

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR SÓLIDO DE CARÁCTER ÁCIDO

2. Preparación y Caracterización

Miguel Angel Gómez García*, Watson L. Vargas

Recibido: Diciembre 12/97 - Aceptado: Julio 21/98

Keywords: solids acid catalyst, esterification, sulfated zirconium oxide.

RESUMEN

Se sintetizó un catalizador sólido de carácter ácido. El catalizador, que consta de óxido de zirconio y un compuesto de ion sulfato, se preparó variando la temperatura de calcinación, la temperatura de precipitación y la concentración de la fuente de ion sulfato. Las muestras se caracterizaron mediante TGA, XRD, SEM, EDX, FTIR y la acidez se determinó mediante adsorción-desorción con piridina. Los resultados del análisis de TGA muestran la buena resistencia térmica del material. La prueba de XRD establece la existencia de la fase tetragonal y monoclinica y su dependencia con el contenido de ion sulfato sobre la superficie catalítica. Las pruebas de EDX muestran la distribución de los componentes en el catalizador. La acidez determinada fue de 5.46 meq/g. Se especifica y discute la importancia del catalizador; la naturaleza de las especies activas y la relación de las variables involucradas en el método de preparación.

ABSTRACT

A solid acid catalyst has been synthesized. The catalyst, made from zirconium oxide and a sulfated ion, was prepared by changing calcination and precipitation temperatures and the concentration of ion sulfate. The catalyst were characterized by TGA, XRD, SEM, EDX, FTIR, and the acidity was determined by pyridine adsorption-desorption technique. The TGA data show the catalyst thermal resistance. The XRD data show the catalyst crystal phase in the tetragonal and monoclinical form. The crystal structure of sulfated zirconium is also affected by the sulfur content. The EDX data show the catalyst element distribution. The acidity determined was 5.46 meq/g. The catalyst's importance, nature of active sites and variable's relation is presented and discussed.

INTRODUCCIÓN

La preparación y el uso de los catalizadores sólidos fuertemente ácidos es, actualmente, un área activa del desarrollo para una gran cantidad de procesos, tales como la isomerización (1), *cracking* (2), hidrogenación de hidrocarburos (3), hidratación, alquilación, nitración, condensación, eterificación, oxidación, polimerización, esterificación, entre otros (4); aunqu su uso es aún limitado.

El desarrollo del catalizador enfocado hacia la reacción de esterificación a acetato de metilo (5), basado en el método propuesto por Trimm (6), estableció muchos materiales candidatos para ser utili-

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Santafé de Bogotá.

*Dirección actual: Universidad Nacional de Colombia, Manizales.

E-mail: mgomez@nevado.manizales.unal.edu.co

zados en esta aplicación particular de la catálisis ácida. Entre estos se cuentan los minerales arcillosos naturales, óxidos metálicos y sulfuros, sales metálicas, mezclas de óxidos, resinas de intercambio catiónico, ácidos resinsulfónicos perfluorados y heteropoliácidos (4,7). Se escogió como candidato el óxido de zirconio (ZrO_2) debido a sus propiedades superficiales especiales, tales como la presencia de sitios ácidos y básicos además de sus propiedades oxidantes y reductoras (9). Recientemente, se ha encontrado que la adición del ion sulfato conlleva al aumento de las propiedades ácidas del óxido de zirconio generando un nuevo catalizador con muy buenas propiedades ácidas (4,5, 10-12).

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados utilizando las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), para la determinación de la estabilidad térmica y la concentración total de sitios ácidos sobre la superficie del catalizador mediante adsorción-desorción con piridina; difracción de rayos-X (XRD), para la determinación de la cristalinidad y fase cristalina del catalizador; espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX), para la determinación superficial de los cationes; microscopía electrónica de barrido (SEM), caracterización de la morfología de la superficie (tamaño aparente de cristal, estado de agregación, etc.); espectroscopía de infrarrojo por reflectancia difusa (FTIR) que proporciona información acerca de la función de los diferentes sitios superficiales. La actividad catalítica de los catalizadores sinte-

tizados se probó para la reacción de esterificación a acetato de metilo.

EXPERIMENTAL

Reactivos.

Oxicloruro de zirconio octa-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, pureza > 99%); hidróxido de amonio (28 %), ácido sulfúrico (96 %); se usaron para preparar el óxido de zirconio sulfatado. El precursor de platino fue el ácido hexacloroplátinico H_2PtCl_6 (0.0015 M). Para la reacción se utilizó metanol y ácido acético grado analítico. Para el análisis de acidez se utilizó piridina con una pureza mayor al 99%. Como comparación se utilizó resinas ácidas de intercambio: Amberlist 15 (Rohm & Hass), Purolite CT-124 (Bro-Tech Corp.) y ácido sulfúrico (98 %).

Preparación del catalizador.

Para preparar el óxido de zirconio se utilizó como precursor el oxicloruro de zirconio octa-hidratado grado analítico, el cual fue disuelto en agua desionizada a 303 K, agregando hidróxido de amonio (28 %) gota a gota sobre la solución acuosa hasta alcanzar un pH > 8. El hidróxido, precipitado a dos temperaturas diferentes (tabla I), se filtró y lavó con agua desionizada hasta que no se detectó ion cloruro en las aguas de lavado.

Seguidamente se secó el hidróxido de zirconio a 400 K durante 12 horas. El hidróxido seco se trató mecánicamente

Tabla I. Niveles de las variables de trabajo.

Valor/ Variable	Temperatura de Calcínación	Temperatura de precipitación	Concentración Fuente de ion Sulfato mol/mL
Alto (↑)	1073 K	298 K	0.0184
Bajo (↓)	873 K	333 K	0.0005

hasta lograr un tamaño de partícula de aproximadamente malla 100. El zirconio sulfatado se preparó por impregnación del correspondiente hidróxido, por dos horas, con ácido sulfúrico a dos concentraciones diferentes (tabla 1). El hidróxido tratado se llevó a la estufa por 12 horas a 400 K hasta secado completo. Seguidamente se calcinó la muestra a dos temperaturas diferentes durante 6 horas. El catalizador preparado se guardó en un recipiente sellado hasta su utilización.

Las variables de trabajo y las condiciones utilizadas se resumen en la tabla 1.

El valor de las variables se fijó según el método de la Variable Crítica (13). Los diferentes catalizadores preparados se presentan en la tabla 2.

Caracterización.

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó un termoanalizador TA 2950 1000 °C microbalance con un flujo de nitrógeno seco de 55 mL/min. y una velocidad de calentamiento de 20 °C. La difracción de rayos-X (XRD) se efectuó

en un difractómetro RIGAKU EM 200 "Miniflex" con fuente de radiación de Ka de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con velocidad del goniómetro de 2°/min.

Las pruebas de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) y microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizaron con un microscopio de barrido con detector de Rayos X EDAX-PRIME. Para el análisis, la muestra pulverizada fue metalizada con ánodo de grafito.

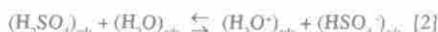
La espectroscopía de infrarrojo por reflectancia difusa con transformada de fourier (FTIR), se hizo en un espectrofotómetro NICOLET 510 P FTIR. La muestra se diluyó en KBr al 1%. Este análisis se centra en el estudio de la forma en que se encuentra el ion sulfato sobre la superficie, basándonos en los datos reportados en la literatura como criterio de comparación (5,12,16,20-22).

Estudios de difracción muestran que el ion sulfato es una molécula no lineal simétrica, y presenta tres modos o patrones básicos de vibración. Las frecuencias de los modos normales de vibración

Tabla 2. Combinación de los niveles de las variables de trabajo.

Catalizador	Variables		
	Temperatura de Calcinación	Temperatura de precipitación	Concentración Fuente de ion Sulfato
1.	↑	↑	↑
2.	↑	↑	↓
3.	↑	↓	↑
4.	↑	↓	↓
5.	↓	↑	↑
6.	↓	↑	↓
7.	↓	↓	↑
8.	↓	↓	↓

o fundamentales para el SO_2 corresponden a las tres bandas más intensas del infrarrojo. La literatura reporta además que existe un efecto reversible del agua sobre las especies sulfatadas sobre la superficie de zirconio, generándose un equilibrio de ionización y deshidratación del ácido sulfúrico, fuente de sulfato, como:



Los valores se encuentran reportados en la tabla 3.

Adicionalmente se presentan datos reportados para otras especies, tabla 4.

La actividad catalítica se determinó para la reacción de esterificación de metanol con ácido acético. Los resultados de actividad de los catalizadores preparados fueron comparados contra catali-

zadores comerciales, tales como el ácido sulfúrico, y resinas de intercambio como Amberlist 15 y Purolite CT-124. El metanol fue primero alimentado al reactor y luego calentado hasta la temperatura de reacción, se adicionó luego el catalizador y posteriormente el ácido acético. El momento de la adición del ácido acético se consideró, entonces, como el inicio de la reacción. Los reactantes se alimentaron en una relación de metanol/ácido acético de 3:1. Muestras de aproximadamente 1.0 mL fueron tomadas cada 5 minutos durante los primeros 20 minutos de reacción, y luego cada 10 minutos hasta completar 1 hora de reacción. Las muestras fueron sometidas a centrifugación para separar el catalizador que las acompañaba y permanecieron refrigeradas hasta su análisis cromatográfico.

La carga de los distintos catalizadores se realizó de manera que se mantuviera la igualdad de equivalentes gramo entre ellos. Los equivalentes ácidos del catalizador preparado se obtienen del análisis termogravimétrico y para las resinas, de

Tabla 3. Longitud de onda para compuestos sulfatados (22)

Modo de vibración	Longitud de onda
$(\nu_{\text{S-O}})_{\text{AS}}$	1368 cm^{-1}
$(\nu_{\text{S-O}})_{\text{S}}$	1250 cm^{-1}
$(\nu_{\text{S-O}})_{\text{AS}}$	1040 cm^{-1}
$(\nu_{\text{S-O}})_{\text{S}}$	853 cm^{-1}

Tabla 4. Longitud de onda para diferentes especies de sulfato (22)

Especie	Longitud de onda (cm^{-1})
$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}$, Bidentado	$\nu_1 = 997$ $\nu_3 = 1207, 1136, 1053$
$(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ads}}$	1680
$(\text{HSO}_4^-)_{\text{ads}}$	1322, 1200
$(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ads}}$	1368, 1250, 1040, 853
$(\text{SO}_3^-)_{\text{ads}}$	1387 - 1393, 1027, 953

medir su capacidad de intercambio mediante valoración.

RESULTADOS

Análisis termogravimétrico (TGA).

Las curvas de la figura 1 representan las pérdidas de peso experimentadas por el catalizador durante el tratamiento térmico entre 100 °C y 800 °C. La curva correspondiente al óxido de zirconio puro (cat. 1), presenta dos zonas definidas de pérdida de peso. Una zona inicial correspondiente al intervalo entre 100 °C y 350 °C, que corresponde a una deshidratación rápida, seguida por una deshidroxilación. Estas pérdidas son atribuibles a agua débilmente coordinada que se libera fácilmente con el calentamiento. A partir de los 400 °C se generan nuevas pérdidas las cuales permanecen más allá de los 800 °C sin lograr estabilizarse.

Las muestras de óxido de zirconio sometidas al tratamiento con ion sulfato presentan dos zonas claras de pérdidas de peso con su estabilización final. Al igual que el óxido de zirconio puro, todas las muestras presentan el mismo com-

portamiento en el intervalo entre 100 °C y 300 °C. Las curvas, correspondientes a los catalizadores 1 y 7 respectivamente, presentan pérdidas escalonadas en el intervalo inicial lo cual se puede atribuir a las pérdidas de agua superficial ($T < 250$ °C) y al agua de coordinación y condensación de los grupos hidroxilos presentes dentro de la matriz del catalizador (250 °C $< T < 350$ °C). Adicionalmente, se presentan grandes pérdidas a partir de los 500 °C aproximadamente y hasta los 750 °C atribuibles a la descomposición del ion sulfato adsorbido sobre la superficie catalítica a SO_3 o SO_2 (14).

La curva correspondiente al catalizador 9 (catalizador 7 tratado con platino), presenta una mejor estabilidad térmica que las muestras sulfatadas sin este compuesto, puesto que la pérdida del sulfato se empieza a presentar a partir de los 600 °C, aunque las pérdidas a 800 °C son aproximadamente iguales que las del catalizador que no fue tratado.

La figura 2 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de adsorción-desorción con piridina para el análisis de acidez del catalizador 7.

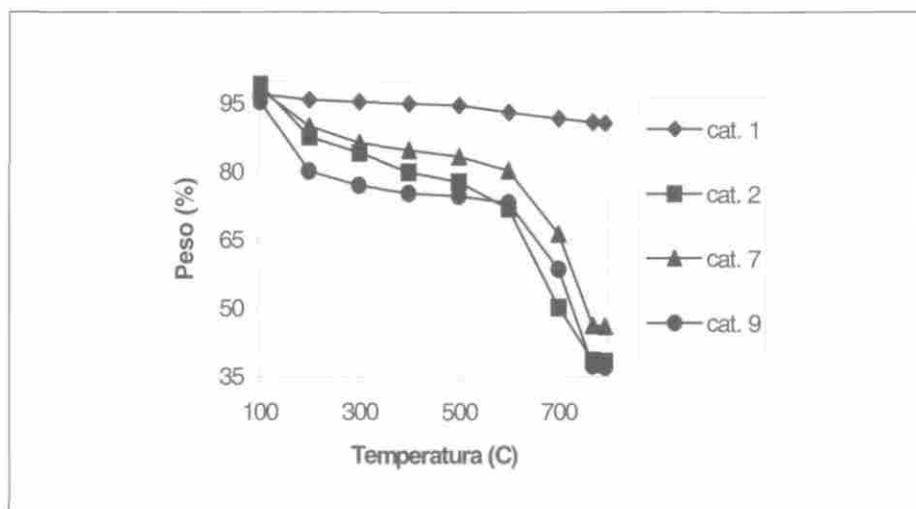


Figura 1. Termograma de los catalizadores de óxido de zirconio.

Para una mejor determinación de las pérdidas de peso con la temperatura, se presenta la curva correspondiente a la derivada de las pérdidas en % peso/°C. La acidez determinada mediante esta técnica fue de:

$$\text{Acidez} = 5.46 \text{ meq/g} \quad [4]$$

Difracción de rayos-X (XRD).

Los difractogramas presentados en la figura 3, muestran las diferentes orientaciones cristalinas presentes sobre la superficie de los catalizadores preparados. La fase más estable es la monoclinica, y la fase tetragonal es metaestable.

La figura 3 (a), presenta el difractograma para el óxido de zirconio puro sintetizado a las condiciones del catalizador 7, pero en ausencia de tratamiento con ion sulfato. Por comparación con patrones presentados en la literatura (10, 15-17) se observa como, a las condiciones establecidas, solo la fase tetragonal se encuentra presente.

En los sistemas que presentan ion sulfato en su superficie, independientemente del método de preparación, evidencian

la formación de la fase monoclinica. Del análisis de las curvas (b), (c), (d) y (e) de la figura 3, se puede observar como al incrementarse el contenido de ion sulfato sobre la superficie del catalizador se estabiliza y aumenta la formación de la fase monoclinica sobre la tetragonal. Sin embargo, bajo las condiciones de trabajo actuales, la alta concentración de ion sulfato sobre estos catalizadores hace que predomine la fase tetragonal sobre la monoclinica, hecho que se ha observado y se ha presentado en la literatura (17, 18).

El catalizador que contiene platino, figura 3 (f), presenta un patrón de difracción totalmente diferente al experimentado con los otros catalizadores. Se observa que la presencia de platino retarda la cristalización. Sin embargo hay indicios de la presencia de la fase monoclinica.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microfotografía de la figura 4 (2720X) correspondiente al óxido de zirconio puro. Se muestra la formación de cristales subhedrales con la disposición

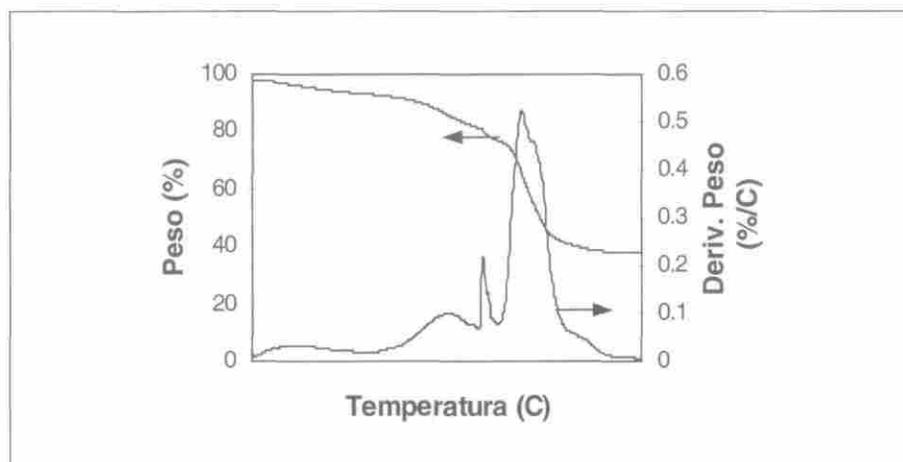


Figura 2. Termograma del catalizador 7 después del análisis de acidez por adsorción-desorción con piridina.

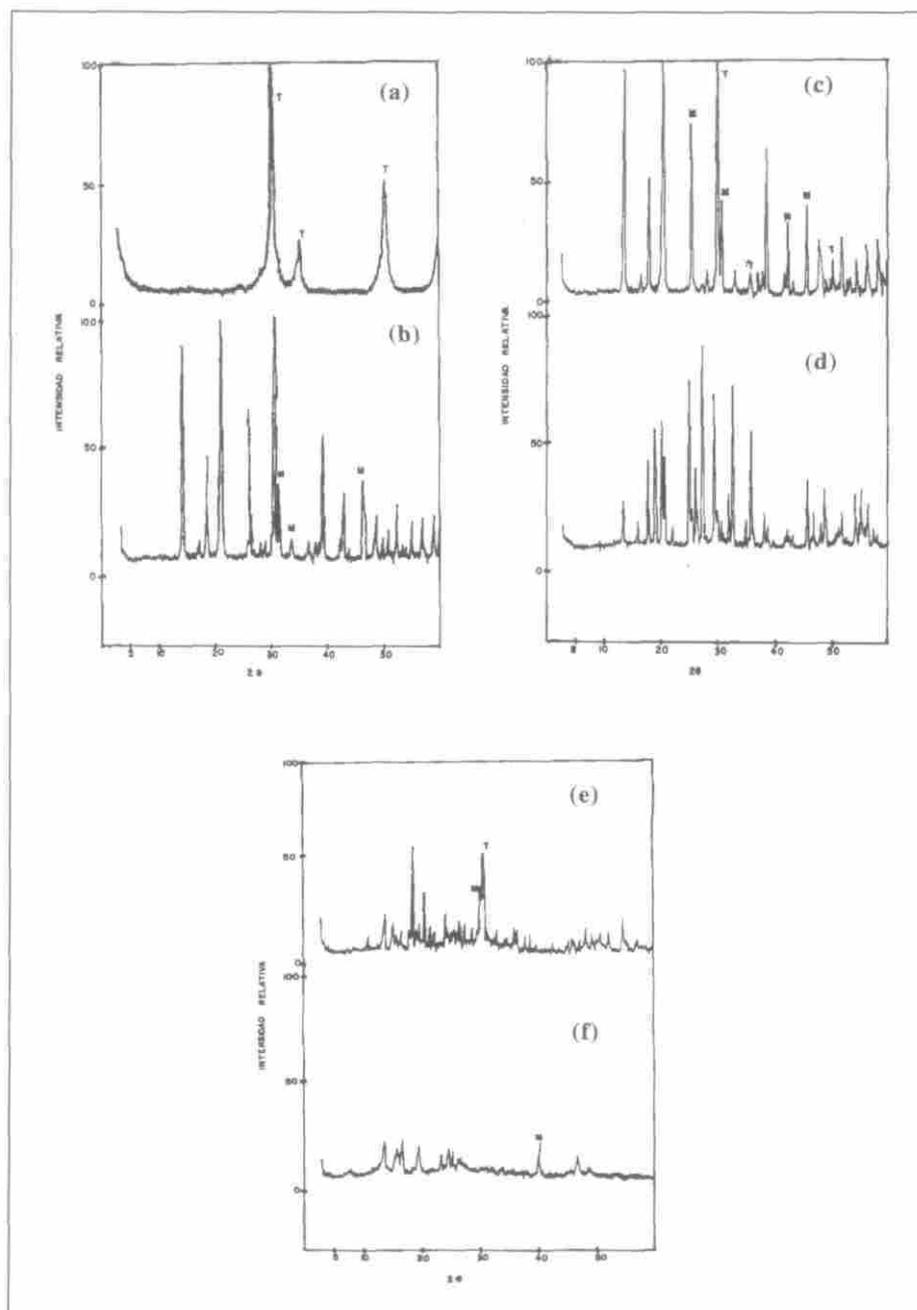


Figura 3. Difractogramas para los catalizadores de óxido de zirconio: (a) Óxido de zirconio puro, (b) Catalizador 1, (c) Catalizador 2, (d) Catalizador 5, (e) Catalizador 7, (f) Catalizador 9.



Figura 4. Oxido de Zirconio, (2720X)

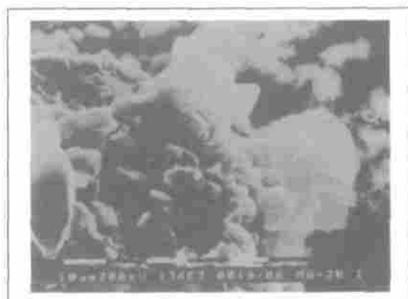


Figura 5. Catalizador 1, (1360X)

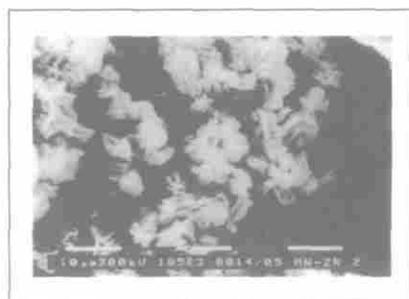


Figura 6. Catalizador 2, (1850X)

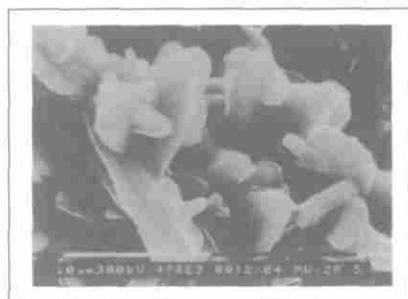


Figura 7. Catalizador 5, (4780X)

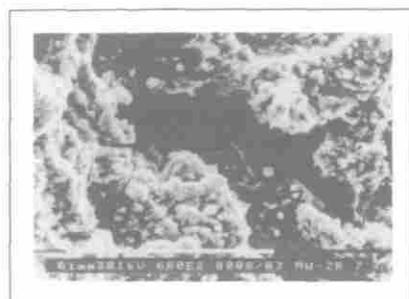


Figura 8. Catalizador 7, (680X)



Figura 9. Catalizador 9, (2720X)

de aglomerados esféricos (ver esquina inferior izquierda).

Los resultados mostraron diferencias apreciables en la morfología (forma y tamaño del grano) del material a una escala de 178X (ver microfotografías de fig. 4, 7 y 9) y de igual manera a escalas menores. Las microfotografías de las figuras 5 a 9 evidencian la existencia de diferentes tipos de cristales lo cual corrobora la cristalinidad determinada en el análisis de XRD.

En la microfotografía de la figura 5 (1360X), correspondiente al catalizador 1, se pueden observar la formación de aglomerados de cristales subhedrales.

Obsérvese la textura de flor de los mismos. Muy diferentes se presentan los cristales del catalizador 2, microfotografía figura 6 (1850X), con cristales de zirconio sulfatado con textura fibrosa sin un patrón de ordenamiento definido.

Los cristales de la figura 7 (4780X), catalizador 5, se muestran alargados con textura entrecruzada. Para el catalizador

7, en la microfotografía de la figura 8 (680X), se pueden observar cristales anhedrales que se encuentran formando aglomerados semejantes a copos de algodón soportados sobre cristales más lisos y redondeados (centro-derecha).

La microfotografía correspondiente al catalizador 9, figura 9 (2720X), muestra cristales subhedrales desarrollados a partir del cristal principal con textura tabular alargada sin ningún patrón de ordenamiento definido.

Se evidencia en las microfotografías la diferencia entre el espaciado que al interior del catalizador se genera debido a las diferentes configuraciones cristalinas formadas.

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX).

Con base en el hecho de que esta técnica permite obtener información cualitativa y semicuantitativa de los componentes presentes en la muestra, se realizó el análisis de composición, tanto elemental como por compuesto, a dos niveles:

Tabla 3. Resultados del análisis EDX elemental para los catalizadores de óxido de zirconio.

Catalizador	Análisis elemental (% peso)								
	O		Zr		S		Pt		
	P	A	P	A	P	A	P	A	
Oxido de Zirconio	32.00	--	68.00	--	--	--	--	--	--
1	45.19	46.96	33.62	34.01	21.19	19.03	--	--	--
2	58.27	43.02	23.27	33.20	18.46	23.77	--	--	--
5	48.08	68.13	26.18	3.53	25.74	28.34	--	--	--
7	51.33	34.29	27.80	46.83	20.87	18.88	--	--	--
9	15.93	29.00	54.19	40.28	25.51	25.61	4.38	5.11	--

P: análisis puntual. A: análisis de área.

uno de área o global y uno puntual para cada una de las muestras.

Los resultados cuantitativos de composición elemental y por compuesto se encuentran resumidos en las tablas 3 y 4. Se observa como para algunos catalizadores la distribución de los componentes no es homogénea sobre toda la superficie catalítica. La comparación de los dos análisis, puntual y de área, para los catalizadores 7 y 9 evidencia el efecto que el platino presenta en la distribución del zirconio sobre la superficie del catalizador.

La diferencia que se presenta en el contenido de zirconio del catalizador 5 en las dos escalas de análisis, es un claro indicio de la poca uniformidad de los componentes en la superficie del catalizador.

Espectroscopía de infrarrojo por reflectancia difusa con transformada de fourier (FTIR).

El rango del espectro analizado incluye las longitudes desde 1800 a 850 cm^{-1} .

La señal adicional correspondiente al agua absorbida se presenta activa entre 1630 y 1600 cm^{-1} . La figura 10 presenta

los resultados obtenidos para los catalizadores 1, 5, 7 y óxido de zirconio para el intervalo antes mencionado. En esta figura se pueden observar dos picos en las bandas 1665 y 1634 cm^{-1} para el catalizador 1. Para los demás solo se observa una banda débil a 1665 cm^{-1} .

Los resultados guardan concordancia con los obtenidos mediante el análisis de TGA (figura 1). En este mismo intervalo se pueden determinar la existencia de 5 bandas de vibración. La correspondiente al $(\text{SO}_3)_{\text{ads}}$ aproximadamente a 960 cm^{-1} ; las muestra de los catalizadores 1 y 7 presentan dos señales correspondientes al SO_4^{2-} aproximadamente a 1208 y 1159 cm^{-1} .

Esta última también se encuentra presente en el catalizador 5. Adicionalmente se encuentran señales para los catalizadores a 1317 y 1270 cm^{-1} correspondientes al $(\text{HSO}_4^-)_{\text{ads}}$ y $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ads}}$ respectivamente.

Comparando los resultados entre los catalizadores 7 y 9, se puede observar que el platino modifica completamente el espectro generado, ampliando y desplazando un poco las bandas de vibración a 1273, 1220 a 1245 y 1161 cm^{-1} , intensificando la señal a 960 cm^{-1} . Adi-

Tabla 4. Resultados del análisis EDX por compuesto para los catalizadores de óxido de zirconio.

Análisis por compuesto (% peso)			
Catalizador	SO_3	ZrO_2	PtO
Oxido de Zirconio	--	100	--
1	53.99	46.01	--
2	61.64	38.36	--
5	64.54	35.46	--
7	59.12	40.88	--
9	40.63	55.82	3.54

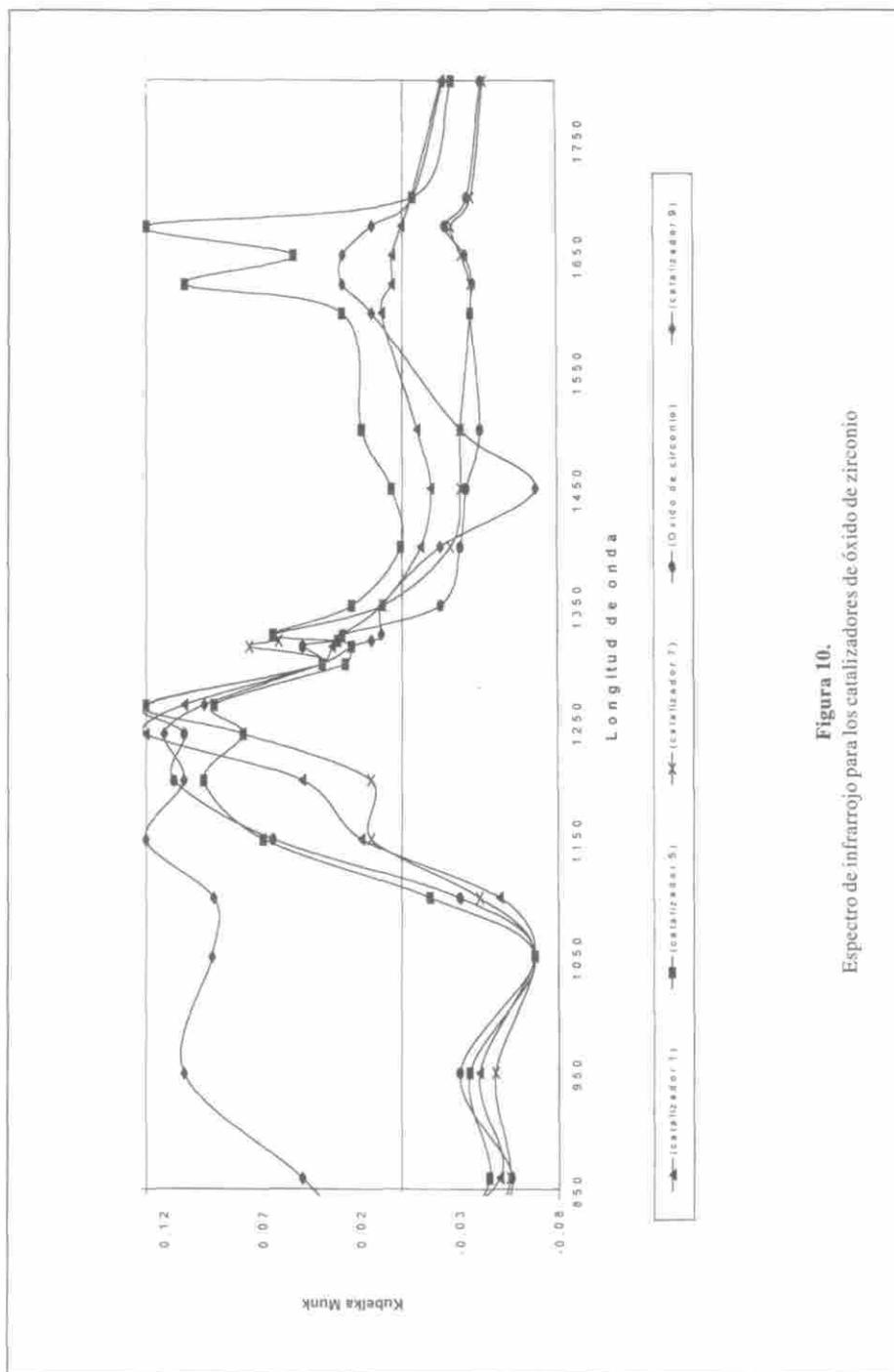


Figura 10.
Espectro de infrarrojo para los catalizadores de óxido de zirconio

cionalmente se observa la aparición de un pico a 1632 cm^{-1} .

Actividad Catalítica.

La reacción se llevó a cabo a 40°C , y con una relación molar de 3:1 entre el metanol y el ácido Acético respectivamente.

Los resultados para los catalizadores 7 y 9, ácido sulfúrico, y las resinas de intercambio Purolite CT-124 y Amberlyst 15 se encuentran representados en la figura 11.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las reacciones de esterificación requieren de la presencia de una fuerza ácida impulsora para acelerar la velocidad de reacción, objetivo principal del catalizador, y según los mecanismos propuestos en la literatura involucran la generación de un carbocatión como paso intermedio de los reactivos a productos. Es posible que para el sistema bajo estudio se genere dicho carbocatión mediante la adsorción del ácido acético sobre el sitio ácido metálico de la superficie catalítica, convirtiéndose éste como el sitio activo para la reacción aunque estará condicionado a la interacción que se presente con el ion sulfato. Este tipo de modelos se presentan ampliamente tratados en la literatura de forma limitada, según los resultados obtenidos del análisis del espectro infrarrojo, pues solo involucran una de las especies sulfato detectada.

Adicionalmente, el análisis de EDX en cuanto a composición, evidencia para el catalizador 5, un alto contenido de sulfatos superficial y muy poco de zirconio sobre la superficie del catalizador. Comparando los resultados obtenidos en las dos escalas de análisis con el procedimiento individual de preparación de cada catalizador, se puede observar que la concentración alta de ion sulfato no influye críticamente sobre la carga final de azufre en la superficie del catalizador, lo

cual concuerda con algunos resultados reportados en la literatura (18,19), al igual que las condiciones de altas temperatura de calcinación y precipitación. Esta distribución unida a los resultados de actividad permite dar fuerza a la hipótesis establecida sobre el sitio ácido metálico que se cree es donde se desarrolla la reacción. El efecto que el platino presenta sobre la distribución del zirconio, contribuye a una mejor dispersión del sulfato sobre la superficie.

La presencia de platino presenta efectos sobre la cristalización del catalizador, como lo muestran los resultados de XRD. Resultados similares son reportados por Tichit et al. (17).

La implicación que el contenido de ion sulfato presenta sobre la actividad del catalizador se puede relacionar con la fase cristalina presente sobre la superficie del mismo, a partir de los resultados obtenidos de actividad y XRD, involucrando a la fase tetragonal y las altas concentraciones de ion sulfato como convenientes. Este hecho también ha sido establecido en la literatura por otros autores (17,18).

Se ha tratado ampliamente en la literatura el efecto del agua sobre los sitios ácidos de este tipo de catalizadores (8, 20). Se piensa que la molécula de agua interacciona con el ion sulfato superficial compartiéndole electrones y disminuyendo el efecto inductivo que éste presenta sobre el metal superficial, afectando la formación del sitio ácido. Los resultados de TGA, IR, y EDX permiten observar el contenido de humedad (agua) sobre el catalizador. La comparación de estos resultados con los obtenidos por actividad demuestran el efecto negativo que el agua tiene sobre el catalizador.

En cuanto a los métodos de preparación de los catalizadores, tabla 2, y los resultados de actividad se puede establecer que los mejores resultados se obtienen de temperaturas de precipitación bajas e independientemente de la concen-

tración de la fuente de ion sulfato. Adicionalmente la combinación de altas temperaturas de precipitación con bajas de calcinación es contraproducente para la actividad, aunque no su contrario. La temperatura de calcinación representa un factor importante cuando las otras dos condiciones adicionales objeto de este estudio se mantienen en los niveles altos.

Un efecto interesante que se puede observar y al que no se le ha prestado mayor atención en la literatura, es el de la combinación de temperaturas de precipitación altas con altas concentraciones de ion sulfato, pues conduce a altas pérdidas de actividad.

Analizando el mecanismo de reacción presentado en la literatura, los modelos relativos a la naturaleza de los sitios ácidos y la definición de acidez según Lewis y Brønstead, se establece que la acidez necesaria para la reacción de esterifica-

ción bajo estudio es del tipo Lewis. Para que se genere este tipo de sitios ácidos se hace absolutamente necesaria la presencia de la especie sulfato sobre la del zirconio, como se pudo constatar en los resultados obtenidos mediante actividad y EDX.

De los modelos presentados en la literatura para describir la naturaleza de los sitios ácidos presentes en la superficie catalítica, ninguno es representativo de la realidad; puesto que según lo demuestran los resultados obtenidos del análisis del espectro infrarrojo son varias las especies sulfato que se presentan sobre la superficie del catalizador.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un catalizador sólido de carácter ácido activo para la reacción de esterificación del metanol y el ácido acé-

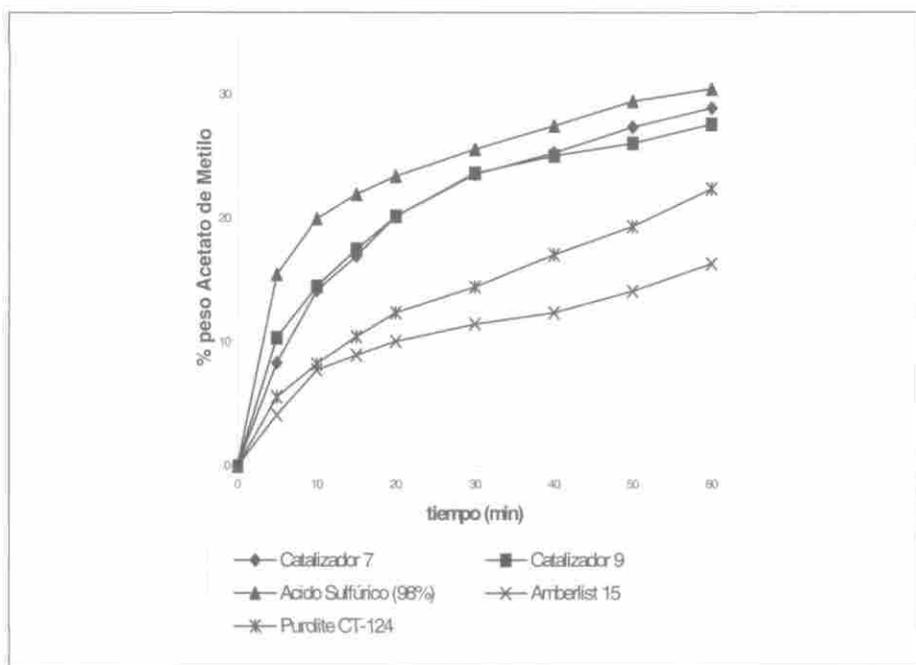


Figura 11. Formación de acetato de metilo para catalizadores comerciales y sintetizados.

tico. La metodología utilizada para el diseño del catalizador es la propuesta por Trimm (5,6).

De los resultados de difracción de rayos-X, se puede establecer que la relación que existe con el aumento de la concentración de ion sulfato sobre la superficie y la fase monoclinica del material es directamente proporcional.

De la caracterización del catalizador, se concluye que un buen modelo para la superficie podría ser el propuesto por Arata y Tanabe (5), que representan lo que posiblemente ocurre en la interacción catalizador - reactantes.

Luego por comparación de los espectros de infrarrojo y los datos reportados en la literatura, se establece que la actividad del catalizador dependerá de la existencia de las especies sulfato activas en la banda de vibración de $\sim 997, 1207$ y 1153 cm^{-1} de longitud de onda.

Para el catalizador sintetizado se determinó una fuerza ácida, por el método de la adsorción-desorción con piridina de 5.46 meq/g .

La actividad comparativa contra catalizadores comerciales indica que el catalizador sintetizado posee una actividad semejante a la del ácido sulfúrico.

En el presente estudio se confirma la posibilidad de generación de sitios ácidos en la mezcla de óxido de zirconio con ion sulfato. La posibilidad de utilizar catalizadores sólidos del tipo óxidos metálicos para reacciones tradicionalmente realizadas por catalizadores líquidos ha sido comprobada.

AGRADECIMIENTOS

Presentamos nuestros más sinceros agradecimientos a PhD. Ing. Carlos Saldarriaga, Director del Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Antioquia.

Al Dr. Jesús Valencia, Profesor del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia. Al personal administrativo y técnico de INGEOMINAS Bogotá. Al personal docente de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Arata, K.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **1980**, 56, 299.
2. Thomas, C.L. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 2564, 41.
3. Tanabe, K.; Mirono, M.; Ono, Y.; Hatori, H. "New Solids Acids and Bases. Their Catalytic properties". Elsevier, **1989**.
4. Arata, Kazushi. *Advan. Cat.* **1990**, 37, 165.
5. Gómez G., M.A.; Vargas, W. *Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido. 1. Diseño del catalizador. Ingeniería e Investigación*. Sometido para publicación.
6. Trimm, D. "Design of Industrial Catalysts". Elsevier Scientific Publishing. **1980**.
7. Tanabe, K. *Appl. Catal., A: General*. **1994**, 113, 114.
8. Song, X.; Reddy, K.R.; Sayari, A. *J. Catal.* **1996**, 161, 206.
9. Yamaguchi, T. *Catal. Today*. **1994**, 20, 199.
10. Corma, A.; Forrés, V.; Juan-Rajadel, M.I.; López Nieto, J.M. *Appl. Catal., A: General*. **1994**, 116, 151.
11. Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 1148.
12. Jin, T.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4794.

13. Sutton, N.L. *Chem. Eng.* **1997**, 106.
14. Clearfield, A.; Serrette, G.P.D.; Khazi-Syed, A.H. *Catal. Today.* **1994**, 20, 295.
15. Adeeva, V.; et al. *J. Catal.* **1.995**, 151, 364.
16. Morterra, C.; Cerrato, G.; Emmanuel, C.; Bolis, V. *J. Catal.* **1991**, 130, 577.
17. Tichit, D.; El Alami, D.; Figueras, F. *J. Catal.* **1996**, 163, 18.
18. Farcasiu, D. *J. Catal.* **1.996**, 160, 309.
19. Farcasiu, D.; Li, J.Q. *Appl. Catal., A: General.* **1.995**, 128, 97.
20. Morterra, C.; Cerrato, G.; Pinna, F.; Signoretto, M.; Strukul, G. *J. Catal.* **1994**, 149, 181.
21. Nakamoto, K.; Fujita, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4904.
22. Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 4 edition. John Wiley and Sons. **1990**.
23. Babou, F.; Coudurier, G.; Védrine, J. *J. Catal.* **1995**, 152, 341.