

## **Determinación de la acidez de sólidos por la prueba catalítica de la deshidratación del 1-butanol**

*Jaime Olmedo Pérez Oliveros\**, *Bibiana del Carmen Molina García\**  
(Recibido el 22 de octubre de 2003. Aceptado el 19 de octubre de 2004)

### **Resumen**

En este trabajo se examina la deshidratación catalítica de 1-butanol para determinar la naturaleza de los centros ácidos de muestras de circonia sulfatada con o sin el dopaje de Ce, Sb o W así como, muestras de ZSM-5, Al-MCM-41 y permutita (aluminosilicato de naturaleza amorfa). La acidez de los diferentes catalizadores se ordenó dependiendo de la medida de la actividad catalítica y de la magnitud de las relaciones de abundancia relativa de los isómeros cis-buteno/trans-buteno (CB/TB), 1-buteno/trans-buteno (1B/TB) e isobuteno/trans-buteno (IB/TB). Se encontró que la actividad aumenta a mayor contenido de sulfato en la circonia. Además, el catalizador Al-MCM-41 muestra un comportamiento similar a la mejor muestra de circonia sulfatada.

----- *Palabras clave: sólidos ácidos, catálisis ácida, deshidratación de alcoholes, circonia sulfatada.*

## **1-Butanol dehydration as catalytic test to determine acidity of solid acids**

### **Abstract**

Catalytic dehydration of 1-Butanol was used as a test reaction to determine the nature of acid sites on several samples: undoped and doped sulfated-zirconia (dopants: Ce, W, or Sb), ZSM-5, Al-MCM-41 and permutite (amorphous aluminosilicate). Acid strength for each sample was ranked according to its catalytic activity. Catalysts exhibiting similar activity can be compared by the isomer ratios: cis-butene/trans-butene (CB/TB), 1-butene/trans-butene (1B/TB), and isobutene/trans-butene (IB/TB). It was found that the activity of the sulfated-zirconia was directly proportional to the sulfate content. Interestingly, Al-MCM-41 exhibits similar acidity to the best sulfated-zirconia sample.

----- *Key words: acid solids, acid catalysts, alcohol dehydration, sulfated zirconia.*

---

\* Instituto de Química. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

## Introducción

En la caracterización de la acidez de sólidos, la fuerza, la distribución y la cantidad de sitios ácidos son parámetros importantes. Los sólidos ácidos son importantes en los procesos industriales [1] de: craqueo, isomerización de alcanos y alquenos, alquilación de aromáticos, deshidratación de alcoholes y reacciones de esterificación.

Entre las técnicas rutinarias empleadas para la determinación de la acidez se destacan el FTIR de moléculas sonda básicas [2, 3] que permite cualificar los sitios Bronsted y Lewis, TPD [4, 5] de amoníaco o piridina para la determinación de la cantidad de sitios ácidos y de su fuerza, la microcalorimetría [6, 7] que da una información similar a la técnica TPD. De éstas ninguna da información in situ de la acidez como lo proporciona una prueba catalítica bajo condiciones similares de reacción.

En este trabajo se utiliza la deshidratación del 1-butanol para la caracterización de la acidez de muestras de circonia sulfatada con o sin el dopaje de los cationes de Ce, Sb o W y de muestras de comparación como ZSM-5, permutita (aluminosilicato amorfo) y Al-MCM-41 (aluminosilicato mesoporoso). Esta prueba ha sido utilizada, entre otros, por Berteau y Delmon [8] para el análisis de acidez de aluminosilicatos, por ser simple y porque los productos son de menor complejidad que con otros compuestos de prueba. Se sabe que con catalizadores de baja acidez, como las alúminas, se obtiene como productos de la deshidratación 1-buteno y dibutil éter (DBE) [9] mientras que con sólidos de mayor acidez se generan mezclas de los isómeros del 2-buteno, cis y trans-buteno, e isobuteno.

## Parte experimental

### Equipos

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Bruker Advance-8 con detector sensible a la posición,  $K\alpha$  del Cu y filtro de Ni

para la radiación  $K\beta$ . Análisis termogravimétrico en un equipo V4.1C Dupont 2200 con calentamiento de 10 K/min en atmósfera inerte de  $N_2$ . Para análisis elemental se usó un Spectronic 20 y un polarógrafo BASCV50W con el empleo de la técnica OSWW (Osteryoung square wave voltametry). Análisis cromatográfico en un equipo Perkin Elmer Sigma 300 con detector FID, gas de arrastre  $H_2$  y una columna capilar de 50 m, J & W GS-Alúmina, de fase líquida.

### Reactivos

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ;  $H_2SO_4$ , 95-97%;  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ;  $WO_3$ , 1-butanol y permutita ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ,  $x = 5$ ) de Merck;  $HNO_3$ , 65%, Prolabo;  $SbCl_5$ , Carlo Erba. Tetraetil ortosilicato (TEOS), hidróxido de sodio, silicato de sodio (27%  $SiO_2$ , 14% NaOH) y bromuro de cetiltrimetilamonio de Aldrich. 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno del 99,9% de Agafano, gases especiales.

### Síntesis de óxido de circonio promovido con sulfato

Se sintetizaron varias muestras de óxido de circonio con diferente porcentaje de sulfato variando el pH de precipitación. Se prepararon además otras muestras sulfatadas con 5% de catión dopante escogido entre Ce(IV), Sb(V) o W(VI).

El siguiente es el procedimiento general de síntesis para obtener óxido de circonio con 10% de sulfato y con 5% de catión dopante nominales: se disuelven 3,22 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  en 25,0 mL de agua destilada y se coloca en una bureta; en otra se tiene una solución de amoníaco 0,4 M. Estas soluciones se adicionan simultáneamente por goteo a un *beaker* que contiene 6 mL de solución de ácido sulfúrico 0,25 M. La mezcla se agita y se controla el pH entre 4,0 y 4,5 con el ajuste de la velocidad relativa de goteo de las soluciones. Al terminarse la adición de la solución de cloruro de circonio el pH final deseado se ajusta con la solución de amoníaco y se homogeneiza durante 10 minutos; el precipitado se separa por centrifugación y se lava hasta prueba negativa

de cloruros y sulfato; luego se seca a 363 K por 12 horas.

Para el dopaje del óxido de circonio con cationes, éstos se adicionan disueltos a la solución del sulfato para llevar a cabo su coprecipitación. En el caso del cerio, se usan 0,198 g de  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  que se disuelven en 5 mL de agua que contiene 0,5 mL de 6 M de  $H_2SO_4$ ; con W se utiliza 0,087 g de  $WO_3$  en una pequeña cantidad de solución amoniacal para llevarlo a solución y con Sb(V) se usó el método de impregnación al óxido hidróxido de circonio previamente sulfatado. La solución de antimonio para la impregnación se preparó a partir de una solución de  $SbCl_5$  disuelta en  $CH_2Cl_2$  que se adiciona a la muestra para que por hidrólisis del reactivo éste se deposite sobre el sólido. La reacción se realiza en un sistema abierto y con agitación para que el solvente se evapore. Finalmente se hacen lavados con agua y se seca a 363 K por 12 horas.

#### **Síntesis ZSM-5 y Al-MCM-41**

La zeolita ZSM-5 se sintetiza, sin uso de agente estructural, siguiendo métodos generales publicados [10]. La relación inicial de síntesis Si/Al es de 80, y por análisis del amoniaco desprendido, a una muestra intercambiada con ión amonio, se encuentra que hay una relación Si/Al final de 23, equivalente a 1,95% de Al. La muestra mesoporosa Al-MCM-41 se sintetiza de acuerdo con métodos establecidos [11] y con una relación inicial Si/Al de 10 y por el mismo tipo de análisis se encuentra una relación final Si/Al de 24 (1,85% Al).

#### **Análisis de sulfatos**

En trabajos anteriores [12, 13] se ha utilizado el método de descomposición del sulfato por calentamiento y recolección de los gases en solución acuosa para su posterior análisis por el método turbidimétrico. En el presente trabajo se estandariza el método de disolución y precipitación de la matriz de la circonia para liberar el sulfato y proceder a su análisis por el método turbidimétrico [14]. El método consiste en disolver en

medio ácido (HCl) la muestra y reprecipitar el circonio a un pH entre 10 y 12 con NaOH. Un peso de muestra que proporcione entre 20 a 80 ppm de sulfato es adecuado para la sensibilidad del método y la curva de análisis.

#### **Análisis de cationes $Ce^{4+}$ , $Sb^{5+}$ y $W^{6+}$**

Para el análisis del catión de cerio se emplea el método de valoración por óxido-reducción [14], para el tungsteno (VI) se emplea la técnica polarográfica con estándares, en el rango de 70,0 a 150,0 ppm preparados a partir de una solución de  $Na_2WO_4$ . El análisis del catión Sb(V) se realiza por el método colorimétrico del yodo [15].

#### **Intercambio de ión amonio de aluminosilicatos**

Muestras de 2,00 a 3,00 g de ZSM-5, Al-MCM-41 o permutita, previamente calcinadas se dispersan en 40 mL de cloruro de amonio 2M y se agitan y calientan a 363 K por 2 horas, al cabo de las cuales se filtra y se lava; la operación se repite dos veces. Terminada esta etapa la muestra se seca a 363 K por 12 horas.

#### **Adsorción-desorción de amoniaco**

Muestras de 60 a 100 mg de catalizador se calientan al aire en una mufla con un calentamiento de 10 K/min hasta 773 K por 1 hora; se dejan enfriar a 473 K y se traspasan a un sistema provisto de vacío ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mm Hg) y horno de calentamiento donde se activan a 673 K por 0,5 horas. Las muestras se enfrían y se dejan adsorbiendo amoniaco de 16 a 24 horas.

El proceso de desorción de amoniaco, de las anteriores muestras, se lleva a cabo en un sistema de reactor tubular donde la muestra se somete a calentamiento programado con paso de nitrógeno seco a 40 mL/min como gas de arrastre. El calentamiento de la muestra se hace a una velocidad de 5 K/min y en escalas de 50 K, desde temperatura ambiente hasta 873 K. En cada escala el sistema se deja por 18 minutos en equilibrio. El amoniaco desorbido de cada periodo por encima de 423 K

se recoge sobre agua acidulada y se analiza colorimétricamente como ión amonio por el método de Nessler [14].

### **Prueba catalítica**

La prueba catalítica de la deshidratación del 1-butanol se lleva a cabo por el método de flujo continuo, en lecho fijo, a presión atmosférica (642 mm Hg) y en un reactor que consiste en un tubo de cuarzo ( $d_{in} = 6,8$  mm). En el reactor se coloca, entre motas de lana de vidrio, una mezcla de 100,0 mg de muestra y 400,0 mg de polvo de cuarzo (malla entre 100-200); el reactor posee un diseño que evita el movimiento de la muestra sin causar caída de presión. Las muestras sulfatadas se activan calentándolas, in situ, a 10 K/min hasta 773 K por 0,5 h. con oxígeno (30 mL/min) como gas de arrastre. Para la reacción catalítica la muestra se deja enfriar a la temperatura de reacción y se emplea como gas de arrastre  $N_2$  seco, el cual se hace pasar por el burbujeador a 353 K, donde se satura con vapores de 1-butanol antes de llegar al lecho catalítico. La reacción se lleva a cabo a varias temperaturas de reacción y de flujo del gas de arrastre. La cantidad de 1-butanol en el gas de arrastre se determina por condensación del mismo a 263 K usando las mismas condiciones de la reacción catalítica sólo que en este caso se utiliza un lecho inerte. Para los aluminosilicatos permutita y ZSM-5, intercambiados con ión amonio, la activación se hace a 823 K por dos horas usando como gas de arrastre  $N_2$  seco para llevarlos a la forma protonada. De la misma manera, la muestra mesoporosa se activa pero a 673 K.

Los gases de la reacción se colectan por 4 a 7 minutos en bolsas de polietileno, diseñadas para este fin, herméticas y con válvula muestreadora. El gas se transfiere inmediatamente a recipientes de vidrio previamente evacuados y de volumen conocido ajustando a la presión atmosférica, para posteriormente ser analizados por cromatografía gaseosa. Previo a la recolección de gases se hace análisis cuantitativo de alquenos por medio de un volumen determinado de solución de bromo en

dicloroetano, 0,0044 M. La actividad del catalizador se determina en función del tiempo que toma decolorar una cantidad determinada de la solución de bromo (3,0 mL) y se calcula en mmoles de alqueno producido por gramo de catalizador activado por unidad de tiempo. El porcentaje de conversión se calcula por la relación de las moles totales de alqueno producidas y los moles/t de butanol que pasan por el catalizador.

### **Notación de muestras**

El código 20/Ce1/S3/ZrH, de una de las muestras, es el tipo usado para referenciar los diferentes catalizadores, el cual se interpreta como la muestra N.º 20 que contiene el catión cerio al 1% y sulfato al 3%, soportados en el óxido hidróxido de circonio (ZrH), estos porcentajes son nominales y están referidos al  $ZrO_2$ . En la parte de discusión y resultados se utiliza una forma más abreviada de denominación con indicación de los contenidos reales de sulfato y catión dopante.

### **Resultados y discusión**

Del trabajo anterior desarrollado [12, 13] en la síntesis y caracterización de circonia sulfatada quedaron varias inquietudes: la naturaleza del sulfato cuando éste se encuentra en bajos porcentajes, la influencia del pH en la coprecipitación y retención del sulfato en el óxi-hidróxido de circonio y la influencia de los cationes Ce, Sb o W sobre la acidez, ya que existe un efecto inductivo debido al alto estado de oxidación de dichos cationes.

En la tabla 1 se muestra influencia del pH en la retención del sulfato coprecipitado del 10% nominal sobre la circonia. Es evidente, por el porcentaje de sulfato determinado en las muestras seleccionadas, que el pH final tiene un gran efecto. A pH bajo es mayor la retención del sulfato que a pH neutro, mientras que por encima de éste la retención es muy pobre, cae en mayor proporción por cambio unitario en el pH. Para comparación se da el contenido de sulfato determinado de las respectivas curvas de TGA. Éste es menor y tiene alta incertidumbre debido a

que no se conocen todos los sectores de la curva donde salen especies con azufre.

Por análisis de la descomposición por calentamiento y desorción de sulfato en muestras de circonia sulfatada y seguimiento del pH de la disolución de los gases, se encuentra que parte del sulfato en muestras sintetizadas a pH ácido sale a baja temperatura debido a su débil retención.

En la tabla 2 se presenta el porcentaje de sulfato final de las muestras y su relación con el sulfato nominal. Se observa que el porcentaje de sulfato retenido por la circonia varía de acuerdo con la cantidad nominal inicial que se intenta coprecipitar. Así para muestras con 5, 10 y 20% nominal de sulfato se obtienen rangos de retención del

85-90, 70-75 y 45-55% respectivamente, lo que indica que el óxido hidróxido de circonio se satura en ión sulfato. Esta observación se asocia a un balance de carga superficial de las partículas, razonamiento que también se aplica a la dependencia de cantidad de sulfato y el pH. En esta tabla también se aprecia homogeneidad en la preparación de las muestras, por ejemplo las preparadas con el 10% nominal de sulfato presentan poca variación entre sí del contenido final de sulfato.

Sólo el cerio, en las muestras dopadas con cationes, hace incrementar la retención de sulfato por la matriz de la circonia. Por otro lado, se aprecia que el anclaje de los cationes dopantes en la circonia no es muy efectivo.

**Tabla 1** Efecto del pH final de precipitación de circonia sobre el contenido de sulfato

<i>Muestra*</i>	<i>pH de precipitación</i>	<i>Sulfato experimental (%)</i>	<i>Sulfato (%) TGA</i>
8A/S10/ZrH	5,0	8,0	3,6
8B/S10/ZrH	6,0	7,1	3,5
6/S10/ZrH	7,0	7,4	6,0
8C/S10/ZrH	8,0	4,0	2,6
11A/S10/ZrH	9,0	1,1	----

\* El sulfato nominal se mantuvo constante en 10%.

**Tabla 2** Contenido de sulfato en función del sulfato nominal inicial y de cationes dopantes

<i>Muestra**</i>	<i>Sulfato (%) nominal</i>	<i>Catión dopante (%) nominal</i>	<i>Sulfato (%) experimen.</i>	<i>Catión dopante (%) experimental</i>
19/S3/ZrH	3		2,5	
5/S5/ZrH	5		4,4	
6/S10/ZrH	10		7,4	
11C/S10/ZrH	10		7,5	
41B/S10/ZrH	10		7,9	
2-01/S20/ZrH	20		10,1	
39A/Ce0,9/S10/ZrH	10	0,9	8,8	0,7
53/Ce5/S10/ZrH	10	5,0	10,7	3,4
39B/W5/S10/ZrH	10	5,0	7,1	1,9
55/Sb5/S10/ZrH	10	5,0	7,5	2,4

\*\* pH de precipitación 7,0.

En la tabla 3 se aprecia el efecto del envejecimiento de la mezcla inicial de reactivos en la retención del sulfato por el material precipitado, el cual debe tenerse en cuenta para una buena reproducibilidad en la síntesis. La homogeneización prolongada del precipitado (envejecimiento) induce cambios que conducen a liberar parte del sulfato inicialmente retenido. Por esta razón, las muestras sintetizadas se homogeneizan por 10 minutos.

Como resultado de los anteriores análisis se prepararon muestras que se escalaron por un factor de seis veces la cantidad inicial de síntesis, para disponer de suficiente material para los diferentes ensayos catalíticos; muestras que se listan en la tabla 4.

### **Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las curvas de TGA para muestras representativas (figura 1), se analizan considerando tres rangos de temperatura: de 298 a 473, de 473 a 873 y de 873 a 1.173 K. Para el análisis de la pérdida de masa de las muestras se asume que tienen inicialmente la fórmula  $[13, 16] \text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que corresponde a la precipitación de circonia hidratada con coprecipitación de sulfato. En el primer rango el compuesto desprende agua de hidratación con relativa facilidad, como lo indica la pendiente de la curva. La región intermedia muestra la salida de agua residual, de agua producida por la deshidroxilación y parte del sulfato débilmente unido que sale como moléculas de ácido sulfúrico como se menciona antes. Este

**Tabla 3** Efecto del envejecimiento del precipitado sobre el contenido de sulfato

<i>Muestra**</i>	<i>Tiempo de envejecimiento (min)</i>	<i>Sulfato experimental (%)</i>
6A/S10/ZrH	10	7,4
6B/S10/ZrH	30	6,7
6C/S10/ZrH	120	6,0

\*\* pH de precipitación 7,0.

**Tabla 4** Lista general de muestras de uso en ensayos de catálisis

<i>Muestra<sup>a</sup></i>	<i>Sulfato (%) nom.</i>	<i>Catión (%) dopante nom.</i>	<i>Sulfato (%) experimen.</i>	<i>Catión dopante (%) experimen.</i>	<i>pH precipitación</i>
0,0SZ	0	-----	0,0	-----	7,0
2,2SZ	5	-----	2,2	-----	8,0
5,5SZ	10	-----	5,5	-----	7,0
9,9SZ	20	-----	9,9	-----	7,0
3,4Ce10,7SZ	10	5 Ce	10,7	3,4	7,0
2,4Sb7,5SZ	10	5 Sb	7,5	2,4	7,0
1,9W7,1SZ	10	5 W	7,1	1,9	7,0
Permutita				8,4 <sup>b</sup>	
Mesoporo				24,0 <sup>b</sup>	
ZSM-5				23,0 <sup>b</sup>	

a Nueva denominación de las muestras indicando el contenido experimental del porcentaje de sulfato y de catión dopante retenidos en la circonia.

b Relación molar Si/Al.

sulfato se aprecia en mayor proporción para muestras de contenido de sulfato mayor del 5% y pH de precipitación menores de 7.

Tal como se ha indicado antes, a pH entre 4 y 6 coprecipita mayor cantidad de sulfato, pero parte del mismo es de interacción débil con la matriz de circonia. La siguiente región es la de mayor interés porque comprende la salida de gases de la descomposición del sulfato principalmente como  $\text{SO}_3$  y  $\text{SO}_2$ . En esta parte se puede observar la fuerza de retención del sulfato medido por la temperatura de descomposición del mismo, su segregación indicada por el rango de temperatura de la descomposición y relacionada con la homogeneidad de los sitios de retención del sulfato y la cantidad de éste. Por las observaciones realizadas se encuentra que para compuestos con contenido de sulfato mayor del 5% y pH de precipitación menor de 7, el sulfato que se coprecipita tiene menor interacción y se descompone en el rango de 823 a 923 K. Para cantidades menores de sulfato coprecipitado se encuentra que es más fuertemente retenido y su descomposición ocurre en el rango de 1.073 a 1.223 K. Es importante para la catálisis con este tipo de material encontrar una relación entre la actividad del catalizador y la fuerza de retención del sulfato. La descomposición del sulfato, en regiones específicas de temperatura para las cantidades anotadas, demuestra que las fuerzas de interacción circonia-sulfato quedan predeterminadas para cada cantidad.

### Análisis de curvas de TPD

Las curvas de TPD de amoníaco de las muestras de circonia sulfatada, mostradas en la figura 2A, tienen similitud de forma con respecto a la caracterización de sus sitios ácidos, pero no muestran un orden lineal creciente respecto al contenido de sulfato. Existe un máximo, más bien cerrado, respecto a la creación total de centros ácidos. Otra característica importante es que, excepto por la muestra 5,5SZ, todas las otras presentan la misma forma y distribución de los sitios ácidos. No existen sitios que por este método se puedan catalogar de alta acidez. Los sitios ácidos por

encima de 673 K son muy pocos. En el rango de baja acidez (373-573 K) se observa que el sulfato sí causa cambios en la naturaleza de la circonia, mostrando que se crean sitios ácidos en cantidad que supera el doble de los que tiene el blanco,  $\text{ZrO}_2$  sin sulfato (muestra 0,0SZ). La muestra 5,5SZ es excepcional en cuanto presenta el mayor contenido de sitios ácidos por cantidad de sulfato y además presenta dos bandas de sitios con máximos centrados en 623 y 723 K con características de alta acidez. Corma et al [17], en su trabajo de circonia sulfatada por impregnación, hace referencia a esta segunda banda y la ha catalogado como la banda que comprende los verdaderos sitios superácidos. Otro aspecto que se observa es que los cationes dopantes W, Ce y Sb no están cambiando notoriamente la acidez superficial de la circonia sulfatada. La cantidad de sitios ácidos y su fuerza en las muestras dopadas son comparables con la de la muestra 9,9SZ ya que estas muestras tienen un porcentaje de sulfato entre 7,0 y 11.

La interacción del sulfato con la circonia, deducida de los resultados de TGA, no indica que las muestras con el sulfato más fuertemente retenido posean los centros de acidez más fuertes. Este es el caso de la muestra 2,2SZ con el sulfato más fuertemente retenido y el TPD de amoníaco indica que tiene los centros de acidez más débiles.

Los aluminosilicatos de comparación muestran otros aspectos de la correlación de la acidez por

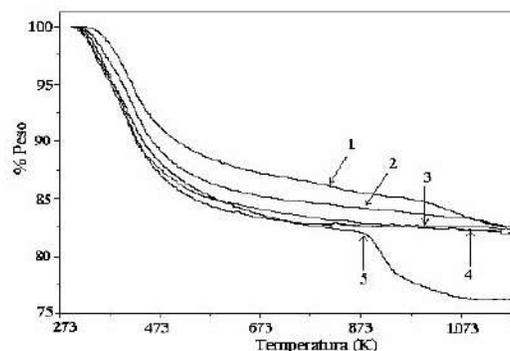


Figura 1 TGA de muestras representativas de circonia sulfatada. 1) 4,4SZ; 2) 2,2SZ; 3) 0,0SZ; 4) 1,1SZ; 5) 6,8SZ

el TPD de amoniaco (figura 2B). Es de señalar que los resultados obtenidos son similares a los publicados en la literatura [4, 18, 19]. Para ZSM-5 se tiene una banda ancha de salida de amoniaco centrada a 700 K que caracteriza los centros de acidez fuerte. La otra banda a 523 K ha sido catalogada como originada por una interacción débil con la zeolita y no es indicativa de centros de acidez. La muestra de mesoporo Al-MCM-41 presenta diferencias en comparación con la permutita, aluminosilicato de naturaleza amorfa [20]. El mesoporo muestra una naturaleza bimodal de sus centros ácidos: una banda ancha de acidez intermedia entre 550 y 700 K (centrada en 623 K) que comprende el 38% de los centros ácidos y otra, centrada en 773 K y con un total del 18% de los centros ácidos, contiene sitios de mayor fuerza de acidez que los de la ZSM-5. La permutita, por el contrario, presenta un continuo de sitios ácidos que decrece en concentración con respecto a su temperatura de desorción. Si se integra el mismo sector de temperaturas para el cual se desorbe amoniaco de sitios de igual fuerza de acidez que los de la zeolita ZSM-5, estos sumarían 38%.

La observación general es que la cantidad de sitios ácidos totales de las muestras sulfatadas es la mitad de la que se encuentra en cada aluminosilicato y además está segregada en los sectores de acidez débil e intermedia.

### Resultados de la prueba catalítica

Los resultados del análisis de los alquenos totales provenientes de la deshidratación del 1-butanol se resumen en la tabla 5. En ella se expresa la actividad de los diferentes catalizadores como la rata de alquenos producida por la unidad de masa actual del catalizador, la cual corresponde a la masa remanente después de la activación. Por pruebas adicionales de análisis de sulfatos y de difracción de rayos X, se ha comprobado que bajo las condiciones de activación el catalizador no pierde sulfato y permanece amorfo.

Solo unas pocas muestras presentan actividad a 423 K; son notorias las muestras de circonia con mayor contenido de sulfato (9,9SZ), la de la muestra de circonia sulfatada y dopada con cerio (3,4Ce10,7SZ) y la del aluminosilicato

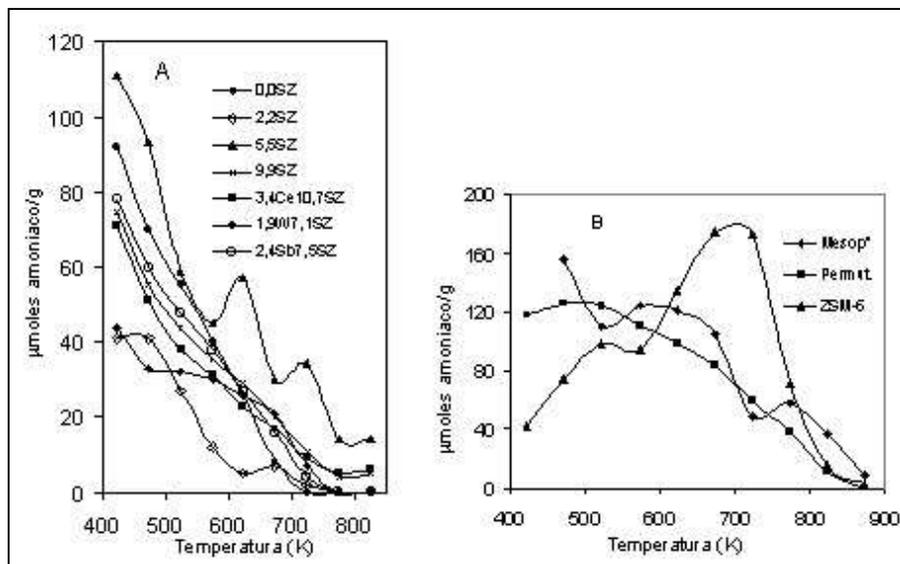


Figura 2 Curvas de desorción de amoniaco (TPD). A) muestras de circonia sulfatada con dopaje de cationes o sin él. B) Muestras de referencia, aluminosilicatos

**Tabla 5** Actividad catalítica en la reacción de deshidratación del 1-butanol, mmoles/g/ h

Condición <sup>a</sup> Tr (K)	Catalizador <sup>b</sup>									
	0,0SZ	2,2SZ	5,5SZ	9,9SZ	3,4Ce 10,7SZ	2,4Sb 7,5SZ	1,9W 7,1SZ	ZSM-5 Si/Al = 23,0	Mesop. Si/Al = 24,0	Permutita Si/Al = 8,4
423/F <sub>1</sub>	NA	NA	NA	3,7	0,40	NA	NA	NA	1,7	NA
473/F <sub>1</sub>	NA	NA	11,1	3,1	3,5	0,6	2,0	3,1	5,8	6,1
523/F <sub>1</sub>	NA	0,9	9,8	11,1	13,0	6,3	11,2	9,8	11,9	11,5
623/F <sub>1</sub>	0,48	12,7	14,5	13,5	14,5	9,3	14,1	6,0	15,6	13,8
623/F <sub>2</sub>	0,52	16,7	19,0	19,2	19,8	12,3	18,6	9,6	20,7	17,4

a Tr = temperatura reactor, F = flujo gas de arrastre, F<sub>1</sub> = 54,3 mL/min y F<sub>2</sub> = 76,4mL/min.

b NA = No activo.

mesoporoso. La muestra dopada con cerio presenta actividad a esa temperatura, más por su contenido de sulfato que por el efecto del cerio. En general, las muestras dopadas con cationes no tienen un efecto sinérgico de incrementar la acidez y, por lo tanto, en la actividad de las muestras. Por los resultados se deduce que el cerio tiene comportamiento neutro y el antimonio reduce notablemente la actividad. El efecto del tungsteno es intermedio. La actividad del mesoporo a estas condiciones es explicable por los centros de fuerte acidez que posee, los cuales lo diferencian de la permutita.

Entre los catalizadores de circonia sulfatada es excepcional la muestra 5,5SZ; este catalizador es el de mayor número de centros ácidos con una fracción de ellos de alta acidez, como lo indica su TPD de amoníaco. En la reacción de deshidratación presenta alta actividad a 473 K con conversión del 96,6% pero que pronto decae a un valor menor.

Para la temperatura de reacción de 523 K los catalizadores de circonia sulfatada dopados o no presentan una actividad similar, a excepción de la muestra con antimonio. La circonia sin sulfatar (0,0SZ) solo presenta actividad desde temperaturas de 623 K con una conversión de 19,7%. A esta condición, la actividad es 40 veces menor que la actividad de la mejor muestra sulfatada.

Esta prueba muestra que el mesoporo presenta actividad similar a la más activa de las muestras de circonia sulfatada y un poco mayor que la permutita con mayor cantidad de aluminio.

Es importante notar el efecto del agua sobre la actividad de los catalizadores de circonia sulfatada. Éstos no son totalmente activos desde el inicio del paso del 1-butanol; la producción de alquenos se incrementa en forma progresiva en el lapso de 30 a 40 min, aparentemente por el agua formada en la deshidratación. Este hecho se probó haciendo pasar vapores de agua por el lecho catalítico por 20 a 30 min e inmediatamente cambiando el sistema al paso del 1-butanol; se notó que el catalizador trabajó a máxima actividad desde el inicio.

La prueba catalítica deja ver el efecto que tiene el sulfato sobre la actividad de los catalizadores, algunos son activos desde temperaturas de 423 K y la circonia, sin sulfato, solo empieza a tener cierta actividad desde 623 K.

No se nota gran diferencia de la actividad de los catalizadores sulfatados con el contenido creciente del mismo cuando la reacción se lleva a cabo a 623 K, aparentemente el efecto se nivela. A baja temperatura de reacción (423-473 K), las muestras con alto contenido de sulfato manifiestan buena actividad. Es posible que el sulfato con la hidratación parcial de la muestra opere como

un ácido montado. Esto se discutirá más adelante en conjunto con los resultados de la catálisis de la reacción por el ácido sulfúrico.

La tabla 6 muestra el porcentaje de conversión alcanzado por los catalizadores en función de la rata de alquenos producido sobre la rata de 1-butanol alimentado. Se observa que las muestras sulfatadas presentan una conversión entre el 80 y el 90% para contenidos de sulfato entre el 2,2 y el 10,7%. Entre las muestras dopadas se encuentra que el antimonio ejerce un efecto negativo sobre la actividad del catalizador, reduciendo su conversión a un máximo del 57%, a pesar de poseer alto nivel de sulfato (7,5%).

Entre los aluminosilicatos, ZSM-5, mesoporo y permutita, se resalta la alta conversión del mesoporo. La zeolita ZSM-5 tiene un máximo de conversión del 72,5%, el cual decae en el tiempo por la rápida formación de material carbonoso debido a su fuerte acidez y tamaño de poro, que conducen a la obtención de productos de la deshidratación colaterales, como se evidencia cualitativamente en los cromatogramas por los picos extras a los esperados de la deshidratación del alcohol. Las muestras sulfatadas también producen carbonización pero la actividad no decae durante la prueba catalítica que demora de 2 a 4 horas. Para las muestras 5,5SZ y 9,9SZ la reacción se extendió hasta 27 horas de uso acumulado sin notarse disminución de la actividad catalítica, aunque se nota mayor acumulación de material carbonoso (por observación del color su-

perficial, gris-negro). Las muestras de permutita y mesoporo no presentan el anterior problema, ellas permanecen de color claro, al menos en uso hasta por 25 horas.

El incremento del flujo del gas de arrastre de F<sub>1</sub>, 54,3 a F<sub>2</sub>, 76,43 mL/min, aumenta la cantidad de 1-butanol que llega al catalizador. El efecto que se observa es un poco de incremento en la actividad indicando que los catalizadores poseen todavía centros de acidez para lograr mayor conversión. Un flujo mayor del indicado para F<sub>2</sub>, origina saturación del catalizador y por consiguiente más salida de 1-butanol sin transformación.

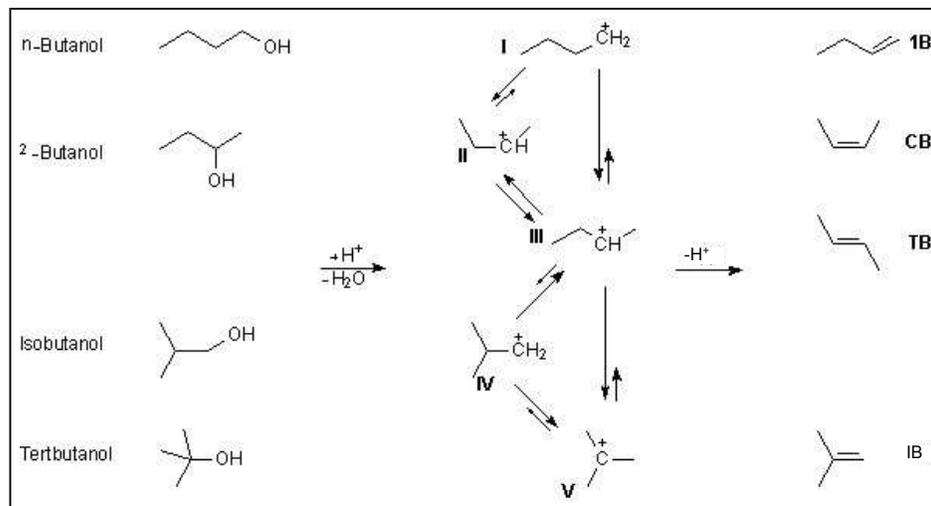
#### Análisis cromatográfico

Para el mejor análisis y entendimiento de la presencia de los diferentes isómeros en la deshidratación del 1-butanol se presenta, en la figura 3, el esquema general de la deshidratación catalítica de alcoholes C<sub>4</sub>, sus productos y las transformaciones de los diferentes carbocationes generados por los diferentes equilibrios que se presentan entre ellos [21]. La abundancia de un isómero en particular dependerá del alcohol de partida, de la naturaleza del catalizador, de las condiciones cinéticas de la reacción y de las condiciones termodinámicas del medio. Esta última condición se hace importante a temperaturas superiores a 673 K, afectando los equilibrios entre los isómeros. Del 1-butanol se genera el carbocatión primario el cual pasa rápidamente al secundario que es más estable y da lugar a los isómeros cis y trans-bu-

**Tabla 6** Porcentaje de conversión catalítica en la reacción de deshidratación del 1-butanol

Condición <sup>a</sup> Tr (K)	Catalizador								Mesop. Si/Al = 24,0	Permutita Si/Al = 8,4
	0,0SZ	2,2SZ	5,5SZ	9,9SZ	3,4Ce 10,7SZ	2,4Sb 7,5SZ	1,9W 7,1SZ	ZSM-5 Si/Al = 23,0		
473/F <sub>1</sub>	0,0	0,0	96,6	25,9	22,0	5,2	17,8	32,2	54,8	53,3
523/F <sub>1</sub>	0,0	5,2	61,4	66,6	76,9	42,2	71,8	72,5	81,0	70,7
623/F <sub>1</sub>	19,7	66,6	81,4	72,5	73,9	55,9	81,4	44,0	94,7	77,7
623/F <sub>2</sub>	---	67,3	82,5	79,6	88,4	57,0	81,8	50,0	97,0	74,7

a Tr = temperatura reactor, F = flujo gas de arrastre, F<sub>1</sub> = 54,3 mL/min y F<sub>2</sub> = 76,4 mL/min.



**Figura 3** Esquema de reacciones de deshidratación de alcoholes C<sub>4</sub>, trayectoria principal de deshidratación y posibles rearrreglos del carbocatión intermediario [21].

teno, siendo este último de conformación más estable. El carbocatión terciario que da lugar al isobuteno se forma, de acuerdo con la literatura, en condiciones de alta acidez.

Para cada catalizador y para las diferentes condiciones de la reacción se analizan los productos por cromatografía gaseosa la cual muestra que la deshidratación del 1-butanol produce 1-buteno (1B), cis y trans-buteno (CB y TB) y, uno menos frecuente en este tipo de reacciones, el isobuteno (IB), los cuales están de acuerdo con la presencia de sitios ácidos débiles, intermedios, fuertes y muy fuertes respectivamente.

El orden de requerimiento de acidez para la obtención de los anteriores productos del 1-butanol, de acuerdo con la literatura [8, 22, 23], se

presenta en la tabla 7, la cual muestra el tipo de acidez del catalizador dependiendo de la abundancia de los productos y por comparación con la deshidratación del 4-metil-2-pentanol (M4P2) y según la escala de acidez H<sub>r</sub>, que está basada en indicadores tipo carbinol [22].

Los catalizadores de circonia sulfatada presentan, dependiendo de la cantidad de sulfato y de la temperatura de reacción, mayor o menor proporción de isobuteno. El catalizador con 2,2% de sulfato no lo presenta en las condiciones examinadas; los catalizadores con 5,5 y 9,9% de sulfato lo presentan a 523 y 623 K, no incrementándose por el aumento de la temperatura. La catálisis con la circonia sin sulfatar presenta resultados interesantes. Este material es activo alrededor de 623 K y muestra los cuatro productos anotados,

**Tabla 7** Clasificación de la fuerza de acidez de catalizadores con base en los productos de la deshidratación del 4-metil-2-pentanol (M4P2). Resultado esperado para el 1-butanol en paréntesis

Tipo de isómero	Tipo de sitio ácido	Escala de acidez, H <sub>r</sub>
Deshidratación simultánea (1)-(2) (1-buteno)	Débil	4,75 ≥ H <sub>r</sub> > 0,82
Isomerización cis y trans. (cis y trans-buteno)	Fuerte	-4,04 ≥ H <sub>r</sub> > -6,63
Isomerización esqueleto (isobuteno)	Muy fuerte	-6,63 ≥ H <sub>r</sub>

siendo el de mayor proporción el 1-buteno que concuerda con la acidez característica, esto es, débil; a temperaturas más elevadas, de 673 y 723 K, se observa que se incrementa la conversión pero se empiezan a obtener otros productos por reacciones colaterales.

La circonia sulfatada tiene una acidez fuerte para la reacción llevada a cabo, pero no es tan extraordinaria si se compara con la del ácido sulfúrico al 75%, el cual a 383 K alcanza una conversión del 100%. A 353 K no se detecta producción de alquenos. La transformación a trans y cis-buteno como productos mayoritarios es alta e indicativa de la fuerte acidez.

La relación de isómeros CB/TB y 1B/TB mostrada en la figura 4 corrobora el comportamiento de la abundancia relativa de los productos. La acidez fuerte deshidrata rápidamente el alcohol y ocurren transformaciones de los productos a la forma más estable del carbocatión, razón por la cual el 1-buteno es el de menor abundancia. En la catálisis con la circonia pura se obtiene una alta abundancia relativa de 1-buteno (1B) el cual es el esperado para un compuesto donde abundan los centros de acidez débiles. La presencia de cis y trans-butenos, en este caso, es más de origen termodinámico debido a la temperatura de reacción que se emplea, 623 y 673 K para esta muestra. La producción de isobuteno, en mayor proporción que con los otros catalizadores, es sorpresiva y de gran interés. Por un lado la isomerización esquelética en la deshidratación del 1-butanol se espera que ocurra en sistemas de acidez muy fuerte y a relativamente alta temperatura. En este caso se observa que es más favorable para la producción de isobuteno la temperatura más baja de las ensayadas, 573, 623 y 673 K.

De los resultados es concluyente que la superficie de la circonia es modificada por la adición de pequeñas cantidades de sulfato. Por ejemplo, la muestra 2,2SZ tiene mayor actividad que la circonia pura pero no produce isobuteno; mientras que la muestra 5,5SZ es la segunda en importancia en producir isobuteno y en este caso es razonable adjudicarlo a la fuerte acidez que presenta esta

muestra en particular. Esta característica es compartida con las muestras 9,9SZ, 3,4Ce10,7SZ, permutita y mesoporo.

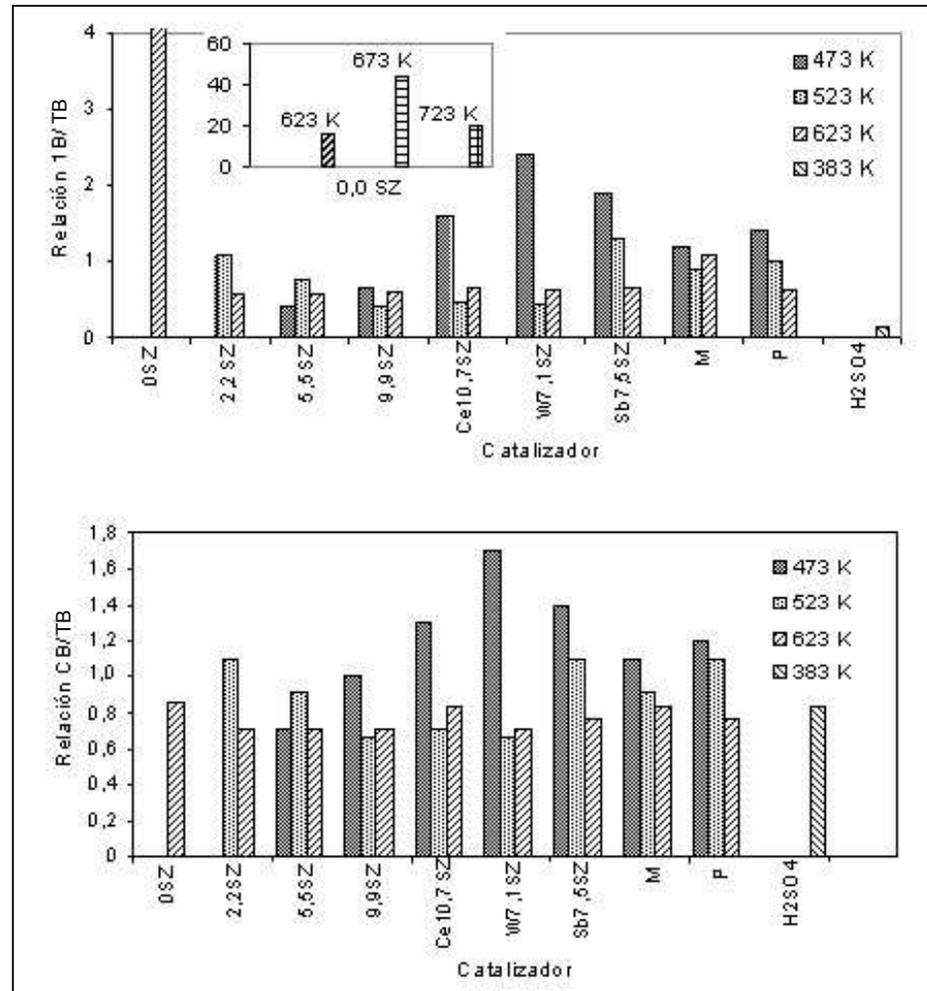
Un análisis de la tendencia de las relaciones CB/TB y 1B/TB a dos temperaturas permite observar que los catalizadores sulfatados, incluyendo los dopados con metales a 623 K, se nivelan a valores de 0,71 y 0,56 respectivamente no permitiendo diferenciarlos en su acidez. La acidez de la permutita es cercana a los anteriores valores y el mesoporo manifiesta tener menos acidez al obtenerse valores un poco mayores, de 0,83 y 1,1 respectivamente. A 473 K las mismas relaciones presentan mayor variabilidad. Para la relación CB/TB el rango es de 0,71 a 1,7 y para la relación 1B/TB, de 0,4 a 2,4, lo que puede ser usado para diferenciar las muestras en su fuerza de acidez. Por ejemplo, la muestra 5,5SZ con valores de 0,71 y 0,4 resulta ser de mayor acidez que la muestra 9,9SZ con valores de 1,0 y 0,67 respectivamente; las muestras dopadas con cationes y sulfatadas, siguiendo estos parámetros, tendrían el orden de fuerza de acidez creciente: 1,9W7,1SZ, 2,4Sb7,5SZ y 3,4Ce10,7SZ; igualmente, la permutita y el mesoporo serían un poco más ácidas que las muestras dopadas y sulfatadas y, entre sí, el mesoporo es un poco de mayor acidez que la permutita.

## Conclusiones

Los resultados comparativos de la deshidratación del 1-butanol como prueba catalítica de la acidez de sólidos resulta ser sencilla, rápida y diferenciadora de esta propiedad en los sólidos examinados.

La medida de la actividad en la reacción de deshidratación del 1-butanol permite diferenciar la fuerza de acidez de los sólidos examinados. Los sólidos con centros de acidez más fuerte muestran actividad a más baja temperatura.

La abundancia relativa de los isómeros, 1B/TB, CB/TB, y IB/TB, a una temperatura específica de reacción, permite adicionalmente categorizar los sólidos que tengan actividad semejante a baja



**Figura 4** Análisis cromatográfico presentado como relaciones de la abundancia relativa de los productos de las reacciones catalíticas a diferentes temperaturas

temperatura. En el orden 1-buteno, cis y trans-buteno, e isobuteno es la exigencia creciente de la fuerza de acidez para que prime uno de estos productos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Instituto de Química y por la financiación del proyecto a la Universidad de Antioquia (CODI: IN 272 CE).

### Referencias

1. Brown, A. S. C. et al. "Sulfated metal oxide catalysts, superactivity through superacidity?". En: *Green Chemistry*. February, 1999. pp. 17-20.
2. Babou, F. et al. "Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study". En: *J. Catal.* Vol. 152. N.º 2. 1995. pp. 341-349.
3. Escalona Platero, E. et al. "FTIR studies on the acidity of sulfated zirconia prepared by thermolysis of zirconium sulfate". En: *J. Catal.* Vol. 162. N.º 2. 1996. pp. 268-276.

4. Katada, N. et al. "Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium". En: *J. Phys. Chem. B*. Vol. 101. N.º 31. 1997. pp. 5.069-5.977.
5. Berteau, P. and B. Delmon. "Modified aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub> TPD". En: *Catalysis Today*. Vol. 5. 1989. pp. 121-137.
6. Shen, J. et al. "Microcalorimetric and infrared studies of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by basic metal oxides". En: *J. Phys. Chem.* Vol. 98. N.º 33. 1994. pp. 8.067-8.073.
7. Jozefowicz, L. C. et al. "Microcalorimetric investigation of H-ZSM-5 zeolites using an ultrahigh-vacuum system for gas adsorption". En: *J. Phys. Chem.* Vol. 98. N.º 33. 1994. pp. 8.053-8.060.
8. Berteau, P. and B. Delmon. "Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction". En: *Appl. Catal.* Vol. 70. 1991. pp. 307-323.
9. Berteau, P. et al. "Role of the acid-base properties of aluminas, modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and silica-alumina in 1-butanol dehydration". En: *Appl. Catal.* Vol. 31. 1987. pp. 361-370.
10. Costa, E. et al. "Synthesis of ZSM-5 zeolites in the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system". En: *J. Catal.* Vol. 107. N.º 2. 1987. pp. 317-324.
11. Pérez, O. et al. *IV Simposio de Catálisis*. Editorial Universidad Industrial de Santander. Colombia. 1996.
12. Moreno, J. A. et al. "Síntesis y caracterización de óxidos sulfatados de hierro". En: *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis*. Vol. 12. 1998. pp. 42-54.
13. Rincón, F. et al. "Síntesis de óxido de circonio sulfatado". En: *Revista Facultad de Ingeniería*. N.º 16. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. Junio, 1998. pp. 144-151.
14. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 16<sup>th</sup> edition. Washington: American Public Health Association. 1985.
15. Sandell, E. B. *Colorimetric Metal Analysis*. 3<sup>rd</sup> ed. 1958.
16. Rijnten, H. Th. *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*. N. Y. Academic Press. Ch. 7. 1970. pp. 316-372.
17. Corma, A. et al. "Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> superacid catalysts". En: *Appl. Catal. A*. Vol. 116. 1994. pp. 151-163.
18. Kapustin, G. I. et al. "Determination of the number and acid strength of acid sites in zeolites by ammonia adsorption. Comparison of calorimetry and temperature-programmed desorption of ammonia". En: *Appl. Catal.* Vol. 42. 1988. pp. 239-246.
19. Niwa, M. et al. "Temperature-programmed desorption of ammonia with readsorption based on the derived theoretical equation". En: *J. Phys. Chem.* Vol. 99. 1995. pp. 8.812-8.816.
20. Corma, A. et al. "Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and USY zeolite". En: *J. Catal.* Vol. 159. N.º 2. 1996. pp. 375-382.
21. Macho, V. et al. "Dehydration of C<sub>4</sub> alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C<sub>4</sub> alkenes". En: *Appl. Catal.* Vol. 214. 2001. pp. 251-257.
22. Damon, J-P. et al. "Acidic properties of silica-alumina gels as a function of chemical composition". En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. Vol. 73. 1977. pp. 372-380.
23. Damon, J-P. et al. "Contribution of catalytic selectivity measurements to the characterization of surface acidity". En: *J. Colloid and Interface Sci.* Vol. 55. 1976. pp. 381-387.