

EVALUACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON TUNGSTENO Y MOLIBDENO

Ricardo García-Alamilla ⁽¹⁾, J. M. Hernández-Enríquez ⁽²⁾, Luz A. Cortez-Lajas ⁽¹⁾, Maricela R. Aragón-Silva ⁽¹⁾, Pedro García-Alamilla ⁽³⁾, Sergio Robles-Andrade ⁽¹⁾

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta, S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tamps. México. ²Instituto Politécnico Nacional, Escuela de Ingeniería Textil, México, D.F. ³División Académica de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México.

Keywords: : circonia, circonia-tungsteno, circonia-molibdeno, isomerización de n-hexano

ABSTRACT

Circonium hydroxide was prepared by sol-gel method and was impregnated with molybdenum and tungstenum to study their influence on the acidity, specific surface area and crystalline structure. $Ti(OH)_4$ impregnated with molybdenum was calcined at 400 and 600°C while the material impregnated with tungstenum was calcined at 625°C. The maximum acid strength was determined by potentiometric titration with n-butylamine, the surface area was determined by nitrogen physisorption and crystalline structure was identified by XRD. The modification of circonia with molybdenum and tungstenum promotes high surface area, stabilized the tetragonal phase and increased the strength of acid sites. The circonia modified with molybdenum was tested in the isomerization of n-hexane obtaining 22% of conversion and the selectivity was oriented to the 2 and 3 methylpentanes formation.

Autor correspondiente: rgalamilla@yahoo.com.mx

RESUMEN

Hidróxido de circonio se preparó por el método sol-gel y se impregnó con molibdeno y tungsteno para estudiar su efecto sobre la acidez, área específica y estructura cristalina. El $Zr(OH)_4$ impregnado con molibdeno se calcinó entre 400 y 600°C mientras que el impregnado con tungsteno se calcinó a 625°C. La acidez se determinó por titulación potenciométrica con n-butilamina y deshidratación de 2-propanol, el área específica se determinó por fisiorción de nitrógeno y la estructura cristalina por DRX. La modificación de la circonia con molibdeno y tungsteno promovió áreas específicas altas, estabilizó la fase tetragonal e incrementó la fuerza de los sitios ácidos. La circonia modificada con molibdeno se evaluó en la isomerización de n-hexano obteniendo 22 % de conversión y la selectividad se orientó a la formación de 2 y 3-metilpentano.

Corresponding author: rgalamilla@yahoo.com.mx

INTRODUCCION

El carácter ácido-base es la propiedad química más importante de los óxidos metálicos (1-3). La mayoría de ellos presentan una naturaleza eminentemente ácida o básica. Los óxidos de circonio tienen carácter anfótero, presentando propiedades ácidas y básicas (4). La aplicación de reacciones modelo para caracterizar el comportamiento ácido-base de los óxidos de circonio se ha estudiado ampliamente, entre estas, la deshidratación del 2-propanol es probablemente la reacción modelo más usada con los óxidos metálicos (5,6). Se ha reportado que la correlación entre la constante de deshidratación y deshidrogenación, con el número de centros ácidos y/o básicos, respectivamente (7). Debido a las propiedades ácidas del óxido de circonio, este material se ha propuesto como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos, con aplicaciones múltiples en reacciones orgánicas como esterificación, hidrogenación de olefinas y ácidos carboxílicos aromáticos e isomerización de parafinas ligeras (8). La isomerización de parafinas lineales es de gran importancia para la industria de transformación del petróleo, en especial es parte del proceso de reformación catalítica de nafta ya que mediante esta reacción es posible producir gasolina de alto número de octano. Los isómeros ramificados obtenidos a partir de moléculas lineales mejoran sensiblemente el número de octano de las gasolinas. Estas moléculas altamente ramificadas se mezclan con el producto del proceso de alquilación y se obtiene

gasolinas de muy alta calidad, en cuanto a características antidetonantes y rendimiento del combustible (9). La isomerización de parafinas ligeras es una reacción demandante de acidez (10), por esta situación es de suma importancia el estudio de las propiedades ácidas de los soportes empleados para la preparación de los catalizadores usados en esta reacción. Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas de un catalizador son afectadas por el método de preparación, condiciones de síntesis y temperatura de calcinación. Una ruta tradicional para la obtención de ZrO_2 es vía precipitación, aunque en los últimos años el método sol-gel ha cobrado un gran auge ya que permite preparar materiales con alta pureza y homogeneidad con propiedades finales controladas (11-13). La síntesis de ZrO_2 precisa la obtención previa de un hidroxigel, cuya posterior calcinación conducirá al óxido, que puede cristalizar en el sistema tetragonal o monoclinico dependiendo del tiempo, atmósfera, y sobre todo de la temperatura a la cual se trate térmicamente. Algunos estudios reportan que la fase tetragonal del ZrO_2 es la más activa catalíticamente (14). Siguiendo con la búsqueda de materiales sólidos ácidos que sean viables para ser usados en la isomerización de parafinas ligeras, en el presente trabajo se sintetizan y comparan las propiedades ácidas y texturales de sistemas a base de ZrO_2-MoO_3 y ZrO_2-WO_3 preparados por el método sol-gel. En el caso de circonia-molibdeno se explora la influencia de la temperatura de calcinación y para el tungsteno se varía el contenido del metal con la finalidad de discernir respecto al efecto del contenido metálico en las propiedades antes descritas.

RESULTADOS, DISCUSION

En la figura 1 y 2 se observa que el área específica del material (Z600) es de $29 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, con la introducción de molibdeno o tungsteno en la estructura del óxido de circonio, se promueve un incremento en el área específica que va de 4 a 8 veces en magnitud, obteniéndose $238 \text{ m}^2/\text{g}$ con el material ZMo400. Sin embargo, el área de los materiales impregnados con molibdeno se reduce con el incremento en la temperatura de calcinación, aunque el área para los materiales ZMo500 y ZMo600 es prácticamente idéntica, 134 y $130 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente (ver figura 2), en este caso, la reducción en el área esta relacionada posiblemente con el proceso de sinterización que se verifican durante el tratamiento térmico debido a la difusión de la humedad ocluida en la estructura porosa del sólido, siendo éste proceso más drástico entre 400 y 500°C .

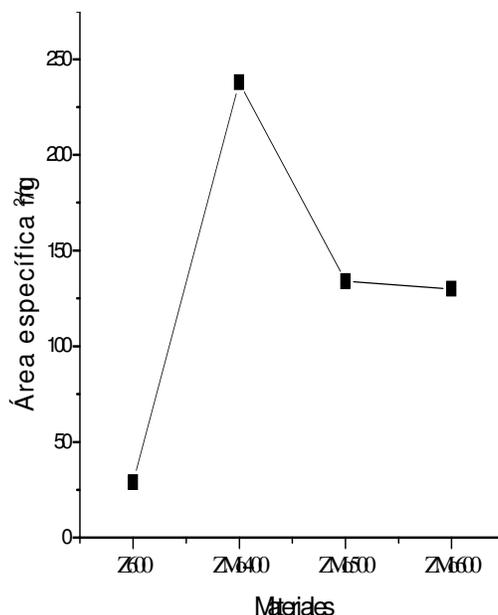


Figura 1. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área específica de la circonia modificada con molibdeno

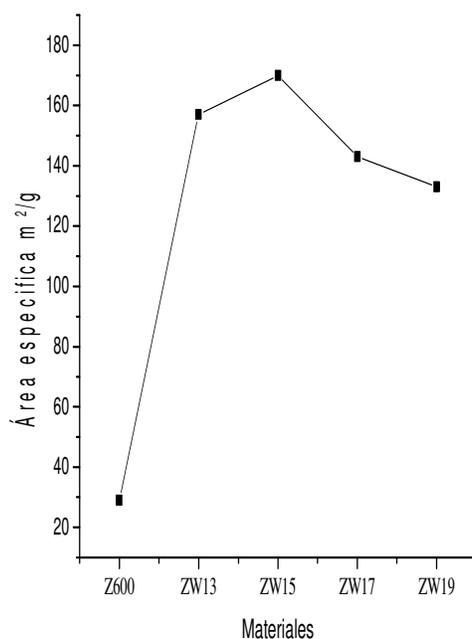


Figura 2. Efecto del contenido de tungsteno sobre el área específica

Por otra parte, el área específica de los materiales impregnado con tungsteno (figura 2) se reduce con el incremento del contenido del metal, alcanzando un máximo de 170 m²/g en área específica del material ZW15, sin embargo, un incremento posterior en el contenido de tungsteno ocasiona la reducción del área específica, cayendo esta hasta 133 m²/g en el material ZW19. La reducción en el área específica en este caso es causada probablemente por el bloqueo parcial de los poros del catalizador por el metal.

En la figura 3 se muestra el patrón de difracción del material Z600, la fase monoclinica del óxido de circonio bien cristalizada se obtiene a partir de la metodología de síntesis reportada en este trabajo. Los materiales calcinados a 400, 500 y 600°C e impregnados con molibdeno (ZMo400, ZMo500, ZMo600), muestran esencialmente la formación de la estructura tetragonal independientemente de la temperatura de calcinación a que fue sometido el precursor catalítico. La misma estructura cristalina se observa en los materiales impregnados con tungsteno, aunque estos materiales fueron calcinados 625°C, este comportamiento indica que la introducción de las especies metálicas retarda la aparición de la fase monoclinica estabilizando hasta temperaturas superiores a los 600°C la estructura tetragonal.

Mediante la titulación potenciométrica con *n*-butilamina se determinó que la impregnación del ZrO₂ con molibdeno y tungsteno causó un incremento en la fuerza de los sitios ácidos del óxido, de acuerdo con este técnica, los sitios ácidos débiles son neutralizados entre 0 y -100 mV, los fuertes entre 0 y 100 mV, sitios ácidos titulados a más de +100 mV son muy fuertes, mientras que sitios ácidos neutralizados con un potencial menor a -100 mV son muy débiles, a partir de esta clasificación, resulta obvio que el material Z600 (circonia pura) presenta únicamente sitios ácidos débiles, con la introducción del molibdeno y el tungsteno en la estructura del sólido, la fuerza de los sitios ácidos se modificó, en la figura 4 se observa que todos los materiales impregnados con las especies metálicas de molibdeno y tungsteno se generaron sitios ácidos muy fuertes, ya que la máxima fuerza ácida en todos estos materiales fue superior a +100 mV.

Entre los materiales impregnados con molibdeno se observó que el incremento en la temperatura del tratamiento térmico (400, 500 y 600°C) a que fue sometido el precursor catalítico ocasionó el incremento en la fuerza de los sitios ácidos, alcanzándose un máximo en fuerza acida con el material calcinado a 600°C, esto sugiere que el estado de oxidación puede estar afectado y a la vez relacionado con este comportamiento. La máxima fuerza ácida del material impregnado con tungsteno disminuye conforme se aumenta el contenido del mismo, esto puede ser consecuencia de la reducción del área específica del sólido conforme se incrementa el contenido de tungsteno, un

contenido muy elevado del metal puede causar taponamiento de la estructura porosa o bien formar aglomerados en la superficie del mismo que afectan el tipo de sitio ácido.

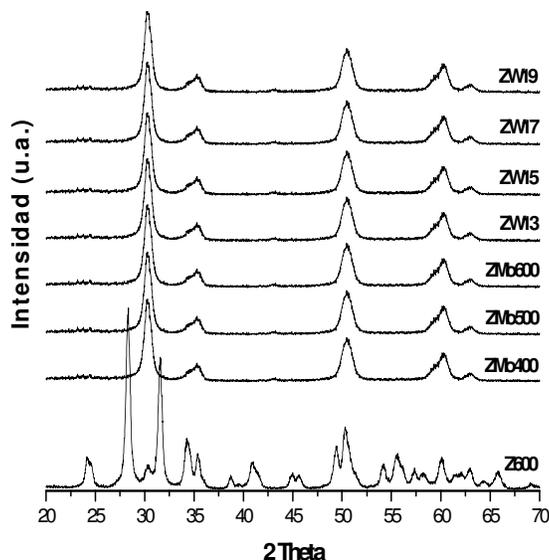


Figura 3. Difractogramas de las muestras ZrO_2 , ZrO_2-MoO_3 y ZrO_2-WO_3

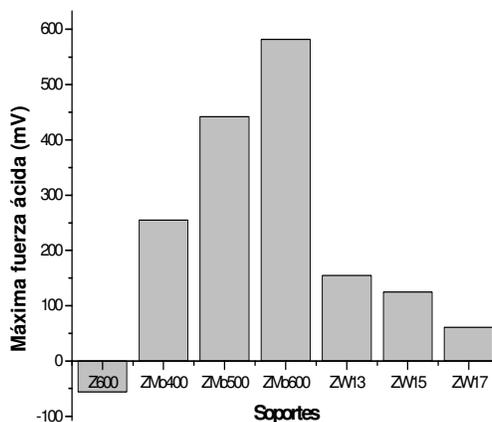


Figura 4. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La acidez relativa de los materiales evaluó por deshidratación de 2-propanol. En tipo de reacción se ha reportado que la selectividad a productos de deshidratación (propileno y éter diisopropílico) o de deshidrogenación (acetona) esta determinada por el tipo de sitios ácidos superficiales existentes en un catalizador.

Los resultados de la Tabla 3 muestran que la circonia impregnada con molibdeno fue más activa que la impregnada con tungsteno, esto implica que la circonia con 15% peso de molibdeno es más ácida que la circonia impregnada con tungsteno independientemente del contenido de este metal, adicionalmente la temperatura de reacción a partir de la cual se observó actividad catalítica fue a 70°C, mientras que la circonia impregnada con tungsteno comenzó a mostrar actividad a partir de 120°C, la más alta actividad de los catalizadores modificados con molibdeno esta relacionada con la mayor fuerza ácida de sus sitios activos además de poseer una mayor área específica.

El catalizador Z600 no mostró actividad en la deshidratación del 2-propanol a las condiciones a las que se efectuaron las reacciones de deshidratación, con lo que se infiere, que la concentración de sitios ácidos es menor a la de la circonia impregnada con molibdeno o tungsteno. La distribución de productos obtenido en la reacción de descomposición del 2-propanol indican que los sitios activos son predominantemente ácidos ya que los productos principales de la reacción fueron propileno y éter diisopropílico, en ningún caso, se observó la formación de acetona lo cual indica que no existen o la cantidad de sitios básicos no es apreciable.

Con base a los valores de acidez mostrados por las técnicas de titulación potenciométrica con *n*-butilamina (*n*-bta) y descomposición de 2-propanol, se eligió a los materiales ZMo400, ZMo500 y ZM600 para realizar la isomerización de *n*-hexano. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 2. Los resultados de las pruebas de actividad catalítica se correlacionan directamente con los resultados observados por ambas técnicas de evaluación de acidez. La conversión de *n*-hexano se incrementó conforme se aumentó la temperatura de calcinación. La más alta conversión de *n*-hexano, 22 %, se obtuvo con el catalizador Pt/ZMo600. Material que muestra sitios ácidos muy fuertes y mayor conversión del 2-propanol. La distribución de productos fue mayormente hacia productos de isomerización, esencialmente 2-metilpentano (2-MP) y 3-metilpentano (3-MP), entre ambos productos de reacción la selectividad fue de 79 %. La selectividad hacia el 2-MP y 3-MP fue más alta con los materiales Pt/ZMo400 y ZMo500, en este caso, los sitios ácidos de estos materiales son menos fuertes que en el material Pt/ZMo600 y por ello la cantidad de productos de desintegración es menor.

Tabla 1. Resultados de deshidratación de 2-propanol

Material	%Xa	% Selectividad	
		C3=	Éter propílico
Z600	0	0	0
ZMo400	22	56	44
ZMo500	19	42	58
ZMo600	90	87	13
ZW13	0.55	100	0
ZW15	2.16	100	0
ZW17	4.51	100	0
ZW19	6.45	100	0

%Xa conversión de 2-propanol, C3⁼ selectividad propileno

Tabla 2. Isomerización de *n*-hexano a presión atmosférica, 250°C, *n*-C₆/H₂=6, WHSV= 3 h⁻¹

Material	% Xa	% Selectividad			
		< C ₆	2-MP	3-MP	> C ₆
Pt/ZMo400	15	6	54	32	8
Pt/ZMo500	16	6	53	32	9
Pt/ZMo600	22	18	48	31	3

SECCION EXPERIMENTAL

Síntesis: Se sintetizaron soportes con base en óxido de circonio modificado con molibdeno y tungsteno por el proceso sol-gel. El Zr(OH)₄ sintetizado se secó a 120°C en atmósfera estática oxidante, posteriormente se impregnó con 15% en peso teórico de molibdeno y 13, 15, 17 y 19 % en peso teórico de tungsteno. El hidróxido impregnado con los iones metálicos se secó a 120°C. Los hidróxidos modificados con molibdeno se calcinaron a 400, 500 y 600°C (ZMo400, ZMo500 y ZMo600) y el impregnado con tungsteno se calcinó a 625°C (Z13, ZW15, ZW17 y ZW19), el óxido de circonio puro se denominó Z600 debido a que el respectivo hidróxido se calcino a 600°C. Los materiales que se evaluaron en la reacción de isomerización de *n*-hexano se impregnaron con 0.5% peso de platino y trataron térmicamente a 500°C. **Caracterización:** El área específica de los materiales se determinó por fisisorción de nitrógeno en un equipo ASAP 2000, la estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X en un equipo Bruker. La fuerza de los sitios ácidos así como la acidez relativa entre los materiales se determinaron mediante la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina y descomposición del 2-propanol, esta última se llevó a cabo en un reactor tubular de flujo continuo construido en vidrio pirex en el intervalo de 70 a 120°C de temperatura, presión atmosférica y WHSV = 10 h⁻¹.

Isomerización de *n*-hexano:

La actividad catalítica en la reacción de isomerización de *n*-hexano se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo a una temperatura de 250°C, presión atmosférica y WHSV = 3 h⁻¹, el platino se redujo en atmósfera de H₂ a 350°C antes de

someterse a reacción. Los productos de la reacción para ambas reacciones se analizaron por cromatografía de gases en un equipo Varian 3300 equipado con un detector FID.

CONCLUSIONES

La modificación de la circonia con molibdeno y tungsteno promueve la obtención de alta área específica hasta ocho veces superior a la obtenida por una circonia pura, se logró estabilizar con ambos metales la fase tetragonal y se incrementó la fuerza de los sitios ácidos, sin embargo, la fuerza de los sitios ácidos es mayor en los catalizadores promovidos con molibdeno. La acidez resultante en la circonia modificada con molibdeno permitió llevar a cabo la isomerización a baja presión de la molécula de *n*-hexano, obteniendo 22% de conversión a las 3 horas de reacción, la selectividad se orientó hacia la formación de 2 y 3-metilpentano, lo que resulta de interés para esta reacción ya que estos compuestos tienen un número de octano superior al del hexano normal, estos resultados abren la posibilidad de aplicación de circonia dopada con molibdeno hacia reacciones demandantes de acidez.

REFERENCIAS

1. BERTEAU, P., KELLENS, M. A. Y DELMON, B. *Journal Chemical Society Faraday*, 1991, **87** (9), 1425
2. DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E. Y APESTEGUÍA, C. R. *Journal of Catalysis*, 1998, **178**, 499
3. GORTE, R. J. *Catalysis Letters*, 1999, **62**, 1-13.
4. TANABE, K., MISONO, M., ONO, Y., Y HATTORI, H. *New solids acids and bases*, Elsevier, 1989, **51**, 135
5. HERNÁNDEZ, J. M., CORTEZ, L. A., GARCÍA, R., MELO, J. A., CASTILLO, A., SANDOVAL, G. Y GARCÍA, L. A. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004, 4235.
6. SILVA, R., HERNÁNDEZ, J. M., CASTILLO, A., MELO, J. A., GARCÍA, R., PICQUART, M. Y LÓPEZ, T. *Catalysis Today*, 2005, **107-108**, 838-843.
7. REKOSKE, J. E. Y BARTEAU, M. A. *Journal of Catalysis*, 1997, **165**, 57
8. YADAV, G. D. Y NAIR, J. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **33**, 1-48.
9. DUCHET, J. C., GUILLAUME, D., MONNIER, A., DUJARDIN, C. Y GILSON, J. P. *Journal of Catalysis*, 2001, **198**, 328-337.
10. MORTERRA, C., CERRATO, G., PINNA, F., SIGNORETTO, M. Y STRUKUL, G. *Journal of Catalysis*, 1994, **149**, 181.
11. WENZEL, J. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, **73**, 693
12. MACKENZIE, J. D. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **100**, 162-168.
13. LIVAGE, J. Y SÁNCHEZ, C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **145**, 11-19.
14. ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., PORRAS, A. Y URBANO, F. J. XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1996, **1**, 569