los de un método libre de modelos, el de isoconversión. El modelo cinético seleccionado será aquél que dé el mejor ajuste y la mejor concordancia de los valores de energía de activación obtenidos con ambos métodos.

Método de isoconversión: Las figuras 47 a y 47 b muestran los resultados obtenidos por éste método. La conclusión de este análisis para el primer evento térmico evaluado es que el modelo que mejor describe el posible mecanismo de reacción es el F1, el cual presenta la mejor concordancia entre los valores de energía de activación calculados por ambos métodos, ajuste de modelos (103 kJ/mol) y de isoconversión (115 kJ/mol) respectivamente. Esto indica que la reacción es de primer orden respecto a la concentración de oxígeno. Además, el hecho de que  $(Ea)_a$  sea constante es una evidencia de que la oxidación ocurre en sitios energéticamente equivalentes y que el mecanismo preponderante es el mismo durante todo el proceso<sup>95</sup>.

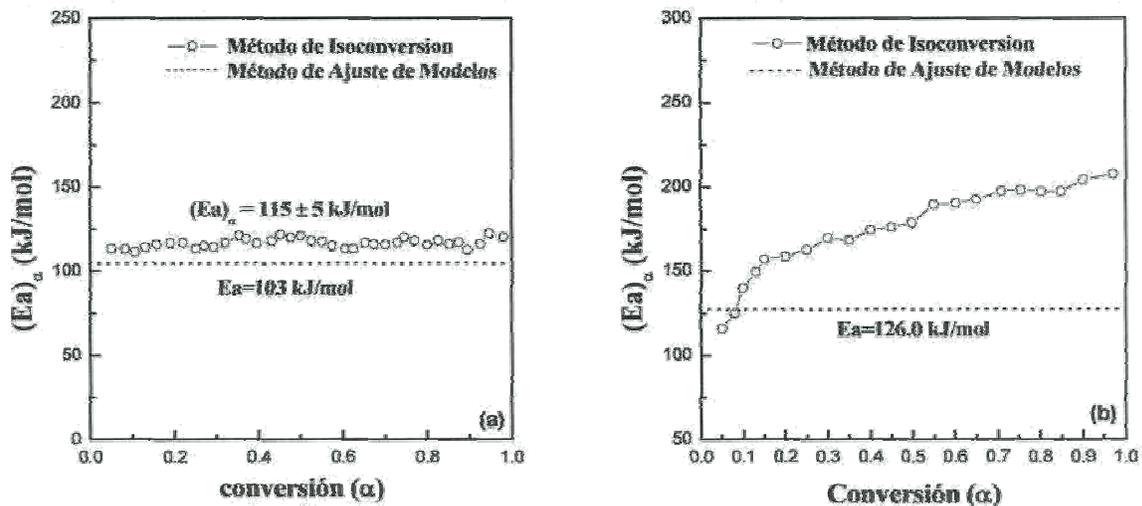


Figura 47. Dependencia de  $(Ea)_a$  con el grado de conversión (a): a) primera etapa de oxidación,  $MoO_xC_y$  a  $MoO_3$  y b) segunda etapa de oxidación,  $MoO_2$  a  $MoO_3$ . La línea punteada representa el valor promedio del modelo de mejor ajuste.

Por otra parte, la segunda etapa de oxidación,  $MoO_2$  a  $MoO_3$  (figura. 46 b) muestra un incremento continuo de  $(Ea)_a$  desde 110 kJ/mol hasta cerca de 200 kJ/mol; estos resultados concuerdan con otros publicados previamente<sup>96</sup>. A

diferencia del método de ajuste de modelos, que da un valor único de energía de activación (126 kJ/mol), el método de isoconversión tiene la ventaja de revelar la complejidad del proceso en estudio. Este resultado muestra una dependencia compleja de  $(E_a)_a$  respecto a  $(a)$ , que indica un comportamiento típico de sistemas con reacciones simultáneas en competencia<sup>94,97,98</sup>.

Sobre la base del criterio asumido en este estudio, combinando los resultados del método de ajuste de modelos y de isoconversión, podemos concluir que la segunda etapa de oxidación, MoO<sub>2</sub> a MOO<sub>3</sub> es un proceso controlado por un mecanismo de tipo D2 (difusión bidimensional). Además de poder existir reacciones paralelas y opuestas que llevan este sistema a compararse con un sistema complejo, también es posible plantear que existe un proceso controlado por difusión superficial.

## 5.4 Resultados experimentales para el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Los resultados de conversión en la isomerización de n-heptano y n-octano con el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> fueron menores que los obtenidos con el catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Por esta razón no se profundizó en la evaluación y reactividad de este sistema catalítico, el cual se ha utilizado en reacciones de oxidación de compuestos azufrados" con mejor resultado que en reacciones de isomerización. Su caracterización ha sido un tema importante para muchos autores por representar un modelo de estudio de catalizadores de tipo ácido.

### 5.4.1 Efecto de la concentración de tungsteno sobre la conversión

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos decir que la concentración de W tiene un papel fundamental en los resultados de conversión con el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, ya que la mayor conversión se obtuvo con el catalizador que contenía una concentración de W del 30% (ver tabla 16). Los resultados de conversión están en función con el grado de saturación del ZrO<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2x</sub> cuando se impregna con la solución de metatungstato de amonio, logrando que el área superficial se establezca o al menos no disminuya, lo que explica la diferencia en la actividad del catalizador.

En la tabla 15 se muestran los resultados de conversión del catalizador preparado con W al 15% los cuales son menores que cuando se tiene una concentración de W al 30%, aún cuando ambos catalizadores se prepararon por el mismo método y se activaron a las mismas condiciones.

La tabla 17 muestra las conversiones obtenidas en la isomerización de n-octano, en donde se puede apreciar claramente el mismo comportamiento que en la isomerización de n-heptano.

Por otro lado se observó que este sistema catalítico muestra una rápida desactivación en las reacciones de isomerización de n-heptano y n-octano, lo que limita el interés en su estudio y aplicación.

**Tabla 15. Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 300 °C (W al 15% y Pt 0.3%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	12
Composición, % peso					
2,2-dimetilpentano	0.11	0.12	0.10	0.08	0.08
2,4-dimetilpentano	0.29	0.33	0.27	0.23	0.22
2,2,3-trimetilbutano	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
3,3-DimetilC5	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04
2 metilhexano	2.98	2.97	2.55	2.25	2.01
2,3-dimetilpentano	0.57	0.62	0.55	0.49	0.45
3-metilhexano	3.18	3.12	2.68	2.38	2.11
3-etilpentano	0.26	0.25	0.22	0.20	0.18
n-heptano	92.13	92.11	93.17	93.93	94.51
Total %	99.62	99.63	99.63	99.62	99.63
Conversión %	<b>7.21</b>	<b>7.23</b>	<b>6.16</b>	<b>5.40</b>	<b>4.81</b>
Selectividad a isomerización %	99.07	99.87	99.90	99.01	100.00
Selectividad a cracking %	0.28	0.50	0.43	0.21	0.54

**Tabla 16. Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 300 °C (W al 30% y Pt 0.3%)**

Tiempo, h	2	4	6	8
Composición, % peso				
Etano	0.01	0.02	0.01	0.01
Propano	0.04	0.06	0.04	0.04
Butano	0.02	0.03	0.02	0.02
Pentanos	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexanos	0.01	0.02	0.02	0.02
2,2-dimetilpentano	0.29	0.27	0.26	0.20
2,4-dimetilpentano	0.74	0.71	0.68	0.55
2,2,3-trimetilbutano	0.04	0.04	0.04	0.03
3,3-dimetilpentano	0.17	0.16	0.16	0.14
2-metilhexano	6.30	5.91	5.55	5.13
2,3-dimetilpentano	1.42	1.39	1.40	1.26
3-metilhexano	7.93	6.55	6.45	5.88
3-etilpentano	0.58	0.54	0.54	0.50
n-Heptano	83.01	83.95	84.25	85.83
Total %	99.64	99.64	99.63	99.60
Conversión %	<b>16.39</b>	<b>15.45</b>	<b>15.14</b>	<b>13.56</b>
Selectividad a Isomerización %	99.99	99.99	99.88	99.56
Selectividad a cracking %	0.53	0.79	0.64	0.67

**Tabla 17. Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 300 °C (W al 15% y Pt 0.3%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	10	12
<b>Composición. % peso</b>						
2,2,4-trimetilpentano	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,2-dimetilhexano	0.14	0.08	0.23	0.25	0.24	0.23
2,5-dimetilhexano	0.33	0.43	0.54	0.58	0.57	0.56
2,4-dimetilhexano	0.47	0.61	0.74	0.80	0.78	0.76
3,3-dimetilhexano	0.09	0.12	0.15	0.16	0.16	0.16
2,3,4-trimetilpentano	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2,3,3-trimetilpentano	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,3-dimetilhexano	0.31	0.40	0.48	0.52	0.52	0.52
2-metilheptano	3.19	3.76	4.21	4.32	4.23	4.19
4-metilheptano	1.49	1.74	1.94	1.98	1.93	1.91
3-metil-3-etilpentano	0.07	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11
3,4-dimetilhexano	0.09	0.11	0.13	0.14	0.14	0.14
3-metilheptano	3.85	4.48	4.99	5.09	4.99	4.96
3-etilhexano	0.68	0.80	0.89	0.91	0.89	0.88
n-octano	89.16	87.12	85.42	84.90	85.25	85.42
Total %	99.93	99.82	99.91	99.90	99.90	99.90
Conversión %	<b>9.71</b>	<b>11.78</b>	<b>13.50</b>	<b>14.02</b>	<b>13.67</b>	<b>13.49</b>
Selectividad a isomerización %	99.74	98.68	99.45	99.18	99.50	99.59
Selectividad a cracking %	0.34	0.40	0.42	0.65	0.30	0.78

#### 5.4.2 Efecto de la temperatura en la conversión

Los resultados experimentales en la isomerización de n-heptano y n-octano con el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a temperaturas de 300 y 325 °C mostraron diferencia en las conversiones alcanzadas. En la tabla 15 se observa la conversión máxima obtenida para n-heptano a 300 °C a las 2 h de 16%, en tanto que la conversión máxima alcanzada para n-heptano a 325 °C fue del 42% a las mismas condiciones de activación y reacción (ver tabla 18).

Para n-octano (tabla 19) la conversión máxima a 325 °C fue del 48% a las 2 h de reacción, siguiendo el mismo comportamiento que en la isomerización de n-heptano. Es importante hacer notar que en la isomerización de n-octano a 350 °C la conversión no sólo disminuyó de 48% a 41% (figura 49), si también hubo incremento en la producción de cracking tabla 21, esto indica que la temperatura de reacción óptima en la isomerización de n-heptano y n-octano con el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> es de 325 °C, ya que si se incrementa la temperatura la conversión disminuye (ver

tablas 20 y 21 y figuras 48 y 49) muestran la rápida desactivación que sufre este catalizador limitando su aplicación.

**Tabla 18. Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 325 °C (W al 30% y Pt 0.6%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	10	12
Composición, % peso						
2,2-dimetilpentano	1/M	0J39	0J57	078	068	0.56
2,4-dimetilpentano	1k58	1^45	1J50	1^19	1/16	1.00
2,2,3-trimetilbutano	0JO	008	007	0LO6	0,06	0.95
3,3-dimetilpentano	0.72	0.63	0.57	0.50	0.42	0.35
2 metilhexano	15.63	14.84	14.17	13.41	12.44	11.69
2,3-dimetilpentano	2.83	2.55	2.39	2.19	1.99	1.76
3-metilhexano	17.85	16.90	16.25	15.42	14.04	13.25
3-etilpentano	1.51	1.42	1.37	1.30	1.16	1.10
n-heptano	57.53	60.00	61.99	64.13	67.18	69.46
Total %	99.62	99.64	99.63	99.62	99.64	100.55
Conversión %	<b>42.06</b>	<b>39.57</b>	<b>37.56</b>	<b>35.41</b>	<b>32.34</b>	<b>30.05</b>
Selectividad a isomerización %	98.81	98.70	99.00	98.98	99.32	99.86
Selectividad a cracking %	1.85	2.04	1.77	1.81	1.62	1.48

**Tabla 19. Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 325 °C (W al 30% y Pt 0.6%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	10	12
Composición, % peso						
2,2,4-trimetilpentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2,2-dimetilhexano	1.36	1.33	1.05	1.10	1.09	1.06
2,5-dimetilhexano	2.30	2.12	1.84	1.90	1.88	1.84
2,4-dimetilhexano	3.45	3.17	2.76	2.85	2.82	2.77
3,3-dimetilhexano	1^07	0SH	084	0 86	085	0.84
2,3,4-trimetilpentano	0.03	0.03	0.02	0.02	0.82	0.02
2,3,3-trimetilpentano	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,3-dimetilhexano	2.06	1.92	1.73	1.74	1.72	1.69
2-metilheptano	12.63	12.29	11.67	11.74	11.68	11.59
4-metilheptano	5.89	5.74	5.46	5.49	5.47	5.43
3-metil-3-etilpentano	0.45	0.42	0.04	0.39	0.38	0.37
3,4-dimetilhexano	0.63	0.59	0.53	0.53	0.52	0.51
3-metilheptano	14.80	14.43	13.80	13.82	13.75	13.65
3-etilhexano	2.81	2.73	2.61	2.62	2.60	2.58
n-octano	50.67	52.91	56.26	55.65	55.92	56.39
Total %	99.51	99.73	99.32	99.67	100.48	99.68
Conversión %	<b>48.69</b>	<b>46.42</b>	<b>43.02</b>	<b>43.64</b>	<b>43.37</b>	<b>42.89</b>
Selectividad a isomerización %	96.39	97.28	96.98	97.26	97.10	97.34
Selectividad a cracking %	2.74	2.29	2.60	2.14	2.19	2.09

**Tabla 20. Isomerización de n-heptano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 350 °C (W al 30% y Pt 0.6%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	10
Composición, % peso					
2,2-dimetilpentano	0.76	0.71	0.36	0.54	0.57
2,4-dimetilpentano	0.56	1.43	1.33	1.13	1.19
2,2,3-trimetilbutano	0.00	0.09	0.08	0.07	0.07
3,3-dimetilpentano	0.52	0.49	0.47	0.40	0.41
2-metilhexano	13.21	12.90	12.50	11.38	11.61
2,3-dimetilpentano	2.89	2.72	2.60	2.51	2.35
3-metilhexano	15.03	14.74	14.37	13.21	13.37
3-etilpentano	1.27	1.25	1.23	1.14	1.14
n-heptano	63.82	64.88	66.05	69.12	68.56
Total %	98.52	99.55	99.56	99.54	99.56
Conversión %	<b>35.72</b>	<b>34.65</b>	<b>33.47</b>	<b>30.39</b>	<b>30.95</b>
Selectividad a isomerización %	96.65	99.64	99.79	99.79	99.77
Selectividad a desintegración %	1.02	0.96	0.86	0.85	0.94

**Tabla 21. Isomerización de n-octano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a 350 °C (W al 30% y Pt 0.6%)**

Tiempo, h	2	4	6	8	10	12
Composición, % peso						
2,2,4-trimetilpentano	0.006	0.006	0.006	0.004	0.004	0.004
2,2-dimetilhexano	0.922	0.839	0.780	0.698	0.586	0.574
2,5-dimetilhexano	1.836	1.702	1.607	1.480	1.293	1.262
2,4-dimetilhexano	2.716	2.501	2.344	2.141	1.853	1.807
3,3-dimetilhexano	0.762	0.697	0.641	0.574	0.490	0.476
2,3,4-trimetilpentano	0.024	0.022	0.020	0.019	0.016	0.016
2,3-dimetilhexano	1.766	1.647	1.538	1.416	1.265	1.225
2-metilheptano	10.393	9.771	9.180	8.635	7.960	7.689
4-metilheptano	4.896	4.590	4.296	4.025	3.694	3.568
3-metil-3-etilpentano	0.395	0.369	0.351	0.318	0.286	0.279
3,4-dimetilhexano	0.532	0.490	0.446	0.414	0.367	0.353
3-metilheptano	12.315	11.579	10.846	10.185	9.405	9.081
3-etilhexano	2.394	2.251	2.106	1.966	1.801	1.742
n-octano	58.064	61.320	63.182	65.982	69.897	70.505
Total %	99.116	99.485	99.520	99.565	99.619	99.626
Conversión %	<b>41.197</b>	<b>37.899</b>	<b>36.014</b>	<b>33.178</b>	<b>29.213</b>	<b>28.597</b>
Selectividad a isomerización %	92.947	94.372	92.838	93.794	96.627	95.364
Selectividad a desintegración %	5.071	4.460	6.032	5.116	2.323	3.587

Efecto de la temperatura en la conversión para n-heptano

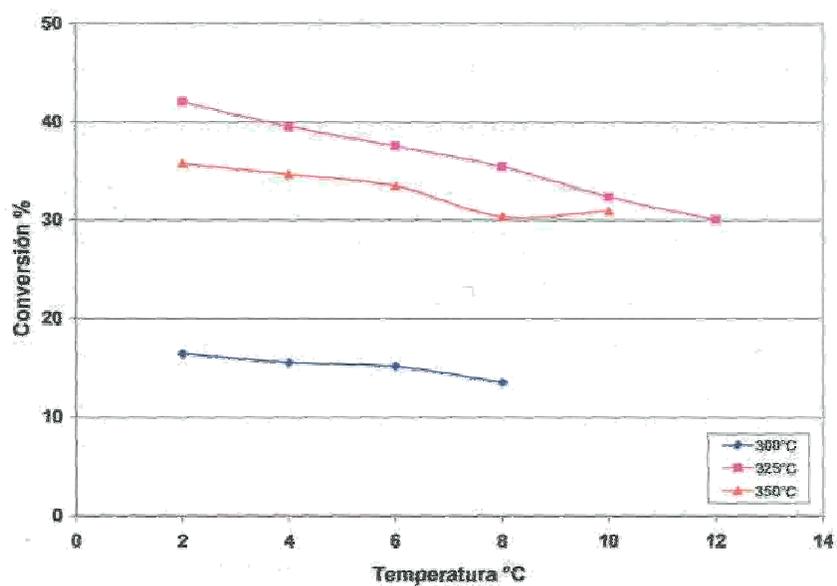


Figura 48. Conversiones obtenidas para n-heptano a diferentes temperaturas con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

Efecto de la temperatura en la conversión para n-octano

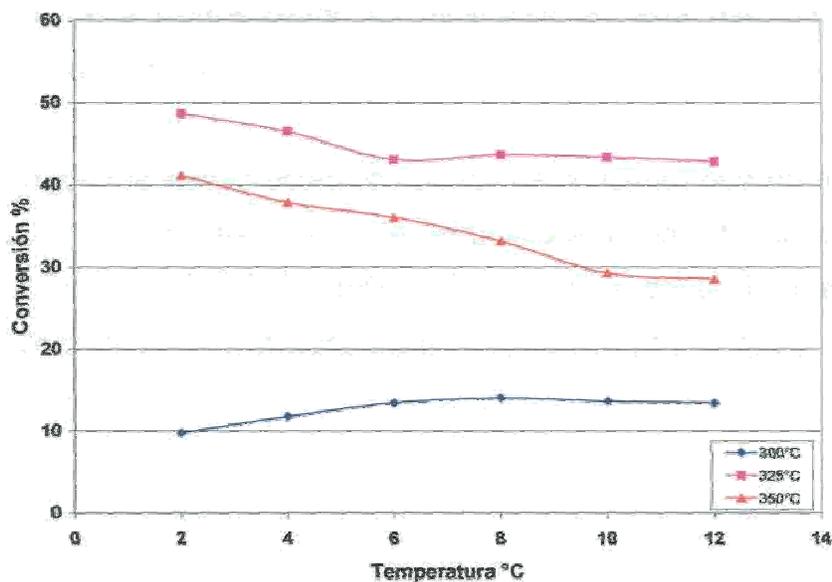


Figura 49. Conversiones obtenidas para n-octano a diferentes temperaturas con el catalizador de  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

### 5.4.3 Efecto del grado de ramificación sobre la conversión

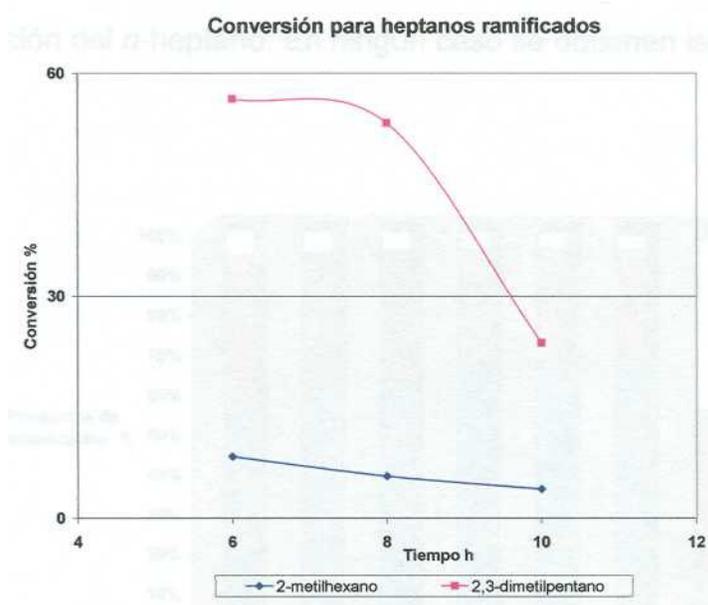
Igual que para el catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  se estudio el efecto que tiene utilizar aléanos ramificados como alimentación en las reacciones de isomerización, esto con el fin de intentar un acercamiento al equilibrio partiendo de isómeros ramificados, para lo cual se utilizaron muestras de 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano grado cromatográfico. Estas pruebas se realizaron a la temperatura de reacción seleccionada que fue de  $325^\circ\text{C}$ , misma presión y relación  $\text{H}_2$ /hidrocarburo. El único isómero trimetilado posible 2,2,4-trimetilbutano no se obtuvo en ningún caso (tabla 22) sólo se observaron cambios posicionales en la molécula.

Cuando 2-metilhexano fue utilizado como alimentación se obtuvo una conversión muy baja del 8% (ver figura 49), además de una notoria reversibilidad de la reacción. La conversión máxima alcanzada con el 2,3-dimetilpentano fue del 56%, de la cual un 15% fue cracking, lo que indica que utilizar aléanos dimetilados como alimentación con este catalizador no sólo hace reversible la reacción, si no que también promueve la formación de cracking. Como consecuencia, la selectividad a la isomerización es muy baja en esta reacción (83%), que se muestra en la tabla 22.

Con los resultados obtenidos podemos constatar que no es fácil romper el equilibrio químico en reacciones de isomerización con n-heptano o n-octano con este catalizador ni con el de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ , lo que da la pauta para la preparación de otro tipo de materiales catalíticos o bien mejorar los ya probados.

**Tabla 22. Isomerización de heptanos ramificados a 325 °C con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

Carga	2-metilhexano			2,3 - dimetilpentano		
	2	4	6	2	4	6
Tiempo, h						
Composición,% peso						
2,2-dimetilpentano	0.14	0.08	0.05	0.99	0.89	0.28
2,4-dimetilpentano	0.64	0.45	0.33	3.77	3.84	1.83
2,2,3-trimetilbutano	0.03	0.02	0.02	0.41	0.38	0.12
3,3-dimetilpentano	0.09	0.06	0.04	0.88	0.80	0.32
2-metilhexano	90.69	93.32	95.04	15.82	14.95	7.16
2,3-dimetilpentano	1.00	0.71	0.53	43.27	46.46	75.90
3-metilhexano	4.44	3.18	2.34	15.37	14.62	7.07
3-etilpentano	0.31	0.22	0.16	1.15	1.07	0.49
n-heptano	2.43	1.75	1.33	8.69	7.98	3.88
Total %	99.95	99.88	99.90	99.04	99.10	99.41
Conversión %	<b>8.30</b>	<b>5.64</b>	<b>3.90</b>	<b>56.48</b>	<b>53.27</b>	<b>23.66</b>
Selectividad a isomerización %	96.89	96.34	95.89	83.06	83.23	88.09
Selectividad a desintegración %	1.90	1.07	1.19	15.49	15.33	10.00



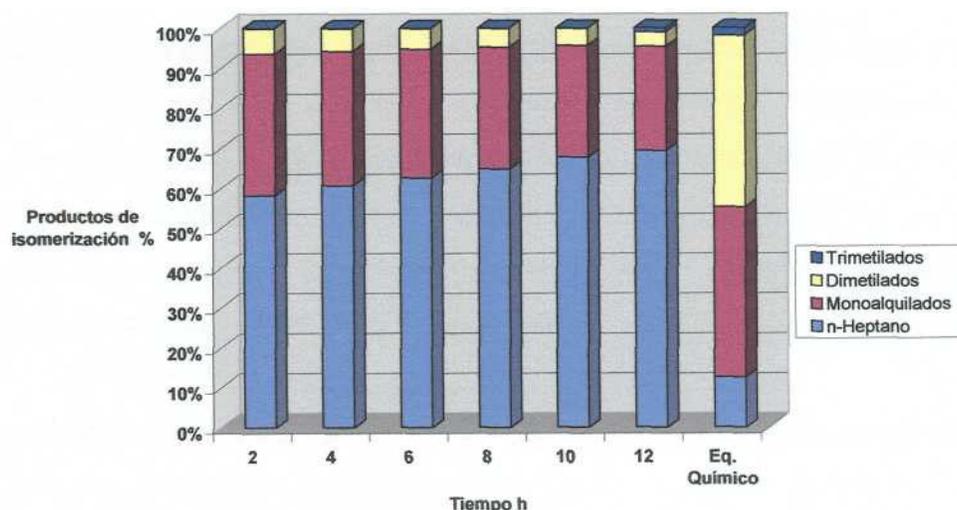
**Figura 50. Conversión de 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

#### 5.4.4 Acercamiento al equilibrio

Se hicieron cálculos con el simulador comercial Hysis a 325°C para ver el acercamiento al equilibrio químico con los resultados experimentales obtenidos en la isomerización de *n*-heptano y *n*-octano.

En la figura 51 que corresponde a los cálculos teóricos y resultados experimentales correspondientes a la isomerización de *n*-heptano a 325°C, se puede observar claramente que con el catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> a las condiciones de experimentación probadas no se logra alcanzar el equilibrio químico, probablemente debido a una restricción termodinámica.

Cálculos teóricos al equilibrio químico (termodinámicos) efectuados para la isomerización de *n*-octano (figura 52) con este catalizador a las mismas condiciones de experimentación muestran que sigue la tendencia que para la isomerización del *n*-heptano. En ningún caso se obtienen isómeros trimetilados.



**Figura 51. Acercamiento al equilibrio químico en la isomerización de *n*-heptano a 325°C con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.**

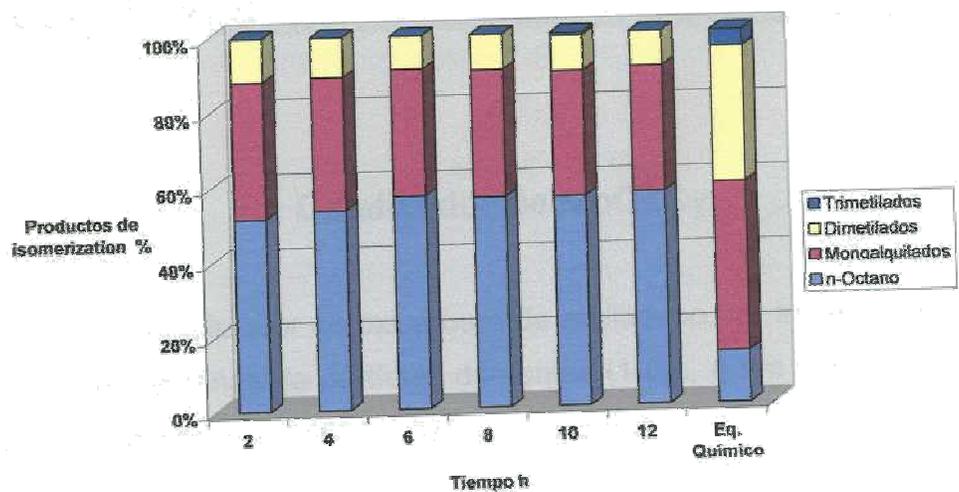


Figura 52. Acercamiento al equilibrio químico en la isomerización de n-octano a 325 °C con catalizador de Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

## 6 CONCLUSIONES

---

### 7.1 Catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>

1.- Se sintetizó el catalizador de oxcarburo de molibdeno por tratamiento reductor de MoO<sub>3</sub> de tres tamaños de partícula diferentes (1 µm, 4 µm y 20 µm) bajo una mezcla de H<sub>2</sub>/n-heptano a 350 °C ó 370 °C y 18.5 Bar.

2.- Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos-X de sólido (XRPD), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de transmisión de alta resolución (TEM), área superficial (BET), tamaño de partícula (ASTM D-4464).

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de oxcarburo de molibdeno mostraron la transformación estructural típica de MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> y MOO<sub>2</sub>. Estos cambios estructurales ocurren preferentemente en los planos {0k0/ y específicamente en el enlace Mo=O a lo largo de los ejes a- y b-. Los resultados de XRD correlacionan bien con los cambios en intensidad y resolución de las bandas Raman a 820 y 996 cm<sup>-1</sup> respecto al incremento en el tiempo de reducción. La espectroscopia Raman mostró además una banda en 1600-1800 cm<sup>-1</sup> debida a la presencia de carbón en la muestra de MoO<sub>3</sub> tratada con la mezcla reductora H<sub>2</sub>/7C7 a las 30 h de reacción.

La microscopía electrónica de barrido mostró la presencia de líneas de cizalladura para el catalizador de tamaño de partícula mayor (20 µm ) y ausencia de estas en la muestra del catalizador de tamaño de partícula menor (1 µm), lo que

demuestra que la actividad catalítica depende del tamaño de partícula del  $\text{MoO}_3$  de partida y no del área superficial del catalizador.

Por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se descartó la presencia de coque ya que el carbón encontrado se identificó como nanoestructuras de grafito, lo que explica el largo periodo de actividad para este catalizador.

3.- La evaluación de los catalizadores sintetizados para la isomerización de heptanos y octanos se llevó a cabo principalmente en un sistema experimental a nivel laboratorio, en donde muestras de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  de tres tamaños de partícula aparente fueron probadas en la isomerización de n-heptano a  $370^\circ\text{C}$  y 18.5 Bar. Una diferencia substancial en la actividad del catalizador fue encontrada, el catalizador con un tamaño de partícula aparente de 20  $\mu\text{m}$  mostró una conversión máxima alrededor de 70%, mientras la conversión para el catalizador con un tamaño de partícula aparente de 4  $\mu\text{m}$  fue del 34%, en tanto que para el catalizador de tamaño de partícula aparente de 1  $\mu\text{m}$  no se observó conversión. La selectividad a la isomerización fue ligeramente mayor para el catalizador con área superficial de 25.5  $\text{m}^2/\text{g}$  (98% contra 96%).

Pruebas adicionales del catalizador de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  con tamaño de partícula 20  $\mu\text{m}$ , usando heptanos ramificados como 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano mostraron una conversión máxima para 3-metilhexano de 56% y para 2,3-dimetilpentano de 50%. La selectividad a la isomerización fue de 96% en ambos casos.

Adicionalmente durante la oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  se detectaron dos eventos térmicos en la curva de ATD, los cuales están relacionados con la energía necesaria para segregar los átomos de carbono de la estructura del sólido y con el

calor evolucionado durante el proceso de oxidación de estos átomos de carbono y del carbón depositado en el proceso de reducción. Los dos procesos de ganancia de masa de la curva ATG pueden ser asignados a la oxidación del  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  y del  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MOO}_3$ .

La cinética de oxidación del primer paso de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a  $\text{MOO}_3$  es controlada por un mecanismo de tipo F1, lo que sugiere que la reacción es de primer orden respecto a la concentración de oxígeno. El valor constante de la energía de activación ( $(E_a)_a=115$  kJ/mol) durante la primera etapa de oxidación sugiere que los sitios de reacción son energéticamente equivalentes.

El análisis de isoconversión durante la oxidación del  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MoO}_3$  muestra una dependencia compleja de  $(E_a)_a$  respecto a  $(a)$ , revelando un comportamiento típico de sistemas con reacciones simultáneas en competencia. Para esta etapa se obtuvieron valores de  $(E_a)_a$  variables entre 110 kJ/mol y 200 kJ/mol y se seleccionó como mecanismo de reacción más probable el de difusión bidimensional (D2). En este mecanismo la velocidad de la reacción es controlada por la difusión del oxígeno, lo cual no excluye la presencia de otros procesos de reacción simultáneos.

Cálculos teóricos efectuados para la isomerización de n-heptano predicen que no es posible romper el equilibrio químico con este catalizador a las condiciones de experimentación evaluadas. Esto coincide con los resultados experimentales obtenidos, que no alcanzan la concentración de isómeros en el equilibrio químico.

Los resultados experimentales fueron satisfactorios en cuanto al porcentaje de conversión alcanzada para n-heptano y n-octano con este sistema catalítico, además de la alta selectividad obtenida en todos los casos, por lo que se abren horizontes para continuar con el estudio y aplicación a nivel industrial de este catalizador.

## 6.2 Catalizador Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

1.- Se sintetizó el catalizador Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> en su forma activa por el método descrito en la parte experimental, en donde para el éxito de esta síntesis es necesario considerar ciertos parámetros como temperatura de calcinación (800 °C), concentración de W (30%), pH (10) y la fase activa (tetragonal), para garantizar un buen anclaje del metal en el soporte es necesario tener el soporte ZrO<sub>2</sub>-<sub>x</sub>(OH)<sub>2x</sub> en estado amorfo.

2.- La caracterización de este catalizador mostró que la estabilidad térmica del sistema Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> se encuentra entre 860 °C y 900 °C, y está ligada a la naturaleza de la interacción de los enlaces Zr-O-W, ya que temperaturas superiores se presenta una mezcla de fases, WO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> cristalinas. La concentración WO<sub>x</sub> en este sistema catalítico es importante para estabilizar el área superficial, al inhibir la sinterización por disminución de la energía libre superficial de las partículas de ZrO<sub>2</sub>. En resumen las propiedades estructurales y morfológicas del sistema WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> dependen de la concentración, distribución y tamaño del WO<sub>x</sub> en la superficie del ZrO<sub>2</sub>

3.- La evaluación de este catalizador en un sistema experimental a nivel laboratorio mostró que en la isomerización de n-heptano y n-octano se obtiene una conversión menor con este catalizador que con el catalizador de MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, aunque en ninguno de los casos se alcanza el equilibrio químico. La baja conversión y rápida desactivación que muestra este sistema catalítico limita su aplicación y estudio.

## 7 REFERENCIAS

---

- 1.- N. Allinger and M. Cava. Química Orgánica. Ed. Reverte (1981). Segunda Edición. Pag. 1352.
- 2.- R. Morrison and R. Boyd. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano. Tercera Edición.
- 3.-I. Shifter and E. López Salinas, Usos y Abusos de las Gasolinas, la ciencia para todos, SEP, (1998).
- 4.- V. Érij, M. Rásina, M. Rudin. Química y tecnología del petróleo y del gas. Ed. Mir, Moscú, (1988).
- 5.- J. G. Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum. Ed. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, (1991).
- 6.- R. L. Cotterman. Symposium on the Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation (1989).
- 7.- R. Hutcheson CONCAWE (1992).
- 8.- C. Baird. Environmental Chemistry. Second Edition.
- 9.- W. P. L. Cárter. Documentaron of the saprc-99 Chemical Mechanism for VOC. Reactivity Assessment. Vol. 1 de 2 Documentation text
- 10.- F. D. Rossini, E. J.R. Prosen, and K. S. Pitzer. Part of J. Research of the National Bureau of Standards, 27 (1941).

- 11.- P. J. Kuchar, R. D. Guillespie. Hydrocarbon Engineering (1999) 50-57.
- 12.-A. Galarneau, F. Di Renzo and F. Fajula. Stud. Surf. Sci. Catal.
- 13.-A. Corma, J.M. Serra, A. Chica. Catal. Today **81** (2003) 495-506
- 14.-Y. Ono. Catal. today 81 (2003) 3-16
- 15.- M. Hiño and K. Arata, J. Chem. Soc, Chem. Commun., (1988) 1259-1260.
- 16.- E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner, W.E. Gates, G.A. Fuentes, and G.D. Meitzner, Stud, Surf. Sci. Catal., **101** (1996)533-542.
- 17- G. Larsen, E. Lotero and R.D. Parra, Stud, Surf. Sci. Catal., **101** (1996) 543-551.
- 18.- D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, and E. Iglesia., J. Catal. **181** (1999) 57-72.
- 19.- M.Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, Ferraris. Appl. Catal. A. Gen. **231** (2002) 159-173.
- 20.- M. Scheithauer, T. K. Cheung, R.K. Grasselli, B.C. Gates, H. Knözinger, J. Catal. 180(1998)1-13.
- 21.- G. Larsen, E. Lotero, R.D Parra, L.M. Petkovic, H.S. Silva, S. Raghavan, Appl. Catal. A. 130 (1995) 213-221.
- 22.- F.T.T. Ng, and N. Horvát, Appl. Catal. A: **123** (1995) 195.

- 23.- K. Arata, Appl. Catal. A: general **146** (1996) 3-32.
- 24.- E. Torres-García, A. Peláiz, F. Calderón, G.A. Fuentes, Surf. Sci. Appl., (1999) 17.
- 25.- S.R Vaudagna, S.A. Canavase, R.A. Comelli, N.S. Figoli, Appl. Catal. A: Gen., 168(1998)93.
- 26.- R.A. Boyse and E.Y. Ko, J. Catal. **171** (1997) 191-207. 27.- J. Enweirler, J. Harf, A. Baiker., J. Catal., **159** (1996) 259.
- 28.- E. Torres-García, A. Peláiz Barranco, C. Vázquez-Ramos, G.A. Fuentes, J. Mater. Res., 16 (2001) No. 8, 2209.
- 29.- S. Xie, E. Iglesia, A. Bell, Chem. Mater., 12 (2000) 2442.
- 30.- M. Jouanne, E. Haro-Poniatowski, J.F. Morhange, M.A. Kanehisa, G.A Fuentes, E. Torres, E. Hernandez-Tellez, Phys. Rev. B, 64 (2001) 1554041.
- 31.-Zirconium Catalysis Datábase, CD Versión I. Mel Chem. (1997). 32.- C. Urlacher and J. Mugnier, J. Raman Spectrosc. 27 (1996) 785. 33.- L. Afanasiev, C. Geantet, and M. Breyse, J. Catal. **153** (1995) 17-24. 34.- R.C. Garvie, M.P. Goss, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1253-1257.
- 35.- X. Bokhimi, A. Morales, O. Novara, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi. R. Gómez, J. Solid State Chem. **135** (1998) 28-35.

- 36.-A. Bruñe, M. Lajavardi, D. Fisler, J.B. Wagner, *Solid State Ionics*, **106** (1998)89-101.
- 37.-Wei-Ping Dow, Yu-Piao Wang, and Ta-Jen Huang, *J. Catal.* **160** (1996)171-182.
- 38.-T. Yamaguchi, *Catal. Today*, 20 (1994) 199-218.
- 39.- P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H Ross, *Appl. Catal.*, 57 (1990) 127-148.
- 40.-Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori and K. Tanabe, *J. Catal.*, 57 (1978) 1.
- 41.- C.K. Loong, P. Thiyagarajan, J.W. Richardson, M. Ozawa, S. Suzuki, *J. Catal.*, **171** (1997)498-505.
- 42.- A. Clearfield, *Rev. Puré and Appl. Chem.*, 14 (1964) 91-108.
- 43.-A. Clearfield, G.P.D. Serrette, A.H. Khazi-Syed, *Catal. Today* 20 (1994) 295-312.
- 44.- D. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **106** (1996)93-102.
- 45.- L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Catal. Letters.*, 33 (1995) 175-192.
- 46.- Du Soung, K. Ostromecki, M. Wachs, I.E, *Catal. Letters.*, 33 (1995) 209-215.
- 47.- F. Pinna, *Catal. Today*, 41 (1998) 129-137.

- 48.- J.P. Brunelle, *Puré Appl. Chem.* 50 (1978) 1211-1217.
- 49.- G. Strukul, A. Minesso. Symposium on Solid Superacids: Synthesis, Characterization and Catalysis Presented Before the División of Petroleum Chemistry, Inc. 214<sup>th</sup> National Meeting, Am. Chem. Soc. Las Vegas, NV, September 7-11, (1997).
- 50.- K. Matsuzawa. Symposium on Solid Superacids: Synthesis, Characterization and Catalysis Presented Before the División of Petroleum Chemistry, Inc. 214<sup>th</sup> National Meeting, Am. Chem. Soc. Las Vegas, NV, September 7-11, (1997).
- 51.- C. R. Vera, C. R. Pieck. *J. Catal.* 187 (1999) 39-49
- 52.- J.B. Laizet, A.K. Soiland, J. Leglise. *Topics in Catal.* 10 (2000) 89-97
- 53.-Y. Ono. *Catal. today* 81 (2003) 3-16
- 54.- C. Pham-Huu, M.J. Ledoux and J. Guille, *J. Catal.*, 143 (1993) 249-261.
- 55.- E. Blekkan, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Re.* 33(1994)1657.
- 56.- M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.
- 57.-A. P. E. York, C. Pham-Huu, P.D. Gallo, M.J. Ledoux, *Catal. Today* 35 (1997)51-57.
- 58.- C. Bouchy, C. Pham- Huu, M.J.Ledoux, *J. Catal.* 190 (2000) 92. 59.- Sr Vaudagna, S.A. Canavese, *Applied Catal.*, 168 (1998) 93-111.
- 59.- Sr Vaudagna, S.A. Canavese, *Applied Catal.*, 168(1998) 93-111.

- 60.- P. Delporte, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, Appl. Catal. A : General **149** (1997) 151-180
- 61.- E. A. Blekkan, C. Pham- Huu, M. J. Ledoux and Guille, Ind. Eng. Chem. Res., **33** (1994)1657-1664.
- 62.- M. J. Ledoux, P. Del Gallo, C. Pham-Huu, Catal. Today 27 (1996)145-150.
- 63.- R. Burch, y P.C.H. Mitchell, J. Less-Common, Metals, **54** (1977) 363. 64.- G. Andersson and A. Magnéli, Acta Chem. Scand., 4 (1950) 793. 65.- P.A. Spevack and N. S. McIntyre, J. Phys. Chem., **97** (1993) 11031.
- 66.- P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, Catal. Today 23 (1995)251-267.
- 67.- X.Bokhimi, A. Morales, O. Novara, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi, and R. Gómez. J. Solid. State. Chem. **135** (1998) 28-35.
- 68.- M.J. Ledoux and col. United States Patent 5,576,466 (1996).
- 69.-Annual Book of ASTM Standars. **05.03** (1993).
- 70.- L.O. Alemán-Vázquez, E. Torres-García, J.L. Cano-Domínguez. J. Solid State Chem. **177** (2004) 3281-3289.
- 71.- P. Delporte C, Pham-Huu, M.J. Ledoux, Appl. Catal. A: General **149** (1997) 151.
- 72.-T. Ressler, J. Wienold, R.E. Jentoft, T. Neisius, J.of Catal. 210 (2002) 67.

- 73.- P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J.Guille, Catal. Today 23 (1995) 251.
- 74.- M.J. Ledoux, P. Del Gallo, C. Phamm-Huu, A. P. E. York, Catal. Today 27 (1996) 145-150.
- 75.- L. C. Dufour, O. Bertrand and N. Floquet. Surf. Sci. **147** (1984) 396-412
- 76.- M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 812-821.
- 77.- M. Dieterle G. Weinberg, G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 822-826.
- 78.- M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, P.Delporte, E.A. Blekkan, A.P.E. Cork, Sci. Techno. Catal. (1994) 81-86.
- 79.- G. Mesta, N.F.D. Verbruggen, E. Bosh, H. Knozinger, Langmuir, 12 (1996) 2961.
- 80.- P.D.L. Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J.Burggraaf and J.R.H.Ross. Appl. Catal. 57(1990) 127-148.
- 81.- R.C. Garvie and M.P. Goss. J. Mat. Sci. 21 (1986) 1253-1257. 82.-J. Engweiler, J.Harf and A. Baiker. J. Catal. **159** (1996) 259-269.
- 83.- D. Kim, M. Ostromecki and I.E.Wachs, J. Molec. Catal. A. Chem. **106** (1996)93-102.

- 84.- E. Torres-García, G.Cañizal, S.Velumani, L. F. Ramírez-Verduzco, F.Murrieta-Guevara and J.A.Ascencio. *Appl. Catal. Phys. A.* (2004) 1-6.
- 85.- P. Afanasiev, C.Geantet, M.Breysse, G. Coudurier. J. C. Courdurier and J.C.Vedrine. *J. Chem. Soc. Faraday Trasn.* 90 (1994) 193-202.
- 86.- E. Iglesia, D.G.Barton, S.L.Soled, S.Miseo, J.E.Baumgartner, W.E.Gates, G.A. Fuentes. *Surf. Sci. Catal.* **101** (1996) 533-532.
- 87.- D.G.Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes and E. Iglesia. *J. Catal.* 181(1999)57-72.
- 88.- A. Bravais, *Etudes Crystallographiques*, Academie des Sciences, Paris (1913).
- 89.-J.D.H. Donnay and D. Harker, *Amer.Mineralogist*, **22** (1937). 463 90.-  
Friedel, G., *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, **30** (1907). 326
- 91.- M.J. Ledoux, F. Meunier, B. Heinrich, C. Pham-Huu, M. E. Harbin, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: General* **181** (1999) 157.
- 92.- J. Haber, E. Lalik, *Catal. Today* **33** (1997) 119.
- 93.- M.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey, "Reactions in the Solid State Compressive Chemical Kinetics", Vol. 22, Elsevier, Amsterdam, (1980).
- 94.- S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochimica Acta*, **340-341** (1999) 53-68.
- 95.- A. Valor, S. Kycia, E. Torres-García, E. Reguera, C. Vázquez-Ramos and F. Sánchez, *J. Solid State Chem.* **172** (2003) 471-479.

- 96.- T. Arai, N. Fujii, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 39 (1997) 129-143.
- 97.- S. Vyazovkin and C.A. Wight, Kinetics in solids, Annu. Rev. Phys. Chem., 48 (1997) 125.
- 98.- E. Torres García, A. Peláiz Barranco, C. Vázquez, O. Pérez Martínez, Thermochemica Acta, **372** (2001) 39-44.
- 99.- L.F. Ramírez-Verduzco, F. Murrieta-Guevara and J. L. García-Gutiérrez, Pet. Sci. and Technol. **22** (2004) 129-139.

# ANEXOS

## Términos para referir los resultados

**Conversión:** Fracción del n-heptano inicial que reacciona convirtiéndose a productos

$$\text{Conversión} = 100 \times (n_{n\text{C}_7} \text{ iniciales} - n_{n\text{C}_7} \text{ finales}) / n_{n\text{C}_7} \text{ iniciales}$$

**Selectividad:** Fracción del n-heptano convertido que pasa al producto de interés

$$\text{Selectividad a la isomerización} = 100 \times n_{\text{isómeros C}_7} \text{ finales} / (n_{n\text{C}_7} \text{ iniciales} - n_{n\text{C}_7} \text{ finales})$$

**Selectividad a la desintegración (cracking)** = 100 - Selectividad a la Isomerización

*n*: número de moles