

Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato

Arregoitia Quezada M. I., García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval Robles J. G.
*Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación
Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tam., México*

Paraguay Delgado F.
*Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Ave. Miguel de Cervantes 120 Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, México*
(Recibido: 19 de noviembre de 2012; Aceptado: 20 de febrero de 2013)

En este trabajo se efectuó la reacción de descomposición de 2-propanol para obtener propileno usando circonia fosfatada como catalizador. La síntesis del $Zr(OH)_4$ se realizó por el método sol-gel. Los materiales fueron modificados con ácido fosfórico y calcinados a 400°C. Las pruebas de caracterización incluyeron difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido. Se obtuvieron sólidos con estructura tetragonal y la adición del ión fosfato incrementó el área específica en los materiales. Las pruebas de reacción revelaron que los catalizadores fosfatados tuvieron mayor actividad catalítica y los sitios activos dominantes fueron sitios ácidos.

Palabras clave: Circonia; Circonia fosfatada; Método sol-gel y descomposición de 2-propanol

In this work was conducted the decomposition reaction of 2-propanol to obtain propylene using phosphated zirconia as catalyst. The synthesis of $Zr(OH)_4$ was carried out by the sol-gel method. The materials were modified with phosphoric acid and calcined at 400°C. Characterization tests included X-ray diffraction, nitrogen physisorption, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results indicated that were obtained solids with tetragonal structure and the addition of phosphate ion increased the specific surface area in the materials. On the other hand, reaction tests revealed that the phosphated catalysts had higher catalytic activity and the active sites dominant were acid sites.

Keywords: Zirconia; Phosphated zirconia; Sol-gel method and 2-propanol decomposition

1. Introducción

Ante la necesidad de vías alternas para el abastecimiento de la industria petroquímica con materias primas obtenidas a partir de recursos renovables, la reacción de descomposición de alcoholes es de gran interés. Esto se debe a que la distribución de productos de esta reacción, empleando catalizadores heterogéneos con propiedades ácido o base moldeables, puede orientarse a la obtención de compuestos de naturaleza olefínica, éteres o aldehídos, los cuales son materias primas de la industria de los materiales sintéticos. Las propiedades ácido-base superficiales de diversos catalizadores sólidos se han evaluado mediante la reacción de descomposición de alcoholes como ensayo catalítico, lo que ha permitido conocer que la selectividad en esta reacción depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y/o básicos. Al respecto, es ampliamente aceptado que los productos de deshidrogenación, es decir, aldehídos y cetonas, se producen preferentemente sobre catalizadores con sitios básicos; mientras que los productos de deshidratación, olefinas y éteres, se generan fundamentalmente sobre sitios ácidos [1].

La descomposición de 2-propanol se ha llevado a cabo usando varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base, entre ellos el óxido de circonio [2]. Los catalizadores basados en óxido de circonio han atraído la atención de numerosas investigaciones debido a que la circonia tiene carácter ácido y básico, así como

propiedades redox [3]. El objetivo de diversos estudios ha sido estabilizar la fase tetragonal del óxido de circonio, considerada la estructura activa en reacciones catalizadas por sitios ácidos [4,5]. La adición de iones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o BO_3^{3-} en la estructura del óxido de circonio incrementa su acidez, estabiliza su estructura y promueve un aumento en su área específica [6-9].

El óxido de circonio sulfatado ha sido aplicado a varias reacciones químicas, entre ellas la isomerización de parafinas, debido a sus excelentes propiedades catalíticas; sin embargo, se ha reportado la pérdida de iones sulfato lo que conlleva a la reducción de su acidez y, por lo tanto, a la disminución en su actividad catalítica [10,11]. Por otra parte, la modificación del óxido de circonio con otros iones es más escasa aunque actualmente está en revisión. Se ha reportado que la modificación del óxido de circonio con fosfato resulta en un incremento en su acidez [8,9,12]. La interacción entre el H_3PO_4 y el hidróxido de circonio favorece la formación de sitios activos que catalizan la obtención de dimetil carbonato con alta selectividad [13]. La circonia fosfatada promueve también la ciclización de citronelal a isopulegol con alta conversión, mientras que el uso de circonia sulfatada conduce a reacciones secundarias [12]. En el óxido de circonio preparado por el método sol-gel y modificado con ácido fosfórico se produce un efecto positivo sobre sus propiedades fisicoquímicas haciéndolo prometedor para aplicaciones catalíticas [14].

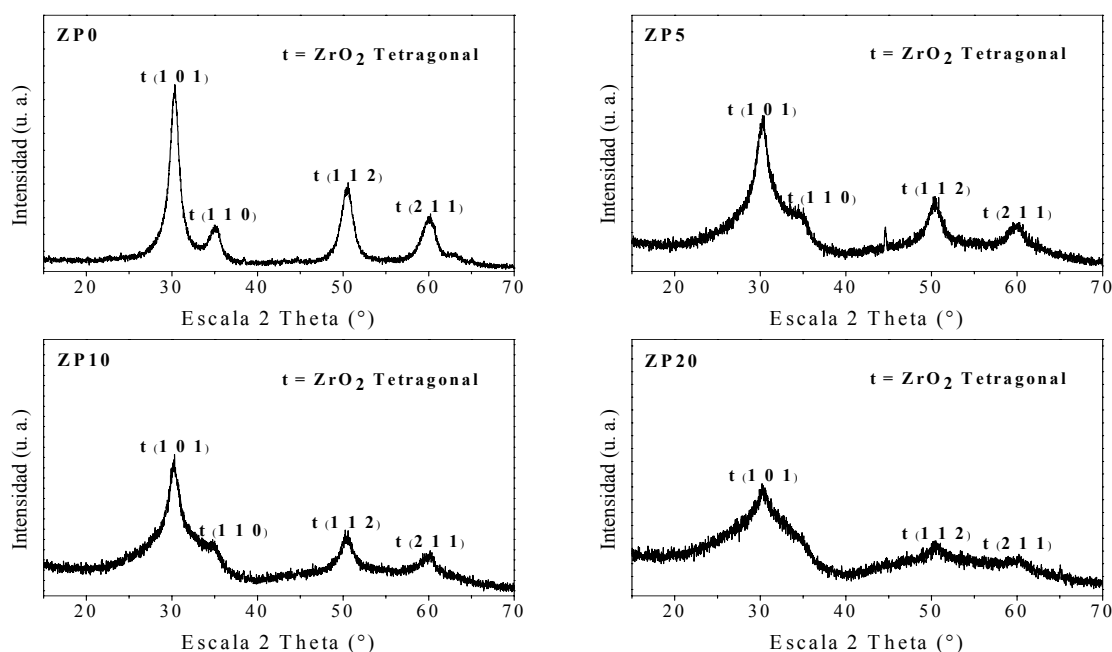


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X del óxido de circonio puro y modificado con fosfato.

En este trabajo se reporta la preparación del óxido de circonio mediante el proceso sol-gel modificándolo en la etapa de hidróxido con ácido fosfórico y evaluando su actividad catalítica en la reacción de descomposición de 2-propanol a diferentes temperaturas.

2. Experimental

2.1. Síntesis

La preparación de los materiales se realizó con base en lo reportado por Hernández y col. [14] para la síntesis de hidróxido de circonio $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ vía sol-gel, utilizando como precursor al η -butóxido de circonio IV $[\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4]$ y 1-butanol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}]$ como solvente. El gel obtenido se dejó en añejamiento 72 h y se secó a 120°C durante 24 h. El hidróxido producido se calcinó a 400°C por 3 h. La impregnación del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ con el H_3PO_4 se llevó a cabo usando la técnica de humedad incipiente, adicionando las cantidades necesarias de ácido fosfórico en solución acuosa para obtener 5, 10 y 20% peso teórico del ión fosfato en el soporte. Los hidróxidos modificados se secaron 24 h y se calcinaron a 400°C por 3 h. La nomenclatura de los catalizadores preparados toma como referencia el por ciento en peso teórico del ión fosfato: ZP0 (óxido puro), ZP5, ZP10 y ZP20 (óxidos fosfatados).

2.2. Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro X'Pert PRO (PANalytical) el cual utilizó radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). La espectroscopia de

infrarrojo se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. Se usaron pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante, la resolución fue de 4 cm^{-1} y el número de barridos 16. El área específica se determinó por fisisorción de nitrógeno a -196°C en un aparato volumétrico de adsorción y operación manual, equipado con manómetros de capacitancia Baratron (MKS Instruments, Inc.) que pueden alcanzar 10^{-6} Torr bajo bombeo dinámico. Antes de efectuar el análisis, las muestras fueron desgasificadas a 200°C durante 2 h. Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron en la modalidad de bajo vacío usando un microscopio marca JEOL modelo JSM-6390LV.

2.3. Actividad catalítica

Las pruebas de descomposición de 2-propanol se realizaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo. La reacción se llevó a cabo durante 2 h en un reactor tubular de lecho fijo usando 100 mg de catalizador. Las temperaturas de reacción estudiadas fueron de 200, 250 y 350°C para el óxido de circonio puro. La reacción para los materiales modificados se efectuó a 200, 250 y 300°C . El análisis de los productos de reacción se realizó en línea acoplado a la instalación de microactividad un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracción del óxido de circonio puro se muestra en la Figura 1. Este difractograma presenta picos

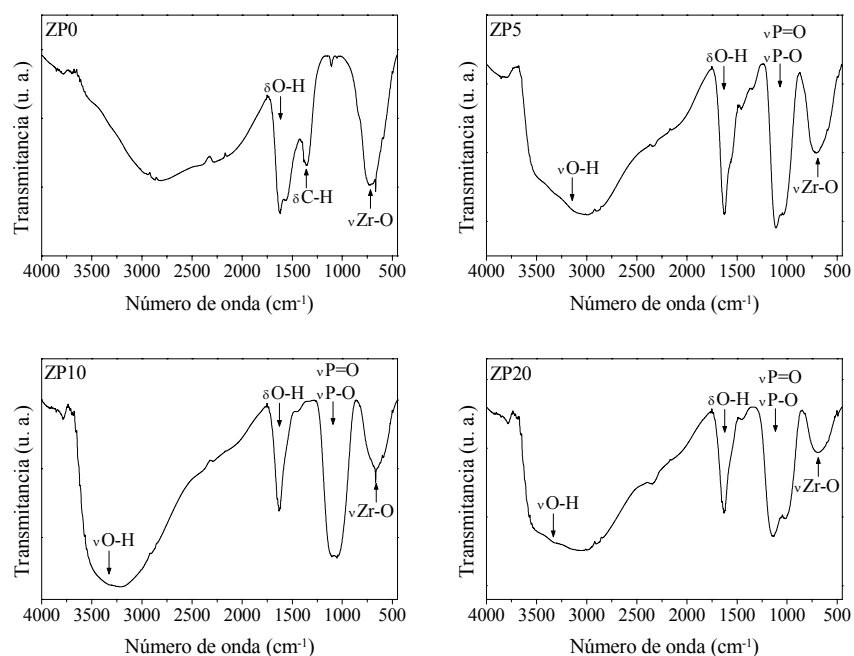


Figura 2. Espectros de FT-IR del óxido de circonio puro y modificado con fosfato (ν [=] estiramiento, δ [=] flexión).

escasos y anchos, típico en sólidos con tamaño de cristal pequeño [15]. Los picos de difracción que se observan son característicos de la fase tetragonal del óxido de circonio, esta fase cristalina se identificó por sus líneas de difracción localizadas en $2\theta = 30, 35, 50$ y 60° y corresponden a las reflexiones (101), (110), (112) y (211), las cuales coinciden con las reportadas en literatura para este tipo de materiales [16-18]. Además, se sabe que el óxido de circonio sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C cristaliza mayoritariamente hacia el sistema tetragonal [19].

En la Figura 1 se presentan también los patrones de difracción de los polvos modificados con ácido fosfórico. Los tres materiales muestran los mismos picos de difracción que el material ZP0, lo que indica que se preservó la estructura tetragonal, aunque la cristalinidad en los tres casos es menor respecto al material puro. Entre los materiales fosfatados, la cristalinidad disminuyó conforme el contenido del ión fosfato se incrementó. Ikeda y col. [13] reportaron un efecto similar con el incremento en la relación molar P/Zr en catalizadores preparados a partir de hidróxido de circonio comercial ($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Nakarai Tesque Inc.) modificados con ácido fosfórico.

3.2. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo del óxido de circonio puro y modificado son reportados en la Figura 2. Una fuerte banda de absorción localizada entre 3000 y 3700 cm^{-1} es asignada a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en el sólido y la banda situada alrededor de 1620 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida físicamente [15,20]. La señal de flexión perteneciente a enlaces C-H, a 1350 cm^{-1} , identifica

materia orgánica retenida en el sólido aún después de la calcinación; por otra parte, la señal ubicada entre 500 y 800 cm^{-1} corresponde a estiramientos Zr-O [14] que indican la formación del óxido de circonio. En los espectros de los óxidos de circonio modificados con el ión fosfato se observa una banda situada entre 900 y 1250 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de alargamientos de enlaces del tipo P-O [20], esto concuerda con lo que ha sido reportado en la literatura respecto a circonia modificada con ácido fosfórico [9,14]. Aunque con base únicamente en esta información no es posible determinar con exactitud la estructura de estas especies, se sugiere que los estiramientos de los enlaces P-O corresponden al ión fosfato (PO_4^{3-}), en analogía a la estructura determinada para el óxido de circonio sulfatado.

3.3. Fisisorción de nitrógeno (BET)

En la Tabla 1 se aprecia que la introducción del ión fosfato a la estructura del óxido de circonio promovió un aumento en el área específica en los materiales modificados, que alcanza hasta el 72% para el caso del óxido de circonio con 10% peso teórico de ión fosfato. La incorporación del ión causó un efecto estabilizador en la estructura de los materiales que ligado a la baja temperatura de calcinación conduce a la reducción del tamaño de cristal, tal como se ve en los diagramas de DRX, y al incremento en el área específica. Este mismo efecto ha sido observado por Mekhmer e Ismail [21].

Tabla 1. Nomenclatura, variables de síntesis y propiedades texturales de los materiales.

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Peso de PO ₄ ³⁻ %	Área específica (m ² /g)
ZP0	400	—	140
ZP5	400	5	240
ZP10	400	10	242
ZP20	400	20	221

3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología del óxido de circonio puro (ZP0) fue analizada por microscopía electrónica de barrido, al igual que los materiales modificados con 5 y 10% en peso teórico de ión fosfato (ZP5 y ZP10). En la imagen de la Figura 3 se observa que el óxido de circonio puro es un material heterogéneo con partículas de tendencia esférica y tamaño variado entre 0.01 a 0.5 micras de diámetro. Las imágenes correspondientes a los óxidos modificados muestran que la adición del ión fosfato afectó la morfología de los materiales observándose mayor heterogeneidad con respecto al tamaño de las partículas, así como la tendencia de éstas hacia la formación de aglomerados.

Este análisis corrobora los resultados de difracción de rayos X, en los cuales se apreció que el incremento en el contenido de ión fosfato disminuye la intensidad de los picos observados en los difractogramas, indicando que la estructura está más desordenada. Este comportamiento se debe a que el ión fosfato permanece firmemente unido a la superficie del óxido de circonio [10], impidiendo el crecimiento del cristal e incrementando el área específica, como se mostró en los resultados de adsorción de nitrógeno. Por otra parte, debido a que la temperatura de calcinación empleada para obtener el óxido de circonio es relativamente baja respecto a lo reportado en la literatura [15] es posible que no se haya completado la deshidroxilación del Zr(OH)₄ causando la formación de las zonas amorfas que se aprecian en las micrografías.

Tabla 2. Descomposición de 2-propanol usando el material ZP0.

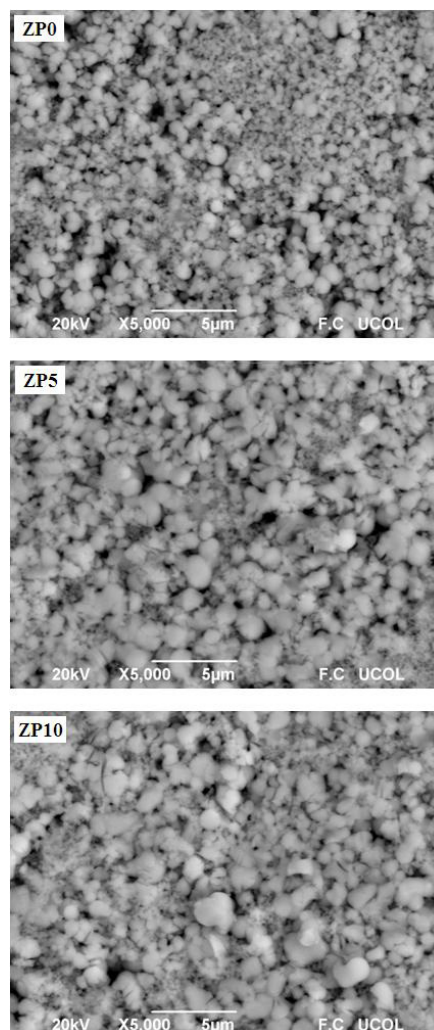
Temperatura (°C)	X _A (%)	S C ₃ ⁼ (%)
200	—	—
250	3	100
350	97	96

- X_A = Conversión
- S C₃⁼ = Selectividad a propileno

Tabla 3. Descomposición de 2-propanol usando óxidos de circonio fosfatados.

Material	T = 200°C		T = 250°C		T = 300°C	
	X _A (%)	S C ₃ ⁼ (%)	X _A (%)	S C ₃ ⁼ (%)	X _A (%)	S C ₃ ⁼ (%)
ZP5	4	100	45	100	100	91
ZP10	7	100	59	100	100	96
ZP20	17	100	97	100	100	98

- X_A = Conversión
- S C₃⁼ = Selectividad a propileno

**Figura 3.** Micrografías MEB del óxido de circonio puro y modificado con fosfato.

3.5. Actividad catalítica

La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos durante la reacción de descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP0, el grado de conversión se incrementó en función de la temperatura de reacción; comenzando a observarse actividad a partir de 250°C. A la temperatura de 350°C, se obtuvo 97% de conversión del 2-propanol con 96% de selectividad a propileno. La ligera disminución en la selectividad está probablemente relacionada con el aumento en la temperatura, lo cual favoreció la formación de otros productos de reacción.

Los resultados de la descomposición de 2-propanol usando los catalizadores fosfatados se presentan en la Tabla 3. A diferencia del material ZP0, los materiales ZP5, ZP10 y ZP20 comienzan a mostrar actividad a partir de 200°C, este comportamiento indica un incremento en la acidez relativa respecto al material ZP0 causado por la introducción del ión fosfato en la estructura del óxido de circonio. Por otra parte, la diferencia en la actividad catalítica entre los materiales ZP5, ZP10 y ZP20, revelan

que con el incremento en el contenido teórico del ión fosfato se modificó la acidez total o la densidad de sitios ácidos en los materiales. Los resultados obtenidos con los materiales modificados muestran que se requiere una temperatura menor a 300°C para obtener el 100% de conversión del 2-propanol, en especial cuando se usa el catalizador ZP20. A mayor temperatura es posible obtener de igual forma la conversión total del alcohol; sin embargo, se aprecia que la selectividad al propileno comienza a decaer.

La descomposición de alcoholes para producir olefinas ocurre por deshidratación vía eliminación. Existen tres mecanismos de reacción, los cuales requieren diferentes tipos de sitios ácido-base. El mecanismo E1 produce únicamente olefinas e involucra sitios ácidos muy fuertes. El mecanismo E2 requiere ambos, sitios ácidos y básicos de fuerza equilibrada, lo cual puede conducir también a la formación del éter mediante reacciones de sustitución. Por su parte, el mecanismo E1CB es característico de sólidos muy básicos que poseen sitios ácido/base de fuerza no equilibrada. Este último mecanismo puede originar la formación de un ión enolato, lo que explica también que ocurra la deshidrogenación sobre catalizadores básicos [1,22,23]. A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere que la descomposición del 2-propanol ocurre posiblemente a través del mecanismo E1, puesto que es obtenido preferentemente el propileno, sobre todo a temperaturas inferiores a 300°C.

4. Conclusiones

La introducción de iones fosfato en la estructura del óxido de circonio preservó la fase tetragonal y modificó su acidez de forma que los catalizadores son activos en la descomposición del 2-propanol a partir de 200°C, mientras que el óxido de circonio puro es inactivo a esa temperatura. Esto indica que el principal efecto del ión fosfato en estos materiales es la generación de sitios ácidos así como el incremento en el área específica, de modo tal que la sinergia entre estas dos propiedades es responsable de la actividad catalítica. La presencia de enlaces fósforo-oxígeno, constituyentes del grupo fosfato, se determinaron mediante los análisis de espectroscopia infrarroja; esta técnica reveló adicionalmente que existe un elevado contenido de grupos OH superficiales que indican que el $Zr(OH)_4$, precursor del óxido, no se deshidroxiló totalmente lo que podría explicar la pérdida de cristalinidad en los óxidos modificados con fosfato aunado con la baja temperatura de calcinación.

En relación a la descomposición de 2-propanol, se mostró que la circonia pura requiere condiciones más severas para alcanzar conversiones altas, lo que es indicativo de una menor concentración de sitios ácidos. Con la introducción del ión fosfato se tuvo un efecto notable en la actividad catalítica como resultado del incremento en la acidez. El único producto de la reacción de descomposición del 2-

propanol fue el propileno, aunque en la reacción realizada a 300°C con los materiales fosfatados se comienzan a obtener otros productos.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] J. Bedia, J. M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon*, **47**, 286 (2009).
- [2] E. Ortiz-Islas, T. López, J. Navarrete, X. Bokhimi, R. Gómez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **228**, 345 (2005).
- [3] A. M. Orlović, en: *New developments in catalysis research*, Ed. L. P. Bevy (Nova science publishers, New York, 2005) p. 57.
- [4] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera, *Appl. Catal. A*, **230**, 137 (2002).
- [5] W. Stichert, F. Schüth, S. Kuba, H. Knözinger, *J. Catal.*, **198**, 277 (2001).
- [6] K. Arata, M. Hino, *Mater. Chem. Phys.*, **26**, 213 (1990).
- [7] L. A. Cortez Lajas, J. M. Hernández Enríquez, A. Castillo Mares, J. L. Rivera Armenta, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano, R. García Alamilla, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **5**, 321 (2006).
- [8] D. Spielbauer, G. A. H. Mekhemer, T. Riemer, M. I. Zaki, H. Knözinger, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4681 (1997).
- [9] G. D. Yadav, J. J. Nair, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **33**, 1 (1999).
- [10] A. Sayari, A. Dicko, *J. Catal.*, **145**, 561 (1994).
- [11] T. Loftén, E. A. Blekkan, *Appl. Catal. A*, **299**, 250 (2006).
- [12] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, L. J. Harrison, *J. Catal.*, **200**, 352 (2001).
- [13] Y. Ikeda, T. Sakai, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, **66**, 59 (2000).
- [14] J. M. Hernández Enríquez, L. A. Cortez Lajas, R. García Alamilla, A. Castillo Mares, G. Sandoval Robles, L. A. García Serrano, *J. Alloys Compd.*, **483**, 425 (2009).
- [15] J. M. Hernández Enríquez, L. A. García Serrano, R. García Alamilla, L. A. Cortez Lajas, A. Cueto, *Superficies y Vacío*, **22**, 1 (2009).
- [16] J. R. Sohn, T. D. Kwon, S. B. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 1309 (2001).
- [17] W. H. Chen, H. H. Ko, A. Sakthivel, S. J. Huang, S. H. Liu, A. Y. Lo, T. C. Tsai, S. B. Liu, *Catal. Today*, **116**, 111 (2006).
- [18] M. Rezaei, S. M. Alavi, S. Sahebdelfar, P. Bai, X. Liu, Z. F. Yan, *Appl. Catal. B*, **77**, 346 (2008).
- [19] J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García-Ruiz, X. Bokhimi, *Catal. Today*, **68**, 21 (2001).
- [20] M. Bakos, en: *Contact Catalysis*, Vol. 2, Eds. Z. G. Szabó, D. Kalló (Elsevier, Amsterdam, 1976) p. 282.
- [21] G. A. H. Mekhemer, H. M. Ismail, *Colloids and Surfaces A*, **164**, 227 (2000).
- [22] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.*, **43**, 219 (1997).
- [23] A. M. Youssef, L. B. Khalil, B. S. Girgis, *Appl. Catal. A*, **81**, 1 (1992).