

DESARROLLO DE UN CATALIZADOR SÓLIDO DE CARÁCTER ÁCIDO

1. DISEÑO DEL CATALIZADOR

*Miguel Angel Gómez García; -Watson L. Vargas
Departamento de Ingeniería Química,
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.*

Resumen

En este trabajo se presenta una estrategia práctica para el diseño de un nuevo sistema catalítico. Los componentes del catalizador que consta de un óxido metálico (circonio) y un compuesto de ion sulfato, son determinados a partir de modelos de actividad. Estos modelos incluyen aproximaciones en cuanto a actividad, química superficial, consideraciones geométricas y modelos de generación de acidez.

La búsqueda de relaciones causa-efecto entre actividades catalíticas y propiedades estructurales, o entre las variables de preparación y características de un catalizador determinado, lleva a la utilización de un modelo que es extrapolado y comprobado según los datos de la literatura abierta.

Se especifican y discuten las diferentes aproximaciones para la determinación de los posibles componentes o especies activas de catalizador.

Introducción

El diseño de catalizadores ha sido presentado en formas muy variadas en la literatura. Inicialmente, el diseño involucró la manipulación de las propiedades físicas de los materiales porosos que servían de soporte y/o a la distribución de especies catalíticamente activas sobre el soporte, con el fin de facilitar la transferencia de masa y de calor del material sólido catalítico.

Posteriormente se trató de examinar críticamente el fenómeno, pensando en la determinación de catalizadores útiles para fines determinados.

Pero, ¿ puede ser la catálisis heterogénea diseñada sobre una base racional?

La respuesta inicial sería que aún no de forma completamente satisfactoria. La importancia que presentan tanto la teoría como la práctica en la formulación de catalizadores, justifica el uso de una estructura teórica sostenida que garantice la determinación de características “*puntuales*” para cada material utilizado en la catálisis heterogénea. Desde ese momento se podría considerar que la catálisis heterogénea pasa finalmente de un arte a una ciencia.

El diseño de catalizadores puede ser considerado la aplicación *lógica* de la información disponible para la selección de un catalizador para una reacción dada. De esta forma, el diseño presenta una nueva forma de enfocar el problema, a la luz de las ideas ya establecidas y de datos experimentales disponibles en la literatura. Esto requiere que la literatura sea estudiada desde, diferentes ángulos, y que la información, así como el modelo de operación de algunos componente del catalizador, esté disponible. En este sentido, de diseño sugerirá varios catalizadores candidatos, en lugar de uno puntual. La elección final se toma entonces con base en pruebas experimentales .

La primera etapa en la formulación de un catalizador es la elección de las especies catalíticamente activas. Esta elección puede ser guiada mediante el conocimiento de las propiedades catalíticas de las sustancias. El conocimiento desarrollado hasta el momento se convierte entonces

en la base de las investigaciones experimentales. Para la utilización de este conocimiento es necesario considerar la reacción que se desea catalizar en cierto grado de profundidad, definiendo la forma en que se pondrán en contacto los reactivos y el papel que debe desempeñar el catalizador; esto es, por ejemplo, que tipo de enlaces se espera que el catalizador active, rompa, etcétera.

El análisis termodinámico basado en cálculos que involucran, entre otras, la energía libre de Gibbs y el cálculo de la constante de equilibrio demostrará, en esta instancia, las condiciones en las cuales sería adecuado trabajar la reacción para evitar que el catalizador se torne poco selectivo, esto debido a la posibilidad inherente de que se produzcan reacciones colaterales. La elección de las especies activas se realiza de forma que cubra tanto los aspectos negativos como positivos que usualmente pueden asociarse con las diferentes especies que intervienen en un proceso.

Si después del desarrollo del catalizador no se logró alcanzar la selectividad adecuada, se procede a “*ajustar*” las especies catalíticas por medio de diferentes esquemas químicos que, en muchas ocasiones, han probado ser benéficos. Entre estos esquemas pueden contarse la adición de especies promotoras, las cuales se quimisorben sobre las especies catalíticas con el fin de modificar la superficie catalítica, impedir una actividad indeseada, inhibir reacciones consecutivas o limitar el tamaño molecular.

A continuación se presentan los resultados de la aplicación de esta metodología al caso específico del desarrollo de un catalizador sólido de características ácidas para la reacción de esterificación entre el metanol y ácido acético para la producción de acetato de metilo.

Los modelos de actividad en que se basó el trabajo consisten en tres acercamientos: actividad, química superficial, consideraciones geométricas y modelos de generación de acidez; cada uno de los cuales determinan los posibles candidatos, cuya elección final se realizará con aquellos que cumplan la mayoría de los acercamientos.

I. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

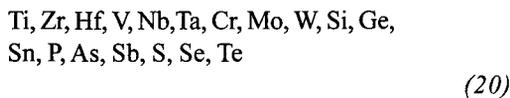
El grupo de reacciones que representa el sistema de esterificación bajo estudio involucrado, son entre otras, las reacciones que se muestran en el cuadro 1.

Del análisis de la energía libre de Gibbs y constante de equilibrio para este grupo de ecuaciones para el intervalo 50 °C - 500 °C, se puede determinar qué tipos de reacciones son indeseadas o desfavorecen la reacción principal. Entre ellas pueden citarse las del tipo hidrogenación (9) descarboxilación (3), las cuales son catalizadas por ácidos y son termodinámicamente factibles en el intervalo estudiado.

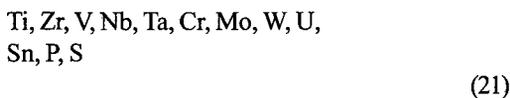
II. MODELOS DE ACTIVIDAD

Mediante estos modelos se pretende llegar a tener una idea de la actividad catalítica de los catalizadores ácidos sólidos que favorecen la reacción principal y desfavorecen las indeseadas para este caso.

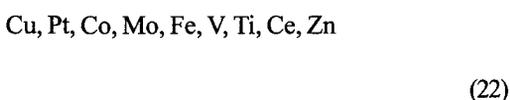
Las propiedades ácido - base de óxidos metálicos muestran que los óxidos ácidos están compuestos por [25]:



La adsorción del metanol debe ser referida a la manera de adsorción de este compuesto por diferentes sustancias. Según la literatura [25], los elementos capaces de formar alcoxiácidos o peroxiácidos incluyen:

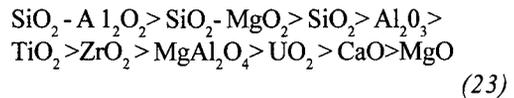


Los modelos de actividad para la deshidrogenación de alcoholes involucran:

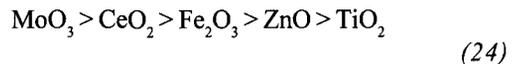


La formación de carbón favorecida por el carácter ácido del catalizador presenta en orden de

acidez para diferentes óxidos el siguiente:



Los óxidos semiconductores con tendencia a donar oxígeno (tipo *n*) que favorecen la oxidación selectiva o parcial de hidrocarburos incluyen:

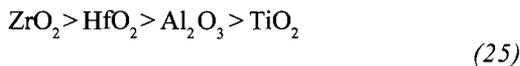


Cuadro 1. Descripción química de proceso del esterificación.

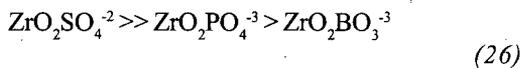
A. Reacción principal:	
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(1)
B. Procesos primitivos:	
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	(2)
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	(3)
C. Procesos por sí mismos:	
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{H}_2$	(4)
D. Derivados de los procesos primitivos:	
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(5)
E. Derivadas de autointeracciones:	
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$	(6)
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO}$	(7)
F. Derivadas de interacciones cruzadas:	
$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	(8)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(9)
$\text{HCOOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(10)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOCH}_2\text{OH}$	(11)
G. Procesos primitivos interpuestos:	
$\text{HCOOCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OH} + \text{CO}$	(12)
H. Interacciones secuenciales cruzadas:	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(13)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(14)
$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	(15)
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	(16)
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	(17)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	(18)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	(19)

Para reacciones de esterificación, la fuerza ácida característica encontrada en los catalizadores es del tipo Lewis [18,26].

Estudios para la deteminación de la fuerza ácida basados en NMR. [1], han establecido la escala de ácida para óxidos sulfatados en función de los sitios Lewis como:



La actividad para el óxido de circonio promovido por diferentes elementos se ha clasificado en orden descendente como [1]:



En la literatura reciente, la actividad de catalizadores para reacciones de esterificación se ha clasificado así [26]:

A. Conversiones^[26]

$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ > ZSM-5 (calcina a 413 K) > ácido níobico > $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre carbón > HPW / carbón > $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ > resinas de intercambio iónico $\approx \text{H}_2\text{SO}_4$

Sin embargo, los datos no son consistentes en toda la literatura.

La conversión se ve altamente influenciada para los catalizadores ácidos, entre otros factores, por la temperatura de calcinación. El intervalo de temperaturas en el que se trabaja comprende entre los 250K - 950 K, y dependiendo del tipo de material tratado se han encontrado conversiones mayores de 90%. En la figura 1 y cuadro 2 se presentan diferentes tipos de catalizadores utilizados para reacciones que requieren un catalizador sólido con características ácidas y se puede observar la diferencia de comportamiento que se producen al manipular esta variable.

B. Selectividad^[26] (mayores al 90%)

Acido Níobico > $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre carbón > $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Resinas de intercambio iónico > $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ > ZSM-5 (calcina a 413 K) > $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

La actividad de los catalizadores ácidos va a depender también de la fuerza ácida que presenten. Usualmente, las reacciones de esterificación se han llevado a cabo en fase homogénea utilizando, entre otros, al ácido sulfúrico como catalizador. Se espera que el catalizador que se va a obtener presente una fuerza ácida comparable con este último.

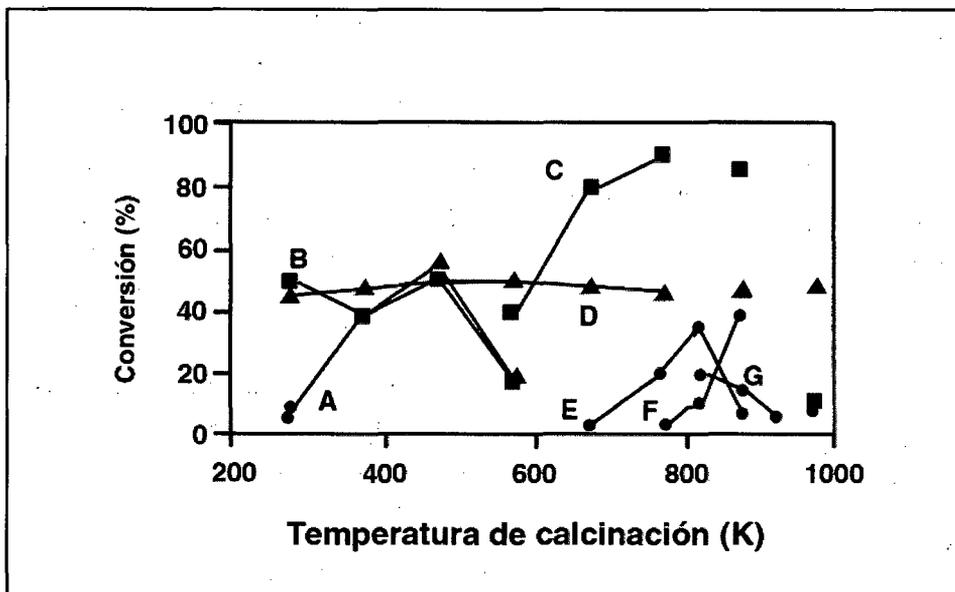


Figura 1. Conversión a diferentes temperaturas de calcinación.

Catalizador			Referencia
A:	Fe ₂ O ₃ preparado con H ₂ SO ₄ .	Reacción: 2-propanol a propileno	1
B:	Fe ₂ O ₃ preparado con NH ₃ .	Reacción: 2-propanol a propileno	1
C:	TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ .	Reacción: esterificación ácido tereftálico con etilenglicol.	26
D:	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	Reacción: esterificación ácido tereftálico con etilenglicol.	26,28
E:	ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ preparado con H ₂ SO ₄	Reacción: acilación de clorobenceno.	26
F:	ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ preparado con (NH ₄) ₂ SO ₄	Reacción: acilación de clorobenceno.	26
G:	ZrO ₂ -TiO ₄ ²⁻	Reacción: cracking de n-hexano	15

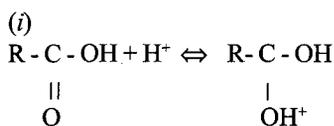
Cuadro 2. Catalizadores sólidos ácidos utilizados para reacciones de esterificación.

Al analizar la información pueden seleccionarse óxidos y metales candidatos tales como:

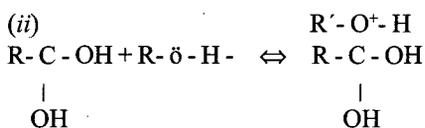
Metales: Ti, Zr, V, W.
 Óxidos metálicos: TiO₂, ZrO₂.
 Óxidos sulfatados: TiO₂-SO₄²⁻, ZrO₂-SO₄²⁻.
 Otros: ácido nióbico, sustancias tratadas con flúor.

III. QUÍMICA SUPERFICIAL

Si se considera el catalizador sólido como una superficie con valencias libres, la quimisorción se puede definir en términos de la saturación de estas valencias por medio de la adsorción de moléculas. Si ese catalizador presenta características ácidas, éstas pueden ser de dos clases, según la definición de Brønsted, capacidad de donar un protón y Lewis, capacidad de aceptar un electrón [1, 11]:



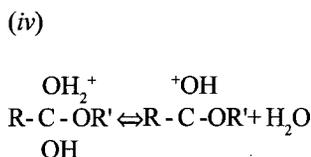
Protonación del ácido que aumenta la reactividad del grupo C=O.



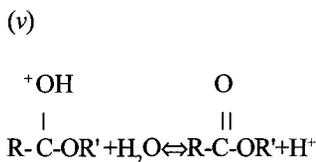
Ataque nucleofílico por el R'OH. El carbono del grupo carbonilo pasa de Sp² a Sp³.



El protón cambia de sitio hacia uno de los grupos -OH, que son más electronegativos que el grupo -OR'.



Liberación de agua (neutro) pasando el protón al grupo -OH residual.

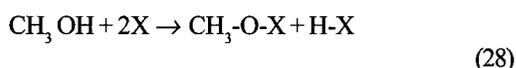


Liberación del protón.

En términos generales, la reacción ocurre mediante protonación del grupo carbonilo y la posterior condensación del agua y el éster. Aunque este mecanismo no ha sido universalmente aceptado, pues se pueden encontrar otras propuestas que

tratan de explicar el fenómeno basándose en un complejo formado entre el catalizador y el alcohol [23].

De la reacción se puede decir que se trata de la adsorción del metanol que involucrará la formación de radicales metóxido, fuertemente básico, dado que es el producto del alcohol sobre el sitio ácido. Por tanto, la adsorción del metanol en forma disociativa ocurrirá así [10]:



Y según el mecanismo de reacción, el ácido acético deberá adsorberse molecularmente para lograr el complejo $\text{RCOH}(\text{OH}_2^+) \text{OR}'$.

Luego podemos definir que:

. La activación del enlace oxígeno-hidrógeno es favorable, pero *no* la activación del grupo -OH por favorecer la deshidratación.

. La activación del enlace carbono - carbono y del enlace carbono - oxígeno *no* es favorable para la reacción, pues favorece la oxidación total y la formación de metano.

Según el tipo de enlace que se va a activar, el cuadro 3 presenta una buena recopilación que clasifica los catalizadores así [25]:

Luego se puede concluir que los elementos que cumplen los requerimientos anteriores son:

Metales u óxidos de:

Ag, Ni, Fe, V, Mo, Sb, Cr.

IV. CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS

Los iones metálicos son fuertemente ácidos en complejos tetraédricos más que en octaédricos, debido a que ellos reducen la carga del campo [4].

La formación del tetraedro adquiere una carga negativa desbalanceada.

Teniendo presente la idea de que la superficie de un catalizador está compuesta de átomos de valencias libres, cuya saturación se dará por medio de la interacción de reactantes con la superficie catalítica (adsorción), la distancia de los centros activos sobre la superficie del catalizador, la longitud de enlaces entre moléculas y el ángulo de enlace, determinado por la naturaleza direccional de los electrones compartidos, representarán criterios de selección para los posibles componentes de un catalizador.

De esta manera podemos establecer la longitud del sitio ácido o activo (parámetro de distancia de enrejado) que conviene a los catalizadores potenciales. Con base en el mecanismo propuesto, puede deducirse qué tipo de enlaces deben tenerse en cuenta debido a la posible interacción que se va a presentar.

De esta manera, el cuadro 4 muestra las longitudes de enlace correspondientes [9]. El ángulo de enlace del ligando -CO es 95° con metales [12], luego podemos esperar longitudes de enlaces aproximadamente de 2,09 Å.

Estudios registrados en la literatura [2, 4, 26, 30] han tratado de correlacionar la estructura cristalina de los materiales con la actividad catalítica de los mismos. Es así como se ha determinado que la

Cuadro 3. Clasificación de especies catalíticas por activación de enlaces.

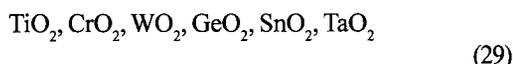
Actividad requerida	Estado	Actividad alta	Actividad media
H-	Metal, óxido, o sulfuro.	Pt, Pd, Rh, Ru, Ir.	Fe, Mn, Ni, Cu, W, Ag, Co, Cr.
O=	Metal u óxido	Pt, Pd, Mn, Cu, Co	Ag, Fe, V, Ni, Sb, Mo, Cr, Ti.
-C=	Metal	Fe, Ru, Os, Rh.	Ni, Co
-C=C-	Metal u óxido	Fe, Ru, Os, Rh.	Ni, Co

mayoría de los catalizadores utilizados para diferentes reacciones de esterificación han presentado preferiblemente una estructura tetraédrica.

De los datos de la literatura, en el cuadro 5 se recopilan los compuestos con estructura tetraédrica [1,6] y los parámetros de enrejado aproximados a los establecidos anteriormente.

Este tipo de estructura se forma en los catalizadores dependiendo de factores como *pH* de precipitación, precursores, temperaturas de tratamientos, etcetera [5].

Por tanto, los posibles catalizadores que cumplen estos requisitos son:



V. MODELOS DE GENERACIÓN DE ACIDEZ

Tanabe ha extendido la teoría de Thomas a mezclas de óxidos binarios, con el fin de predecir la generación de acidez y su fuerza ácida. Según hipótesis, la generación de acidez es causada por un exceso de cargas positivas o negativas en el modelo estructural del óxido binario. El modelo estructural de mezclas de óxidos está conformado por dos postulados [14,26,27].

- i. El número de coordinación y valencia de un elemento positivo de un óxido metálico, C_1 , y el de un segundo óxido metálico, C_2 , permanecen después del mezclado.
- ii. El número de coordinación de un elemento negativo, oxígeno, del principal componente del óxido para el mayor compuesto se mantiene para todos los oxígenos del sistema binario.

Los parámetros introducidos en este postulado incluyen el número de coordinación y valencia de los componentes presentes.

El número de coordinación está relacionado con la naturaleza no direccional de los puentes iónicos de las moléculas y el número de iones vecinos que de manera estable puede tener un elemento determinado.

El número de coordinación depende, entonces, directamente de los tamaños relativos de los iones cargados opuestamente. Este tamaño relativo está caracterizado por la relación de radios (r/R), donde r es el radio del ion más pequeño y R el radio del ion más grande.

El número de coordinación lo podemos determinar con la relación (r/R) según los siguientes criterios [21]:

El número de coordinación fue calculado para 13 óxidos con potencial para este trabajo. Los valores determinados se registran en el cuadro 7:

Discrepancias en los valores determinados por medio de estos criterios se han determinado en la literatura debido a las diferentes maneras de involucrar la estimación del radio iónico y direccionalidad de los puentes de unión entre las moléculas, debido al carácter parcialmente covalente que puedan presentar. Sin embargo, esta aproximación parece válida en la mayoría de los casos.

Aplicando los postulados de Tanabe

Enlace	Distancia (Å)
C = O	1,21
C - H	1,09
C - O	1,42
O - H	0,92

Cuadro 4. Distancia de enlace para distintos ligandos.

Sustancia	Estructura	Tipo de red	Parámetro de enrejado (Å)
TiO ₂	Tetraédrica	Anatase	1,95
TiO ₂	Tetraédrica	Rutile	1,94
TaO ₂	Tetraédrica	Rutile	2,02
CrO ₂	Tetraédrica	Rutile	1,90
WO ₂	Tetraédrica	Rutile	2,00
GeO ₂	Tetraédrica	Rutile	1,87
SnO ₂	Tetraédrica	Rutile	2,06

Cuadro 5. Propiedades estructurales de óxidos metálicos

anteriormente mencionados, se puede establecer que la acidez tipo Lewis se supone que aparece tras la presencia de un exceso de carga positiva, y en el caso de un exceso de carga negativo se supone que la acidez generada es del tipo Brønstead.

La validez de la hipótesis ha sido ampliamente corroborada en la literatura y presentan una correspondencia correcta en el 91% de los casos [27].

Con base en los datos calculados para la relación de radios iónicos, se extendió el análisis a 30 mezclas de óxidos potenciales, y se determinaron los resultados reunidos en el cuadro 8.

El tipo de acidez generada según el modelo de Tanabe se puede ahora contrastar con el modelo presentado por el mismo autor para predecir la fuerza ácida generada tras la mezcla de óxidos [7].

Número de coordinación	r/R
2	$0 < r/R < 0,155$
3	$0,155 \leq r/R < 0,225$
4	$0,225 \leq r/R < 0,414$
6	$0,414 \leq r/R < 0,732$
8	$0,732 \leq r/R < 1,00$
12	1

Cuadro 6. Número de coordinación para puentes iónicos.

Óxido	Número de coordinación
TiO ₂	6
SiO ₂	4
MoO ₃	6
WO ₃	6
CrO ₃	4
ZrO ₂	6*
ZnO	6
MgO	6
Bi ₂ O ₃	8
PbO	8
CdO	8
SnO ₂	6
CeO ₂	8

* Algunos autores registran un valor de 8 en el número de coordinación para este compuesto.

Cuadro 7. Número de coordinación para óxidos metálicos.

A pesar de que las propiedades ácido-base de las superficies sólidas dependen de los métodos de preparación y de los pretratamientos, estas propiedades están controladas principalmente por la electronegatividad del ion metálico sólido [7,17,27]. De esta manera se han podido correlacionar las propiedades ácido-base y la electronegatividad de una serie de óxidos metálicos, óxidos complejos y sales metálicas sólidas. La electronegatividad de un ion metálico está definida a partir de su electronegatividad y carga electrónica [17].

Para los óxidos binarios, la fuerza ácida aumenta con el aumento del promedio algebraico de las electronegatividades y disminuye con el incremento de la carga negativa parcial del oxígeno.

En el caso de los óxidos metálicos, los ubicados en la parte superior de la tabla periódica poseen una mayor fuerza ácida de Lewis y menor fuerza básica cuando se comparan con los de la parte inferior del mismo grupo.

Este método no ha podido establecer aún claramente por que se da la correlación entre los valores de Ho índice de Hammett, y electronegatividad. Sin embargo, la figura 2 muestra que existe un tipo de comportamiento lineal al graficar Ho versus χ . Asumiendo que este tipo de comportamiento se pueda mantener y extrapolar, es posible utilizar esta correlación como medio de predecir la fuerza ácida de un catalizador candidato.

Este procedimiento ha sido utilizado independientemente por Delmon, en alguno de sus trabajos [7].

Después de haber reproducido los datos de la literatura, fueron extrapolados para valores superiores, hasta Ho de -16, ya que se desea que los catalizadores preparados presenten estas características. La extrapolación se realizó para los óxidos y mezclas de óxidos que se muestran en la figura 2 y resumidos en el cuadro 9.

Se aclara que la hipótesis es aplicable a los óxidos binarios químicamente mezclados, pero no a los mecánicamente mezclados.

Óxidos mezclados	Diferencia de carga		Tipo de acidez generada		Validez según datos reportados	Referencia
TiO ₂ - SiO ₂	4/3		Lewis		Ö	16,26,27
TiO ₂ - MoO ₃	2		Lewis		Ö	19
TiO ₂ - WO ₃	2		Lewis		Ö	1,2
TiO ₂ - CrO ₃	0		—		N.D.	
TiO ₂ - MgO	-2		Brönstead		Ö	26,27
TiO ₂ - Bi ₂ O ₃	-2,33		Brönstead		Ö	24,26,27
TiO ₂ - CdO	-3,33		Brönstead		Ö	26,27
TiO ₂ - SnO ₂	0		—		N.D.	
TiO ₂ - ZrO ₂	0	* -1,33	—	Brönstead	Ö	15
TiO ₂ - CeO ₂	-1,33		Brönstead		N.D.	
ZrO ₂ - MoO ₃	3	* 2	Lewis	Lewis	Ö	1,13
ZrO ₂ - WO ₃	3	* 2	Lewis	Lewis	Ö	1
ZrO ₂ - CrO ₃	0,833	* 4	Lewis	Lewis	Ö	1
ZrO ₂ - ZnO	0	* 0	—	—	Ö	26,27
ZrO ₂ - Bi ₂ O ₃	-2,33	* -1	Brönstead	Brönstead	N.D.	
ZrO ₂ - CdO	-3,21	* -2	Brönstead	Brönstead	Ö	26,27
ZrO ₂ - TiO ₂		* 0,99		Lewis	Ö	15
ZrO ₂ - CeO ₂	-1,33	* 0	Brönstead	—	N.D.	

Cuadro 8. validez del modelo de Tanabe para mezclas de óxidos metálicos.

* Estos valores fueron calculados para un número de coordinación para el Zr₂, ND: No disponible

Otros intentos por relacionar las propiedades físico-químicas se han realizado con variables como la temperatura de calcinación, área superficial, concentración del ion sulfato adsorbido; pero los resultados aun presentan errores significativos y en algunos casos muy elevados [22].

VI. OTROS

La literatura presenta para reacciones de esterificación los siguientes catalizadores: resinas ácidas de estireno sulfónico, resinas perfluoradas [30], titanatos orgánicos y heteropoliácidos [31].

Las resinas perfluoradas son ionómeros que involucran dos fases o grupos, uno hidrofóbico

(-CF₂ - CF₂) y otro hidrofílico (-SO₃H). Se piensa que estos grupos ionómeros se presentan agrupados en una zona interfacial que contiene sitios sulfonados de intercambio que no han sido incorporados dentro de la matriz, los cuales pueden actuar como pequeños reactores químicos aislados.

Los heteropoliácidos son oxoaniones formados por condensación de dos o más oxoaniones monomoleculares, los cuales pueden ser utilizados en varias fases como líquidos homogéneos, líquidos en dos fases y en combinaciones sólido líquido y gas sólido. Aunque sus fuerzas ácidas se han sugerido que alcanzan el valor de superacidez, ellos pueden llegar a ser del orden del circonio sulfatado.

Desgraciadamente, como son altamente solubles en medios polares, es difícil separarlos de los productos de reacción. Por esto, los investigadores han centrado sus esfuerzos en la forma de soportarlos.

VII. POSIBLES CANDIDATOS

Según las consideraciones estudiadas en los tres anteriores numerales, podemos concluir que los componentes primarios seleccionados son los siguientes:

Metales: Ti, Zr, W.

Óxidos: TiO_2-SO_4 , ZrO_2-SO_4

CONCLUSIONES

A medida que el trabajo sobre la construcción de la topología de los sitios activos continúe, el conocimiento base relacionado con los reactantes, intermedios y relación sitio activo-producto, seguirá creciendo.

Así, la síntesis de catalizadores se hará más controlada y científica, predecible y reproducible: aunque la complejidad del fenómeno hace que esta posibilidad no sea aún científicamente posible (en su totalidad), en el estado actual del conocimiento.

Este hecho no admite que el empirismo puro sea el mejor camino, pues ningún bolsillo es lo suficientemente profundo como para patrocinar la

preparación de infinita variedad de formulaciones. Lo que sí se requiere es la valoración inteligente de los factores que presentan mayor importancia en la preparación de catalizadores heterogéneos. La formulación experimental se prepararía sobre esta base y se probaría sobre las condiciones más reales posibles. De los resultados se obtendrían las formulaciones que serían viables de corregir con la misma metodología presentada en este trabajo.

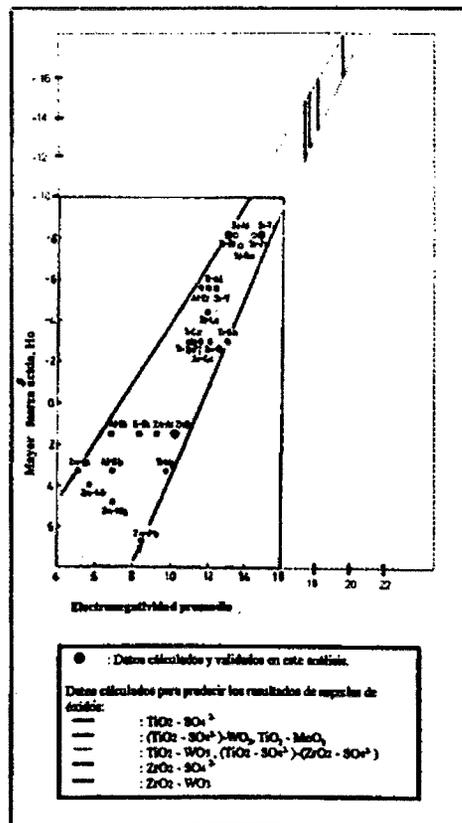


Figura 2. Extrapolación del modelo de Tanabe

Óxido	c	Predicción Ho (intervalo probable)	Bibliografía
$TiO_2-SO_4^{2-}$	18	$-13,5 < Ho < -15,8$	-14,57 [27]
$ZrO_2-SO_4^{2-}$	17,55	$-12,5 < Ho < -15,0$	-16,04 [27]
TiO_2-WO_3	17,8	$-13,0 < Ho < -15,5$	-14,52 [3]
ZrO_2-MoO_3	18	$-13,5 < Ho < -15,8$	$< -12,7$ [2]
$(TiO_2-SO_4^{2-})WO_3$	19,36	$-16,0 < Ho < -17,8$	N.D.
$(TiO_2-SO_4^{2-})-(ZrO_2-SO_4^{2-})$	17,78	$-13,0 < Ho < -15,5$	N.D.
$(ZrO_2-SO_4^{2-})-WO_3$	17,35	$-12,5 < Ho < -15,0$	-15 [1]
TiO_2-MoO_3	18,45	$-16,0 < Ho < -17,2$	N.D.

Cuadro 9. Extrapolación del modelo de Tanabe a superácidos

* ND: no disponible

BIBLIOGRAFÍA

1. ARATA, K. *Applied Catalysis A: General*. 146, 3-32, 1.996.
2. ——— K. *Advances in Catalysis*. Volumen 37, 165-211, 1990.
3. ——— K., HINO, M., en: *New Frontiers in Catalysis*. Proceeding of the 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary. (GUCZI, L. et al. Eds.) Elsevier, 2613-2616, 1993.
4. CORNELLI, R.A., VERA, C.R., PARERA, J.M. *J. of Catalysis*. 151, 96-101, 1995. *J. Phys. Chem.* 90, 3148-3152, 1986.
5. CORMA, A., et al J.M. *Applied Catalysis. A: General*. 116, 151-163, 1994.
6. CHEN, F.R., et al *J. of Catalysis*. 143, 616 - 626, 1993.
7. DAMYANOVA, S., GRANGE, P., DELMON, B *J. of Catalysis*. 168, 421-430. 1997.
8. FRAENKEL, D. *Ind Eng Chem, Res.* 36, 52-59, 1979.
9. FIESER, J.F., FIESER, M. *Química orgánica fundamental*. De. Reverté. 1976.
10. GÓMEZ, A. *Desarrollo de un catalizador apropiado para la producción de acetato de etilo hasta nivel de banco*. Tesis Magister . U.N. 1991.
11. GATES, B.C. *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons. 1992.
12. HUHERY, J.E. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. 3 edition. Harper Collins. 1989.
13. HINO, M., ARATA, K. *J. Chem. Soc. Chem. g*
14. KIJENIKI, J., BAIKER, A. *Catalysis Today*. 5, 1. 1989.
15. LONYI, F., et al *J. of Catalysis*. 160, 279-289. 1996.
16. MILLER, J. B.; KO, E.I. *J. of Catalysis*. 159, 58-68. 1996.
17. PARERA. "Catalizadores ácidos". Conferencias. 298-323.
18. OLAH, G. SURYA, G., SOMMER, J. *Superacids*. John Wiley and Sons. 1985.
19. OKASAKI, S., et al. *Ind. Eng Chem. Prod. Res. Dev.* 20 301-304. 1981.
20. RODRÍGUEZ. N., Gerardo. SANCHEZ. C. *Francisco J. Ingeniería e Investigación*. 9,1, 87-94. Universidad Nacional de Colombia. Mayo 1996.
21. SHAKELFORD, J.F. *Introduction to Material Science for Engineers*. Macmillan. 1990.
22. SHIBITA, K., et al, K. *Bull. Chem Soc. Jpn.* 46.2985-2988. 1973.
23. SMITH, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 254-260, 1939.
24. THOMAS, C.L. *Ind. Eng. Chem.* Vol 41, 11, 2564-2573. 1949.
25. TRIMM, D. "Design of industrial catalysts". Elsevier Scientific Publishing. 1980.
26. TANABE, K., et al. "New Solids Acids and Bases". Their Catalitic Properties Elsevier. 1989.
27. ———, SUMIYOSHI, T., et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 1064-1066, 1974.
28. ———, YAMAGUCHI, T., en: *Successful Design of Catalysts*. (T. Invi, de.) Elsevier, Amsterdam, p.55-110, 1988.
29. THORAT, T.S., YADAV, V.M., YADAV, G.D. *Applied Catalysis A: General*. 90, 73-96, 1992.
30. YAMAGUCHI, T, JIN, T, TANABE, K. *J Phys chem.* 90 3148- 3152 1986.
31. ———, T., TSUDA. N., TANABE, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn:* 53, 2, 539-540. 1980.