



## ISOMERIZACIÓN DE N-HEPTANO EMPLEANDO CATALIZADORES DE Pt/CIRCONIA-TUNGSTATADA

### N-HEPTANE ISOMERIZATION OVER Pt/TUNGSTATED ZIRCONIA CATALYSTS

J.A. Montoya de la Fuente<sup>1\*</sup>, M.L. Hernández-Pichardo<sup>2</sup> y P. del Angel V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas 152, 07730, (México).

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Av. IPN S/N Zacatenco, (México)

Recibido 9 de Enero 2012; Aceptado 31 de Octubre 2012

#### Resumen

Se sintetizaron catalizadores de platino soportados en circonia tungstatada y se evaluaron en la reacción de isomerización de n-heptano. Los catalizadores se sintetizaron por coprecipitación asistida por surfactante, con recirculación y sin recirculación. Se describe la síntesis de los catalizadores así como los resultados de la caracterización de estos materiales mediante las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X y espectroscopia Laser Raman, así como los resultados de la evaluación de la actividad a diferentes condiciones de reacción. El estudio sugiere que los productos del craqueo se forman principalmente de los isómeros bi-ramificados del heptano favoreciéndose a altas temperaturas de reacción. Finalmente se observó que el uso del catalizador sintetizado por reflujo disminuye la actividad del craqueo mejorando la selectividad hacia los isómeros de mayor octanaje.

*Palabras clave:* isomerización de n-heptano, circonia tungstatada, craqueo.

#### Abstract

Platinum supported on tungstated zirconia catalysts were synthesized and evaluated in the n-heptane isomerization reaction. The catalysts were synthesized by surfactant-assisted coprecipitation with recirculation and without recirculation. The synthesis of the catalysts and the characterization results by High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction and Laser Raman spectroscopy are presented, as well as the results for the catalytic evaluation at different reaction conditions. This work suggests that cracking products were formed mainly of bi-branched isomers of n-heptane and they were favored at high reaction temperatures. Finally, it was observed that use of the catalyst synthesized by reflux decreased the cracking activity, improving the selectivity to higher octane isomers.

*Keywords:* n-heptane isomerization, tungstated zirconia, cracking.

## 1 Introducción

La isomerización de alcanos ligeros se ha convertido en una reacción muy importante en la industria química y petroquímica ya que el uso de isómeros ramificados en las gasolinas reformuladas incrementa el índice de octano (IO) y ayuda a reducir en gran parte la contaminación por la quema de combustibles fósiles (Rodríguez y Méndez, 2000; Khurshid y Al-Khattaf, 2009). La isomerización de alcanos es catalizada por ácidos fuertes, por lo que la búsqueda de catalizadores

eficientes para este tipo de reacciones ha llevado al desarrollo de una gran cantidad de materiales ácidos (García-Alamilla y col., 2005; Cortez-Lajas y col., 2006).

Con el objetivo de reducir la cantidad de compuestos aromáticos, las naftas son enviadas a unidades hidro-tratadoras en lugar de unidades de Reformación Catalítica de Naftas y posteriormente se llevan las naftas hidro-tratadas a procesos de isomerización (Wong y col., 2005).

\*Autor para la correspondencia. E-mail: amontoya@ipn.mx  
Tel. +(55) 9175-8375, Fax (01 55) 9175-6239

En las refinerías actuales, las unidades isomerizadoras tienen una eficiencia de alrededor de 79% a temperaturas intermedias para obtener isómeros de n-C<sub>5</sub> y n-C<sub>6</sub>; estas reacciones ya han sido ampliamente estudiadas por lo cual el modelo cinético de las mismas ya están establecidos incluso con los catalizadores de platino soportados en circonia tungstata. Sin embargo, la fracción de n-C<sub>7</sub> en las cargas de crudo es baja en comparación a las fracciones de n-C<sub>5</sub> y n-C<sub>6</sub> y cuenta con un índice de octano de 0 por lo que es necesario generar isómeros de C<sub>7</sub>, como el 2,2,3-trimetil butano que tiene un IO de 113 y cualquier isómero bi-ramificado que tienen IO de 93, por lo que es necesario el estudio de esta reacción para así aprovechar de mejor forma su isomerización y su aportación en el combustible (Rodríguez y Méndez, 2000); por lo anterior, en este trabajo se efectuó el estudio de la isomerización de n-heptano a diferentes condiciones de operación, empleando catalizadores de Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> que presentan las ventajas de ser estables, operar a temperatura intermedia y tener buena conversión y selectividad hacia los isómeros bi-ramificados.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon dos catalizadores de Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> por coprecipitación asistida por surfactante con un contenido de 15% w de tungsteno y 0.3% w de platino, a partir de cloruro de circonilo ZrOCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, metatungstato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>·xH<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (todos de Aldrich). El surfactante se empleó como una mezcla acuosa de CTAB 0.4 M. Se mezcla la solución de CTAB con una solución acuosa de cloruro de circonilo (0.3 M) manteniéndose en agitación a 80 °C por 1 h, después se agrega la solución de metatungstato de amonio (0.05 M). Posteriormente la mezcla se agita a 80 °C por 1 h. Para el catalizador sintetizado con reflujo se emplea posteriormente 1 h de reflujo.

Para la precipitación se agrega NH<sub>4</sub>OH (10 M) hasta pH = 11. Después de la precipitación, los materiales se añejan en solución a 80 °C por 16 h. Finalmente, para la impregnación del platino, los viales se llenan con el óxido de WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> y se adiciona la solución H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y se agita por 1 h. Posteriormente, se evapora el solvente y los sólidos impregnados se secan a 100 °C por 16 h y finalmente se calcinan en aire estático a 400 °C por

3 h. La nomenclatura empleada para estos materiales es Pt/ZWC para el catalizador sin reflujo y Pt/ZW-CR para el catalizador con reflujo.

### 2.2 Caracterización y evaluación catalítica de los materiales

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos-X y espectroscopia Raman. Para la caracterización por difracción de rayos-X se empleó un equipo Bruker-Axs D8 Discover equipado con un detector bidimensional GADDS (General Area Detector Diffraction Systems), usando la radiación Cu-K (40 kV, 40 mA), usando técnicas de HTE tanto para la medición como para la evaluación de los patrones de difracción. Los análisis Raman se efectuaron empleando un espectrómetro HORIBA, Jobin Yvon equipado con un detector CCD usando un láser de excitación de 633 nm.

Los resultados de HRTEM se obtuvieron empleando un microscopio TECNAI F30 Super-Twin con un filamento de emisión de campo tipo Schottky a 300 kV. El coeficiente de aberración esférica fue  $C_s = 1.2$  mm, la resolución punto a punto de 0.205 nm y el límite de información es de 0.14 nm. Las imágenes se obtuvieron con una cámara digital CCD, las cuales se analizaron con el software de Digital Micrograph de GATAN.

La evaluación catalítica en la reacción de isomerización de n-heptano se llevó a cabo empleando una variación de catalizador desde 100 mg hasta 250 mg de muestra con diferencia de 50 mg entre muestras, todas mezcladas con 200 mg de carburo de silicio inerte. El pretratamiento se lleva a cabo *in situ* y consiste en un programa de secado (260 °C por 2 h en helio a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) y una reducción en hidrógeno a 450 °C por 3 h (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 200, 220 y 240 °C, 0.689 MPa, WHSV 3.7 h<sup>-1</sup> y usando una mezcla de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> y 0.4 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de n-heptano en la alimentación. La relación molar H<sub>2</sub>/hidrocarburo fue de 1.47. Para realizar la evaluación se usó un equipo combinatorial Multi Channel Fixed Bed Reactor (MCFBR) de Symyx, con 6 cabezales con capacidad para 8 reactores cada uno, conectados a 6 cromatógrafos.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Caracterización de materiales

Se sintetizaron dos catalizadores de circonia tungstata, por el método de coprecipitación convencional (ZW-C) y coprecipitación asistida por reflujo (ZW-CR) para el estudio cinético de la reacción de isomerización de n-heptano. Los catalizadores se analizaron por DRX, HRTEM y espectroscopia Raman. Los patrones de difracción de los catalizadores sintetizados se muestran en la Fig. 1, se observa que éstos presentan estructuras muy similares ambos presentan la formación del óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) en su fase monoclinica, entre 23-25 de  $2\theta$ , así como la formación de la circonia en  $2\theta$  a 30, 35, 50, 60, 62.5 y 75 que se asocian a la formación de la fase metaestable tetragonal de la circonia y señales de menor intensidad a 28 y 32 de  $2\theta$  correspondientes a la fase monoclinica. Se observa también que el reflujo disminuye la segregación del óxido de tungsteno debido a la disminución de la intensidad de los picos de difracción del  $\text{WO}_3$  en las muestras sintetizadas con este tratamiento en comparación con la muestra sintetizada sin este procedimiento.

En la Fig. 2 se muestran los espectros Raman de los dos catalizadores sintetizados. Estos espectros contienen bandas a 145, 268, 313, 457, 601 y 646  $\text{cm}^{-1}$  que son características de la  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (Barton y col., 1999). En estos espectros se puede verificar también la presencia de las diferentes especies de tungsteno. Se observa que la interacción de estas especies con la circonia amorfa durante la coprecipitación permite la cristalización de la

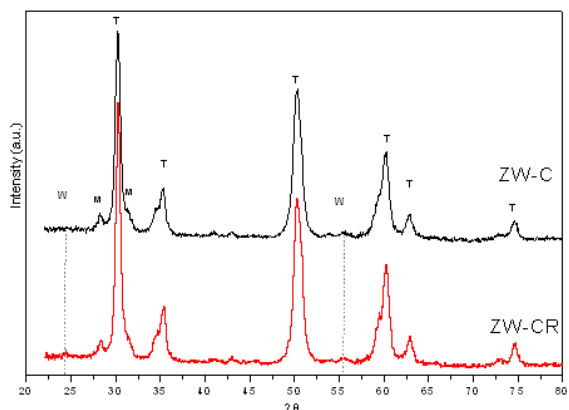


Fig. 1. Patrones de difracción de las muestras preparadas por coprecipitación y coprecipitación con reflujo.

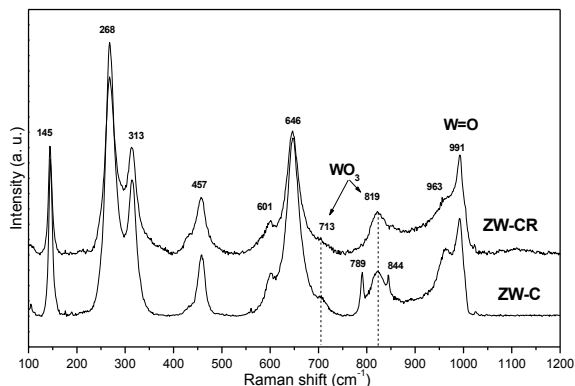


Fig. 2. Espectros Raman de las muestras sintetizadas por coprecipitación con reflujo (ZW-CR) y sin reflujo (ZW-C).

fase tetragonal de circonia a una temperatura de calcinación de 800 °C y evita la transformación de esta fase metaestable a la fase monoclinica. Se sabe que cuando los materiales de circonia pura se calcinan a 800 °C ésta no puede retener la fase tetragonal y se modifica hacia su fase monoclinica termodinámicamente más estable, sin embargo la adición del tungsteno retrasa la transformación a esta última fase y produce la estabilización de la circonia en su fase metaestable tetragonal, debido aparentemente a la incorporación del tungsteno a la red de la circonia. Las bandas en las posiciones 713 y 819  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la formación del  $\text{WO}_3$  cristalino, correspondientes a los modos de estiramiento y/o doblamiento (Barton y col., 1999; Vaudagna y col., 1998), las bandas a 272 y 325  $\text{cm}^{-1}$  del  $\text{WO}_3$  se traslapan con la circonia tetragonal. Por otro lado, las bandas en 963 y 991  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al modo de estiramiento de los enlaces terminales  $\text{W=O}$  presentes en las nanoestructuras de  $\text{WO}_x$  en monotungstatos y politungstatos (Vaudagna y col., 1998; Valigi y col., 1999). Comparativamente, ambos espectros son similares, sin embargo se observa que para la muestra que no recibió el tratamiento con reflujo aparecen también dos bandas a 789 y 844  $\text{cm}^{-1}$  que podrían corresponder a la presencia de algunos tungstatos de circonia como  $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ , debido a una mayor interacción estática de la circonia por este método (Ross-Medgaarden y Wachs, 2007).

La Fig. 3 muestra una imagen típica de MET de alta resolución de las muestras de circonia tungstata preparadas por coprecipitación con cristales que presentan una morfología irregular correspondiente al óxido de circonio y al óxido de tungsteno; también se observan puntos oscuros que corresponden a clusters

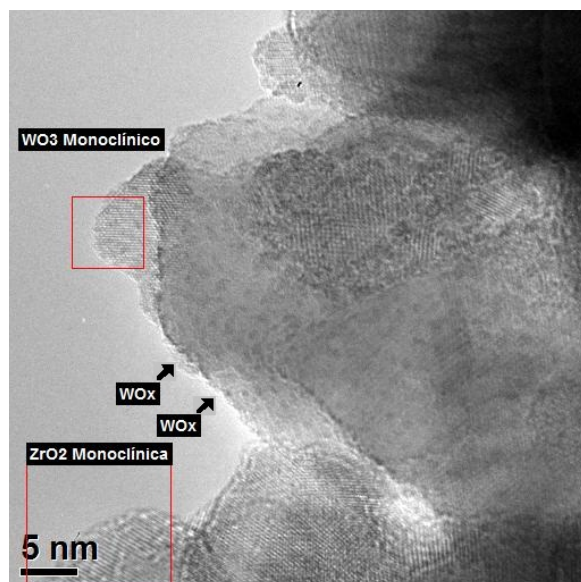


Fig. 3. Imagen típica de HRTEM de los catalizadores de circonia tungstatada sintetizados por coprecipitación.

de WO<sub>x</sub> (Hernández-Pichardo y col., 2008). Se confirma también, mediante la medición de las distancias interplanares, el crecimiento tanto de la fase monoclinica de la circonia, como de de la fase metaestable tetragonal observada previamente por DRX. Se observó que los catalizadores preparados por este método presentan morfologías semejantes por ambos métodos. La síntesis de estos materiales se efectuó por coprecipitación por lo que es intima la interrelación de los óxidos de circonia y de tungsteno en la formación del material, un análisis del refinamiento de las estructuras por Rietveld reportado anteriormente (Hernández y col., 2006) confirma que en muestras sintetizadas por coprecipitación con 20% de W, sólo una parte del tungsteno depositado se está segregando hasta formar cristales de WO<sub>3</sub>, aproximadamente entre 5-7%. Los resultados de XRD y XPS indican que el tungsteno podría encontrarse principalmente en la superficie de la circonia y que la mayor parte de éste se encuentra en forma dispersa, probablemente en cúmulos de WO<sub>x</sub> con tamaños de dominio que están por debajo del límite de detección de XRD (Hernández-Pichardo y col., 2012).

Se ha reportado que el platino tiene un efecto promotor en la actividad de estos catalizadores ya que en ausencia de este metal la actividad de los mismos es muy baja, además de que la conversión y la selectividad varían con el contenido de platino (Khurshid y col., 2009). Aunque la actividad del

platino como sitio metálico es aún controversial en este trabajo sólo se trabajo con una cantidad constante de Pt del 0.3 % w, esta cantidad, como se discute más adelante, es suficiente para deshidrogenar os alcanos para formar alquenos.

### 3.2 Estudio de la actividad catalítica

#### 3.2.1 Efecto de la temperatura de reacción y el tiempo de contacto sobre la conversión y la selectividad de n-heptano.

Los experimentos se efectuaron a diferentes temperaturas (200-240 °C) y masas del catalizador (100-250 mg) manteniendo constante la presión (100 psia). Se emplearon dos catalizadores de platino circonia tungstatada PZW-C Y PZW-CR sintetizados por coprecipitación y coprecipitación-reflujo respectivamente. Los resultados de estos experimentos se muestran en las figs. 4a y 4b. En la Fig. 4a se observa que con el catalizador sin reflujo, PZW-C, la diferencia de la conversión entre 100 mg y 150 mg es similar a la diferencia entre 150 mg y 200 mg; mientras que con el catalizador PZW-CR (Fig. 4b), la masa del catalizador es un factor significativo en la conversión a bajas temperaturas sin embargo a altas temperaturas la conversión es similar sin importar la cantidad de catalizador. Esto se debe a que el catalizador con reflujo, PZW-CR, es muy activo y a partir de 220 °C la velocidad de las reacciones secundarias se incrementa.

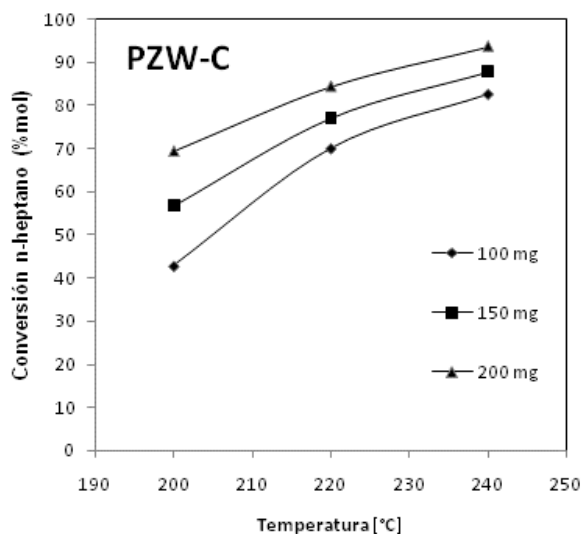


Fig. 4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión utilizando el catalizador: a) PZW-C, sin reflujo y b) PZW-CR preparado con reflujo.

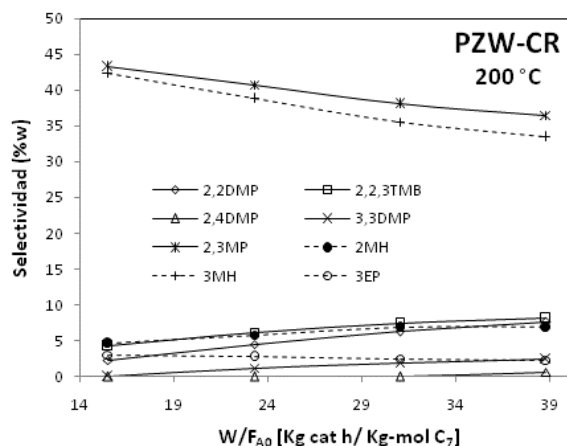


Fig. 5. Efecto del tiempo de contacto en la selectividad de los productos usando el catalizador preparado sin reflujo a temperaturas de reacción de 200 y 240 °C (5a y 5b respectivamente).

Siendo la reacción secundaria más importante el craqueo de los isómeros formados. Esto se lleva al extremo a la temperatura de 240 °C. Es importante mencionar que la reacción de isomerización es una reacción controlada por el equilibrio y se lleva a cabo mediante sitios ácidos fuertes por lo que a bajas temperaturas se obtiene la mayor cantidad de isómeros de alto IO. En contraste el catalizador de menor acidez, PZW-C, presenta una menor conversión hacia productos de craqueo inclusive a 240 °C.

La Fig. 5 muestra el efecto del tiempo de contacto en la selectividad de los productos, calculada en este trabajo como moles del isómero a cualquier tiempo entre los moles transformados, usando el catalizador preparado sin reflujo a temperaturas de reacción de 200 y 240 °C (5a y 5b respectivamente). Los productos de reacción obtenidos (Fig. 6) fueron: propano, n-butano, i-butano, i-pentano, n-pentano, 2,2-dimetil pentano, 2,2,3-trimetilbutane, 2,4-dimetil pentano, 3,3-dimetil pentano, 2,3-dimetil pentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 3-etilpentano y n-heptano, similar a lo reportado en la literatura (Khurshidy col., 2009). De los experimentos a otras temperaturas se observó de manera general que la selectividad hacia los isómeros bi-ramificados disminuye con el aumento del  $W/F_{A0}$  en todas las temperaturas estudiadas, siendo mayor el efecto a mayor temperatura. Sin embargo la influencia de los valores  $W/F_{A0}$  en la selectividad no debe analizarse sin tomar en cuenta también el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión, por lo que no se determinó un valor óptimo del  $W/F_{A0}$ .

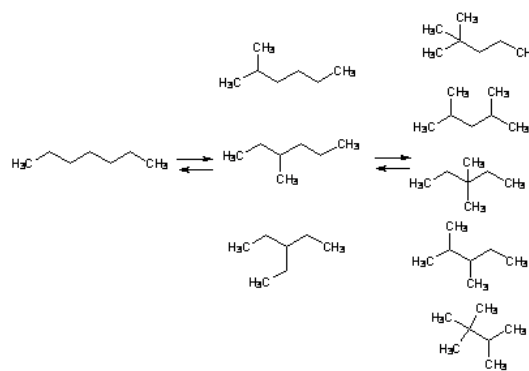


Fig. 6. Productos de reacción obtenidos de la isomerización de n-heptano sobre catalizadores de  $Pt/WO_3-ZrO_2$ .

El análisis de los resultados totales indica que a bajas temperaturas existe una mayor selectividad hacia la producción de isómeros mono- y bi-ramificados sin producción de craqueo, no existe reacción de craqueo debido a la baja temperatura, sin embargo, a medida que la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura y la masa del catalizador, se produce también una mayor actividad del craqueo y disminuye la producción de isómeros del n-heptano particularmente la de los mono-ramificados 2-metilhexano y 3-2-metilhexano, lo que sugiere que los productos del craqueo se forman de los isómeros. Se observa también que la producción de los mono-ramificados disminuye de una manera más rápida, lo cual soporta la hipótesis de que éstos se forman primero y posteriormente desaparecen para formar los productos bi-ramificados, lo cual también es coincidente con lo reportado en literatura (Khurshid y Al-Khattaf, 2009); Khurshid y col. (2009) reportaron que la isomerización de n-heptano se lleva a cabo por dos esquemas diferentes: a bajas temperaturas el n-C<sub>7</sub> se isomeriza hacia isómeros mono-ramificados que experimentan reacciones sucesivas para producir isómeros bi-ramificados, mientras que a temperaturas altas el n-C<sub>7</sub> se isomeriza a mono-ramificados, que posteriormente se descomponen para formar isómeros bi-ramificados. Posteriormente los isómeros bi-ramificados se craquean para formar diversos productos del craqueo. Los isómeros bi-ramificados craquean mucho más fácil que el n-C<sub>7</sub> o cualquiera de los isómeros mono-ramificados.

De nuestros resultados se observa también que la actividad del craqueo va aumentando con el contenido de catalizador y la temperatura, superando incluso en algunos casos a la producción de isómeros cuando

se emplean masas de 200 mg y temperaturas de 240 °C. Sin embargo cuando se emplea el catalizador con reflujo se disminuye la producción del craqueo y como consecuencia la formación de los isómeros de mayor número de octano. Por otro lado se ha encontrado que la actividad de la isomerización y del craqueo también depende del contenido del platino (Khurshid y col., 2009), sin embargo en este trabajo el contenido de este metal se mantuvo constante.

El mecanismo más aceptado para la isomerización es generalmente el mecanismo bifuncional, es decir que requiere una función metálica (Pt) y la función ácida que provee la circonia tungstata. Se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de Pt a la  $WO_x$ - $ZrO_2$  aumenta la actividad y estabilidad de catalizadores bifuncionales para isomerización de n-alcanos cuando se encuentra  $H_2$  presente (Vu y col., 2005). La función metálica incrementa la velocidad de transferencia de hidrógeno a los intermediarios isomerizados provocando su desorción como isoalcanos. Por otro lado también se ha mostrado que el platino además de generar las funciones de hidrogenación y deshidrogenación, también promueve la remoción de los precursores del coque de la superficie del catalizador y mantiene la actividad del catalizador (Kimura, 2003). Asimismo, aparte de la función de hidrogenación y deshidrogenación del Pt, los sitios metálicos parecen estar involucrados también en la formación de los sitios ácidos Brønsted via spill-over de los átomos de hidrógeno desde los sitios metálicos hacia las especies de  $WO_x$  durante las etapas iniciales de reacción [16]. El Pt actúa disociando al hidrógeno en el sitio metálico el cual después migra sobre el soporte y se transforma en los sitios ácidos por interacción con los politungstatos soportados en la circonia [22]. En este trabajo se pudo observar que el catalizador preparado con reflujo (PZW-CR) presenta mejor actividad probablemente debido a que el reflujo aumenta el área de los catalizadores como se ha reportado anteriormente (Hernández y col., 2006) formando estructuras superficiales de  $WO_x$  que generan una mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted y evita la formación de tungstatos de circonio que dificultan la actividad de este catalizador.

## Conclusiones

Se estudió la reacción de isomerización de n-heptano a diferentes condiciones de operación, se encontró que la conversión del n-heptano aumenta

con el incremento de la temperatura en todas las cantidades de catalizador empleadas en el intervalo de temperaturas estudiadas, sin embargo la masa del catalizador tiene menos influencia a mayores temperaturas debido a la aproximación al equilibrio de la reacción. Sin embargo, la selectividad hacia los isómeros bi-ramificados de mayor octanaje disminuye con el aumento de la temperatura, esto concuerda con el mecanismo y la termodinámica debido a que es una reacción de equilibrio. Este comportamiento es similar en cualquier masa de catalizador utilizado. Sin embargo si se emplea el catalizador sintetizado por reflujo disminuye la actividad del craqueo mejorando la selectividad hacia los isómeros de mayor octanaje.

## Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades del CNMN del Instituto Politécnico Nacional, así como de los Laboratorios de Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica del Instituto Mexicano del Petróleo. MLHP agradece al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

## Referencias

- Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L. e Iglesia, E. (1999). Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 630-640.
- Cortez-Lajas, L. A., Hernández-Enríquez, J. M., Castillo-Mares, A., Rivera-Armenta, J. L., Sandoval-Robles, G., García-Serrano, L. A. y García-Alamilla, R. (2006). Isomerización de n-pentano mediante óxidos de circonio dopados con ión borato. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 321-327.
- García-Alamilla, R., Ramos-Galván, C. E., Sandoval-Robles, G., Melo-Banda, J. A. y García-Serrano, L.A. (2005). Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-mordenita y Pt-Re/H-mordenita- $Al_2O_3$ . *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 253-260.
- Hernández, M. L., Montoya, J. A., Hernández, I., Viniegra, M., Llanos, M. E., Garibay, V. y Del Angel P. (2006). Effect of the surfactant on the nanostructure of mesoporous Pt/Mn/ $WO_x$ / $ZrO_2$  catalysts and their catalytic activity in the

- hydroisomerization of n-hexane. *Microporous and Mesoporous Materials* 89,186-195.
- Hernández-Pichardo, M. L., Montoya J. A. y Navarrete, J. (2008). A comparative study of the  $WO_x$  dispersion on Mn-promoted tungstated zirconia catalysts prepared by conventional and high-throughput experimentation. *Applied Catalysis A* 345, 233-240.
- Hernandez-Pichardo, M.L., Montoya de la Fuente, J.A., del Angel, P., Vargas, A., Navarrete, J., Hernandez, I., Lartundo, L. y González-Brambila, M. (2012). High-throughput study of the iron promotional effect over  $Pt/WO_x-ZrO_2$  catalysts on the skeletal isomerization of n-hexane. *Applied Catalysis A*, 69-78.
- Khurshid M., Al-Daous M. A., Hattori H. y Al-Khattaf S. (2009). Effects of hydrogen on heptane isomerization over zirconium oxide modified with tungsten oxide and platinum. *Applied Catalysis A* 362, 75-81.
- Khurshid, M. y Al-Khattaf, S. S. (2009). n-Heptane isomerization over  $Pt/WO_3-ZrO_2$ : A kinetic study. *Applied Catalysis A* 368, 56-64.
- Kimura, T. (2003). Development of  $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$  catalysts for isomerization of light naphta. *Catalysis Today* 81, 57-63.
- Rodríguez, L. M. y Méndez, S. (2000). ¿Reformar o isomerizar la fracción  $C_5-C_6$  de la nafta ligera? *Revista del IMIQ* 7-8, 15-22.
- Ross-Medgaarden, E. I. y Wachs, I. E. (2007). Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 15089-15099.
- Valigi, M., Gazzoli, D., Cimino, A. y Proverbio, E. (1999). ionic size and metal uptake of chromium (VI), molybdenum(VI), and tungsten (VI) species on  $ZrO_2$ -based catalyst precursors. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 11318-11326.
- Vaudagna, S.R., Canavese, S.A., Comelli, R.A. y Figoli, N.S. (1998). Platinum supported  $WO_3-ZrO_2$ : effect of calcination temperature and tungsten loading. *Applied Catalysis A* 168, 93-111.
- Vu, T. N., van Gestel, J., Gilson, J. P., Collet, C., Dath, J.P. y Duchet, J. C. (2005). Platinum tungstated zirconia isomerization catalysts Part II. Effect of platinum and tungsten loading on the mechanism of isomerization of n-hexane: a kinetic study. *Journal of Catalysis* 231, 468-479.
- Wong, S.T., Li, T., Cheng, S., Lee J.F. y Mou, Ch.Y. (2005). Platinum- and iron-doubly promoted tungstated zirconia catalyst for n-butane isomerization reaction. *Applied Catalysis A* 296, 90-99.