



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Título de la tesis

**“Efecto del ion fosfato sobre las
propiedades fisicoquímicas de la circonia”**

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. María Isabel Arregoitia Quezada

Asesores de tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla

Dr. Brent E. Handy

"2011, Año del Turismo en México"



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

Ciudad Madero, Tamps; a 23 de Noviembre de 2011.

OFICIO No.: U1.672/11
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTO DEL ION FOSFATO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LA CIRCONIA"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi Patria y por mi Bien"

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
c.c.p.- Archivo

MYCHC 'BAC' jar

Ave. 1º. de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tels. (833) 3 57 48 20, Fax: (833) 357 48 20, Ext. 1002, email: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx

RESUMEN

Ante el creciente decaimiento del petróleo, en este trabajo se propone al óxido de circonio modificado con fosfato como catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de descomposición de 2-propanol y obtener como producto de deshidratación al propileno, que es una importante materia prima para la industria petroquímica. La síntesis de los hidróxidos precursores de los materiales se efectuó por el método sol-gel. El ácido fosfórico fue usado como fuente del ion fosfato, el cual se incorporó a los materiales mediante la técnica de humedad incipiente en los porcentajes teóricos de 5, 10 y 20% peso, con la finalidad de analizar la influencia de este parámetro de síntesis. La calcinación se realizó en mufla a la temperatura de 400°C. Las pruebas de caracterización incluyeron difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y un análisis térmico (TGA-DTA) realizado al hidróxido precursor de la circonia pura. Las pruebas de reacción se efectuaron a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas de 200-350°C. Los resultados indicaron que se obtuvieron materiales microporosos y cristalinos pertenecientes al sistema tetragonal. Además, la adición del ion fosfato incrementó el área específica de los materiales. Por otra parte, las pruebas de reacción revelaron que los sitios activos dominantes de los catalizadores fueron los ácidos, puesto que la selectividad se orientó hacia la formación del propileno. Los materiales fosfatados tuvieron mayor actividad catalítica, aumentando los valores de conversión en comparación con el óxido sin modificar.

ABSTRACT

Based on the rising oil decline, this paper proposes the phosphated zirconia as a catalyst suitable to carry out the decomposition reaction of 2-propanol and obtain as a result of dehydration to propylene, which is an important raw material for the petrochemical industry. The synthesis of hydroxides precursors of the materials was made by the sol-gel method. Phosphoric acid was used as a source of phosphate ion, which was incorporated into the material through the incipient wetness technique in theoretical percentages of 5, 10 and 20 wt%, with the aim of analyzing the influence of this parameter of synthesis. The calcination was performed in a muffle at 400°C. Characterization tests included X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and a thermal analysis (TGA-DTA) performed the hydroxide precursor of pure zirconia. The reaction tests were performed at atmospheric pressure in the temperature range of 200-350°C. The results indicated that were obtained microporous and crystalline solids belonging to the tetragonal system. Moreover, the addition of phosphate ion increased the specific area of materials. On the other hand, reaction tests revealed that the active sites of the catalysts were acids, since the selectivity was oriented towards the formation of propylene. Phosphated materials had higher catalytic activity, increasing conversion values compared with unmodified oxide.

ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	1
<u>CAPÍTULO 1</u>	
1. Antecedentes.....	3
1.1. Generalidades.....	3
1.2. Descomposición de alcoholes.....	6
1.2.1. Descomposición de 2-propanol.....	8
1.3. Óxido de circonio (ZrO ₂).....	12
1.3.1. Fases cristalinas del ZrO ₂	13
1.4. Circonia sulfatada.....	16
1.5. Circonia modificada con diferentes iones y/o metales.....	18
1.6. Circonia fosfatada.....	22
1.7. Método Sol-Gel.....	26
1.7.1. Mecanismo de reacción.....	28
1.7.2. Envejecimiento, secado y calcinación del gel.....	30
1.7.3. Ventajas del método Sol-Gel.....	31
<u>CAPÍTULO 2</u>	
2. Desarrollo Experimental.....	33
2.1. Materiales.....	33
2.2. Síntesis de ZrO ₂	33
2.3. Síntesis de ZrO ₂ -PO ₄ ³⁻	35
2.4. Técnicas de caracterización.....	36
2.4.1. Análisis térmico (TGA-DTA).....	37
2.4.2. Difracción de rayos X (DRX).....	37
2.4.3. Fisisorción de nitrógeno.....	38
2.4.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	38
2.4.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	39

2.5. Actividad catalítica.....	39
2.5.1. Descomposición de 2-propanol.....	39
<u>CAPÍTULO 3</u>	
3. Resultados y Discusión.....	41
3.1. Análisis térmico (TGA-DTA).....	41
3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.3. Fisisorción de nitrógeno.....	45
3.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	51
3.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	56
3.6. Actividad catalítica.....	60
3.6.1. Descomposición de 2-propanol.....	60
3.6.1.1. Circonia pura.....	60
3.6.1.2. Circonias modificadas.....	64
Conclusiones.....	75
Bibliografía.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

2.1.	Nomenclatura de los materiales sintetizados.....	36
2.2.	Parámetros de operación del cromatógrafo.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Deshidratación catalítica de alcoholes vía reacciones de eliminación.....	8
1.2.	Estructuras cristalinas del ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cúbica.....	13
1.3.	Estructura propuesta para la circonia sulfatada por Kumbhar et al.....	17
1.4.	Modelo del sitio activo de la circonia sulfatada conteniendo ambos sitios ácidos de Lewis y Brönsted, propuesto por Arata e Hino.....	18
1.5.	Estructura propuesta por Yadav et al. para un sistema $ZrO_2-PO_4^{3-}$	23
1.6.	Esquema de las rutas de procesamiento sol-gel.....	27
2.1.	Diagrama de síntesis de óxido de circonio por el método sol-gel.....	34
2.2.	Diagrama de síntesis de óxido de circonio fosfatado.....	35
3.1.	Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y $700^\circ C$	42
3.2.	Diagrama de difracción de rayos X de la muestra Z400.....	43
3.3.	Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de circonia modificadas con fosfato calcinadas a $400^\circ C$	44
3.4.	Efecto del contenido de fosfato sobre el área específica de la circonia tratada térmicamente a $400^\circ C$	45
3.5.	Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del material Z400.....	47
3.6.	Distribución de tamaño de poro del material Z400.....	47
3.7.	Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del material ZP5-400.....	48
3.8.	Distribución de tamaño de poro del material ZP5-400.....	48
3.9.	Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del material ZP10-400.....	49
3.10.	Distribución de tamaño de poro del material ZP10-400.....	49

3.11.	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del material ZP20-400.....	50
3.12.	Distribución de tamaño de poro del material ZP20-400.....	50
3.13.	Espectros de FT-IR de Zr(OH) ₄ puro y modificado con 5, 10 y 20% en peso teórico de ion fosfato (ν [=] estiramiento, δ [=] flexión).....	52
3.14.	Espectros de FT-IR de óxido de circonio puro y modificado con 5, 10 y 20% en peso teórico de ion fosfato (ν [=] estiramiento, δ [=] flexión).....	53
3.15.	Espectros de FT-IR de óxido de circonio puro: A) Z400, B) Z400 usado en la descomposición de 2-propanol a 350°C.....	54
3.16.	Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP5-400, B) ZP5-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 300°C.....	54
3.17.	Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP10-400, B) ZP10-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 300°C.....	55
3.18.	Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP20-400, B) ZP20-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 250°C.....	55
3.19.	Micrografías MEB mostrando la morfología del material Z400.....	57
3.20.	Micrografías MEB mostrando la morfología del material ZP5-400.....	58
3.21.	Micrografías MEB mostrando la morfología del material ZP10-400.....	59
3.22.	Descomposición de 2-propanol a 220°C usando el catalizador Z400.....	61
3.23.	Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador Z400.....	62
3.24.	Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador Z400.....	62
3.25.	Descomposición de 2-propanol a 350°C usando el catalizador Z400.....	63
3.26.	Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador Z400.....	63
3.27.	Descomposición de 2-propanol usando el catalizador Z400.....	64
3.28.	Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP5-400.....	65
3.29.	Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP5-400.....	65
3.30.	Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP5-400.....	66
3.31.	Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP5-400.....	67
3.32.	Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP5-400.....	67
3.33.	Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP10-400.....	68

3.34.	Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP10-400.....	69
3.35.	Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP10-400.....	69
3.36.	Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP10-400.....	70
3.37	Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP10-400.....	70
3.38	Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP20-400.....	71
3.39	Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP20-400.....	72
3.40	Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP20-400.....	72
3.41	Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP20-400.....	73
3.42	Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP20-400.....	73

INTRODUCCIÓN

La sociedad de nuestros días está vitalmente vinculada al petróleo. Vivimos rodeados de derivados del petróleo, desde la gasolina de nuestros coches hasta el queroseno de nuestros aviones, pasando por miles de productos nacidos originariamente del petróleo y que utilizamos a diario; todo producto industrial o actividad moderna dependen de este recurso fósil que se está agotando rápidamente.

Si bien el petróleo es utilizado principalmente como energético, la industria petroquímica absorbe un pequeño porcentaje de su producción mundial y es capaz de abastecer los millones de productos que se fabrican a partir de este importante recurso. [1]

La humanidad consume anualmente 30,000 millones de barriles de petróleo, y sólo se reponen en nuevos descubrimientos 7,000 millones. La capacidad de producción mundial de petróleo está cediendo ante el agotamiento de la producción existente, el aumento del consumo y la falta de hallazgos, por tanto, la sociedad está cerca de experimentar una amplia escasez de petróleo. [2]

Considerando el inminente decaimiento de los recursos petrolíferos y la creciente demanda de materias primas para la industria petroquímica, se requiere el desarrollo de materiales catalíticos que permitan llevar a cabo reacciones enfocadas a la obtención de olefinas ligeras, las cuales constituyen una de las piedras angulares sobre las que descansa la industria de los materiales sintéticos.

Durante los últimos 25 años, se han estudiado con gran énfasis las circonias sulfatadas, observándose que son materiales muy activos en reacciones demandantes de acidez media-fuerte lo que las hace adecuadas para la isomerización de parafinas ligeras. En el caso de circonias modificadas con fosfato, a partir de ácido fosfórico, se han estudiado en menor proporción. Probablemente esto se debe a que su acidez no es tan alta como en las circonias

sulfatadas; sin embargo, para los fines de este trabajo esta característica puede ser de relevancia.

Por lo anterior, se propone estudiar el efecto del ion fosfato sobre las propiedades texturales y estructurales de la circonia como parte de la búsqueda de catalizadores útiles que permitan llevar a cabo reacciones de deshidratación de alcoholes y proponerlas como fuente alternativa de productos de naturaleza olefínica.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades

En el año 2000, los destacados geólogos Colin Campbell y Jean Laherrere fundaron la Asociación para el Estudio del Cenit del Petróleo y el Gas (ASPO, por sus siglas en inglés), con la finalidad de hacer conciencia de la enorme dependencia de las economías respecto a un recurso no renovable que se encuentra cercano a su agotamiento. El “cenit del petróleo” o punto cúspide de la producción mundial implica que por más inversiones que se realicen no se podrá incrementar sustancialmente la capacidad global de extracción de crudo. [3]

El 70% de la producción mundial de petróleo se obtiene de campos muy viejos o muy maduros que han sido explotados desde hace más de 30 años, por lo que requieren de la inyección de agua y gas para mantenerlos activos. En el Golfo de México, la extracción del yacimiento Cantarell inició en 1979 y alcanzó su máximo de producción en el año 2004 con poco más de 2 millones de barriles diarios. Sin embargo, a fines del 2009 el campo sólo produjo medio millón de barriles al día. Por tanto, este es un revelador ejemplo de la gravedad de la situación. [2]

Aunado al declive de los campos petroleros activos, la realidad geológica indica que la tasa de hallazgos anuales también está declinando. El petróleo está cada vez más lejos, a más profundidad, ubicado en campos muy pequeños y con una calidad menor. [3]

Por otra parte, el gas representa al energético sustituto ante las insuficiencias que se presenten por la escasez de petróleo. A partir de 2008, las nuevas técnicas de perforación horizontal en Norteamérica abrieron las puertas al incremento significativo de la oferta mundial de gas natural. Con una abundancia prevista para varias décadas, se vio una caída en los precios del gas natural que continúan siendo favorables con respecto a los del crudo. [4]

El encarecimiento del petróleo es parte del preludio de su agotamiento. Los precios del crudo siguen por encima de los promedios históricos, con el West Texas Intermediate (WTI) a US\$93/barril (US\$16/mmBTU) y el Brent Crude a US\$113/barril (US\$19.5/mmBTU). Comparativamente, hay una leve caída en los futuros de gas natural, con un precio promedio muy por debajo de US\$5/mmBTU. [4]

El petróleo y el gas natural no sólo tienen aplicación como fuentes de energía; de estos recursos se obtienen determinados compuestos que son la base de diversas cadenas productivas que dan lugar a una gran variedad de productos denominados petroquímicos los cuales se utilizan en las industrias de fertilizantes, plásticos, alimenticia, farmacéutica, química y textil, entre otras. Las principales cadenas petroquímicas son la del gas natural, las olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) y la de los aromáticos. [5]

Entre las olefinas ligeras, el propileno es una de las sustancias químicas más importantes que se producen en forma industrial. El interés en este compuesto se debe a que es posible obtener una amplia gama de derivados pues sus moléculas poseen elevada reactividad por la presencia de un doble enlace y de átomos de hidrógeno alílico.

Los principales compradores de propileno son los fabricantes de polipropileno, lo cual constituye cerca de dos terceras partes de la demanda total. El polipropileno es un plástico con una gama muy amplia de aplicaciones, tales como la fabricación de películas, embalaje y tapones, y es utilizado en las industrias eléctrica y automotriz. [6]

El segundo gran mercado del propileno está formado por los productores de acrilonitrilo, seguido por los de óxido de propileno. El acrilonitrilo es usado principalmente para producir fibras de acrílico, que se procesan en los textiles. Los derivados del óxido de propileno se necesitan como materias primas para la fabricación de productos como poliuretano, lacas y adhesivos, resinas de poliéster, refrigerantes, anticongelantes y disolventes. Por su parte, la producción de cumeno, utilizado primordialmente para la

fabricación de fenol y acetona, suma alrededor del 5.5% de la demanda global de propileno. [6]

El craqueo con vapor de las cadenas de hidrocarburos contenidas en las fracciones petrolíferas es un proceso destinado a la obtención de los principales monómeros olefínicos utilizados en la industria petroquímica. Las condiciones de operación son temperaturas entre 800 y 850°C y presión atmosférica o ligeramente inferior. De este proceso se pueden obtener dos tipos de propileno: grado químico (92-94% de pureza) y grado polímero (>99%). Además, en refinería el propileno se obtiene principalmente como subproducto del craqueo catalítico de gasóleos en lecho fluido, con una pureza de 50–70% puesto que va acompañado de mayor proporción de propano. [7,8]

La producción de propileno queda determinada en gran medida no sólo por su demanda, sino también por la del etileno y la de los productos de refinería. Actualmente, diversos factores han provocado un impacto negativo sobre la cantidad de propileno disponible en el mercado:

- ✚ Los avances en las técnicas de extracción de gas natural generaron cambios fundamentales en la producción de etileno en EE. UU., reduciendo el volumen de subproductos, entre ellos el propileno, disponibles para la formulación de adhesivos.
- ✚ El mayor precio de la gasolina está disminuyendo el uso de automóviles, especialmente en Norteamérica. Por consiguiente, las refinerías están bajando la producción de gasolina y esto genera un menor volumen de propileno.
- ✚ El craqueo de livianos en Norteamérica, Europa y el Medio Oriente limita la oferta de subproductos. [4]

La crisis energética no es el único aspecto a considerar como consecuencia del declive de las reservas petrolíferas; la necesidad de vías alternas para el abastecimiento de la industria

petroquímica es también parte de la problemática de la escasez de crudo. La deshidratación de alcoholes es una propuesta congruente como fuente alternativa de productos de naturaleza olefínica. En este proyecto se estudió particularmente la deshidratación del 2-propanol, puesto que se espera un desarrollo dinámico de la demanda mundial de propileno con un aumento de más de 20 millones de toneladas para el año 2017, según un reciente estudio de Ceresana Research [6], lo que destaca la importancia actual y futura de esta olefina.

1.2. Descomposición de alcoholes

Los alcoholes son compuestos orgánicos de gran versatilidad pues cumplen una serie de funciones: como sustratos en la sustitución nucleofílica y en la eliminación; como nucleófilos y como bases; y, usualmente, como disolventes. Son básicos y pueden protonarse; también son ácidos y pueden convertirse en alcóxidos. A partir de los alcoholes pueden sintetizarse prácticamente todos los demás tipos de compuestos alifáticos: halogenuros de alquilo, alquenos, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y muchos otros. [9]

La descomposición de alcoholes es un proceso que genera importantes productos que resultan de interés para las industrias farmacéutica y de química fina. La actividad y la selectividad de esta reacción están en función de las características texturales y las propiedades ácido-básicas y electrónicas del catalizador. Por tal motivo, la reacción de descomposición de alcoholes ha sido estudiada como ensayo catalítico para la evaluación de las propiedades ácido-base de la superficie de catalizadores sólidos. Al respecto, está ampliamente aceptado que los productos de deshidrogenación, es decir, aldehídos y cetonas, se producen preferentemente sobre catalizadores básicos; mientras que los productos de deshidratación, olefinas y éteres, se generan fundamentalmente sobre catalizadores ácidos. [10]

La naturaleza ácida del catalizador y el tipo de alcohol afectan el mecanismo de reacción, así como también la atmósfera (oxidante o inerte) y la temperatura de reacción

pueden modificar la selectividad. La mayoría de los alcoholes primarios y secundarios reaccionan a través de un mecanismo concertado E2, mientras que los alcoholes terciarios reaccionan a través de un mecanismo de dos pasos E1, debido a la mayor estabilidad del carbocatión intermediario. El mecanismo E1 requiere solamente sitios ácidos muy fuertes y origina la formación de olefinas; mientras que el mecanismo E2 involucra ambos, sitios ácidos y básicos, lo cual puede conducir también a la formación del éter. En efecto, la literatura reporta que sólidos ácidos, como las zeolitas, producen más olefinas que los óxidos anfóteros que tienen sitios ácidos y básicos de fuerza equilibrada, tal como la alúmina. [11]

Jain y Pillai [12] estudiaron la deshidratación de alcoholes sobre alúmina para formar éteres y olefinas desde el punto de vista del mecanismo de reacción. Ellos concluyeron que ambas reacciones son superficiales, pero requieren diferentes tipos de sitios activos. La superficie de la alúmina contiene ambos sitios, ácidos (electrofilicos) y básicos (nucleofílicos). La quimisorción del alcohol sobre el sitio ácido polariza el enlace C–O y convierte al hidroxilo en un mejor grupo saliente. Hasta qué punto la ruptura del enlace C–O tiene lugar en el complejo adsorbido depende de la estructura del alcohol, la fuerza del sitio ácido y la temperatura. En presencia de catalizadores ácidos fuertes y altas temperaturas, es posible que el enlace se rompa completamente tratándose de alcoholes terciarios, dando lugar a un ion carbonio. Sin embargo, la evidencia estereoquímica reportada por Pines y col. [13] indica claramente que la ruptura del enlace no es completa en el caso de alcoholes primarios y secundarios. Por otra parte, la quimisorción del alcohol sobre un sitio básico, por medio de un puente de hidrógeno a través del hidrógeno del grupo hidroxilo, aumenta el carácter nucleofílico del oxígeno de esa molécula de alcohol, la cual puede ser considerada como un anión alcóxido incipiente capaz de efectuar un desplazamiento nucleofílico sobre el átomo de carbono polarizado positivamente del alcohol adsorbido sobre el sitio ácido, de esta forma se produce el éter. El camino alternativo de la molécula de alcohol adsorbido sobre el sitio ácido es perder un protón β para formar la olefina. Por tanto, las reacciones de eliminación (formación de la olefina) y las reacciones de sustitución (formación del éter) se llevan a cabo de forma simultánea y compiten entre sí. [12]

La deshidratación de alcoholes puede proceder también a través del mecanismo E1cB, el cual involucra un intermediario carbaniónico sobre sólidos muy básicos que poseen sitios ácido/base de fuerza no equilibrada. [11] La figura 1.1 resume los mecanismos de deshidratación, vía eliminación, en donde A y B representan sitios ácidos y básicos del catalizador, respectivamente.

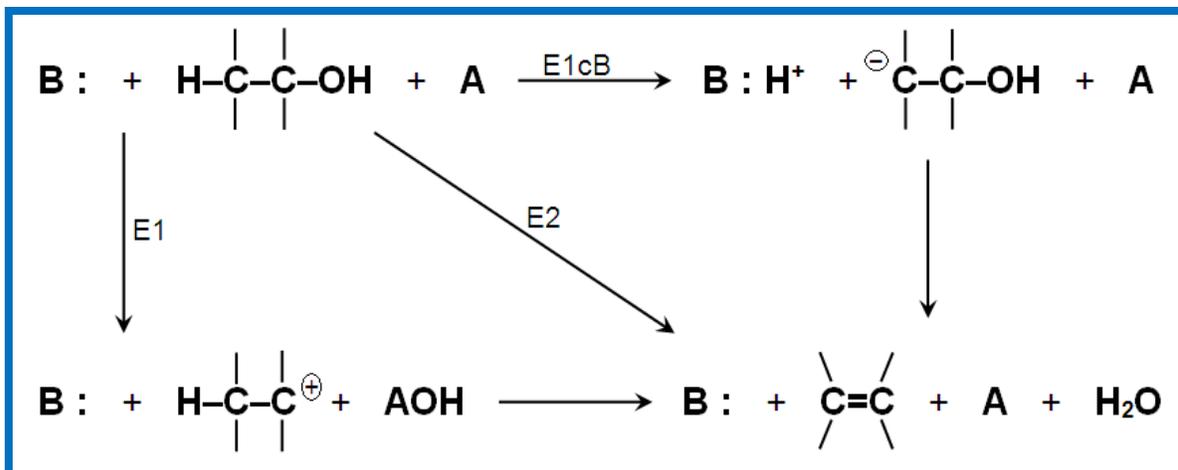


Figura 1.1. Deshidratación catalítica de alcoholes vía reacciones de eliminación. [14]

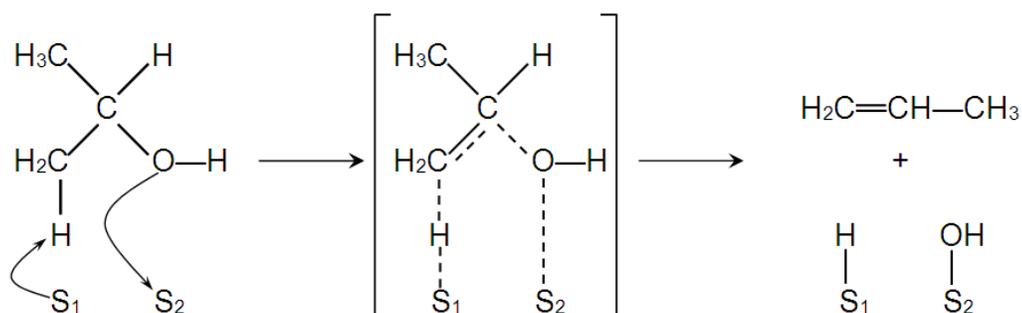
1.2.1. Descomposición de 2-propanol

La descomposición de isopropanol se ha llevado a cabo usando varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base, entre ellos MgO, CaO y SrO que son conocidos como óxidos de carácter básico, así como también se han estudiado ZrO₂, Al₂O₃ y TiO₂ con propiedades ácidas. Los resultados mostraron que la selectividad en esta reacción depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y/o básicos; en particular, la formación de propileno y diisopropil éter deriva de la acidez presente en los catalizadores. [15]

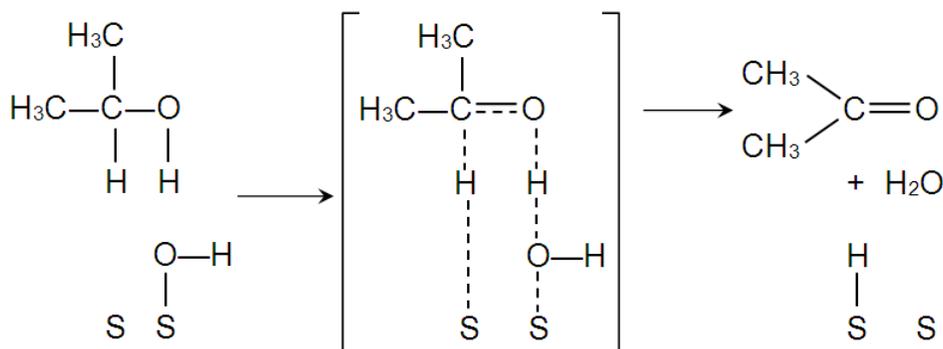
En el mecanismo de eliminación unimolecular, E1, la ionización del alcohol formando el carbocatión es el paso determinante de la velocidad y la posterior eliminación de un protón

β da origen a la olefina. Como consecuencia, este mecanismo es limitado a superficies altamente ácidas.

Fikis et al. [16], con base en sus estudios usando pentóxido de vanadio, explicaron que el propileno puede ser formado vía un mecanismo tipo E2 en sitios superficiales vacantes adyacentes.



De una manera similar podría ser producida la acetona. Los investigadores sugirieron que uno de los sitios del intermediario de adsorción es un grupo hidroxilo que puede formarse como una especie adsorbida resultante a partir de la reacción de deshidratación. [16]



Noller y col. [17] especificaron el tipo de sitios superficiales involucrados en la catálisis de la deshidratación de alcoholes. Estos autores señalaron que todas las interacciones tienen lugar entre un aceptor de pares de electrones (APE, ácido de Lewis) y un donador de pares de electrones (DPE, base de Lewis). El sitio APE induce la abstracción del OH^- y el sitio DPE la abstracción del H^+ .

En los mecanismos de conversión propuestos (E1, E2, E1cB) están involucrados ambos sitios (ácidos y básicos), la diferencia entre ellos es el momento de la ruptura del enlace. La interacción más fuerte es la que determina el primer paso y, por lo tanto, el mecanismo. En el caso de sólidos de elevada acidez (que tienen sitios APE fuertes), el grupo OH es abstraído en el primer paso debido a la fuerte interacción generada con la superficie aceptora de pares de electrones. El carbocatión se forma intermediariamente (mecanismo E1). Para catalizadores básicos (de alta fuerza DPE), una interacción fuerte entre la superficie donadora de pares de electrones y el hidrógeno β del alcohol favorece la formación de un carbanión intermediario (ion enolato) debido a la abstracción del hidrógeno β en el primer paso (mecanismo E1cB). Esto explica también que ocurra la deshidrogenación sobre catalizadores básicos. Finalmente, en catalizadores de acidez y basicidad moderadas, las dos interacciones entre el catalizador y el reactivo son de fuerza similar, por lo que se rompen los dos enlaces en un solo paso (aparente mecanismo E2). [18]

Díez et al. [19] estudiaron reacciones de eliminación catalizadas por sólidos de carácter básico, MgO puro y modificado con metales del grupo IA, los cuales promovieron la formación de sitios básicos de intensidad media y fuerte. La actividad para la descomposición del 2-propanol sobre las muestras del MgO promovido fue mayor que sobre el MgO puro, y esto reflejó esencialmente la generación de sitios básicos de intensidad media, los cuales son efectivos para la formación inicial de intermediarios alcóxidos por medio de la ruptura del enlace OH proveniente del alcohol adsorbido. Los autores propusieron que la descomposición del 2-propanol a acetona y propileno ocurre a través de un mecanismo E1cB en dos caminos paralelos que comparten un intermediario común 2-propoxi. La deshidrogenación del alcohol a acetona es la reacción predominante y es catalizada por los sitios básicos de intensidad

media. En contraste, la formación de propileno es catalizada por sitios básicos fuertes, por lo que es favorecida sobre los catalizadores modificados.

Por su parte, Bedia y col. [20] trabajaron con catalizadores ácidos a base de carbono obtenidos por activación química de residuos lignocelulósicos con H_3PO_4 . La conversión de 2-propanol rindió solamente productos de deshidratación, principalmente propileno y muy bajas cantidades de éter diisopropílico, lo que confirmó la naturaleza ácida de los sitios del catalizador. Un mecanismo de sustitución de tipo SN_2 es responsable de la formación del éter. La reacción tiene lugar en un único paso, sin intermediarios, cuando una molécula de 2-propanol ataca a otra molécula de 2-propanol, ya protonada, desde una posición opuesta a la del grupo saliente ($-\text{OH}_2$). Cuando la molécula de 2-propanol entra por un lado de la molécula del alcohol adsorbido y se enlaza con el átomo de carbono, entonces la molécula de agua se desprende por la cara contraria. Si se forma el carbocatión, preferentemente se producirá la reacción de eliminación generando la olefina. [10,20]

Ortiz-Islas y col. [15], en su estudio de titanía sulfatada, determinaron que la formación de propileno (70% mol) es favorecida por la coexistencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted; mientras que la alta selectividad hacia diisopropil éter (78% mol) fue originada en sitios ácidos Lewis.

En conclusión, la información descrita resaltó la importancia de las propiedades ácido-base de los catalizadores sólidos para llevar a cabo reacciones de descomposición de alcoholes. En particular, el propileno es un producto de la deshidratación del isopropanol, para lo cual se requiere emplear un catalizador de carácter ácido. En el presente trabajo, la modificación del óxido de circonio con ácido fosfórico se realizó con la finalidad de obtener un material capaz de orientar la selectividad de la reacción hacia el producto deseado: propileno.

1.3. Óxido de Zirconio (ZrO_2)

El óxido de zirconio, comúnmente llamado zirconia, es un polvo blanco con un toque áspero. No tiene olor y adquiere el aspecto de porcelana cuando se calienta con violencia. La zirconia muestra afinidad por varios óxidos metálicos.

El óxido de zirconio encuentra un extenso uso en muchas áreas. Es un material cerámico muy importante industrialmente y es usado en aplicaciones estructurales debido a su alta resistencia, incluso ha demostrado ser superior ante otros cerámicos. [21]

Debido a sus propiedades físicas y químicas (resistencia química, refractariedad y baja absorción de neutrones) el óxido de zirconio se utiliza como material para recubrimientos en motores de reactores nucleares, por resistir las elevadas temperaturas que se producen en el interior del mismo, y para recubrir materiales que trabajen en medios ácidos o alcalinos. Es posible alearlo con otros materiales, por ejemplo alúmina, aumentándole su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste. También se añade al vidrio y a los barnices para aumentar la resistencia de estos productos a las soluciones alcalinas y sirve como pigmento. Desde hace años se viene utilizando para fabricar prótesis de rodilla y cadera dada su alta resistencia al desgaste, puesto que el óxido de zirconio es un material biocompatible. Dada la conductividad iónica que puede presentar, se utiliza para sensores de oxígeno y como electrodo en las pilas de combustión. [22]

Por otra parte, sus propiedades catalíticas han sido explotadas exitosamente para diseñar catalizadores sólidos de elevada acidez. [23] Los catalizadores basados en zirconia han atraído la atención de numerosas investigaciones debido a que la zirconia tiene carácter ácido y básico, así como propiedades redox. [24]

La isomerización de parafinas, hidrogenación de olefinas y deshidrogenación de alcoholes son algunos de los procesos catalíticos en los que se ha usado la zirconia. [25] También es un excelente soporte para muchos tipos de catalizador. Por ejemplo, Fujii y col.

[26] utilizaron circonia como soporte catalítico de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (óxido tipo perovskita) el cual mostró un buen desempeño en la oxidación total de propano. Iizuka y col. [27-29] encontraron que la circonia tiene un mejor comportamiento que otros soportes como Al_2O_3 , SiO_2 y MgO en la hidrogenación catalizada por rodio de CO o CO_2 a hidrocarburos.

Además, los catalizadores basados en circonia han sido propuestos como una excelente alternativa en los procesos que utilizan ácidos líquidos agresivos como HF o H_2SO_4 . [25]

1.3.1. Fases cristalinas del ZrO_2

La circonia pura presenta polimorfismo. A baja presión, las tres fases que exhibe son: monoclinica ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma = 90^\circ \neq \beta$), tetragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) y cúbica ($a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$); las cuales son estables a altas temperaturas. [21] La figura 1.2 muestra un esquema de las fases mencionadas.

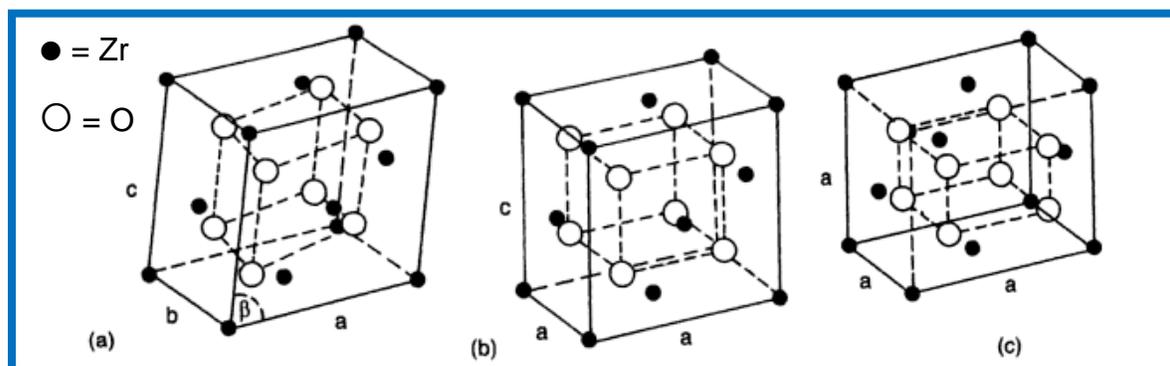


Figura 1.2. Estructuras cristalinas del ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cúbica. [30]

La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente y se transforma a la fase tetragonal a 1170°C . Esta última se transforma a la fase cúbica a 2370°C . Ambas transformaciones son martensíticas y reversibles con enfriamiento, aunque la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica se produce alrededor de 950°C . [31]

Precipitaciones acuosas o el método sol-gel se utilizan frecuentemente para producir polvos de circonia. El producto inicial es un oxihidróxido de circonio amorfo o una mezcla de ZrO_2 amorfo y tetragonal ($a\text{-ZrO}_2$ y $t\text{-ZrO}_2$, respectivamente). La calcinación del producto inicial a temperaturas cada vez más elevadas conduce a la conversión de todo el $a\text{-ZrO}_2$ a $t\text{-ZrO}_2$, y a más altas temperaturas a la conversión de $t\text{-ZrO}_2$ a ZrO_2 monoclinico ($m\text{-ZrO}_2$). Como los tratamientos térmicos también conducen a una disminución de la superficie, $m\text{-ZrO}_2$ se obtiene normalmente con una superficie mucho menor que $t\text{-ZrO}_2$. [32]

Entre estas fases, la tetragonal es la deseada para algunas reacciones catalizadas por sitios ácidos, como la isomerización de parafinas. No obstante, sin el uso de promotores, la fase tetragonal se transforma fácilmente en la fase monoclinica puesto que es la más estable a bajas temperaturas. [25,33]

Stichert y col. [34] prepararon, utilizando un proceso hidrotérmico de un solo paso, muestras de circonia sulfatada con alta área específica con estructura monoclinica y tetragonal. Aunque ambas mostraron actividad en la isomerización de n-butano, la actividad catalítica de la circonia monoclinica fue menor, aproximadamente por un factor de 4, comparada con la circonia tetragonal. Puesto que se encontró que la acidez de las muestras era similar, según el análisis de adsorción de CO, esto sugiere que no sólo la acidez de la circonia sulfatada determina el comportamiento catalítico. Los resultados fundamentaron el mecanismo bimolecular, para lo cual es necesario un arreglo favorable de los grupos de la superficie. La estructura de la superficie de la circonia tetragonal parece ser más adecuada que la de la circonia monoclinica.

Se han reportado estudios enfocados a estabilizar parcial o totalmente la fase tetragonal de la circonia, frecuentemente con aumento del área específica, usando aditivos como Y_2O_3 o iones de SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o BO_3^{3-} . [25,33] Algunos de estos iones también han producido materiales de mayor fuerza ácida, mostrando un aumento en la actividad catalítica en reacciones de isomerización, y siendo adecuados para las reacciones demandantes de elevada acidez (isomerización esquelética, reacciones de alquilación o cracking catalítico). [25]

No obstante, aunque la estructura tetragonal del ZrO_2 es considerada como sinónimo de actividad catalítica, la fase monoclinica también presenta potencial como catalizador. Algunas investigaciones que respaldan este hecho se describen a continuación.

Hernández et al. [35] estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas del ZrO_2 sintetizado por el método sol-gel. Un material calcinado a 600°C presentó la forma cristalina perteneciente al sistema monoclinico y fue utilizado como catalizador en la deshidratación de 2-propanol. La reacción se llevó a cabo durante 2 h en un reactor tubular de lecho fijo operando en el intervalo de temperaturas de 100 a 180°C , presión atmosférica y $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$. Se observó una tendencia lineal de la transformación del alcohol en función de la temperatura de reacción, alcanzándose la máxima conversión a 180°C . En todo el intervalo de temperaturas de reacción, la selectividad se vio favorecida hacia la formación de propileno.

Por otra parte, el mismo material se usó para analizar su comportamiento catalítico en la isomerización de n-hexano, para lo cual, el óxido se impregnó con 0.5% en peso de platino, se secó a 100°C por 6 h y calcinó a 500°C durante 3 h. Las condiciones de operación para esta reacción fueron: 250°C , presión atmosférica, relación de $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 6$ y $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$. La isomerización se efectuó en un reactor tubular de lecho fijo por 3 h. Durante los primeros 5 minutos de reacción la conversión fluctuó alrededor del 30%, después, la pérdida de actividad catalítica en función del tiempo de operación se hizo eminente, quedando la conversión alrededor del 11% a los 180 minutos de reacción. Asimismo, la selectividad al inicio de la reacción se vio favorecida hacia la formación de productos isomerizados tales como 2-metil pentano y 3-metil pentano, los cuales disminuyen en función del tiempo para dar lugar a la producción de compuestos con más de seis átomos de carbono. Se especuló, entonces, que pudo haber existido una deficiente dispersión del metal sobre la superficie del catalizador, por lo que se incrementó la concentración de los intermediarios de reacción ocurriendo la polimerización de los mismos y, consecuentemente, la desactivación del catalizador.

La deshidratación en fase vapor de 1,5-pentanodiol, para la obtención de 4-penten-1-ol, fue estudiada por Sato y col. [36] sobre varios catalizadores sólidos disponibles. La reacción se realizó a 350°C con una masa de catalizador de 0.3 g y 1.60 cm³/h de flujo de reactivo y se reportó la conversión promedio en las primeras 5 h. Cuando se usaron los catalizadores SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃ y TiO₂ se lograron niveles de conversión del 100%; sin embargo, el producto principal fue tetrahidropirano y el producto deseado, el 4-penten-1-ol, se obtuvo con muy baja selectividad. Por otro lado, cuando la reacción se llevó a cabo usando ZrO₂ monoclinica la selectividad hacia el 4-penten-1-ol fue de 53.4% y conversión de 50.2%. El ZrO₂ obtenido por calcinación a 600 y 800°C con áreas específicas de 52 y 29 m²/g, respectivamente, estructura monoclinica y alta cristalinidad rindieron preferentemente al 4-penten-1-ol con selectividad alrededor del 57%, aunque la conversión decreció a 35.9 y 18.6% conforme disminuyó el área específica. Cabe mencionar que también fue probado en reacción un ZrO₂ calcinado a 400°C con predominante estructura monoclinica y un pico de difracción a 30.2° característico de la estructura tetragonal. Este óxido catalizó la transformación del 1,5-pentanodiol hacia la formación de tetrahidropirano con una selectividad de 66.3% y conversión de 62.9%.

1.4. Circonia sulfatada

La circonia sulfatada ha sido frecuentemente investigada, modificada y aplicada a varias reacciones; esto puede deberse a que el óxido de circonio sulfatado posee sitios ácidos fuertes, es relativamente fácil de preparar, y se descubrió como material de elevada acidez en el comienzo de la historia de los sólidos superácidos. [37]

Se denominan sólidos superácidos a aquéllos cuya fuerza ácida es mayor que la del ácido sulfúrico 100% ($H_0 = -11.9$). [38] La circonia sulfatada es un catalizador sólido ácido ($H_0 \leq -16$) que ha sido estudiado en varias reacciones de importancia comercial como: acilación, alquilación, nitración, eterificación, esterificación e hidrogenación de aromáticos.

Además, se ha demostrado su aplicación potencial en la isomerización de n-alcanos a temperatura ambiente. [39]

Normalmente, este tipo de materiales son preparados a partir de hidróxido de circonio, que luego se trata con alguna fuente del ion sulfato y, posteriormente, es calcinado (típicamente a 500-700 °C). [40] Los procedimientos convencionales de tratamiento con el agente sulfatante son: a) sumergiendo hidróxido de circonio en una solución diluida de ácido sulfúrico, b) impregnando hidróxido de circonio con una solución de sulfato de amonio, y c) la impregnación gaseosa con H₂S o SO₂. [24]

Sin duda, el desempeño de la circonia sulfatada está fuertemente ligado al método de síntesis. [40] Por tal motivo, la influencia de los parámetros de preparación ha sido extensamente estudiada. El precursor de circonio, el agente sulfatante y procedimiento de sulfatación, y la temperatura de calcinación, son algunos de estos factores de interés.

Determinar la naturaleza de los sitios activos de la circonia sulfatada, ya sea un sitio ácido tipo Brönsted o Lewis, así como su estructura exacta, es un asunto complejo. Esto explica las variantes en los modelos estructurales propuestos por algunos investigadores. [40]

Kumbhar et al. [41] sugirieron el modelo mostrado en la figura 1.3, para la formación del sitio ácido después de la impregnación con ácido sulfúrico y la posterior calcinación.

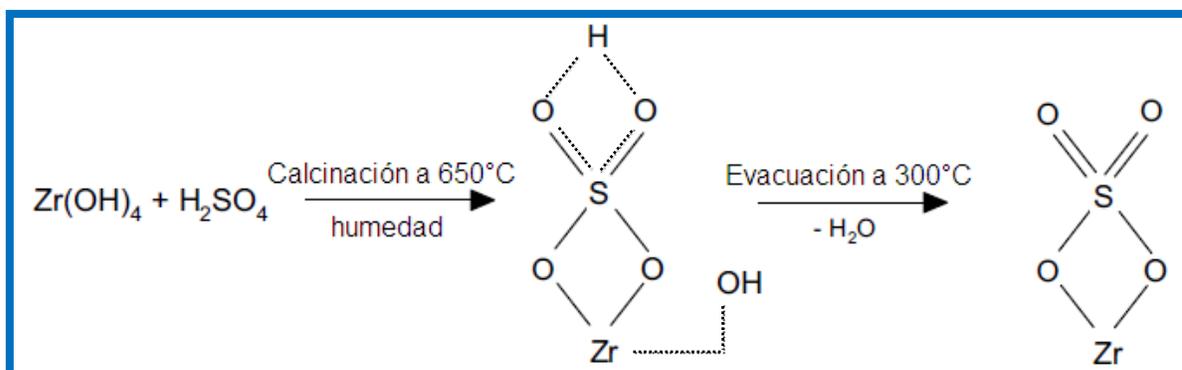


Figura 1.3. Estructura propuesta para la circonia sulfatada por Kumbhar et al. [41]

Arata e Hino [42] presentaron un modelo en donde el sulfato (SO_4) es combinado con elementos de Zr en el estado de puente bidentado. El sitio ácido Lewis Zr^{4+} llega a ser notablemente más fuerte debido al efecto inductivo del $\text{S}=\text{O}$ en el complejo. La formación de sitios Brönsted resulta de la captación de moléculas de agua sobre los sitios ácidos Lewis. La figura 1.4 es un esquema de este modelo.

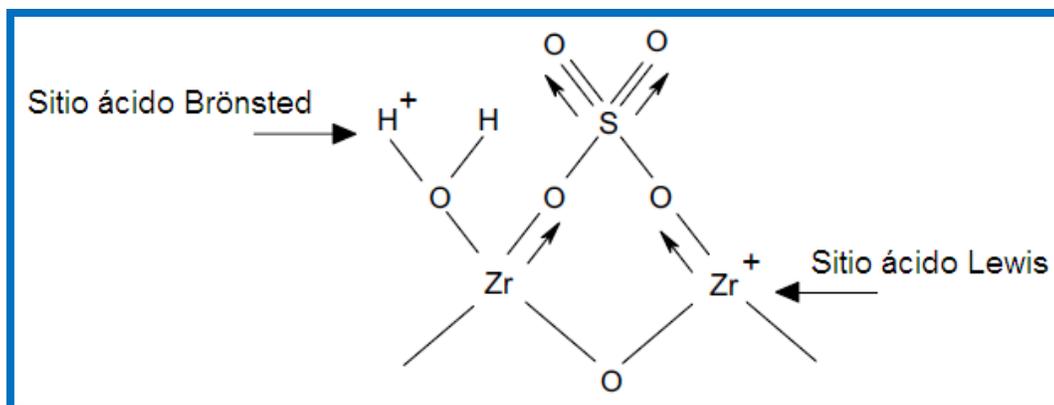


Figura 1.4. Modelo del sitio activo de la circonia sulfatada conteniendo ambos sitios ácidos de Lewis y Brönsted, propuesto por Arata e Hino [42].

Otro aspecto importante concerniente a este catalizador es su desactivación debido a la formación de coque. Para solucionar este problema, se han usado varios metales como Pt, Pd, Ir, Fe y Mn para modificar a la circonia sulfatada. Por ejemplo, se ha demostrado que la circonia sulfatada promovida con Pt mejora la velocidad de reacción en la isomerización de alcanos comparada con el catalizador no modificado. [40]

1.5. Circonia modificada con diferentes iones y/o metales

Como se ha mencionado anteriormente, el óxido de circonio es susceptible de ser modificado con diversos iones y/o metales, además del ion sulfato, con el fin de mejorar sus propiedades y actividad catalítica. Con base en el tipo de agente modificador, el método y las variables de síntesis serán los resultados obtenidos.

La isomerización de α -pineno ha sido estudiada usando diversos catalizadores ácidos, entre éstos se encuentran los óxidos de circonio modificados con tungstato y molibdato y, por supuesto, la circonia sulfatada. El canfeno, producto deseado de esta reacción, es importante industrialmente como intermediario para la síntesis de alcanfor. Ponzi y col. [43] prepararon catalizadores a base de óxido de circonio conteniendo 10 y 30% peso de WO_4^{2-} y 10 y 30% peso de MoO_4^{2-} . Los diagramas de rayos X mostraron que los materiales sintetizados cristalizaron en una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, observándose mayor proporción de fase tetragonal con el agregado de Mo. Por otra parte, la señal de IR de amoníaco adsorbido, usada para determinar la presencia de acidez Brönsted, fue pequeña en el caso de los catalizadores conteniendo W y más pronunciada con el incremento en el contenido de Mo. Las pruebas de reacción se realizaron en un reactor batch a 150°C y se observó que los catalizadores conteniendo W prácticamente no resultaron activos para la transformación de α -pineno, mientras que sí lo fueron aquéllos conteniendo Mo. Por lo tanto, los autores infirieron que es necesaria la acidez Brönsted para que los catalizadores conteniendo circonio sean activos en esta reacción.

En otro estudio, García et al. [44] sintetizaron y compararon las propiedades ácidas y texturales de sistemas a base de $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ preparados por el método sol-gel. El Zr(OH)_4 fue impregnado con 15% peso teórico de molibdeno y 13, 15, 17 y 19% peso teórico de tungsteno. Los hidróxidos modificados con Mo se calcinaron a 400, 500 y 600°C ; el impregnado con W se calcinó a 625°C . Con fines comparativos se obtuvo también óxido de circonio puro calcinado a 600°C , el cual presentó un área específica de $29\text{ m}^2/\text{g}$, estructura monoclinica y sitios ácidos débiles. En todos los casos la introducción de las especies metálicas retardó la aparición de la fase monoclinica estabilizando la estructura tetragonal y fue promovido un incremento en el área específica de 4 a 8 veces en magnitud. Entre los materiales impregnados con Mo se observó que el incremento en la temperatura del tratamiento térmico ocasionó el incremento en la fuerza de los sitios ácidos, esto sugiere que el estado de oxidación puede estar afectado y relacionado con este comportamiento. Caso contrario ocurrió con los soportes modificados con W respecto al contenido del metal, esto puede ser consecuencia de la reducción del área específica del sólido conforme se incrementó

el contenido de W debido posiblemente al taponamiento de la estructura porosa, o bien por la formación de aglomerados en la superficie que afectan el tipo de sitio ácido. En cuanto a las pruebas de descomposición de 2-propanol, los resultados mostraron que la circonia impregnada con molibdeno fue más activa que la impregnada con tungsteno; esto es indicativo de la mayor acidez alcanzada por los materiales modificados con 15% peso de Mo respecto a los modificados con W independientemente del contenido de este metal. Por otro lado, la distribución de productos señaló que los sitios activos fueron predominantemente ácidos ya que sólo se observó la formación de propileno y éter diisopropílico.

El comportamiento del óxido de circonio modificado con el ion borato fue estudiado por Cortez y col. [45] en la isomerización de n-pentano. El método sol-gel se utilizó para preparar hidróxido de circonio puro y modificado con un 15% peso de iones borato usando ácido bórico para la impregnación. En esta investigación se exploró el efecto del incremento en la temperatura de calcinación (400, 500 y 600°C) sobre los materiales modificados respecto a sus propiedades y actividad catalítica. La adición del ion BO_3^{3-} ejerció un efecto estabilizador sobre la estructura de la circonia, reduciendo el grado de sinterización causada por la temperatura de calcinación, obteniéndose materiales con áreas específicas entre 4 y 10 veces mayores que la circonia pura (calcinada a 600°C). Además, la incorporación de este ion logró estabilizar la fase tetragonal del óxido de circonio en el material calcinado a 600°C. Los soportes modificados fueron impregnados con 0.5% peso de Pt y su actividad catalítica se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo a 250°C y presión atmosférica. La máxima conversión de n-pentano (22%) y selectividad hacia el isopentano (90%) se logró con el catalizador calcinado a 600°C, el cual presentó mayor grado de acidez con base en la titulación potenciométrica con n-BTA y la deshidratación de 2-propanol; en esta última el material alcanzó un 11% de conversión observándose únicamente la formación de propileno, por lo que se infiere la generación de materiales constituidos preferentemente por sitios ácidos mediante el método de síntesis utilizado por los autores.

El óxido de circonio ha sido promovido también usando heteropoliácidos. El más representativo de estos materiales es el ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), el cual presenta

estructura tipo Keggin. La principal desventaja de los heteropoliácidos es que sinterizan fácilmente produciendo sólidos de baja área específica (1-10 m²/g). Para incrementar la concentración de sitios activos de estos materiales se ha optado por impregnarlos en soportes de elevada área específica. No obstante, la impregnación de H₃PW₁₂O₄₀ en soportes fuertemente básicos resulta en la parcial o completa destrucción de los iones Keggin (responsables de las propiedades ácidas del heteropoliácido). Por lo tanto, los soportes ácidos o neutros son más convenientes y el ZrO₂ se ha utilizado debido a su débil carácter básico. [46]

López et al. [47] observaron que la adición de ácido tungstofosfórico a la circonia produjo sitios ácidos Lewis fuertes. La síntesis fue llevada a cabo por co-gelación del ácido con n-butóxido de circonio para obtener materiales con un 15 y 25% peso de ATP. Durante la calcinación a 400°C los hidroxilos liberados reaccionaron con los protones asociados al ATP. Las muestras estuvieron compuestas por circonia tetragonal y amorfa, además de partículas nanométricas de WO₃. Estos catalizadores resultaron activos en la descomposición de 2-propanol a 150°C usando una masa de 50 mg. Las muestras conteniendo 15% peso de ATP orientaron la reacción hacia la producción de propileno; mientras que las muestras con 25% peso de ATP generaron también éter diisopropílico, además de propileno, lo que corresponde a una alta densidad de sitios ácidos. Cabe mencionar que la conversión se incrementó conforme aumentó el contenido de ATP en la circonia.

Hernández y col. [46] también impregnaron ácido tungstofosfórico en un 15% peso sobre hidróxido de circonio obtenido por sol-gel. El material fue calcinado a 600°C y con base en los análisis térmicos diferenciales se encontró una alta estabilidad térmica del heteropolianión al estar depositado en ZrO₂, coincidiendo con los estudios de Ivanov y col. [48] Adicionalmente, el material sintetizado presentó un área específica de 115 m²/g, superior por un factor de 4 respecto a la circonia pura calcinada a la misma temperatura. La fase tetragonal fue estabilizada y aumentó la concentración de sitios ácidos fuertes; esto último se demostró con la termodesorción programada de amoníaco que reveló una acidez total de 1020 μmol NH₃/g. Estas características permitieron alcanzar una conversión de 91% en la

deshidratación de 2-propanol, evaluada a 160 min. Las condiciones de reacción fueron: 90°C, presión atmosférica y WHSV = 10 h⁻¹. El análisis de los productos de reacción mostró al propileno como producto principal (90%) y al éter diisopropílico como subproducto.

1.6. Circonia fosfatada

La circonia fosfatada ha sido estudiada en menor grado que la sulfatada, quizás debido a que el ácido fosfórico es más débil que el ácido sulfúrico (frecuentemente utilizados como precursores de sulfatos y fosfatos). Sin embargo, el óxido de circonio fosfatado ha demostrado ser un importante material con aplicaciones en catálisis.

Circonia modificada con fosfato fue preparada por Spielbauer y col. [49] usando Zr(OH)₄ y m-ZrO₂, los cuales se impregnaron con una solución acuosa de (NH₄)₂HPO₄. Similar al sulfato y tungstato, el fosfato mostró un fuerte efecto estabilizante sobre el área específica y la fase tetragonal de la circonia cuando fue usado Zr(OH)₄ como precursor del material. Espectroscopia FT-IR con CO como molécula de prueba se utilizó para caracterizar las propiedades ácidas de ZrO₂/PO₄. Se observaron nuevos grupos hidroxilo, probablemente grupos P-OH con mayor acidez protónica en comparación con el óxido de circonio puro, pero inferior a la de ZrO₂/SO₄. Además, fueron observados los grupos Zr-OH. Por otra parte, fuertes centros ácidos de Lewis, comparable a ZrO₂/SO₄, se formaron por la modificación de circonia con fosfato.

Yadav et al. [50] realizaron un profundo estudio acerca de la influencia de los tratamientos efectuados al óxido de circonio con ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Los espectros de IR del ZrO₂-PO₄³⁻ mostraron una banda ancha con un máximo centrado a 1056 cm⁻¹ característico de enlaces fósforo-oxígeno correspondiente a los iones fosfato. Aunque con esta información no es posible determinar una estructura exacta para las especies activas, los autores especularon la formación de una estructura similar a la del sistema ZrO₂-SO₄²⁻ (Figura 1.5). Por otro lado, los perfiles de desorción en TPD-NH₃ revelaron la

generación de una mezcla de sitios ácidos de intensidad media y fuerte en el material fosfatado.

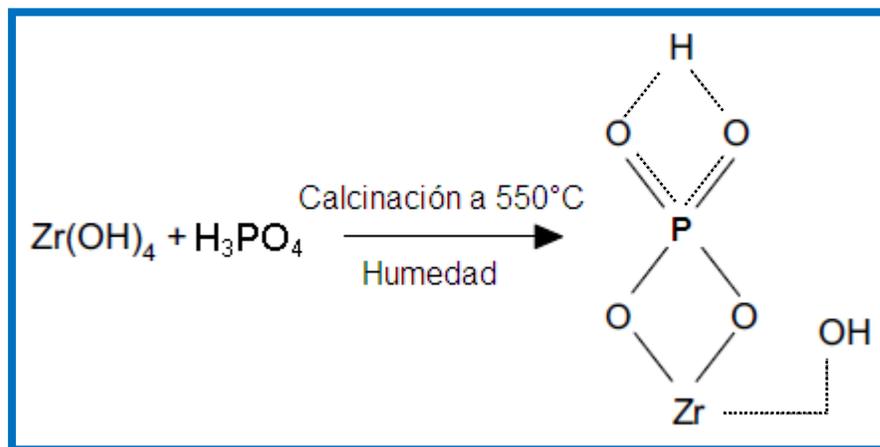


Figura 1.5. Estructura propuesta por Yadav et al. [50] para un sistema $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$.

En el trabajo de Zhao y col. [51] se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo con adsorción de amoníaco para analizar materiales mesoporosos de ZrO_2 obtenidos a partir de isopropóxido de circonio lentamente hidrolizado en un medio ácido (H_2SO_4 o H_3PO_4) en presencia de un surfactante aniónico (dodecil sulfato o dodecil fosfato). El espectro IR de la circonia fosfatada mostró bandas a 1608 y 1425 cm^{-1} asignadas a NH_3 sobre sitios Lewis y NH_4^+ sobre sitios Brönsted, respectivamente. Estos sitios ácidos son relativamente débiles, como lo demostró la aguda reducción en NH_3 o NH_4^+ después de la desgasificación a 160°C . Los sitios Brönsted fueron atribuidos a grupos P-OH.

Ikeda et al. [52] reportaron que el carbonato de dimetilo se obtuvo con alta selectividad a partir de metanol y dióxido de carbono usando circonia como catalizador. Con base en ese estudio previo, los autores [53] optaron por el ácido fosfórico para realizar la modificación de la superficie del ZrO_2 con el fin de aumentar su acidez y promover la actividad de la reacción. Los catalizadores se prepararon a partir de hidróxido de circonio comercial ($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Nakarai Tesque Inc.). Para obtener los materiales modificados impregnaron $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con una solución acuosa de H_3PO_4 (Aldrich 85% en peso), variando

la relación molar P/Zr. El secado fue a 120°C durante 10 h y la calcinación a diferentes temperaturas (300-650°C) por 3 h en atmósfera de aire. Los resultados de la reacción, evaluada a diferentes temperaturas, mostraron que la cantidad de DMC formado se incrementó considerablemente cuando se usaron los materiales $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ (P/Zr = 0.025, 0.05, 0.1) respecto al ZrO_2 sin modificar. Por ejemplo, a 150°C la cantidad de DMC producido con $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ fue casi cuatro veces mayor que la obtenida con ZrO_2 . Además, a 130°C la producción de DMC usando los catalizadores modificados fue comparable a la obtenida con la circonia pura a 170°C. En el rango bajo de la relación P/Zr se incrementó el área específica del material, alcanzándose un máximo para P/Zr = 0.1. No obstante, la cantidad formada de DMC no se encontró directamente relacionada con el área del catalizador; puesto que los mejores resultados se obtuvieron con una composición P/Zr = 0.05 de un material calcinado a 400°C que desarrolló predominantemente la fase tetragonal. Los autores sugirieron que la formación de los sitios activos ocurrió por la interacción entre el H_3PO_4 y el hidróxido de circonio.

La ciclización de citronelal a isopulegol, importante paso en la síntesis de mentol, fue estudiada por Chuah y col. [54]. Varios catalizadores fueron evaluados para esta reacción: circonia preparada a partir de la deshidratación de hidróxido de circonio a 500°C (ZrO_2 -0-500), circonia sulfatada y circonia fosfatada. Se obtuvieron materiales inactivos como resultado de la calcinación de hidróxido sin digerir y de la muestra digerida durante 4 días. Sin embargo, con el catalizador ZrO_2 -16-500 (16 días de digestión) 93% de citronelal fue isomerizado después de 1 h. Esto se atribuyó a la naturaleza microporosa de la muestra y/o la presencia de fuerte acidez Lewis combinada con Brönsted. Por otra parte, la circonia sulfatada mostró actividad, pero pobre selectividad hacia isopulegol. Este material catalizó reacciones secundarias tales como deshidratación, craqueo y eterificación de isopulegol. No obstante, la incorporación de iones fosfato en la circonia cambió sus propiedades ácidas. El catalizador ZrO_2 -0-500 PO_4 fue activo para la reacción de ciclización, a pesar de su baja área y ausencia de microporos. Los autores concluyeron que la acidez de la muestra es mucho más importante que la presencia de microporos, ya que estos últimos no son indispensables para la reacción de ciclización. La circonia fosfatada presentó sitios ácidos Lewis fuertes coexistiendo acidez Brönsted. Además, los materiales ZrO_2 -4- PO_4 -500 y ZrO_2 -16- PO_4 -500, preparados por

fosfatación del hidróxido y posteriormente la calcinación, también fueron activos en la formación de isopulegol. Después de 1 h de reacción, la conversión fue superior al 95% cuando se usaron los catalizadores fosfatados mencionados.

En otro estudio de Hernández y col. [33] se demostró un efecto positivo sobre las propiedades fisicoquímicas de los soportes catalíticos preparados después de la impregnación del $Zr(OH)_4$, obtenido vía sol-gel, con el H_3PO_4 . Los materiales fueron modificados con un 15% peso del agente ácido (PO_4^{3-}) y calcinados a diferentes temperaturas (400, 500 y 600°C). El agente ácido se mantuvo firmemente unido a la superficie del óxido de circonio, inhibiendo el crecimiento de la partícula y retardando la sinterización del material y la aparición de la fase monoclinica. Los materiales obtenidos fueron mesoporosos y nano-cristalinos (tamaño de cristalito de 1.0-6.5 nm) con altas áreas específicas (210-329 m^2/g) y estructura tetragonal definida para la temperatura de calcinación de 600°C. De acuerdo con los autores, estos materiales son considerados prometedores para aplicaciones catalíticas.

Como se ha visto, las modificaciones que ha experimentado el óxido de circonio en numerosas investigaciones se realizaron con la finalidad de incrementar su acidez para llevar a cabo reacciones que dependen de esta propiedad.

Particularmente, en este proyecto se optó por la utilización del ácido fosfórico para llevar a cabo la modificación de la circonia. Con base en los trabajos antecesores, se pronosticó un incremento en la acidez del material debido a la interacción del H_3PO_4 con el hidróxido de circonio, por lo que se esperaba encontrar evidencia de enlaces fósforo-oxígeno. Además, obtener catalizadores de mayor área específica, en comparación con la circonia pura, y con estructura tetragonal, fueron otras expectativas.

La variación de porcentajes de ion fosfato, así como realizar la reacción a diferentes temperaturas, tuvo la finalidad de facilitar la elección del catalizador capaz de orientar la descomposición del 2-propanol hacia su deshidratación rindiendo propileno preferentemente.

1.7. Método Sol-Gel

Sol-gel es un nombre genérico que engloba una diversidad de técnicas cuyo objetivo es obtener un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. [55] El término sol-gel es usado ampliamente para describir la fabricación de materiales cerámicos por medio de un proceso que involucra la preparación de un sol, la gelación del sol y la remoción del solvente. [56] Esto implica una secuencia de operaciones, incluyendo reacciones químicas y procesos físicos (separación de fases, disolución, evaporación, transición de fase, etc.) que conducen a la formación de sólidos porosos (óxidos metálicos o materiales libres de óxido) a partir de soluciones líquidas de precursores moleculares. [57]

Antes de pasar a los mecanismos por los que los sólidos son eventualmente formados y las etapas del procesamiento, los términos "sol" y "gel" deben ser definidos:

- ✚ Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o polímeros en un líquido. [58] Por lo que comúnmente se distinguen dos rutas diferentes de procesamiento: la coloidal, en la que el sol está formado por densas partículas coloidales (de 1 a 1000 nm); y la polimérica, en la que el sol está formado por cadenas de polímeros, pero no tiene partículas densas > 1 nm. En muchos casos, especialmente cuando el tamaño de partícula se aproxima al límite inferior del rango de tamaño coloidal, la distinción puede no ser muy clara. [56]
- ✚ Un gel consiste en una red continua y tridimensional de un sólido poroso, la cual sostiene y circunda una fase líquida continua ("gel húmedo"). En geles "coloidales", la red se forma por la aglomeración de las densas partículas coloidales. Por otra parte, en los geles "poliméricos", las partículas tienen una sub-estructura polimérica debido a la agregación de unidades químicas sub-coloidales. En general, las partículas del sol se pueden unir por enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals, o enlaces de hidrógeno. Los geles también pueden ser formados por entrelazamiento de las cadenas del polímero. En la mayoría de los sistemas de sol-gel utilizados para la síntesis de

materiales, la gelación (formación de los geles) es irreversible y se debe a la formación de enlaces covalentes. La formación del gel puede ser reversible cuando otros enlaces están implicados en la gelación. [58]

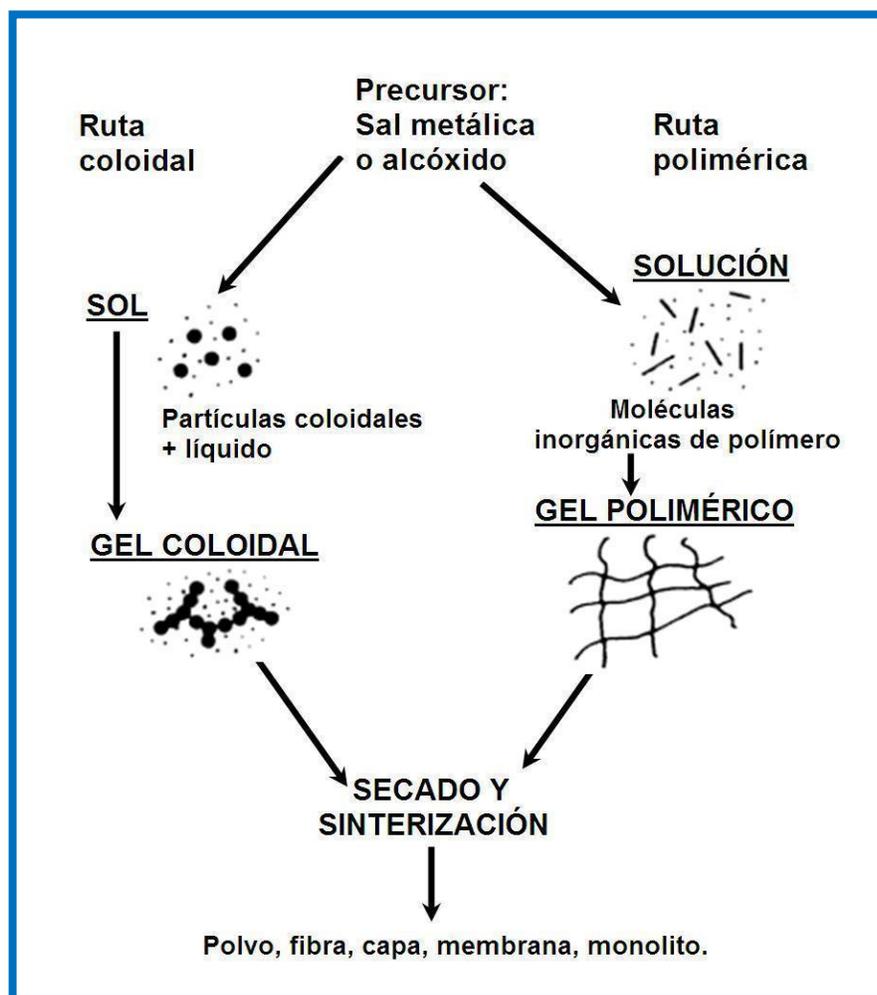


Figura 1.6. Esquema de las rutas de procesamiento sol-gel [23].

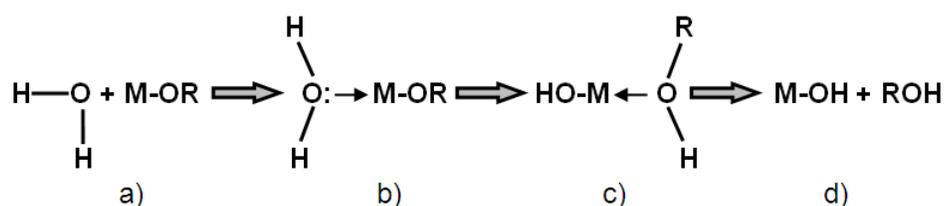
1.7.1. Mecanismo de reacción

Los precursores empleados en la preparación del “sol” consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. [59] Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ son versátiles precursores moleculares para la síntesis sol-gel de óxidos metálicos. [60]

Los sistemas con metales de transición (Ti, Zr, W, etc.) se distinguen por ser sumamente reactivos, debido a la baja electronegatividad de los metales y a su habilidad para exhibir distintos estados de coordinación. [59] Los electronegativos grupos “alcoxo” (OR) hacen al átomo del metal altamente propenso a ataques nucleofílicos. Los alcóxidos de metales son, por lo tanto, extremadamente reactivos con el agua conduciendo a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados.

Dos procesos químicos, hidrólisis y condensación, están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de alcóxidos metálicos. [60]

La hidrólisis del alcóxido se produce al agregar agua o una solución de agua/alcohol. En la literatura es propuesto un mecanismo de tres pasos.

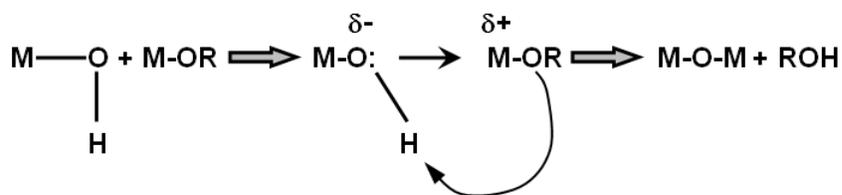


El primer paso (a) es una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo del metal (M) cargado positivamente. Esto lleva a un estado de transición (b), y el número de coordinación del metal se incrementa en 1. El siguiente paso implica una transferencia de protones en (b) que conduce al intermediario (c). Un protón de la molécula de agua es transferido al oxígeno, cargado negativamente, de un grupo OR adyacente. Finalmente, el

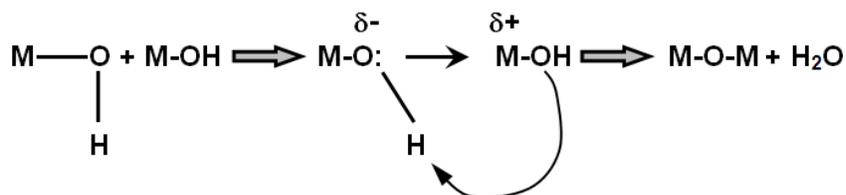
tercer paso es la eliminación del mejor grupo saliente, que debe ser la especie más cargada positivamente dentro del estado de transición (c). Todo el proceso, desde (a) hasta (d), sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica. [60]

Los procesos de condensación conducen a la formación de oligómeros y polímeros ramificados. Los mecanismos en competencia que suceden en esta etapa son los siguientes:

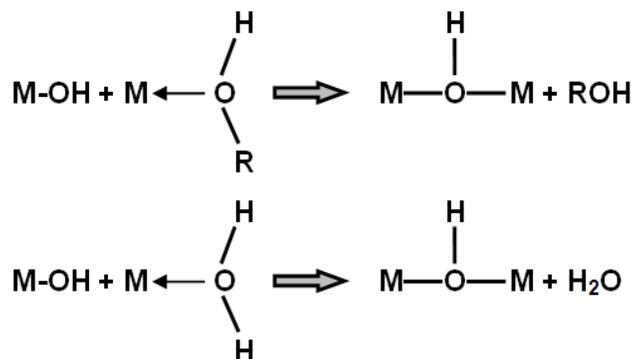
- Alcoholación. Es la reacción por la cual se realiza el puente oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol.



- Oxolación. Sigue el mismo mecanismo que la alcoholación, pero el grupo saliente es una molécula de agua.



- Olación. Cuando $N - Z > 0$, en donde N es el número de coordinación del catión M y Z el estado de oxidación del catión, la condensación ocurre por este proceso. [59,60]



La anterior descripción de la química sol-gel identifica dos ideas clave. En primer lugar, un gel se forma debido a la condensación de las especies parcialmente hidrolizadas en una red polimérica tridimensional. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies condensadas se unen para convertirse en una red 3-D. Las características físicas de la red del gel dependerán en gran medida del tamaño de las partículas y del grado de entrecruzamiento antes de la gelación. En la gelación, la viscosidad aumenta considerablemente y se produce un objeto sólido. [61]

En segundo lugar, los factores que afectan una o ambas reacciones es probable que tengan un efecto sobre las propiedades del gel. Una lista representativa de estos parámetros incluye: el tipo de precursores, el tipo de solvente, contenido de agua, contenido de ácido o base, la concentración del precursor y la temperatura. Estos parámetros afectan a la estructura inicial del gel y, a su vez, las propiedades del material en todas las etapas posteriores del proceso. [61]

1.7.2. Envejecimiento, secado y calcinación del gel

El tiempo entre la formación de un gel y su secado, conocido como envejecimiento o añejamiento, es también un parámetro importante. Esta etapa involucra el mantenimiento de los gránulos del gel húmedo inmersos completamente en el líquido solvente, por un período de tiempo que puede comprender desde horas hasta días. [61] Las propiedades y estructura del gel se establecen durante su envejecimiento con el líquido atrapado formando los poros a temperatura ambiente o bajo condiciones hidrotérmicas. Las reacciones que causan la gelación también continúan después de alcanzar el punto de gelado, produciendo fortalecimiento, endurecimiento y contracción de la red. [59] De este modo, la resistencia del gel aumenta con el envejecimiento. Un gel añejado deber ser suficientemente resistente para evitar el craqueo durante el secado. [61]

El tiempo de residencia de la fase líquida durante la etapa de secado permite la formación de una red de poros dentro de los geles poliméricos, favoreciendo la formación de una estructura sólida denominada esqueleto. Las dimensiones promedio de los poros y el espesor del esqueleto dependen de la estructura que existe en el punto de gelado y de la contracción o distorsión que resulta del proceso de secado. [59] Un xerogel es obtenido bajo condiciones convencionales de secado por evaporación y un aerogel resulta del secado supercrítico. De cierta manera, el secado puede ser visto como una parte del proceso global de envejecimiento ya que el material puede, y frecuentemente lo hace, experimentar cambios físicos y químicos durante esta etapa. [61]

La calcinación de geles a temperaturas superiores a las temperaturas de secado provoca una remoción adicional de solventes y la deshidratación de los geles. Al inicio de la calcinación, las moléculas de agua físicamente adsorbidas son removidas y subsecuentemente ocurre la deshidroxilación térmica. La porosidad se desarrolla cuando, debido al entrecruzamiento adicional o formación de cuellos, la red del gel está suficientemente fortalecida para resistir las fuerzas de compresión de la superficie tensionada durante la calcinación. [61]

En resumen, las tres etapas descritas, así como los parámetros que involucran cada una de ellas, son trascendentales en la síntesis de materiales siguiendo el procesamiento sol-gel.

1.7.3. Ventajas del método Sol-Gel

En comparación con la vía convencional de preparación de polvos, el proceso sol-gel ofrece muchas ventajas tales como:

- ✚ Sistemas homogéneos de varios componentes se pueden obtener fácilmente mediante la mezcla de las soluciones de precursores moleculares.

- ✚ La elevada pureza de los precursores que permite un control ajustado de la nucleación-crecimiento del nuevo sólido y por tanto, del tamaño, distribución y forma de las partículas.
- ✚ Las temperaturas requeridas para el procesamiento de materiales pueden ser notablemente bajas.
- ✚ La posibilidad de controlar el tamaño y distribución de los poros que permiten procesos de intercalación e infiltración de gases y líquidos de gran interés en sistemas de depuración y catálisis. [23,55,60]

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

La síntesis del hidróxido de circonio fue llevada a cabo utilizando como precursor al n-butóxido de circonio IV ($Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$); Aldrich, 80% peso en solución en 1-butanol. El solvente empleado fue 1-butanol [$CH_3(CH_2)_3OH$]; Aldrich, 99.9% de pureza y agua destilada para la hidrólisis. Para modificar la acidez del hidróxido de circonio se empleó ácido fosfórico (H_3PO_4); Aldrich, 85% peso en solución en agua.

2.2. Síntesis de ZrO_2

El hidróxido de circonio [$Zr(OH)_4$] se sintetizó vía sol-gel. Las relaciones molares utilizadas fueron establecidas en alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8.

La medición de los reactivos fue realizada en una cámara inerte. Esto con la finalidad de mantener al sistema libre de humedad del medio ambiente, para lo cual el aire de la cámara fue desplazado por medio del flujo de N_2 extraseco. En un reactor de tres bocas fueron vertidos el n-butóxido de circonio y tres cuartas partes de la masa total de 1-butanol requerido.

Una vez homogenizada la solución contenida en el reactor, se efectuó la hidrólisis y condensación mediante la adición por goteo lento de una solución de agua/1-butanol (cuarta parte de alcohol restante).

Posteriormente, el gel obtenido se dejó en añejamiento 72 h y se secó a $120^\circ C$ durante 24 h. La calcinación del hidróxido producido fue a $400^\circ C$ por 3 h, y se usó una mufla VULCAN A-550 para este tratamiento térmico. La figura 2.1 resume el proceso expuesto para la preparación del óxido de circonio.

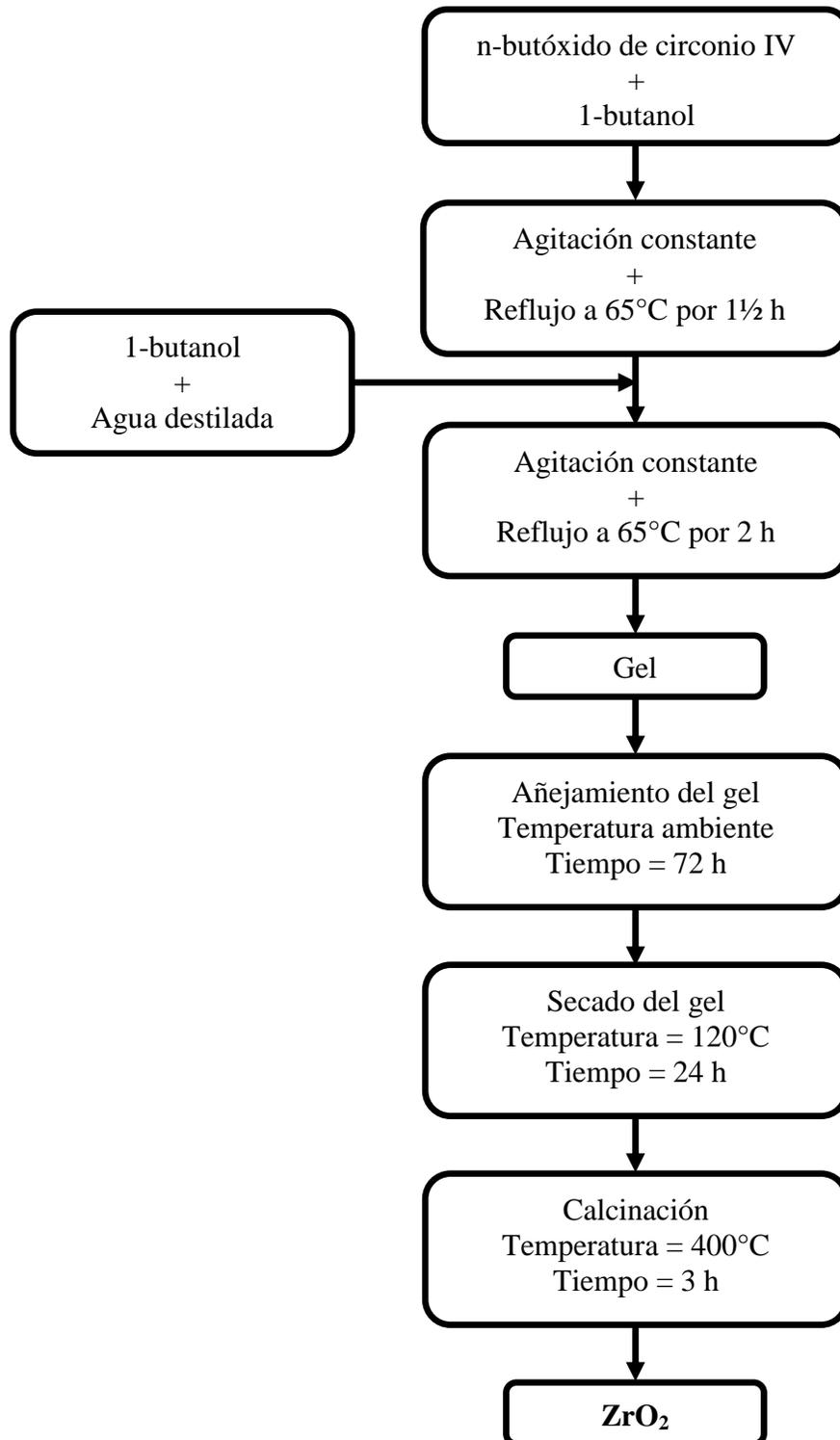


Figura 2.1. Diagrama de síntesis de óxido de circonio por el método sol-gel.

2.3. Síntesis de $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4^{3-}$

La impregnación del Zr(OH)_4 con el agente ácido se llevó a cabo usando la técnica de humedad incipiente. Como fuente del ion fosfato se utilizó ácido fosfórico en solución acuosa, adicionando las cantidades necesarias de agente acidificante para así obtener 5, 10 y 20% peso teórico del ion fosfato en el soporte.

El procedimiento empleado fue el siguiente: en una cápsula de porcelana se esparció el polvo de Zr(OH)_4 y se le añadió la cantidad requerida de la solución ácida para mojarlo completamente formándose una pasta homogénea de color blanco. Los materiales se secaron durante 24 h y se calcinaron en mufla por 3 h a 400°C . En la figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo correspondiente.

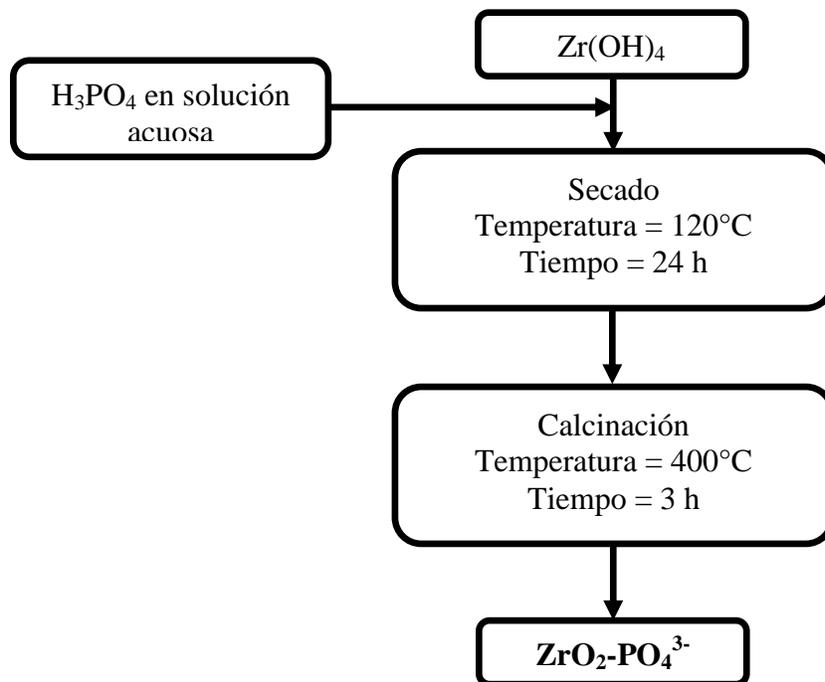


Figura 2.2. Diagrama de síntesis de óxido de circonio fosfatado.

La nomenclatura de los catalizadores preparados toma como referencia el por ciento peso teórico del ion fosfato y la temperatura de calcinación.

Tabla 2.1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Material	%peso de PO₄³⁻
Z400	---
ZP5-400	5
ZP10-400	10
ZP20-400	20

2.4. Técnicas de caracterización

El propósito principal de la caracterización es proporcionar una base para comprender la interrelación entre actividad y selectividad de un catalizador y sus propiedades físicas y químicas.

Para determinar la estructura de los sólidos preparados se usaron las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. La microscopía electrónica de barrido proporcionó información morfológica. Con respecto a la textura (área específica y distribución de los poros) se utilizó la información obtenida a partir de la fisisorción de nitrógeno.

Adicionalmente, también se hizo el análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la muestra del hidróxido precursor del óxido de circonio puro.

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales fue llevada a cabo la descomposición del 2-propanol. Además, esta reacción se empleó para caracterizar el comportamiento ácido-base de los catalizadores.

2.4.1. Análisis térmico (TGA-DTA)

Esta técnica proporciona información tanto de las pérdidas de peso que experimenta el material durante el proceso de tratamiento térmico (TGA), así como respecto a los cambios de energía consecuencia de dicho tratamiento (DTA). Con base en los resultados, puede determinarse la temperatura a la cual el material es térmicamente estable, además de inferir los cambios estructurales que exhibe la muestra.

El análisis se realizó en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA. El hidróxido de circonio, precursor del material Z400, se analizó en flujo de aire de 30 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el intervalo de temperatura ambiente hasta 700°C.

2.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción en sólidos son hechas induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuáles se difracta una longitud de onda λ de rayo X definida. El diagrama de difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada estructura cristalina posee su propia y única distribución de planos cristalinos, por eso cada compuesto químico presenta un diagrama de difracción único y distinto.

Los patrones de difracción se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en el retículo sólido. En este trabajo fue usado un difractómetro X'Pert PRO (PANalytical).

2.4.3. Fisisorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a -196°C representa la técnica más utilizada para determinar el área específica del catalizador y caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno absorbido contra su presión relativa.

Este análisis fue realizado en un aparato volumétrico de adsorción y operación manual. Está 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 con el objetivo de eliminar la humedad y posibles impurezas retenidas físicamente sobre la superficie del sólido.

2.4.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

A la espectroscopia de infrarrojo conciernen principalmente dos tipos de movimiento interno de una molécula: vibración y rotación. Las moléculas requieren de energía para las transiciones entre los estados de estos movimientos, esta energía es suministrada por la radiación infrarroja. Puesto que los distintos enlaces y grupos funcionales absorben energía a frecuencias diferentes, los espectros en el infrarrojo se aplican ordinariamente en el análisis cualitativo.

Esta técnica 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.

2.4.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido pertenece a una de las técnicas instrumentales clasificada como de estudio de superficies y su funcionalidad se basa en la interacción de un rayo electrónico con las muestras, que han sido previamente tratadas con el fin de hacerlas conductoras en caso de ser necesario. En la microscopía electrónica de barrido el haz de electrones no atraviesa la muestra sino que explora su superficie. Este haz de electrones primario sigue una trayectoria a través de un vacío, impulsado por medio de un voltaje de aceleración; cuando incide sobre una partícula sólida, ocurre la generación de varias señales a partir del material estudiado.

Las muestras se analizaron en la modalidad de bajo vacío usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390LV.

2.5. Actividad catalítica

2.5.1. Descomposición de 2-propanol

Las pruebas se realizaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y a flujo continuo. Este sistema consta básicamente de tres secciones: saturación del reactivo, reacción y análisis de productos.

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 fueron de 220, 250, 300 y 350°C para el óxido de circonio puro. Los materiales modificados tuvieron temperaturas de reacción de 200, 250 y 300°C.

El análisis de los productos se efectuó en línea acoplando a la instalación de microactividad un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con Porapak Q de 2.5 metros de longitud.

Tabla 2.2. Parámetros de operación del cromatógrafo.

Gas de arrastre en la columna	N₂
Temperatura de la columna	150°C
Temperatura del inyector	150°C
Temperatura del detector	200°C

Por otra parte, mediante la selectividad de la reacción se dedujo cuales son los sitios dominantes en los materiales sintetizados.

Cabe mencionar que después de ser usadas en reacción, algunas muestras fueron seleccionadas y se analizaron nuevamente mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis térmico (TGA-DTA)

En la figura 3.1 se observan tres diferentes etapas de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento de la muestra del hidróxido de circonio puro $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$. [61] Las transformaciones ocurridas arrojaron una pérdida total de peso de 28%. Las dos primeras etapas comprendidas entre temperatura ambiente y 250°C corresponden a la eliminación de agua y solventes ocluidos en la red del polímero inorgánico después del punto de gelificación. [35,62] Este proceso se muestra en el perfil del DTA como un cambio endotérmico centrado a 70°C . La última etapa de pérdida de peso está relacionada con dos procesos diferentes. En el primero, la combustión de la materia orgánica residual se relaciona con los dos cambios exotérmicos localizados en el perfil del DTA a 285°C y 310°C . [35,63] El segundo proceso se asocia con la transformación del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a ZrO_2 , esto posiblemente implica eliminación de agua estructural así como pérdida de grupos hidroxilo terminales. El perfil del DTA ubica este proceso con un máximo en 420°C . [35] Posteriormente, el cambio de la línea base en la curva del DTA muestra que la energía térmica fue producida durante la calcinación, esto puede ser atribuido a la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica. [33]

El último pico que aparece en la curva del DTA comienza aproximadamente a 400°C . Esta temperatura está asociada con la obtención preferente de óxido de circonio tetragonal [33], por lo que fue elegida como la temperatura de calcinación de los materiales sintetizados y usando la técnica de difracción de rayos X se corroboró el desarrollo de la fase mencionada, lo cual se expone a continuación.

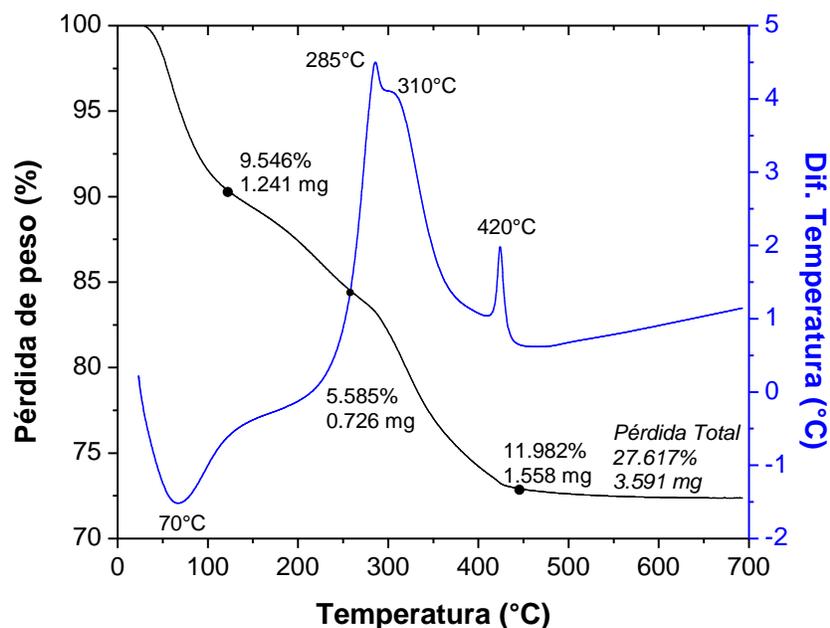


Figura 3.1. Perfil TG-DTA desarrollado por el $Zr(OH)_4$ entre temperatura ambiente y 700°C .

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos X revelaron una diferencia en el grado de cristalinidad de los sólidos por efecto de la incorporación del ion fosfato en cantidades variables. En la figura 3.2 se muestra el patrón de difracción del óxido de circonio puro, el hidróxido precursor de este material fue calcinado a 400°C . Este difractograma presenta bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño [35]. Los cuatro picos de difracción que se observan en la figura 3.2 son característicos de la fase tetragonal del óxido de circonio, esta fase fue identificada por sus líneas de difracción localizadas en 30 , 35 , 50 y 60° en la escala 2θ [50]. Este comportamiento ha sido reportado para el óxido de circonio sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 400°C , cristalizando mayoritariamente hacia el sistema tetragonal [64].

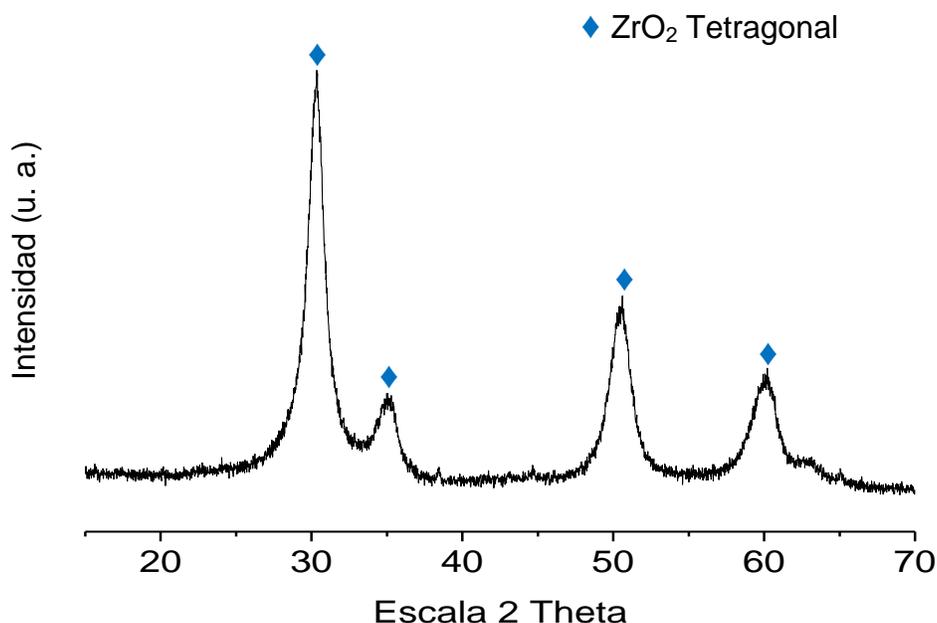


Figura 3.2. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra Z400.

La figura 3.3 muestra los patrones de difracción para los materiales modificados con 5, 10 y 20% peso del ion fosfato de abajo hacia arriba, respectivamente. Los tres materiales consistentemente muestran los mismos picos de difracción que el material Z400, lo que indica que se preservó la estructura tetragonal, aunque la cristalinidad en los tres casos es menor respecto al material puro. Este comportamiento debe ser consecuencia de la introducción del ion fosfato en la estructura del óxido de circonio. Conforme el porcentaje de PO_4^{3-} se incrementa se observa que la cristalinidad es menor al grado que el catalizador ZP20-400, circonia con 20% de fosfato, es el menos cristalino de los tres materiales modificados. Un comportamiento similar fue observado en el trabajo de Ikeda et al. [53] cuando se incrementó la relación molar P/Zr.

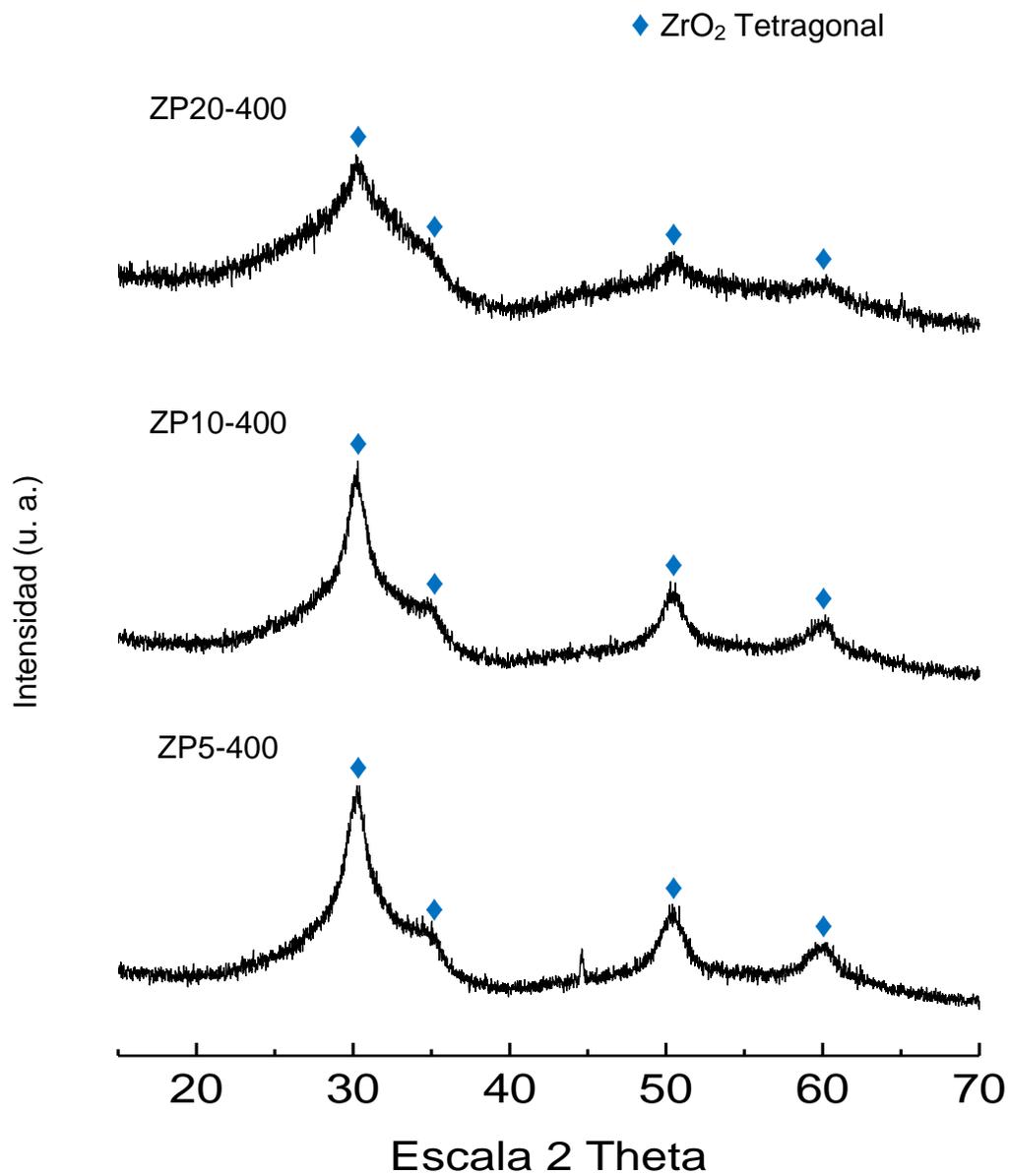


Figura 3.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de circonia modificadas con fosfato calcinadas a 400°C.

3.3. Fisisorción de nitrógeno

En la figura 3.4 se observa que el área específica de la circonia pura corresponde a 140 m^2/g . La introducción del ion fosfato a la estructura del óxido promovió un aumento en el área específica de hasta el 72% para el caso de la circonia con 10% peso de fosfato. Los valores obtenidos fueron 240, 242 y 221 m^2/g en el orden del incremento en contenido de fosfato. Con base en esta información, puede señalarse que la incorporación del agente ácido causó un efecto estabilizador en la estructura de los materiales evitando la sinterización que se produce durante la calcinación. [33,49]

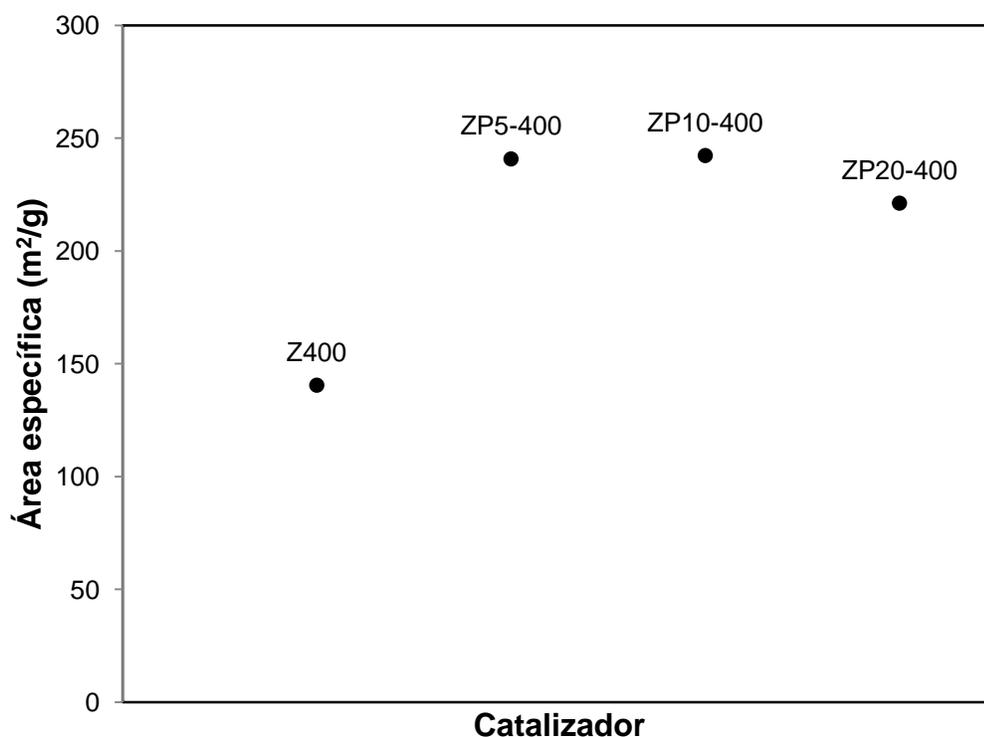


Figura 3.4. Efecto del contenido de fosfato sobre el área específica de la circonia tratada térmicamente a 400°C.

En esta sección también se presentan las isothermas desarrolladas por cada material sintetizado, así como su respectiva distribución de poros (Figuras 3.5 a 3.12). El comportamiento de todos los materiales durante la adsorción y desorción de nitrógeno fue notablemente similar. Únicamente varió la cantidad de moles adsorbidos, siendo menor para el caso de la circonia pura, mientras que para los materiales modificados fueron cantidades parecidas, lo cual está directamente relacionado con el área específica de cada material.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC de los seis tipos de isothermas, los materiales analizados presentaron una isoterma de tipo I. Ésta es característica de sólidos microporosos (tamaño $< 2\text{nm}$) y se desarrolla debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato, lo cual permite que la adsorción ocurra también a muy bajas presiones relativas. [65] La distribución de tamaño de poros confirma la obtención de materiales microporosos.

Este resultado se relaciona con las condiciones empleadas para la síntesis de los geles precursores de los materiales sólidos. Se ha reportado la importancia del pH en la síntesis de materiales sol-gel, de modo que influye en las propiedades texturales del material. El desarrollo de microporos se asocia a condiciones ácidas de reacción. [66]

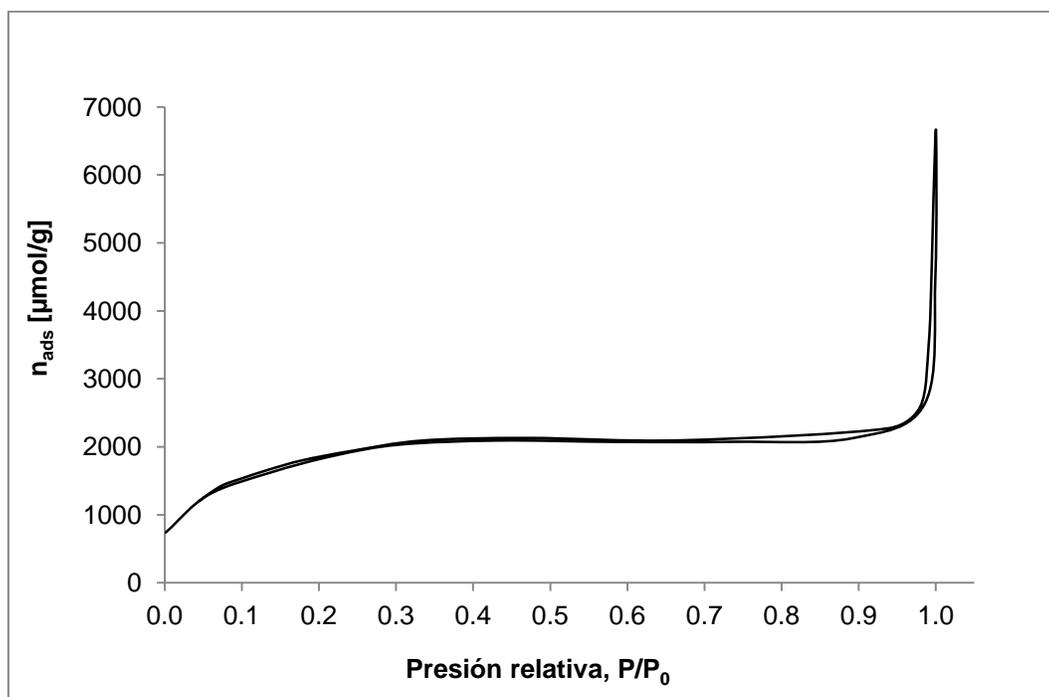


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del material Z400.

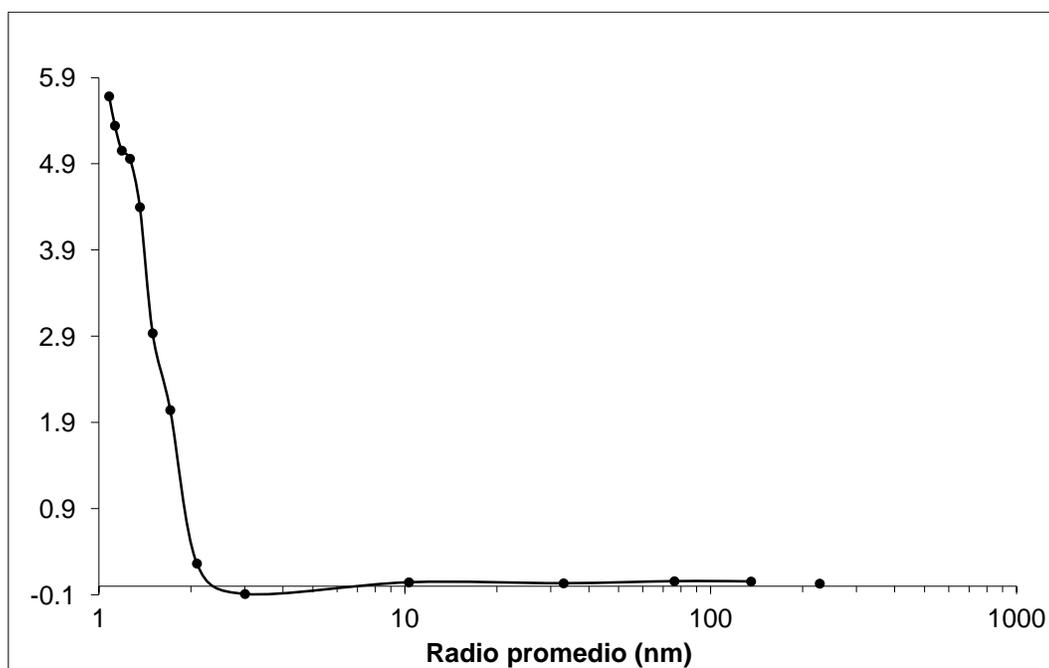


Figura 3.6. Distribución de tamaño de poro del material Z400.

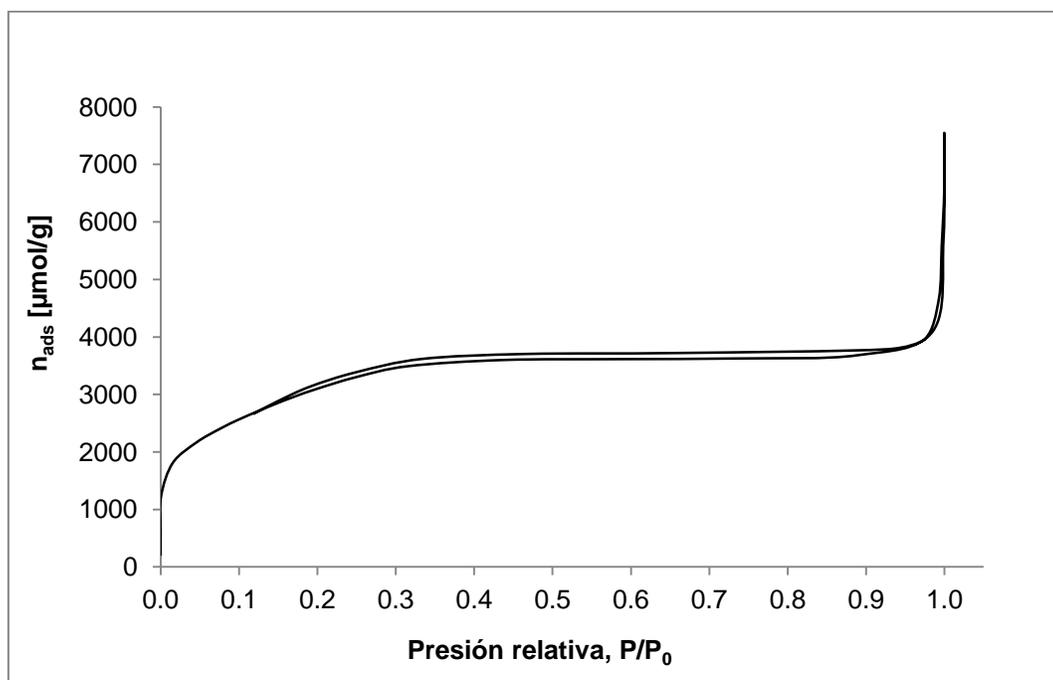


Figura 3.7. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del material ZP5-400.

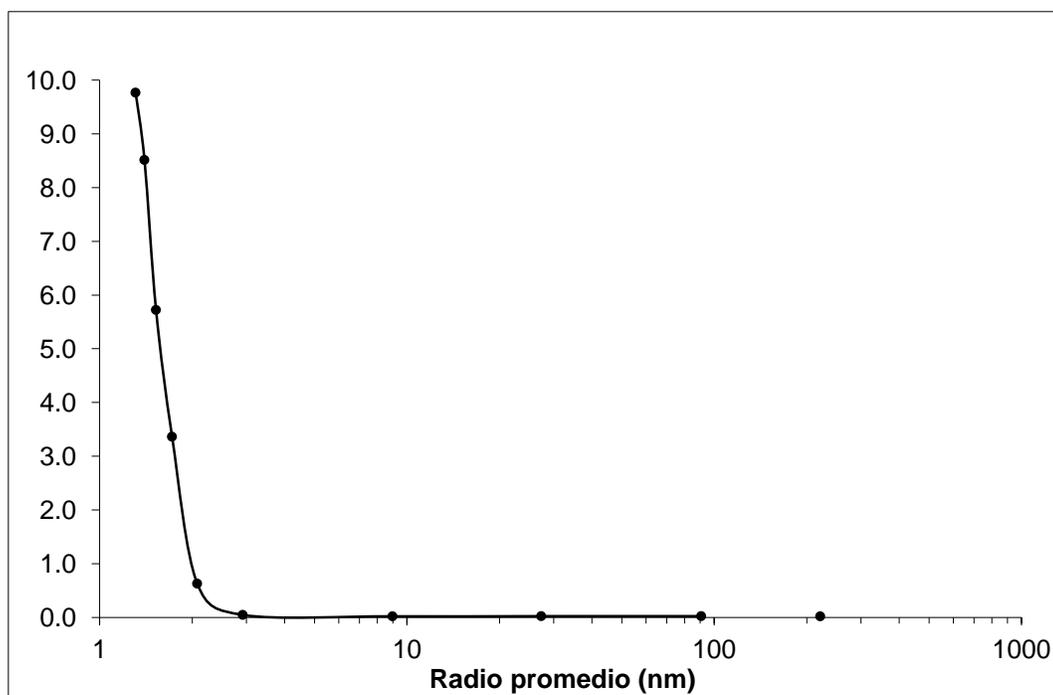


Figura 3.8. Distribución de tamaño de poro del material ZP5-400.

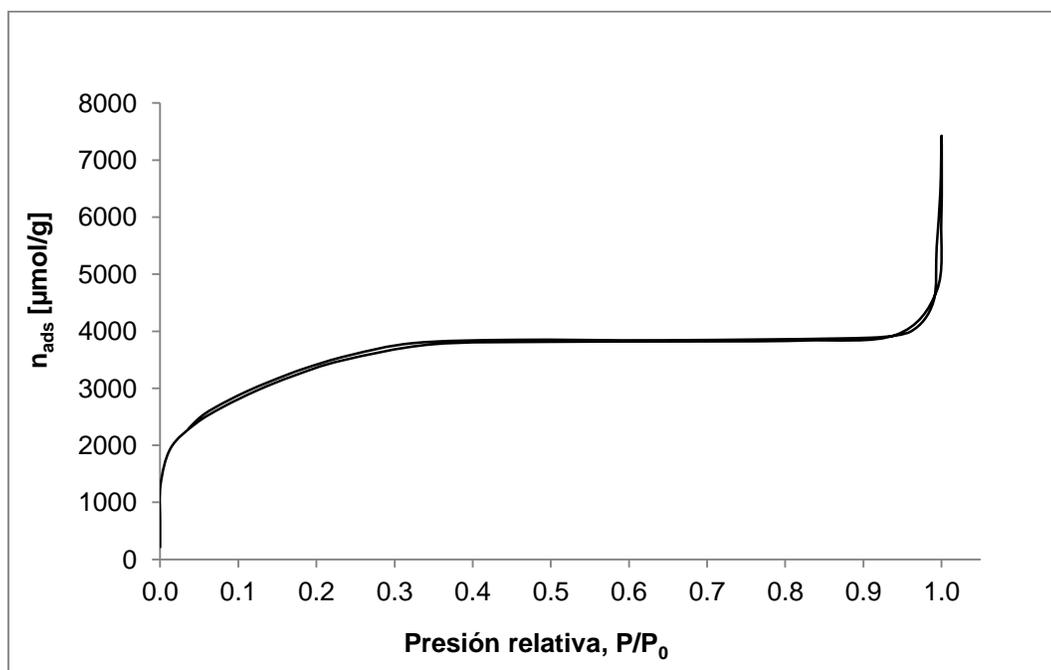


Figura 3.9. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del material ZP10-400.

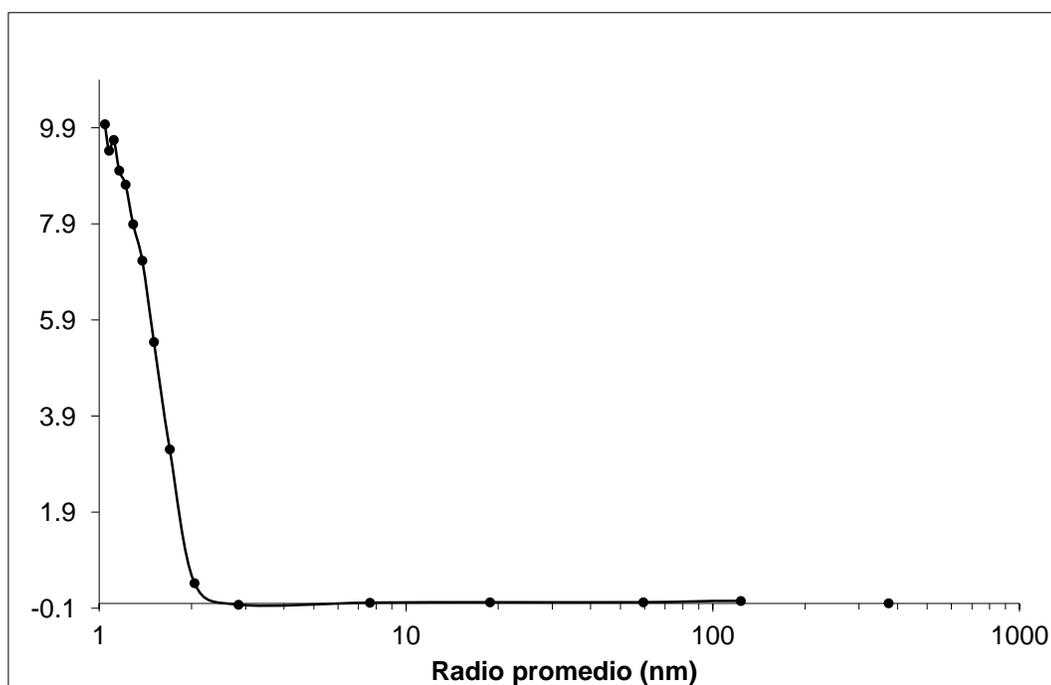


Figura 3.10. Distribución de tamaño de poro del material ZP10-400.

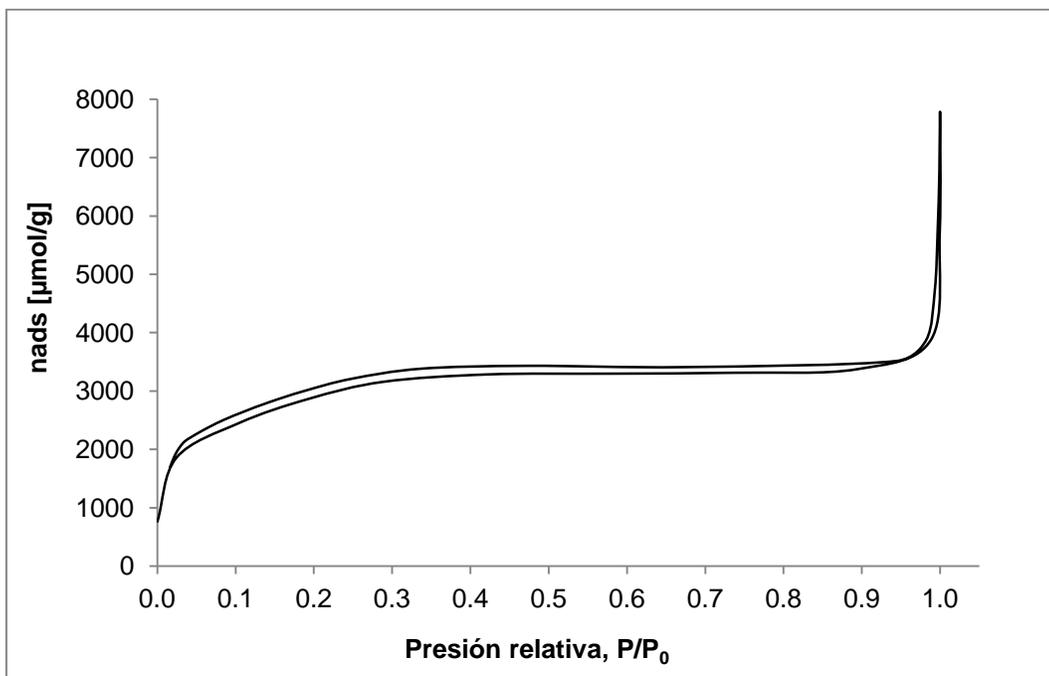


Figura 3.11. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del material ZP20-400.

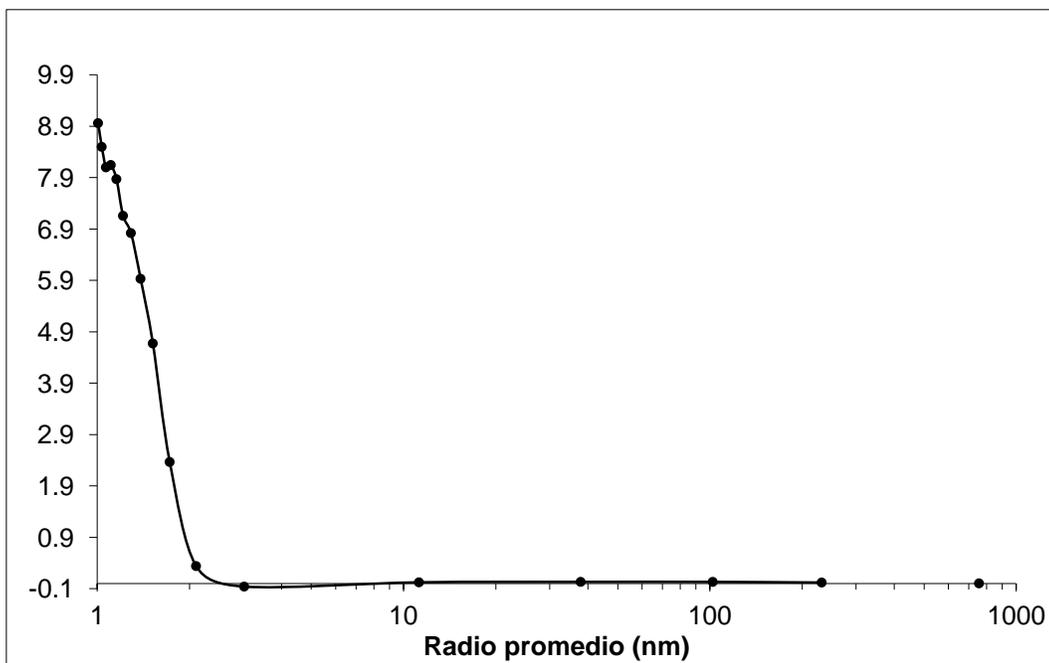


Figura 3.12. Distribución de tamaño de poro del material ZP20-400.

3.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Este análisis fue aplicado a las muestras de hidróxido de circonio puro y modificado con el agente ácido. Posteriormente a la calcinación, también se analizaron los óxidos obtenidos. La figura 3.13 muestra los espectros de infrarrojo de los hidróxidos precursores de los catalizadores. El $Zr(OH)_4$ muestra una banda entre 3200 y 3600 cm^{-1} , la cual es asignada a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O–H de las diferentes especies presentes en el sólido [35,67]; la banda situada alrededor de 1600 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua [22,35,67]; a 1340 cm^{-1} se encuentra la señal de una flexión perteneciente a C–H, que se atribuye a materia orgánica retenida en el sólido [25,35]; por último, la banda entre 500 y 750 cm^{-1} es asociada al circonio hidroxilado [$Zr_x(OH)_y$]. [68] En la misma figura se presentan los espectros de infrarrojo de los hidróxidos modificados con los distintos porcentajes teóricos de ion fosfato. Como puede observarse, estos espectros son similares al correspondiente al hidróxido de circonio puro, puesto que exhiben una banda en la región comprendida entre 3050 y 3650 cm^{-1} , así como también la señal alrededor de 1600 cm^{-1} y la banda entre 500 y 750 cm^{-1} descritas anteriormente. La característica importante de estos materiales, y que marca la diferencia con el hidróxido puro, es la presencia de una banda situada entre 900 y 1250 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de alargamientos de enlaces PO. [67]

En la figura 3.14 se presenta el espectro que corresponde al óxido de circonio obtenido después de la calcinación a 400°C . Puede notarse que disminuyó la señal de la banda asociada a los grupos hidroxilo comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1} ; por otra parte, la señal con un mínimo acentuado en 754 cm^{-1} es asignada a estiramientos Zr-O [25,35]. Esto es consecuencia del tratamiento térmico al que fue sometido el material. En relación a los óxidos modificados, se observa la banda atribuida a la frecuencia de alargamientos de enlaces PO, que concuerda con lo reportado por Hernández y col. [33] y Yadav et al. [50] en sus respectivos trabajos de circonia modificada con ácido fosfórico.

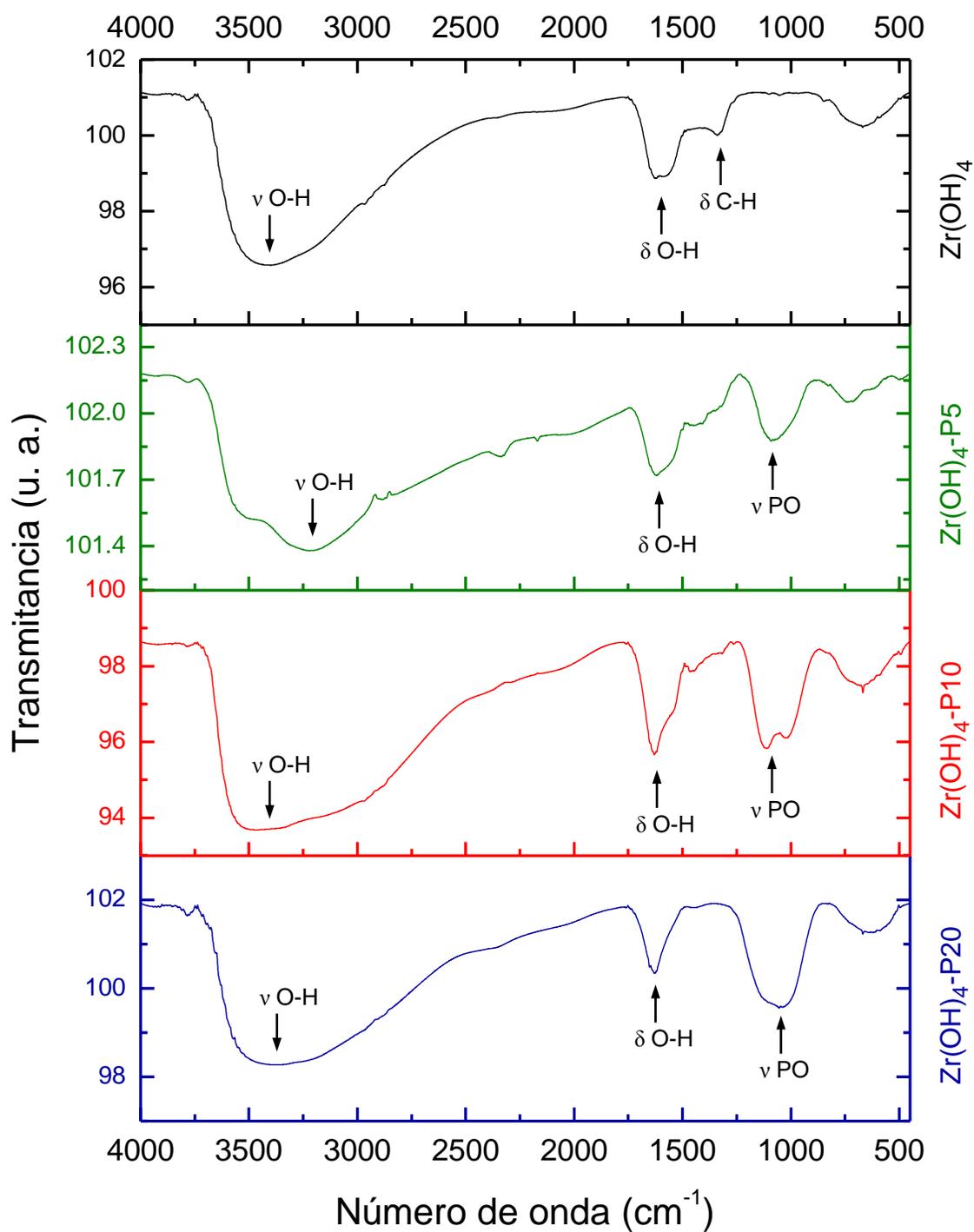


Figura 3.13. Espectros de FT-IR de Zr(OH)_4 puro y modificado con 5, 10 y 20% en peso teórico de ion fosfato (ν [=] estiramiento, δ [=] flexión).

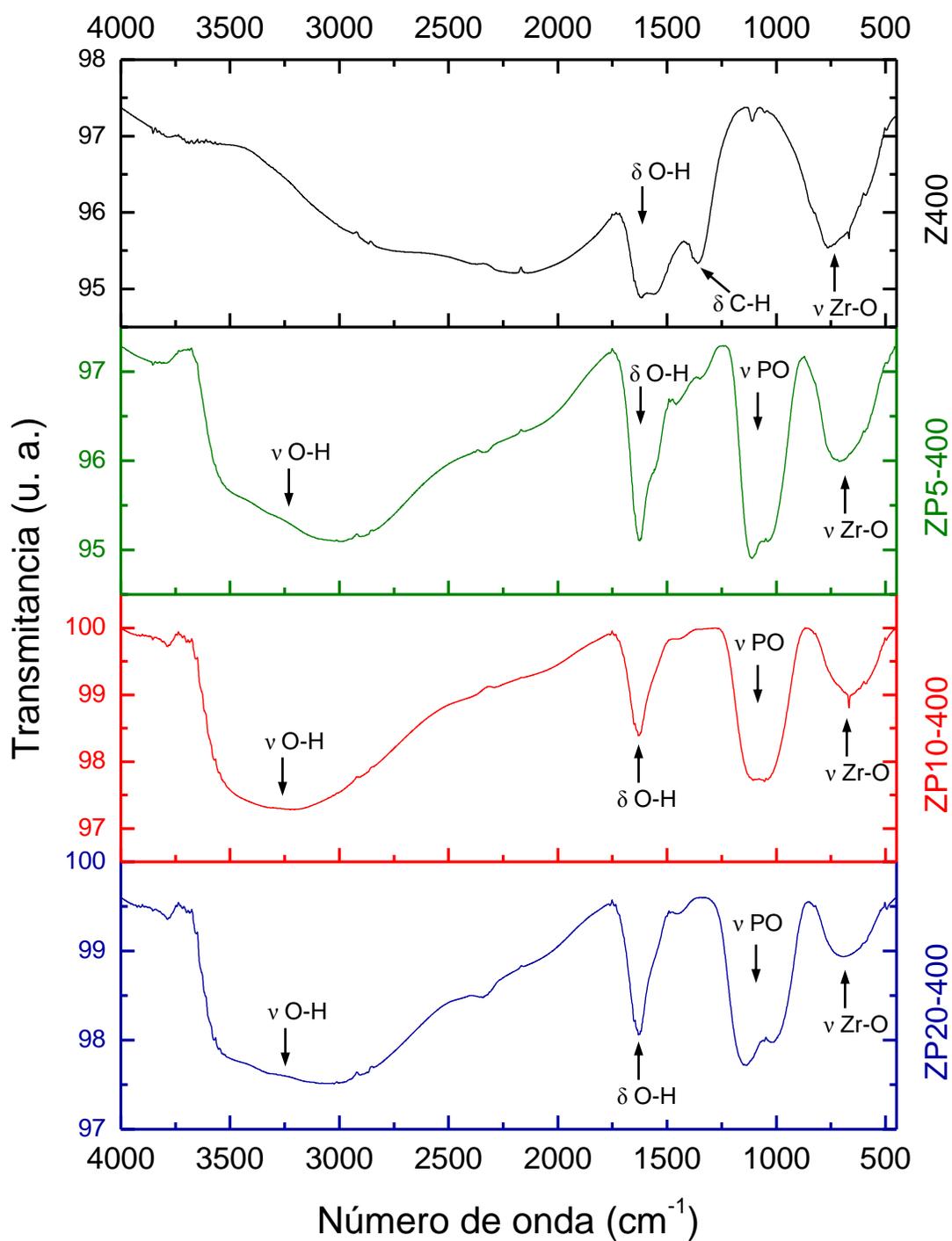


Figura 3.14. Espectros de FT-IR de óxido de circonio puro y modificado con 5, 10 y 20% en peso teórico de ion fosfato (ν [=] estiramiento, δ [=] flexión).

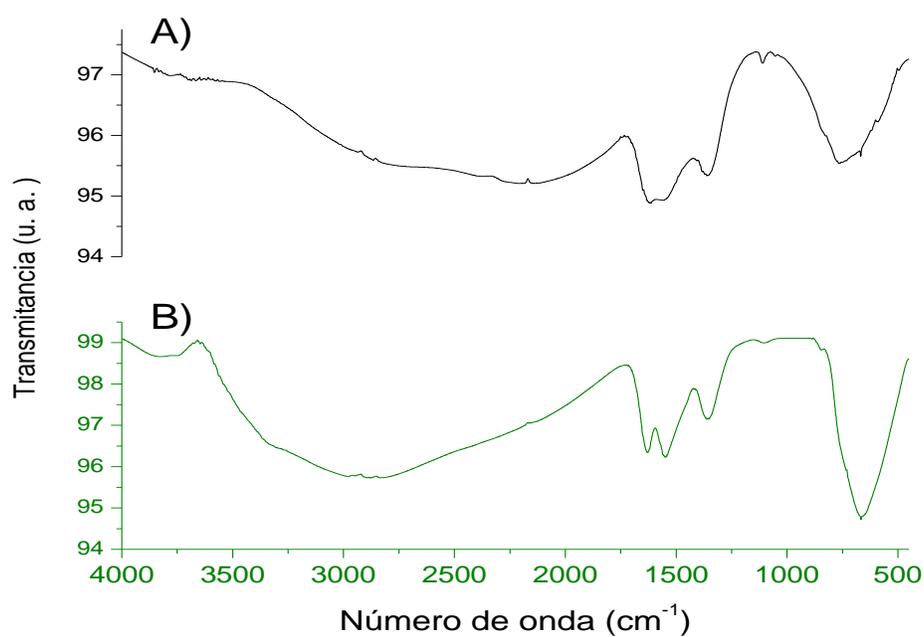


Figura 3.15. Espectros de FT-IR de óxido de circonio puro: A) Z400, B) Z400 usado en la descomposición de 2-propanol a 350°C.

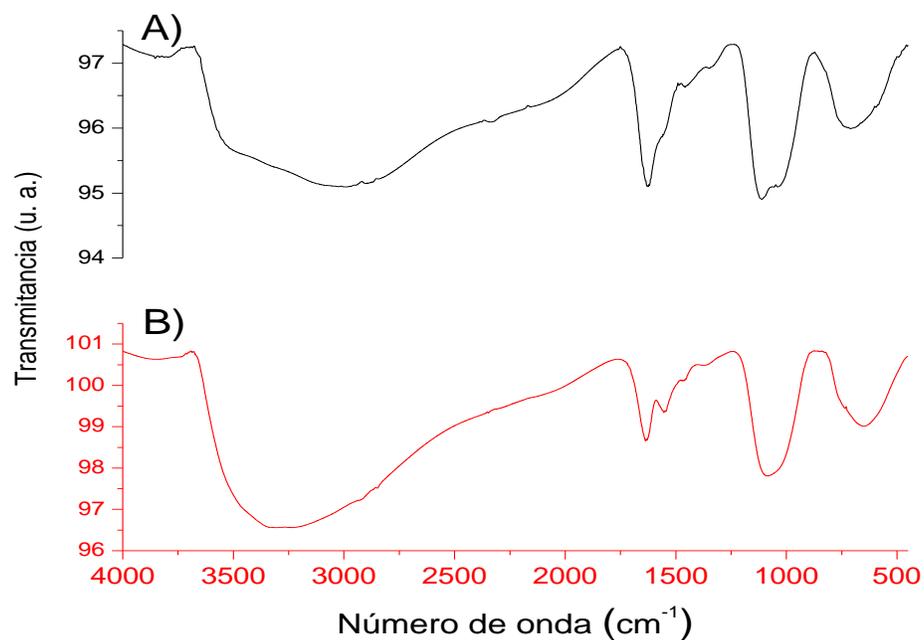


Figura 3.16. Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP5-400, B) ZP5-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 300°C.

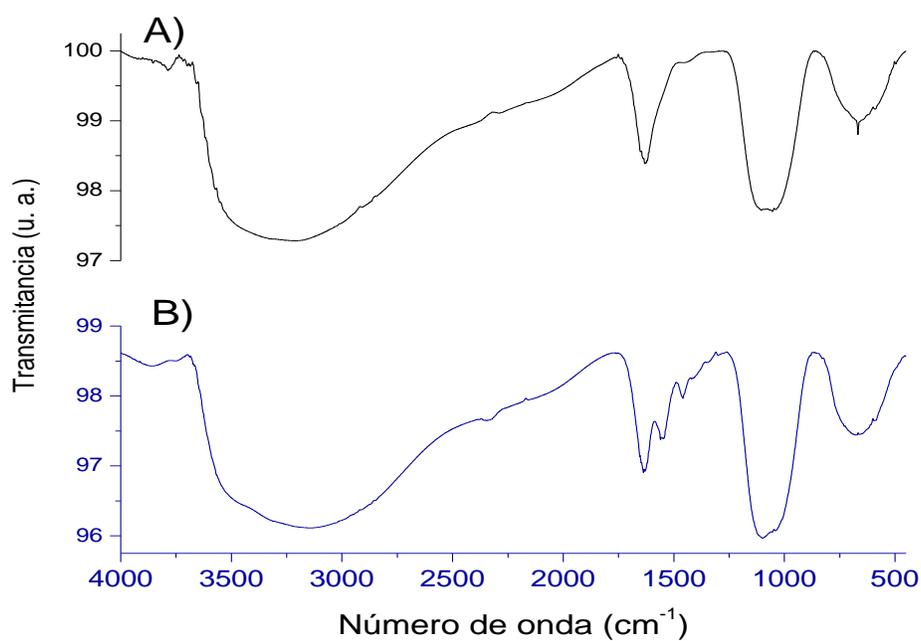


Figura 3.17. Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP10-400, B) ZP10-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 300°C.

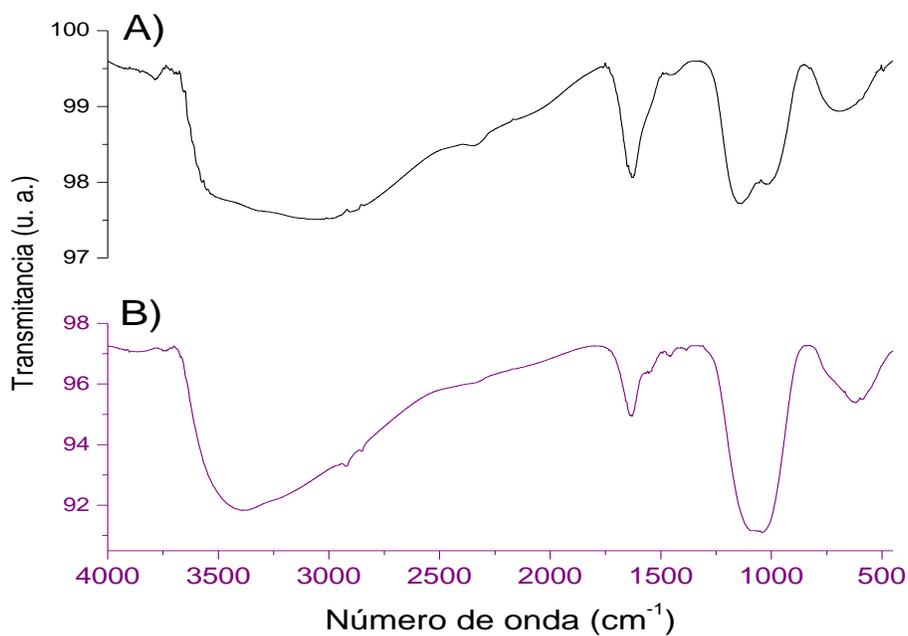


Figura 3.18. Espectros de FT-IR de óxido de circonio modificado: A) ZP20-400, B) ZP20-400 usado en la descomposición de 2-propanol a 250°C.

Las figuras anteriores, 3.15 a 3.18, presentan una comparación entre el espectro de infrarrojo del catalizador sintetizado y el obtenido posteriormente a su utilización a una determinada temperatura de reacción. En el caso de los materiales fosfatados se preservó la banda situada entre 900 y 1250 cm^{-1} , la cual corresponde a la frecuencia de alargamientos de enlaces fósforo-oxígeno. Esto último sugiere la estabilidad de la interacción entre el agente ácido y el soporte. En todos los espectros de los catalizadores usados aparece un mínimo acentuado alrededor de 1560 cm^{-1} , aunque sólo se aprecia ligeramente en el caso del material ZP20-400 (probablemente debido a la menor temperatura de reacción a que fue sometido). Además, el catalizador ZP10-400 también muestra claramente una señal a 1450 cm^{-1} identificada como una flexión perteneciente a C-H, lo que se atribuye a materia orgánica retenida en el sólido. [67] La literatura reporta que a 1580 cm^{-1} se puede encontrar la señal correspondiente a la presencia de enlaces C=C. [67] Esta información sugiere que los cambios observados en los espectros de los materiales usados pueden atribuirse a la posibilidad del comienzo de formación de coque. En el caso de catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, por ejemplo, se reportó que el inicio de la deposición de coque produce la aparición de bandas en la región de $1570\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$, esto en la deshidrogenación de buteno a butadieno a 480°C . [69]

3.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología del óxido de circonio puro fue analizada por microscopía electrónica de barrido, también fueron observadas muestras modificadas con 5 y 10% en peso teórico de ion fosfato. Las imágenes de la circonia pura (Figura 3.19) muestran un material heterogéneo con partículas de tendencia esférica y tamaño variado entre 0.1 a 1 micra de diámetro. Se observan también espacios intersticiales entre las partículas. Las figuras 3.20 y 3.21 corresponden a los óxidos modificados y muestran que la adición del ion fosfato tuvo un efecto sobre la morfología de los materiales. Se observa heterogeneidad en el tamaño de partícula. Además, se muestra la tendencia de las partículas hacia la formación de aglomerados y se distinguen algunas zonas amorfas.

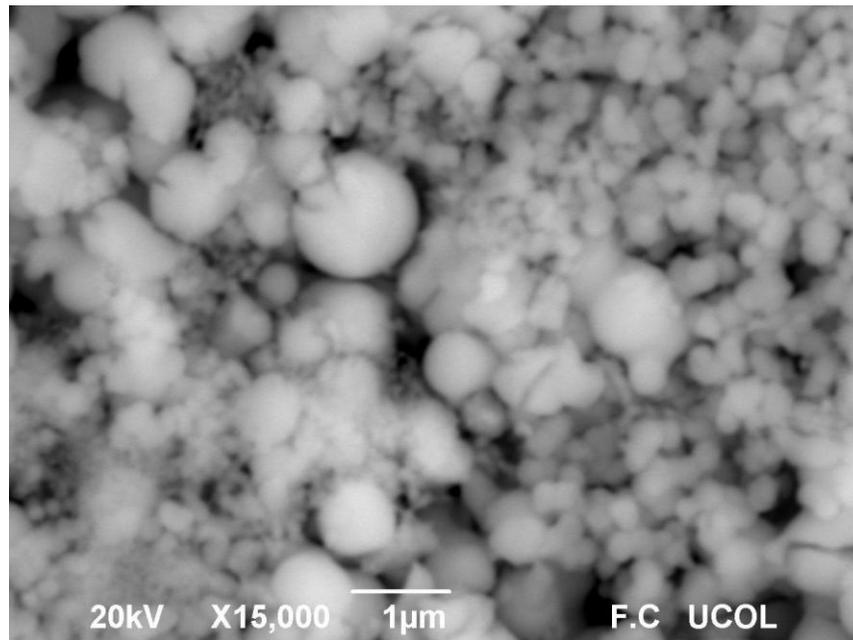
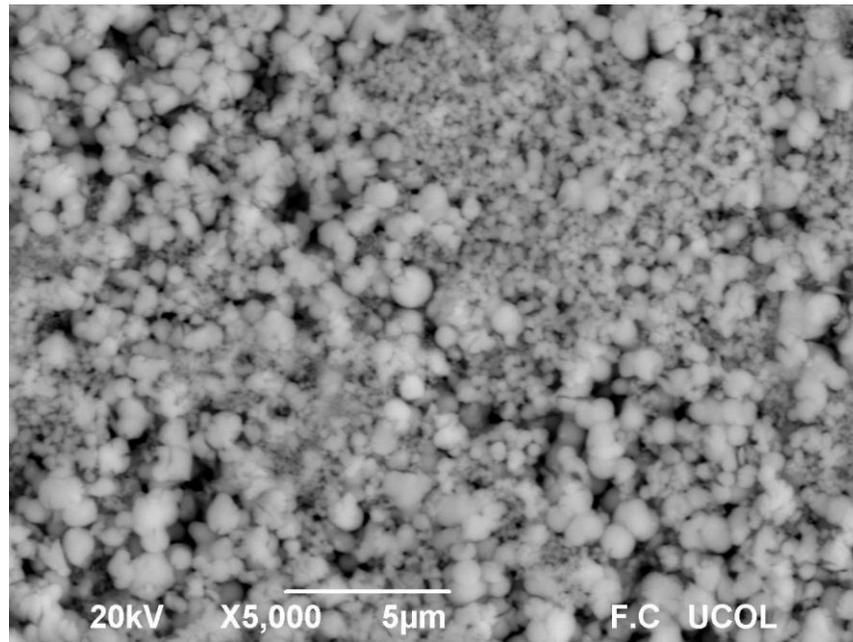


Figura 3.19. Micrografías MEB mostrando la morfología del material Z400.

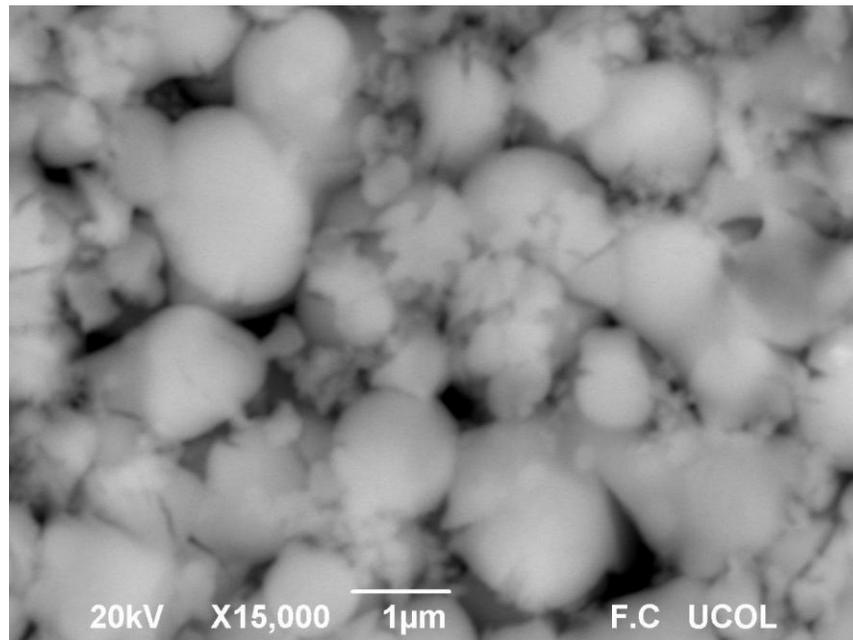
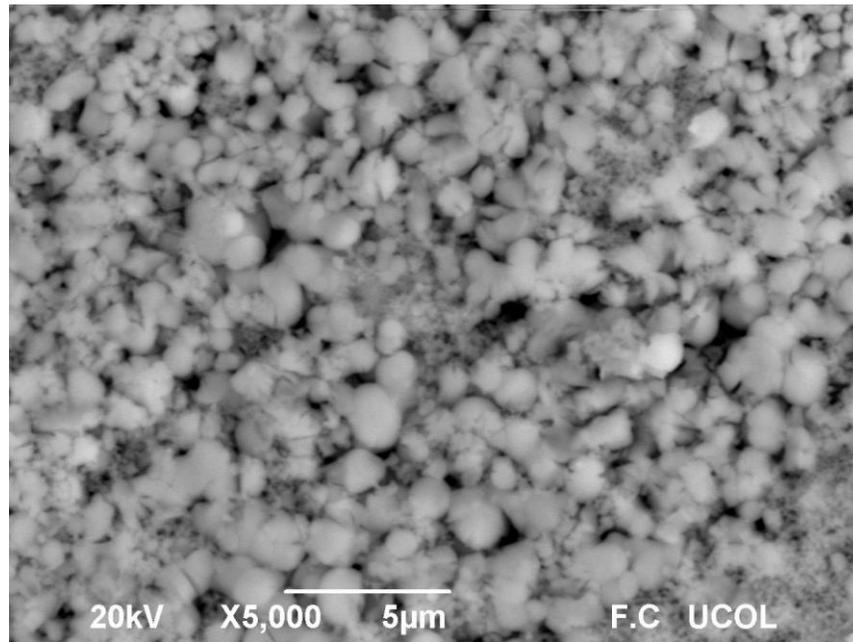


Figura 3.20. Micrografías MEB mostrando la morfología del material ZP5-400.

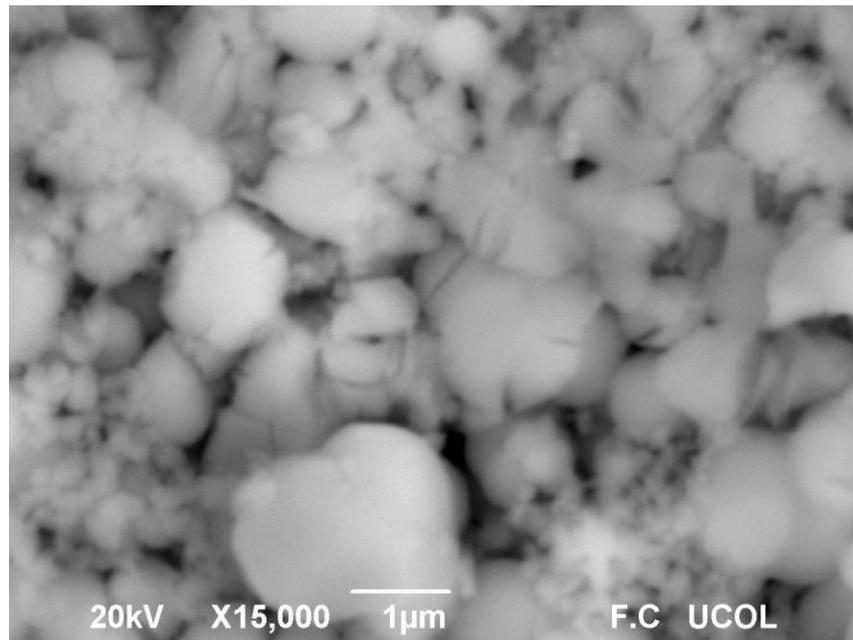
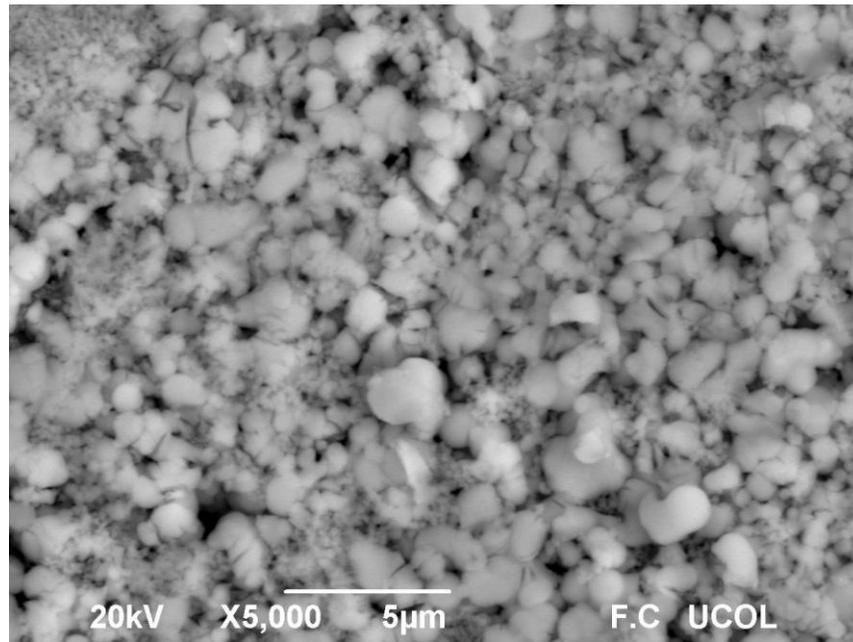


Figura 3.21. Micrografías MEB mostrando la morfología del material ZP10-400.

3.6. Actividad catalítica

3.6.1. Descomposición de 2-propanol

3.6.1.1. Circonia pura

El óxido de circonio puro fue evaluado en reacción durante 2 h a las temperaturas de 220, 250, 300 y 350°C. Las figuras 3.22 a 3.25 representan la conversión alcanzada conforme el tiempo transcurrido a cada una de las temperaturas mencionadas.

Las reacciones llevadas a cabo a 220 y 250°C mostraron bajos niveles de conversión, ubicados en régimen diferencial [70]; mientras que a 300°C ésta osciló entre 35 y 40%. A la temperatura de 350°C se logró, con escasa diferencia, el 100% de conversión. Es evidente que el grado de conversión está en función de la temperatura de reacción; por lo que fue necesaria una alta temperatura para obtener mejores resultados. Por otro lado, a los 120 min de reacción la selectividad hacia el propileno fue del 100% a las temperaturas de 220, 250 y 300°C. Sin embargo, a 350°C la selectividad hacia el alqueno disminuyó ligeramente (94%); durante el transcurso de esta reacción la selectividad se mantuvo en un nivel muy cercano al 100% (Figura 3.26). Esto está probablemente relacionado con el aumento en la temperatura, lo cual favoreció la formación de otros productos de reacción.

Puesto que la descomposición del 2-propanol fue dirigida hacia la formación de un producto de deshidratación, como lo es el propileno, se infiere que los sitios activos dominantes fueron los ácidos. [11,15,35] El carácter predominantemente ácido de la circonia se sustenta en los resultados obtenidos por Yamamoto y col. [71], quienes caracterizaron mediante TPD-NH₃ y TPD-CO₂ óxidos de circonio con estructura monoclinica y tetragonal, observando la presencia de sitios ácidos y básicos, aunque estos últimos se observaron con débil intensidad en ambos casos.

Jain y Pillai [12] reportaron que la deshidratación del alcohol a olefinas presenta una energía de activación más grande en comparación con la deshidratación a éteres, viéndose favorecida por la presencia de sitios ácidos fuertes y altas temperaturas de reacción. Por otra parte, Nagy et al. [72] establecen que la reacción de deshidrogenación se produce a mayores temperaturas de reacción que la de deshidratación como consecuencia de su mayor energía de activación.

Los productos secundarios generados en la reacción a 350°C no fueron identificados, por lo que no se puede asegurar que se haya formado acetona y/o éter diisopropílico, aunque este último no es favorecido dada la alta temperatura. Adicionalmente, el espectro de infrarrojo de la muestra después de usarse en esta reacción (Figura 3.15) mostró la posibilidad de formación de coque, lo cual pudo ocasionar el envenenamiento de sitios y originar la disminución en la selectividad.

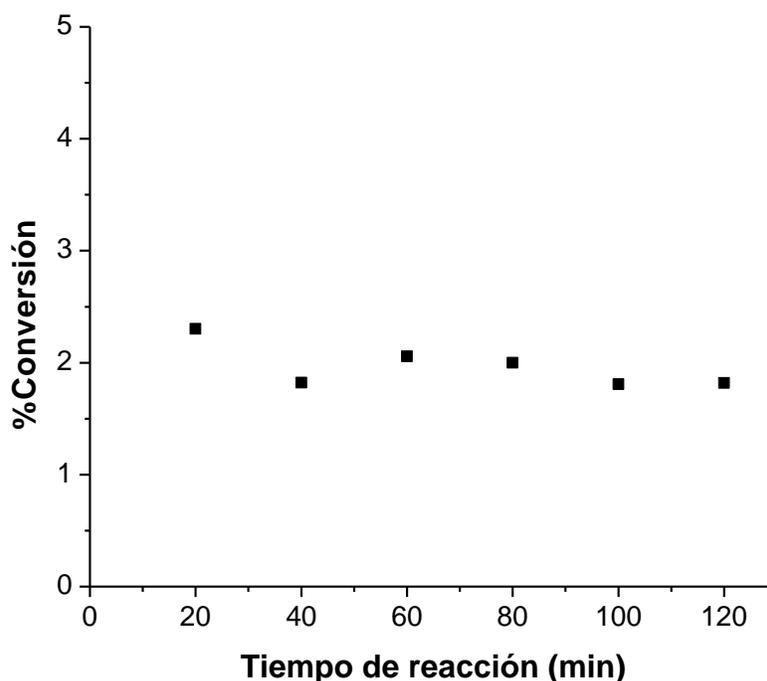


Figura 3.22. Descomposición de 2-propanol a 220°C usando el catalizador Z400.

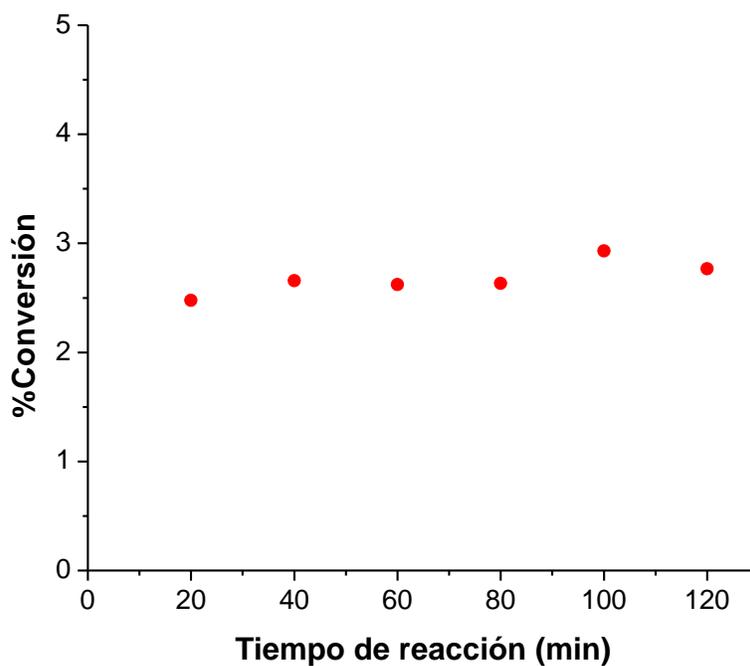


Figura 3.23. Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador Z400.

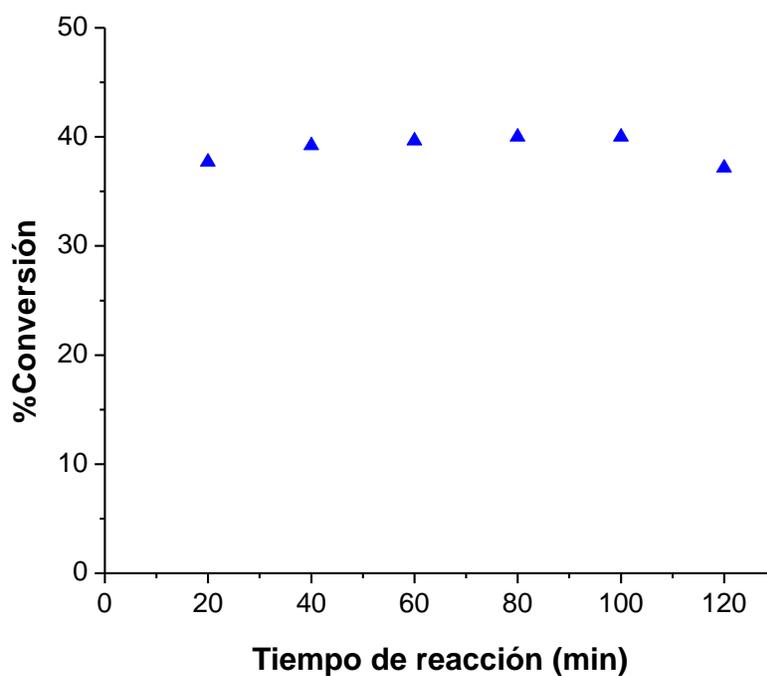


Figura 3.24. Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador Z400.

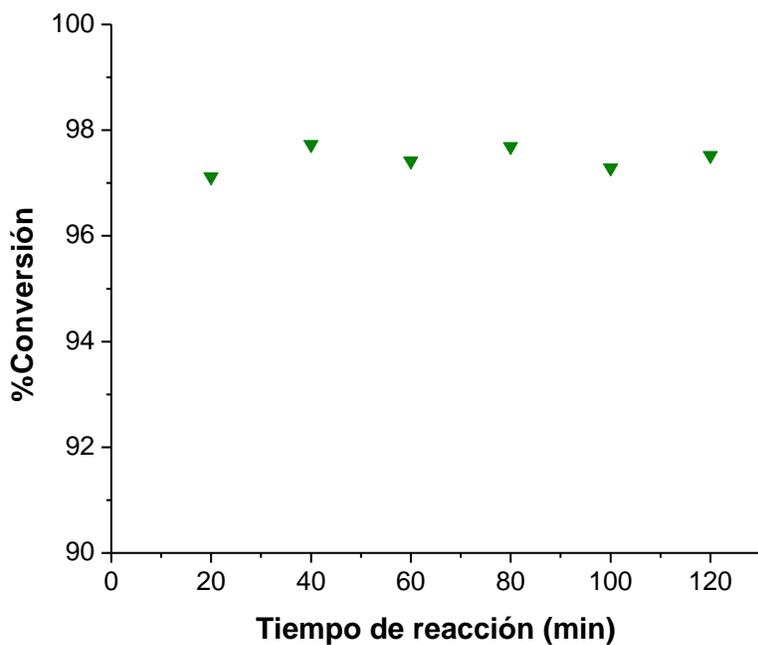


Figura 3.25. Descomposición de 2-propanol a 350°C usando el catalizador Z400.

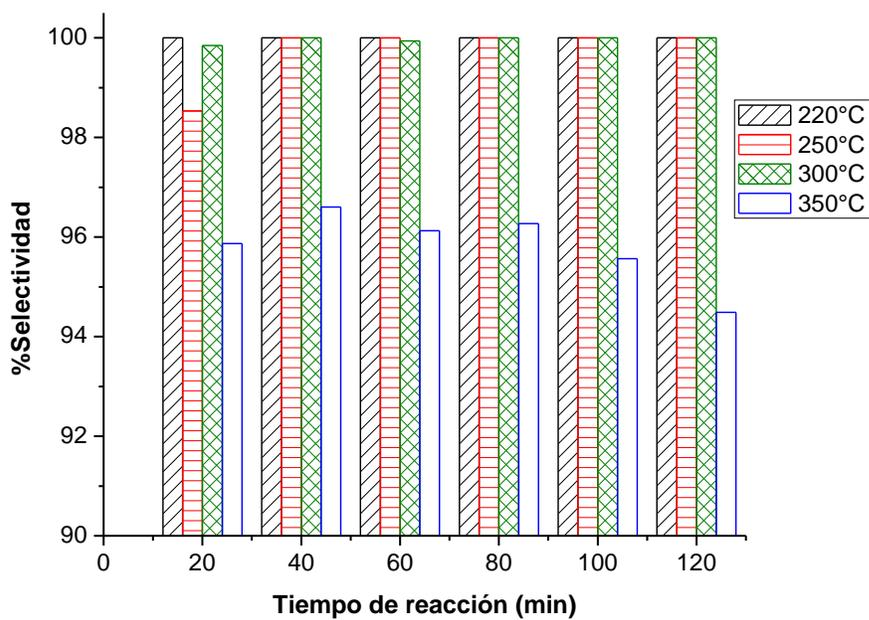


Figura 3.26. Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador Z400.

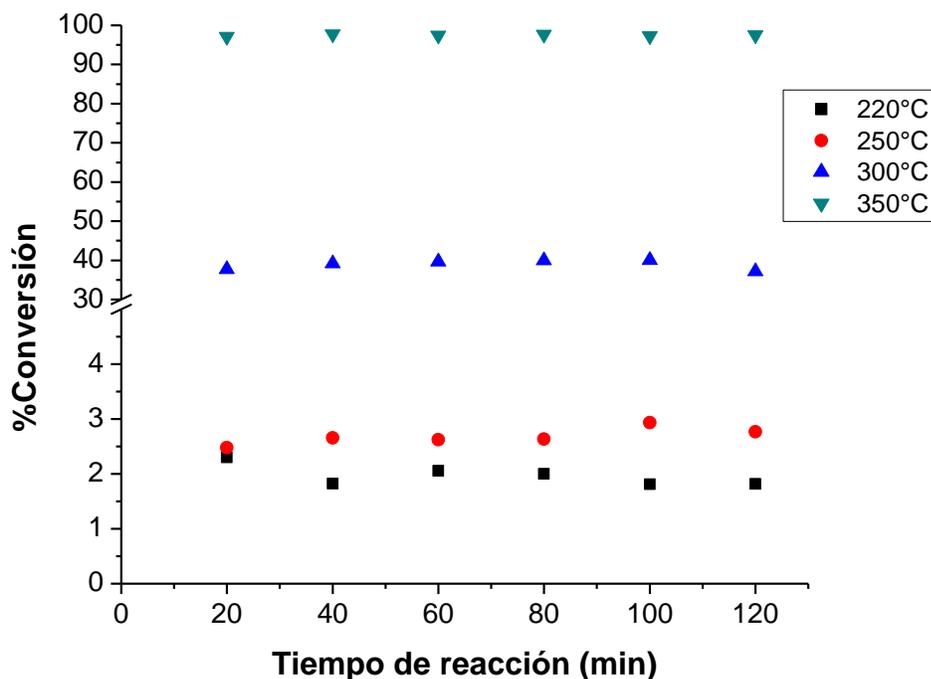


Figura 3.27. Descomposición de 2-propanol usando el catalizador Z400.

3.6.1.2. Circonias modificadas

Las pruebas de reacción a que fueron sometidos los catalizadores fosfatados permitieron confirmar que el carácter ácido fue el dominante; es decir, los sitios activos que dirigieron la reacción fueron los ácidos, de tal modo que ocurrió la deshidratación y la selectividad se orientó hacia la formación de propileno. Además, también hay que considerar que estos materiales tienen mayor área específica que el óxido de circonio puro, lo que puede contribuir a la obtención de mayores niveles de conversión.

Las figuras 3.28 a 3.30 muestran los resultados de la descomposición del 2-propanol usando circonia modificada con 5% peso teórico de ion fosfato.

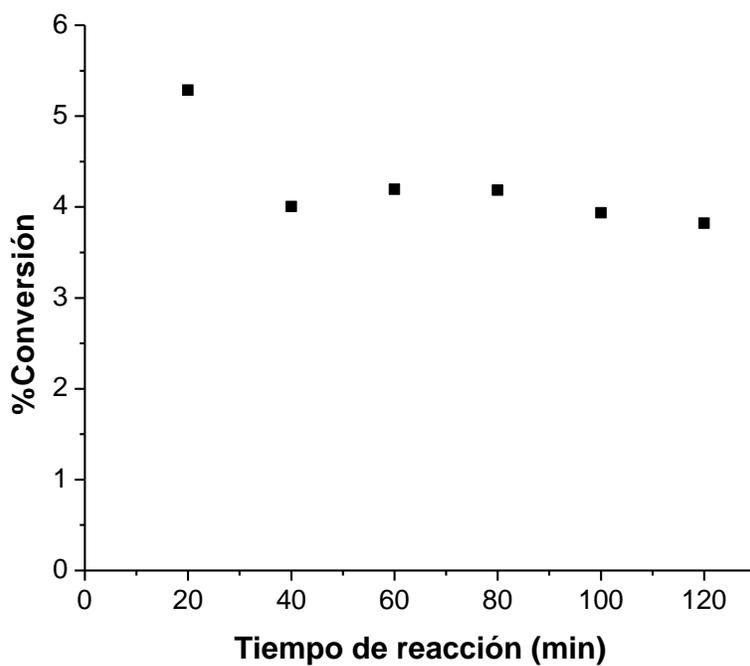


Figura 3.28. Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP5-400.

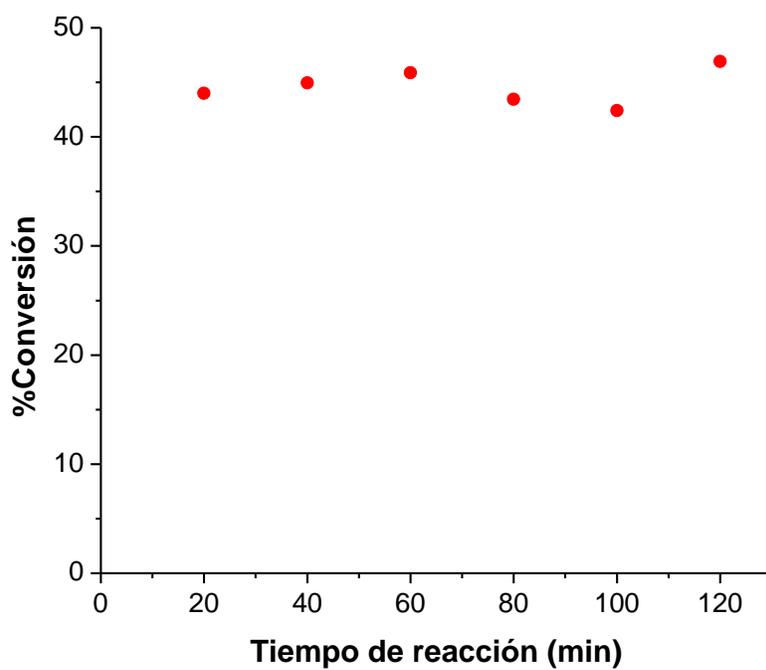


Figura 3.29. Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP5-400.

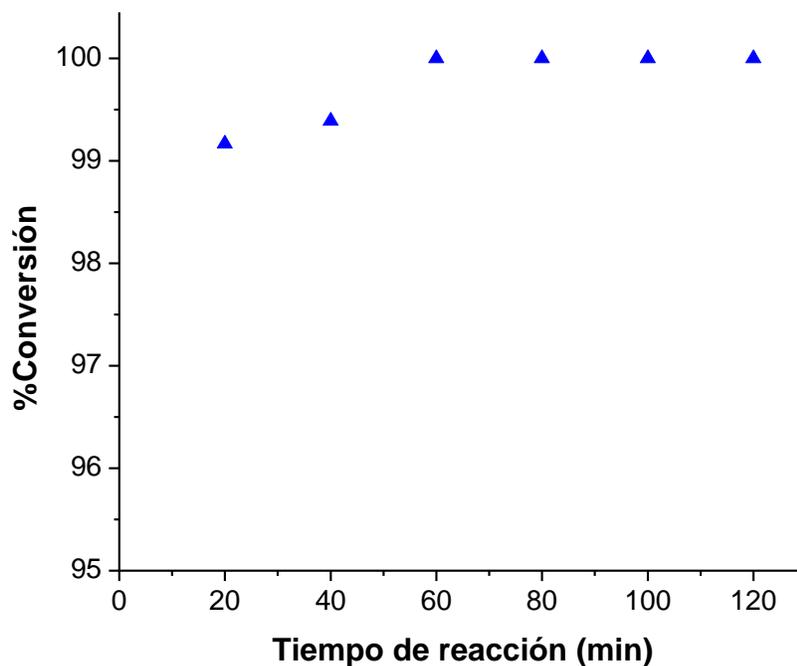


Figura 3.30. Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP5-400.

Los resultados sugieren un incremento en la acidez relativa de los materiales, causada por la adición del agente ácido. Esto concuerda con los antecedentes referentes a trabajos en los que se modificó al óxido de circonio con fosfato y se obtuvo un incremento en su acidez [49,50,54]. Por otra parte, la selectividad se orientó únicamente hacia la formación de propileno durante el transcurso de las reacciones llevadas a cabo a 200 y 250°C; es decir, ocurrió la deshidratación vía eliminación. [14] El incremento en la conversión en este rango de temperatura puede estar asociado a que la deshidratación del alcohol a olefinas se ve favorecida por la presencia de acidez y de altas temperaturas de reacción [12]. Solamente se observó una disminución en la selectividad a propileno en la reacción llevada a cabo a 300°C (Figura 3.31), lo cual puede relacionarse con el incremento en la temperatura de reacción y la modificación que sufrió el catalizador de acuerdo con el análisis de infrarrojo (Figura 3.16) que reveló la posible formación de coque.

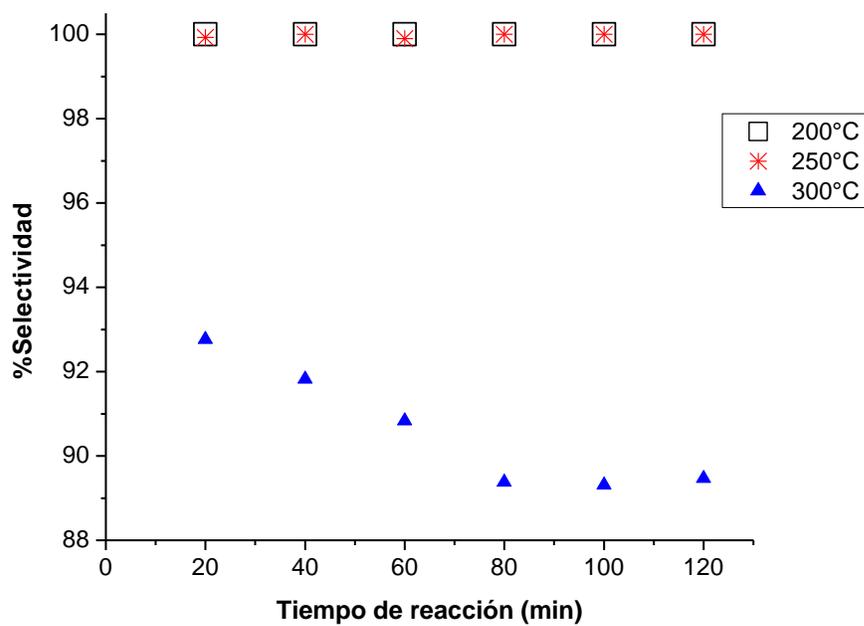


Figura 3.31. Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP5-400.

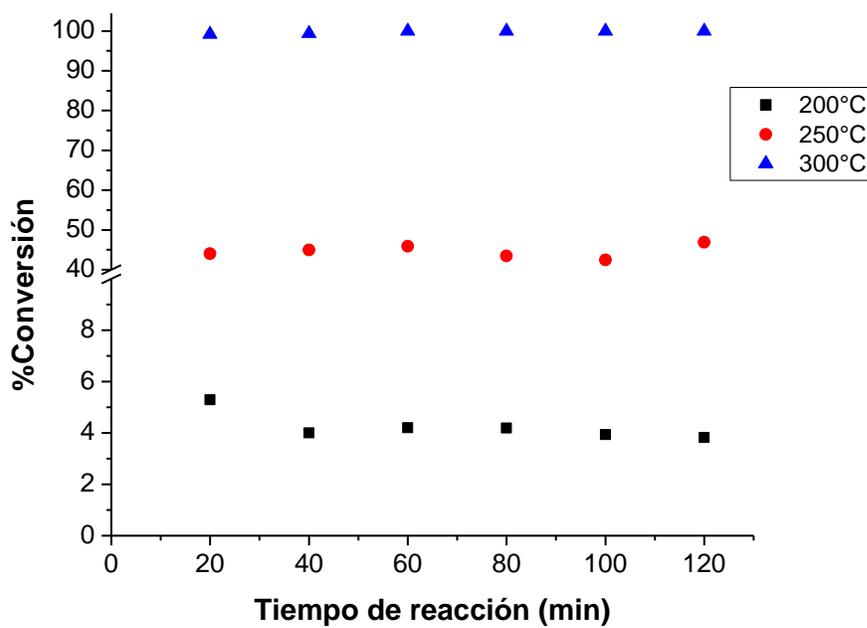


Figura 3.32. Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP5-400.

El uso del catalizador ZP10-400 mostró un incremento en los niveles de conversión obtenidos a 200 y 250°C, lo que se atribuye al mayor contenido de fosfato (Figuras 3.33 y 3.34). La selectividad a propileno fue del 100% durante el desarrollo de estas reacciones. A 300°C la conversión fue del 99% y la selectividad del 96%. La ligera disminución en la selectividad se asocia al comportamiento antes descrito respecto a las señales observadas en el espectro infrarrojo del material después de su utilización (Figura 3.17).

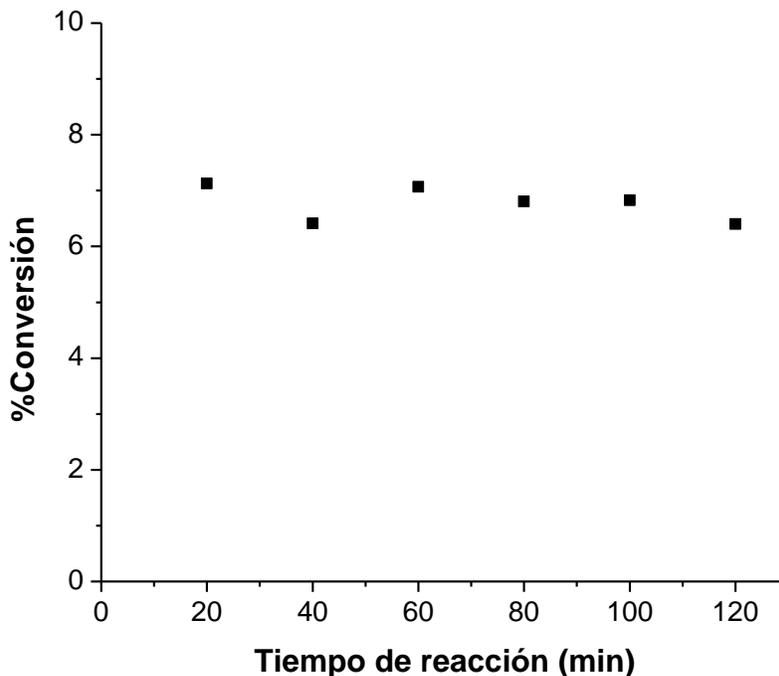


Figura 3.33. Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP10-400.

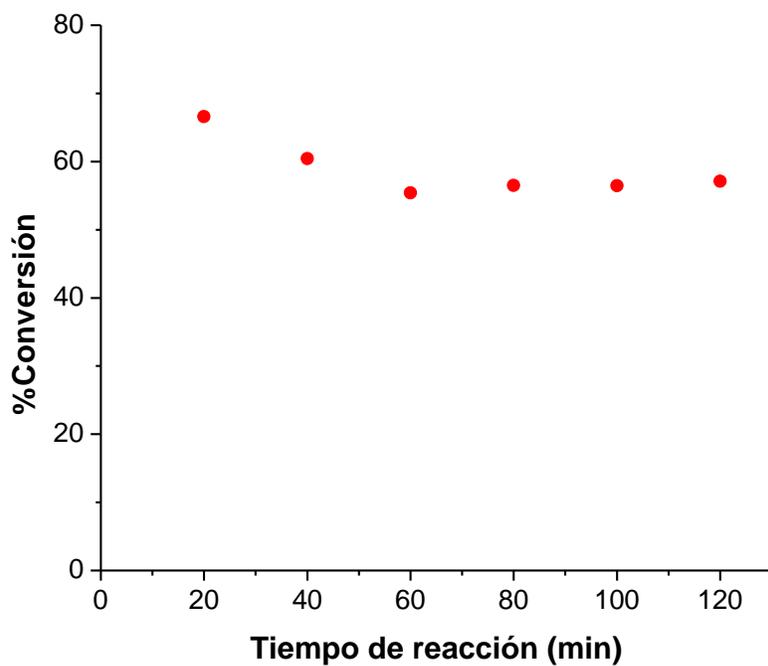


Figura 3.34. Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP10-400.

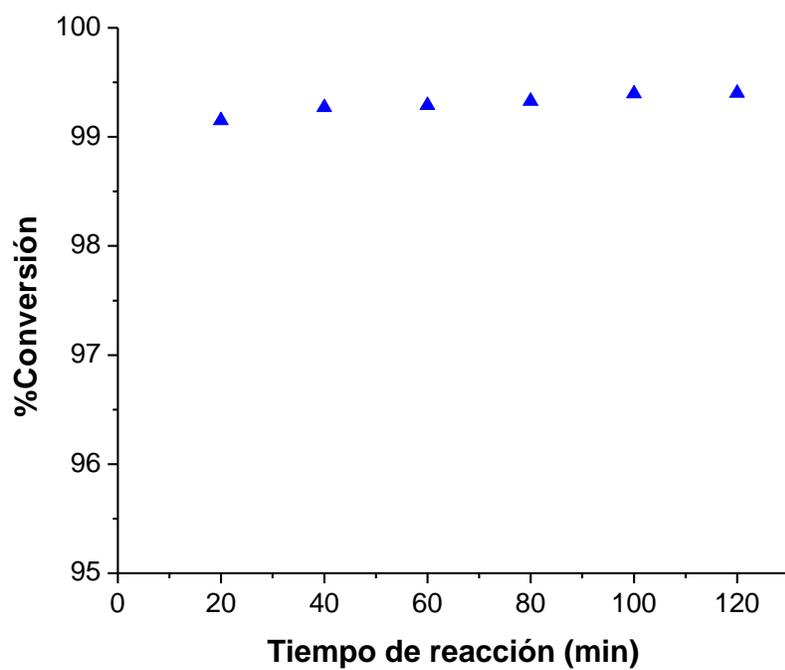


Figura 3.35. Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP10-400.

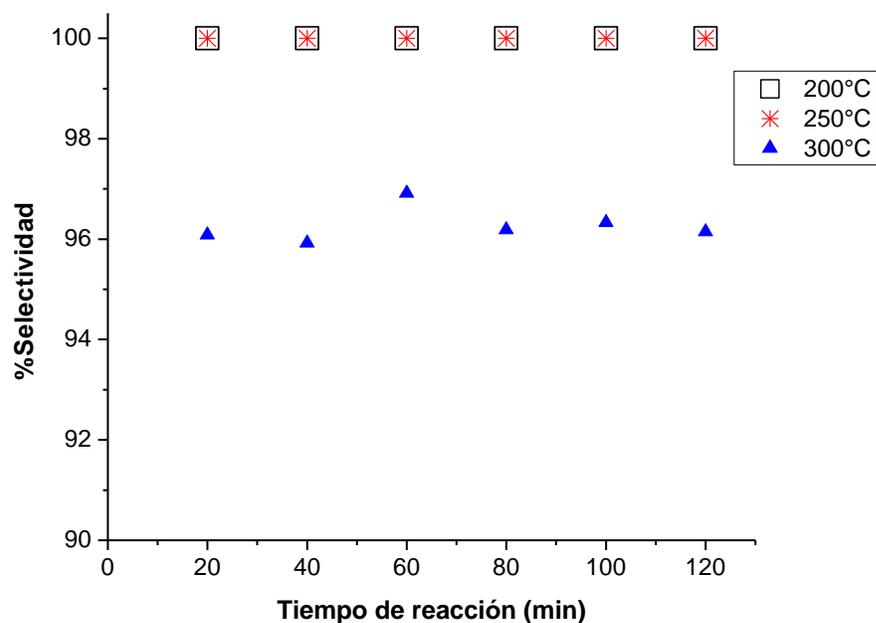


Figura 3.36. Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP10-400.

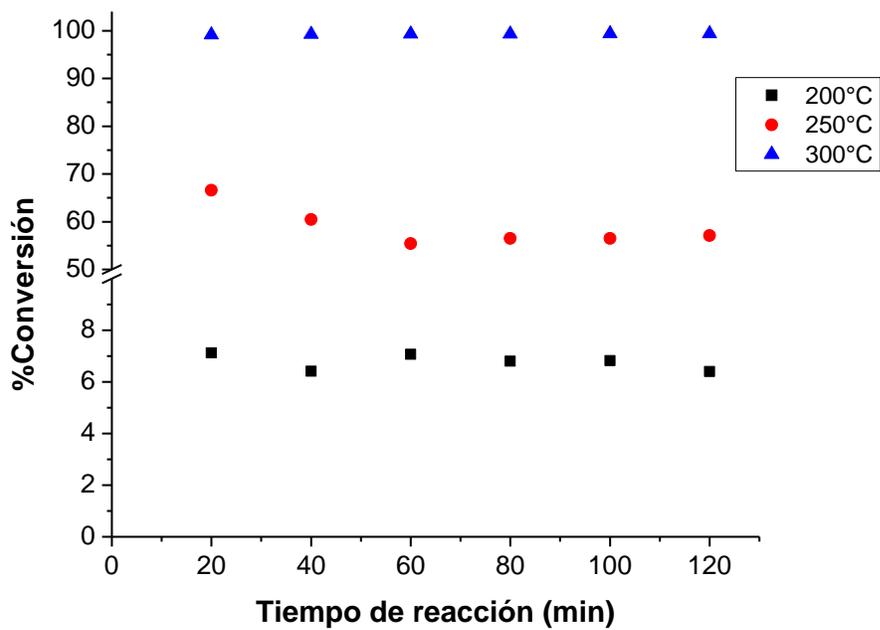


Figura 3.37. Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP10-400.

La circonia modificada con el mayor contenido de agente ácido, ZP20-400, fue evaluada en reacción también a 200°C (Figura 3.38). El resultado mostró a un catalizador evidentemente más ácido, ya que al término de la reacción la conversión osciló a más del doble de lo obtenido con el catalizador ZP10-400, además también fue 100% selectivo hacia propileno.

Para este catalizador, el incremento a 250 y 300°C favoreció conversiones del 94 y 100%, respectivamente. A estas temperaturas la selectividad fue del 100% hacia propileno al término de las 2 h de reacción (Figura 3.41).

Con base en todo lo anteriormente expuesto, puede deducirse una mayor fuerza ácida por parte de estos catalizadores fosfatados y que la dependencia del contenido de ion fosfato respecto al grado de conversión indica que ésta última aumenta al incrementarse el porcentaje del agente ácido considerando las mismas temperaturas de reacción.

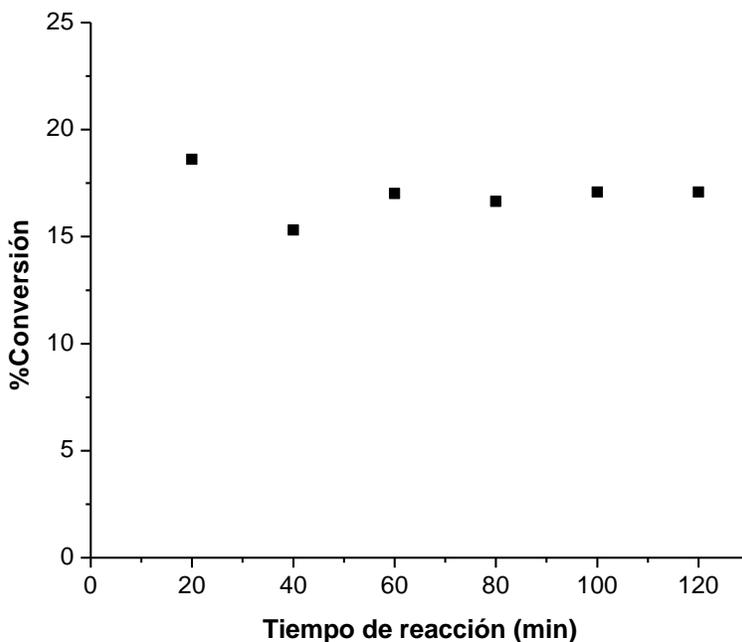


Figura 3.38. Descomposición de 2-propanol a 200°C usando el catalizador ZP20-400.

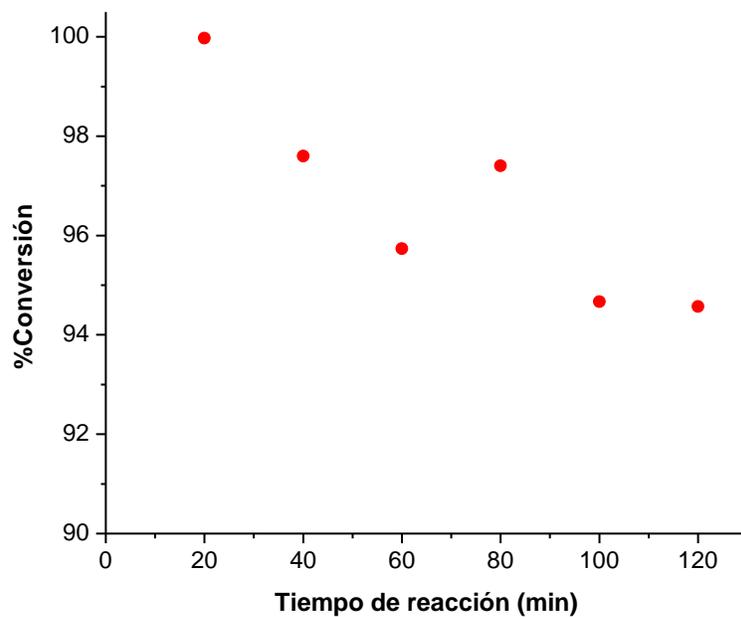


Figura 3.39. Descomposición de 2-propanol a 250°C usando el catalizador ZP20-400.

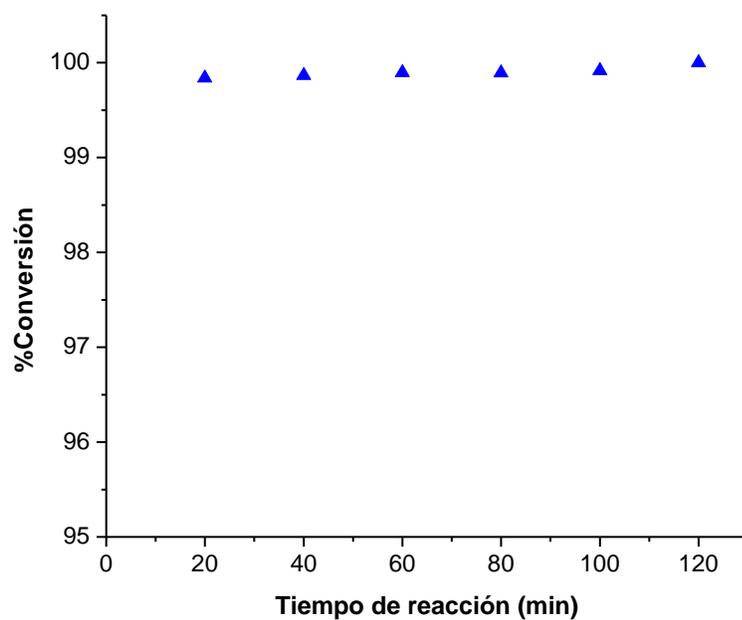


Figura 3.40. Descomposición de 2-propanol a 300°C usando el catalizador ZP20-400.

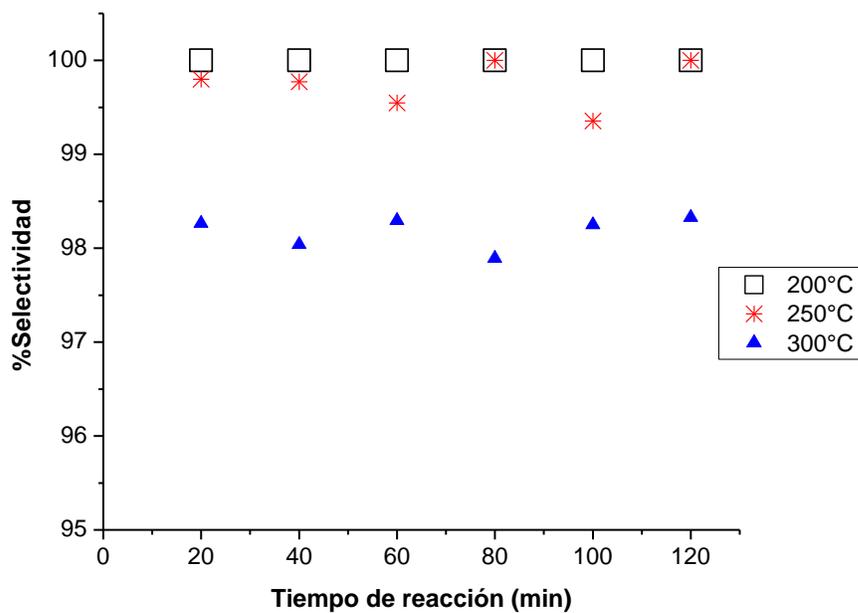


Figura 3.41. Selectividad hacia propileno de la descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP20-400.

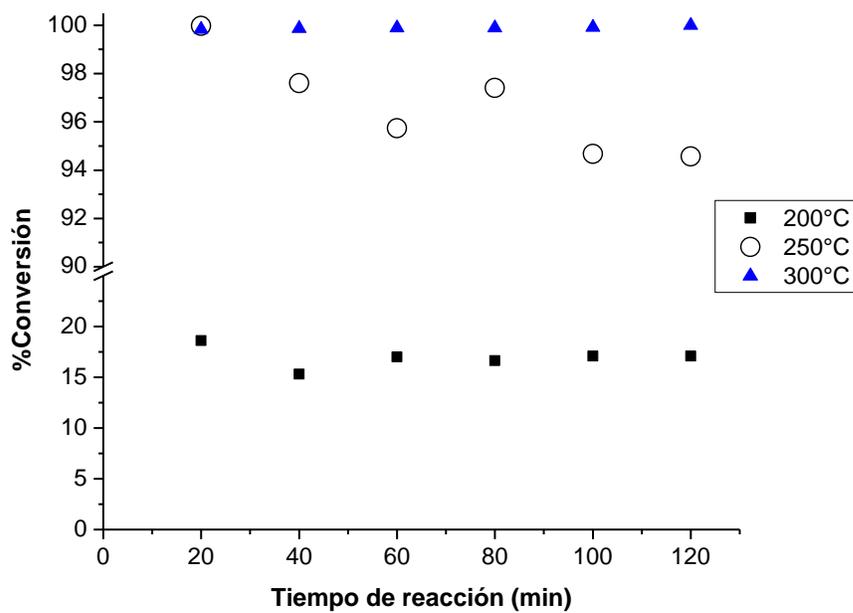


Figura 3.42. Descomposición de 2-propanol usando el catalizador ZP20-400.

Además, pueden citarse algunas investigaciones en las cuales la descomposición de 2-propanol ha sido objeto de estudio. Por ejemplo, Mostafa y col. [73] evaluaron la descomposición de alcoholes C1-C4 usando ZrO_2 nanocristalino. La reacción ocurrió en el rango de temperaturas entre 100 y 300°C en un reactor de lecho fijo. Los resultados mostraron valores bajos de conversión (2-20%). En cuanto al 2-propanol, éste comenzó a descomponerse a partir de los 175°C y alcanzó un máximo de conversión del 20% a 250°C.

Por otra parte, en el estudio de Bedia y col. [20] emplearon como catalizador un carbón activo obtenido a partir de lignina Alcell mediante activación química con ácido fosfórico. En este caso el proceso de activación generó un carbón con una superficie predominantemente ácida lo que justificó que en la descomposición del 2-propanol se formaron únicamente productos de deshidratación, propileno (selectivamente) por deshidratación intramolecular y diisopropil éter por deshidratación intermolecular. No obstante, el 100% de conversión se logró hasta la temperatura de 350°C.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se demostró el efecto positivo que tuvo la introducción del ion fosfato en la estructura del óxido de circonio. La calcinación de los materiales efectuada a 400°C reveló que bajo estas condiciones de síntesis también es factible obtener materiales catalíticos activos para la descomposición de 2-propanol. Asimismo, se corroboró que la descomposición de alcoholes funge no sólo como prueba modelo para la determinación de las propiedades ácidas y/o básicas de los catalizadores, puesto que puede ser manipulada para obtener preferentemente productos de naturaleza olefínica requeridos por la industria petroquímica.

Con la fosfatación del óxido de circonio se observaron los siguientes resultados:

- ✚ Se preservó la estructura tetragonal desarrollada por la circonia pura, aunque la cristalinidad disminuyó conforme el porcentaje de PO_4^{3-} se incrementó.
- ✚ Causó un efecto estabilizador en la estructura de los materiales evitando la sinterización y promoviendo un aumento en el área específica.
- ✚ Se obtuvieron isotermas de tipo I y la distribución de tamaño de poros confirmó que los sólidos presentaron microporosidad.
- ✚ Se observó la banda atribuida a la frecuencia de alargamientos de enlaces fósforo-oxígeno como consecuencia de la interacción entre el agente ácido y la circonia.

En relación a las pruebas de descomposición de 2-propanol, se mostró que la circonia pura requiere de condiciones más severas para alcanzar conversiones altas. Con la introducción del fosfato se tuvo un efecto notable en su actividad catalítica, lo cual se explica por el incremento en la acidez, ya que se obtuvieron mayores niveles de conversión al aumentar el contenido de ion fosfato y en todos los casos la reacción se orientó hacia la deshidratación al producir preferentemente al propileno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rosell J., ¿Y después del petróleo, qué?: Luces y sombras del futuro energético mundial, DEUSTO, 2007, 114.
- [2] Ocampo E., El fin del aceite del imperio, Marzo 2011.
(<http://petroleoendeclinacion.blogspot.com>)
- [3] Ocampo Téllez E., Elementos: Ciencia y cultura, 2006, **13**, 53-59.
- [4] H. B. Fuller Company, Informe global sobre materias primas: junio de 2011.
(http://www.hbfullerstrength.com/pdfs/Raw_Material_Report_06-11_ES.pdf)
- [5] Barquín Gil J., Energía: Técnica, economía y sociedad, Universidad Pontificia Comillas, 2004, 115.
- [6] MundoPlast, La revista profesional del plástico y sus tecnologías, ETD Prensa profesional, S. A., Febrero 2011.
(<http://www.mundoplast.com/noticia/las-ventas-mundiales-propileno-alza/60616>)
- [7] Lluch Urpí J., Tecnología y margen de refino del petróleo, Ediciones Díaz de Santos, 2008, 383-386.
- [8] DIQUIMA Grupo de Tecnología Química, Propileno y derivados.
(http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/cap5_propileno.pdf)
- [9] Morrison y Boyd, Química Orgánica, Pearson Educación, 1998, 621.
- [10] Bedia García-Matamoros J., Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 2008, 144.
- [11] Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., Catal. Lett., 1997, **43**, 219-228.
- [12] Jain J. R., Pillai C. N., J. Catal., 1967, **9**, 322-330.
- [13] Pines H., Manassen J., Advan. Catalysis, 1966, **16**, 49-93.

- [14] Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., *New solid acids and bases: their catalytic properties*, Elsevier, 1989, 261.
- [15] Ortiz-Islas E., López T., Navarrete J., Bokhimi X., Gómez R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **228**, 345-350.
- [16] Fikis D. V., Murphy W. J., Ross R. A., *Can. J. Chem.*, 1978, **56**, 2530-2537.
- [17] Noller H., Lercher J. A., Vinek H., *Mater. Chem. Phys.*, 1988, **18**, 577-593.
- [18] Youssef A. M., Khalil L. B., Girgis B. S., *Appl. Catal. A*, 1992, **81**, 1-13.
- [19] Díez V. K., Apesteguía C. R., Di Cosimo J. I., *Catal. Today*, 2000, **63**, 53-62.
- [20] Bedía J., Rosas J. M., Márquez J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., *Carbon*, 2009, **47**, 286-294.
- [21] Shackelford J. F., Doremus R. H., *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, Springer, 2008, 169.
- [22] Cabrera López J. J., Narváez J. L., Rodríguez Páez J. E., *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 2009, **47**, 20-28.
- [23] Perry D. L., *Materials synthesis and characterization*, American Chemical Society, Springer, 1997, 147-150.
- [24] Bevy L. P., *New developments in catalysis research*, Nova publishers, 2005, 57.
- [25] Hernández J., García L., Cortez L., García R., Handy B., Cárdenas M., Cueto A., *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, **4**.
- [26] Fujii H., Mizuno N., Misono M., *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 2147-2150.
- [27] Iizuka T., Tanaka Y., Tanabe K., *J. Catal.*, 1982, **76**, 1-8.
- [28] Iizuka T., Tanaka Y., Tanabe K., *J. Mol. Catal.*, 1982, **17**, 381-389.
- [29] Iizuka T., Kojima M., Tanabe K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 638-639.

- [30] Lee W. E., Rainforth W. M., Ceramic microstructures: property control by processing, Springer, 1994, 322.
- [31] Lascalea G. E., Lamas D. G., Djurado E., Walsöe de Reza N.E., J. Arg. Chem. Soc., 2003, **91**, 135-142.
- [32] Xie S., Iglesia E., Bell A. T., Chem. Mater., 2000, **12**, 2442-2447.
- [33] Hernández Enríquez J. M., Cortez Lajas L. A., García Alamilla R., Castillo Mares A., Sandoval Robles G., García Serrano L. A., Journal of Alloys and Compounds, 2009, **483**, 425-428.
- [34] Stichert W., Schüth F., Kuba S., Knözinger H., J. Catal., 2001, **198**, 277-285.
- [35] Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A., García Alamilla R., Cortez Lajas L. A., Cueto Hernández A., Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío, 2009, **22**, 1-9.
- [36] Sato S., Takahashi R., Yamamoto N., Kaneko E., Inoue H., Applied Catalysis A: General, 2008, **334**, 84-91.
- [37] Arata K., Matsushashi H., Hino M., Nakamura H., Catal. Today, 2003, **81**, 17-30.
- [38] Yori J. C., Luy J. C., Parera J. M., Catal. Today, 1989, **5**, 493-502.
- [39] Tyagi B., Mishra M. K., Jasra R. V., Catal. Commun., 2006, **7**, 52-57.
- [40] Clark J. H., Macquarrie D. J., Handbook of green chemistry and technology, Blackwell Publishing, 2002, 102-104.
- [41] Kumbhar P. S., Yadav V. M., Yadav G. D., Chemically Modified Surfaces, 1990, **3**, 81-92.
- [42] Arata K., Hino M., Mater. Chem. Phys., 1990, **26**, 213-237.
- [43] Ponzi M. I., Comelli N. A., Grzona L. M., Ponzi E. N., Información Tecnológica, 1999, **10**, 159-163.

- [44] García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Cortez Lajas L. A., Aragón Silva M. R., García Alamilla P., Robles Andrade S., *Revista Boliviana de Química*, 2010, **27**.
- [45] Cortez Lajas L. A., Hernández Enríquez J. M., Castillo Mares A., Rivera Armenta J. L., Sandoval Robles G., García Serrano L. A., García Alamilla R., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2006, **5**, 321-327.
- [46] Hernández Enríquez J. M., Cortez Lajas L. A., García Alamilla R., Castillo Mares A., Sandoval Robles G., Rivera Armenta J. L., García Serrano L. A., *AFINIDAD LXV*, 2008, **534**, 129-135.
- [47] López T., Gómez R., Hernández J. G., López-Salinas E., Bokhimi X., Morales A., Boldú J. L., Muñoz E., Novaro O., *Langmuir*, 1999, **15**, 5820-5824.
- [48] Ivanov A. V., Vasina T. V., Nissenbaum V. D., Kustov L. M., Timofeeva M. N., Houzvicka J. I., *Appl. Catal. A*, 2004, **259**, 65-72.
- [49] Spielbauer D., Mekhemer G. A. H., Riemer T., Zaki M. I., Knözinger H., *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4681-4688.
- [50] Yadav G. D., Nair J. J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **33**, 1-48.
- [51] Zhao E., Isaev Y., Sklyarov A., Fripiat J. J., *Catal. Lett.*, 1999, **60**, 173-181.
- [52] Tomishige K., Sakaihorii T., Ikeda Y., Fujimoto K., *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 225-229.
- [53] Ikeda Y., Sakaihorii T., Tomishige K., Fujimoto K., *Catal. Lett.*, 2000, **66**, 59-62.
- [54] Chuah G.K.; Liu S.H.; Jaenicke S.; Harrison L.J., *J. Catal.*, 2001, **200**, 352-359.
- [55] Monrós G., Badenes J. A., García A., Tena M. A., *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Universitat Jaume I, 2003, 132-136.
- [56] Rahaman M. N., *Ceramic processing and sintering*, 2003, 243.
- [57] De Jong K. P., *Synthesis of solid catalysts*, Wiley-VCH, 2009, 85.

- [58] Schubert U., Hüsing N., Synthesis of inorganic materials, Wiley-VCH, 2005, 192.
- [59] Reyes Gómez J., Tesis de Posgrado, Aplicación de la técnica sol-gel, Universidad de Colima, 2000, 26-30.
- [60] Cao J., Biotemplating of highly porous oxide ceramics, Cuvillier Verlag Göttingen, 2005, 18-21.
- [61] Shi D., Functional thin films and functional materials: New concepts and technologies, Springer, 2003, 55-56.
- [62] Inoue M., Sato K., Nakamura T., Inui T., Catal. Lett., 2000, **65**, 79-83.
- [63] Cao Y., Hu J., Hong Z., Deng J., Fan K., Catal. Lett., 2002, **81**, 107-112.
- [64] Wang J. A., Valenzuela M. A., Salmones J., Vázquez A., García-Ruiz A., Bokhimi X., Catal. Today, 2001, **68**, 21-30.
- [65] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., Catal. Today, 1998, **41**, 207-219.
- [66] Gonzalez R. D., Lopez T., Gomez R., Catal. Today, 1997, **35**, 293-317.
- [67] Szabó Z. G., Kalló D., Contact Catalysis, Elsevier, 1976, **2**, 282-285.
- [68] Collado M. S., Ramos E., López T., Pérez J. F., Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology, 2003, **68**, 211.
- [69] Ryczkowski J., Catal. Today, 2001, **68**, 304-305.
- [70] Izquierdo J. F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C., Cinética de las reacciones químicas, Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004, 228.
- [71] Yamamoto N., Sato S., Takahashi R., Inui K., J. Mol Catal. A, 2006, **243**, 52-59.
- [72] Nagy J. B., Lange J. P., Gourgue A., Bodart P., Gabelica Z., Catalysis by acid and bases. Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1985, 127.

[73] Mostafa S., Croy J. R., Heinrich H., Roldan Cuenya B., *Appl. Catal. A*, 2009, **366**, 353-362.