



DESCOMPOSICIÓN DE 2-PROPANOL SOBRE ÓXIDO DE CIRCONIO MODIFICADO CON BORO Y TRATADO TÉRMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS

María Isabel Arregoitia Quezada^a, Ricardo García Alamilla^a, José Guillermo Sandoval Robles^a, Sergio Robles Andrade^a, José Luis Rivera Armenta^a, Luz Arcelia García Serrano^b

^aCentro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. arregoitia_12@yahoo.com.mx, ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx

^bCentro de Investigación en Estudios Medioambientales y Desarrollo del Instituto Politécnico Nacional.

RESUMEN

El hidróxido de circonio se sintetizó vía sol-gel y se impregnó con una solución acuosa de ácido bórico para introducir 3.7% peso teórico de boro en el óxido de circonio. La preparación de los materiales modificados se efectuó por medio de agitación en un baño ultrasónico. Los hidróxidos de circonio puros y modificados con boro fueron sometidos a diferentes temperaturas de calcinación: 550, 650 y 750°C, con el objetivo de estudiar la influencia de este parámetro de síntesis sobre la actividad catalítica de los materiales en la descomposición de 2-propanol. Los materiales obtenidos se identificaron como: Z550, Z650 y Z750, para los óxidos puros; y ZB550, ZB650 y ZB750, para los óxidos modificados. En relación a los óxidos de circonio puros se observó que, al incrementarse la temperatura de calcinación, las bandas del espectro de infrarrojo situadas en la región de 750-400 cm^{-1} se redefinieron en nuevos mínimos, estas bandas caracterizan al óxido de circonio cristalino. Los espectros correspondientes a los óxidos modificados también mostraron cambios por efecto de la temperatura de calcinación, en la región de 1500 a 900 cm^{-1} se observaron señales atribuidas a estiramientos de enlaces boro-oxígeno. En el material ZB550 las señales indicaron la presencia de especies trigonales (1363 cm^{-1}) y tetraédricas (998 cm^{-1}); mientras que en los materiales ZB650 y ZB750 sólo están presentes especies trigonales (1453 y 1196 cm^{-1}). La descomposición de 2-propanol se llevó a cabo a 220°C. Los resultados confirmaron el carácter predominantemente ácido de los materiales ZB550, ZB650 y ZB750, puesto que catalizaron la reacción vía deshidratación, obteniéndose únicamente propileno, con valores de conversión de 100, 100 y 90%, respectivamente. Los óxidos Z550, Z650 y Z750 mostraron un desempeño inferior a sus homólogos modificados con boro, obteniéndose conversiones menores al 5%.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de circonio (ZrO_2) es un cerámico muy importante industrialmente y es usado en aplicaciones estructurales debido a su alta resistencia. Por otra parte, el ZrO_2 es un material de enorme interés en catálisis heterogénea debido a sus propiedades fisicoquímicas. El procedimiento de síntesis y el subsecuente tratamiento térmico presentan influencia sobre las propiedades finales del ZrO_2 [1,2]. Además, la adición de diferentes oxoaniones puede incrementar su acidez, siendo la modificación con iones sulfato un ejemplo extensamente estudiado, por lo que se conoce el efecto de diversos parámetros de preparación, siendo la temperatura de calcinación uno de los factores de interés [3,4]. En este trabajo se realizó la síntesis de óxido de circonio modificado con boro, explorando la influencia de la temperatura de calcinación en su desempeño catalítico en la descomposición del 2-propanol. La conversión de alcoholes proporciona información relevante con relación a las propiedades ácido-base de catalizadores [5,6].



Los productos de esta reacción vía deshidratación pueden emplearse como aditivos para combustibles (éteres) y/o constituir la materia prima hacia la síntesis de otros hidrocarburos (olefinas).

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del precursor del ZrO_2 se llevó a cabo mediante la hidrólisis de n-butóxido de circonio IV disuelto en 1-butanol. El hidróxido obtenido se calcinó 3 horas en atmósfera dinámica de aire a 550, 650 y 750°C para así obtener los óxidos puros denominados Z550, Z650 y Z750. Por otra parte, una porción del hidróxido de circonio se impregnó con una solución acuosa de ácido bórico, con la finalidad de depositar 3.7% peso teórico de boro en el soporte; la impregnación se realizó usando agitación asistida en un baño de ultrasonido y el polvo modificado fue calcinado bajo las mismas condiciones que sus homólogos puros, obteniéndose los óxidos modificados asignados como ZB550, ZB650 y ZB750.

La técnica de espectroscopia infrarroja se utilizó para caracterizar a los materiales preparados usando pastillas de bromuro de potasio conteniendo la muestra a analizar. El equipo empleado fue un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos.

Las reacciones de descomposición de 2-propanol se llevaron a cabo a 220°C y presión atmosférica, usando 100 mg de catalizador y un flujo de gas de arrastre (N_2) de 40 mL/min. El análisis de los productos se efectuó en línea acoplado a la instalación de microactividad un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID.

3. RESULTADOS

❖ Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras de los materiales permitieron seguir la evolución de las bandas, analizando los cambios en función de la temperatura de calcinación. En relación al óxido de circonio puro se observó que, al incrementarse la temperatura de calcinación, las bandas situadas en la región de $750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se redefinieron en nuevos mínimos, estas bandas caracterizan al óxido de circonio cristalino [7]. El material Z550 presentó mínimos a 581 y 522 cm^{-1} , en los espectros de los materiales Z650 y Z750 se localizaron mínimos alrededor de 727 , 676 , 588 , 519 y 440 cm^{-1} , acentuándose más las bandas a una mayor temperatura de calcinación.

Los espectros correspondientes a los óxidos modificados con boro también mostraron cambios por efecto de la temperatura de calcinación, en la región de 1500 a 900 cm^{-1} se ubicaron mínimos a 1363 y 998 cm^{-1} en el caso del material ZB550, en cambio estas señales se desplazaron hacia 1453 y 1196 cm^{-1} para los materiales ZB650 y ZB750. Estas señales son atribuidas a estiramientos de enlaces boro-oxígeno [8]. En el material ZB550 las señales indicaron la presencia de especies trigonales (1363 cm^{-1}) y tetraédricas (998 cm^{-1}); mientras que en los materiales ZB650 y ZB750 sólo están presentes especies trigonales BO_3 [9]. Por tanto, esto sugiere que el incremento en la temperatura de calcinación ocasiona un efecto en relación a la manera en que interactúa el boro en la matriz del óxido de circonio.

Por otro lado, en estos espectros también se encontraron bandas en la región que corresponde a frecuencias de alargamiento de enlaces O-H, lo cual no se observó con la misma intensidad en el caso de los óxidos puros. En este caso existe alguna interacción provocada por efecto de la modificación de los precursores de los materiales con el ácido bórico. Estas bandas mostraron mínimos a 3377 cm^{-1} (ZB550) y a 3218 cm^{-1} (ZB650 y ZB750) [8].

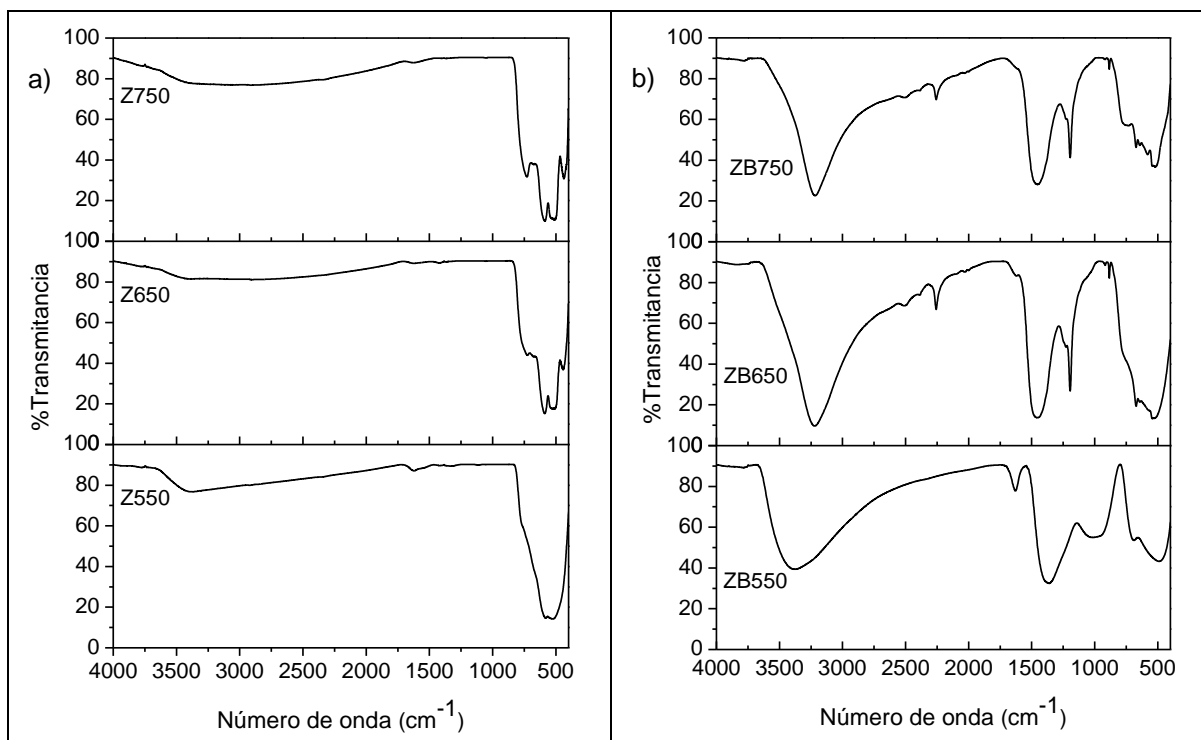


Figura 1. Espectros FT-IR de óxidos de circonio puros (a) y modificados con boro mediante agitación ultrasónica (b) calcinados a diferentes temperaturas.

❖ **Descomposición de 2-propanol**

La descomposición de 2-propanol se ha llevado a cabo usando varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base. 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 [5].

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos al evaluar los materiales sintetizados. Estos resultados confirmaron el carácter predominantemente ácido de los materiales ZB550, ZB650 y ZB750, puesto que catalizaron la conversión del 2-propanol vía deshidratación obteniéndose únicamente propileno [6]. Los óxidos Z550, Z650 y Z750 mostraron un desempeño inferior a sus homólogos boratados, no encontrándose una diferencia significativa entre los valores de conversión obtenidos con estos catalizadores, por lo que puede señalarse que no existe influencia sobre la actividad catalítica debido a la temperatura de calcinación en el caso de los óxidos puros. Por otra parte, fue necesario realizar pruebas de reacción a temperaturas inferiores con el objetivo de establecer una comparación más clara entre los catalizadores ZB550 y ZB650, puesto que a 220°C se obtuvo 100% de conversión con ambos materiales. La Figura 3 muestra los resultados de la siguiente serie de reacciones efectuadas a 150 y 180°C usando los materiales mencionados, observándose un mejor desempeño catalítico con el material ZB650.

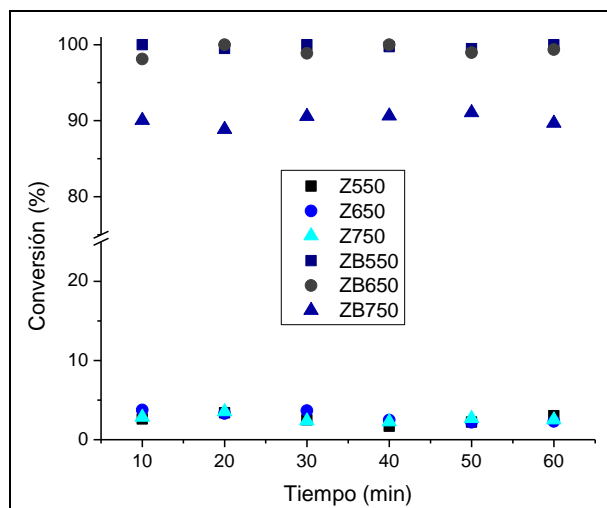


Figura 2. Conversión de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores sintetizados.

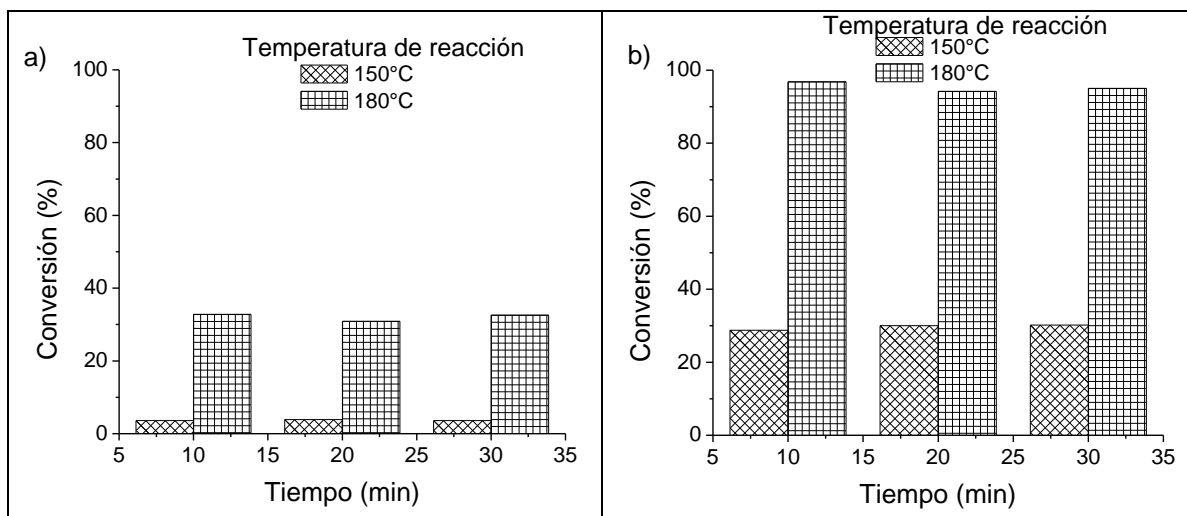


Figura 3. Conversión de 2-propanol usando los catalizadores a) ZB550 y b) ZB650.

La reacción se orientó hacia la deshidratación obteniéndose únicamente propileno a ambas temperaturas cuando se usó el material ZB550; mientras que a 150°C se obtuvo 94% de selectividad hacia propileno al emplearse el catalizador ZB650 y un 100% de selectividad hacia la olefina cuando la temperatura fue 180°C.



4. CONCLUSIONES

En este trabajo fueron sintetizados materiales a base de óxidos de circonio puro y modificado con boro, explorando la influencia de la temperatura de calcinación en su desempeño en la reacción de descomposición de 2-propanol efectuada a 220°C. Los materiales puros mostraron bajos niveles de conversión, oscilando en valores inferiores al 5% independientemente de la temperatura de calcinación. Por otra parte, los materiales modificados con boro presentaron mayor actividad catalítica, obteniéndose 100% de conversión con los calcinados a 550 y 650°C. Esto reflejó un aumento en la acidez de los óxidos, puesto que la reacción procedió vía deshidratación obteniéndose propileno únicamente. Además, el incremento en la temperatura de calcinación ocasionó un efecto en relación a la manera en que interactúa el boro en la matriz del óxido de circonio. El material ZB550 presentó especies trigonales y tetraédricas (BO_3 y BO_4), mientras que el material ZB650 sólo presentó especies BO_3 .

BIBLIOGRAFÍA

1. Hernández Enríquez J. M., Cortez Lajas L. A., García Alamilla R., Castillo Mares A., Sandoval Robles G., García Serrano L. A., *J. Alloys Compd.*, 2009, 483, 425.
2. Wang J. A., Valenzuela M. A., Salmones J., Vázquez A., García-Ruiz A., Bokhimi X., *Catal. Today*, 2001, 68, 21.
3. Tyagi B., Mishra M. K., Jasra R. V., *Catal. Commun.*, 2006, 7, 52-57.
4. Bolis V., Magnacca G., Cerrato G., Morterra C., *Topics Catal.*, 2002, 19, 259.
5. Ortiz-Islas E., López T., Navarrete J., Bokhimi X., Gómez R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 228, 345.
6. Bedia J., Rosas J.M., Márquez J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., *Carbon*, 2009, 47, 286.
7. Said A.E. A.A., El-Wahab M.M.A., El-Aal M.A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 394, 40.
8. Holly S., en *Contact Catalysis*. (Elsevier 1976) vol. 2, pp. 263-289.
9. Pérez Martínez D.J., Acevedo Quiroga G.A., Giraldo Duarte S.A., Centeno Hurtado A., *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 2011, N.º 57, 23.