

## Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un $\text{ZrO}_2$ con fase monoclinica

J. M. Hernández Enríquez, L. A. García Serrano  
*Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Textil,  
Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Edificio #8, Col. Linda Vista,  
Delegación Gustavo A. Madero, 07738 México D.F., México.*

R. García Alamilla, L. A. Cortez Lajas  
*Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación  
Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tam., México*

A. Cueto Hernández  
*Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco  
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco,  
02200 México D.F., México  
(Recibido: 8 de abril de 2009; Aceptado: 13 de mayo de 2009)*

En el presente trabajo se aborda la síntesis de óxidos de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) por el método sol-gel con una variación en la temperatura de calcinación (100, 200, 400, 500, 600 y 800°C), donde se tuvo como objetivo estudiar la posible influencia de este parámetro o variable de síntesis sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas del  $\text{ZrO}_2$ . Los materiales se analizaron mediante fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, análisis térmicos, espectroscopia infrarroja, termodesorción programada de amoníaco y deshidratación de 2-propanol. La actividad catalítica de un óxido de circonio monoclinico con temperatura de calcinación de 600°C se evaluó en la isomerización de *n*-hexano a 250°C y presión atmosférica. Se observó que la temperatura de calcinación tiene gran influencia sobre las propiedades texturales, grado de cristalinidad y acidez de los materiales. Los soportes sintetizados se clasificaron como materiales mesoporosos, nanocristalinos y con un grado de acidez aceptable hasta los 600°C. Aunque se considera a la fase tetragonal del óxido de circonio como sinónimo de actividad catalítica, este trabajo mostró a un óxido de circonio monoclinico con un potencial como catalizador sólido ácido, activo en la deshidratación de alcoholes y el la isomerización selectiva de *n*-hexano.

**Palabras clave:** Óxidos de circonio; Sol-gel; Calcinación; Propiedades fisicoquímicas

The present work deals with the synthesis of zirconium oxides ( $\text{ZrO}_2$ ) by the sol-gel method varying the calcination temperature (100, 200, 400, 500, 600 y 800°C) and studying the possible influence of this parameter or synthesis variable on the textural, structural and acid properties of  $\text{ZrO}_2$ . Materials were analyzed by nitrogen physisorption, X-ray diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy,  $\text{NH}_3$  temperature-programmed desorption and 2-propanol dehydration. The catalytic activity of monoclinic zirconia calcined at temperature of 600°C was evaluated in the isomerization of *n*-hexane at 250°C and atmospheric pressure. It was observed that the calcination temperature had a great influence over the textural properties, crystallinity degree and acidity of the materials. The synthesized supports were classified as mesoporous materials, nanocrystalline with an acceptable acid degree up to 600°C. Although it is considered that the tetragonal phase of zirconium oxide as a synonym of catalytic activity, in this work it is shown that a monoclinic zirconia can be a potential solid acid catalyst, taking part in alcohol dehydration and selective isomerization of *n*-hexane.

**Key words:** Zirconium oxides; Sol-gel; Calcination; Physicochemical properties

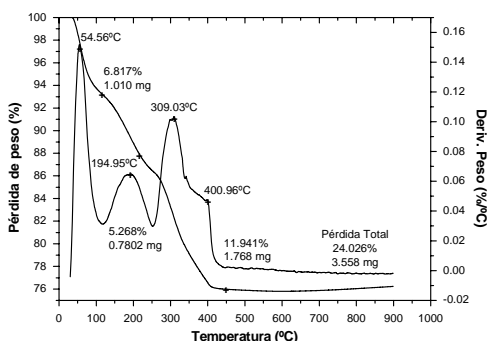
### 1. Introducción

En la actualidad se vive en un mundo muy dinámico, en el cual la población crece rápidamente, incrementando con ello sus necesidades. La tecnología, por lo tanto, ha avanzado en forma exponencial mientras se hacen investigaciones en busca de materiales útiles para la vida moderna.

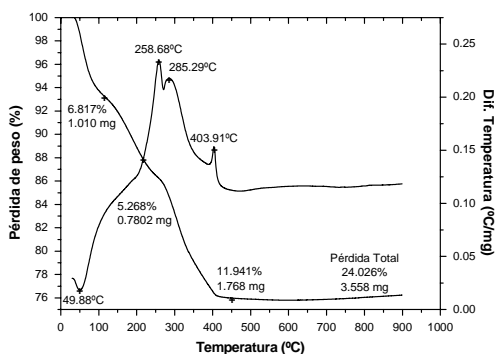
En la antigüedad se empleaban los materiales encontrados a *flor de tierra*, los cuales eran analizados y, de acuerdo con su composición, se empleaban en diferentes procesos. Hoy en día los científicos diseñan materiales los cuales podríamos llamar *bajo pedido*, ya que cumplen con las características y propiedades requeridas para cada

aplicación. Dentro de esta clasificación de materiales podemos encontrar a los catalizadores sólidos.

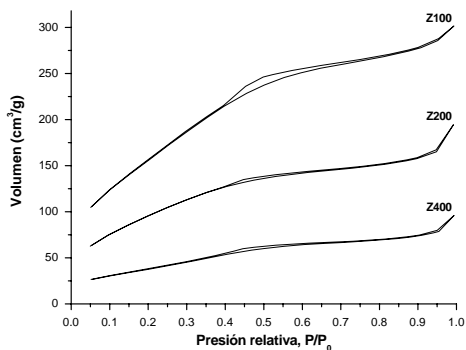
El uso de catalizadores es, sin duda, de gran importancia en la industria química y petroquímica, ya que gran parte de sus procesos son catalíticos. Así, de los 42 productos y subproductos petroquímicos por lo menos el 75% de los procesos industriales emplean catalizadores, y es sabido que las innovaciones tecnológicas en la industria se deben en gran medida al desarrollo de nuevos catalizadores y soportes catalíticos [1]. En los últimos años se han desarrollado soportes catalíticos con base en óxidos mixtos de metales de transición; en particular, en los soportes de circonio y titanio se ha encontrado buena selectividad para reacciones de ciclización, aromatización e isomerización,



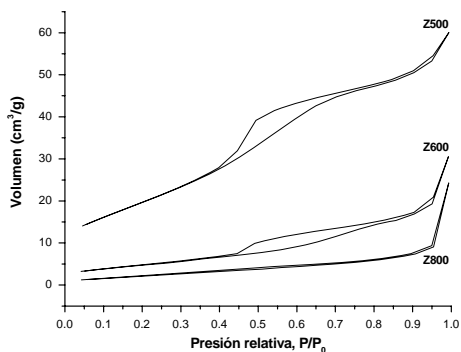
**Figura 1.** Perfil TG-DTG desarrollado por el  $\text{Zr(OH)}_4$  entre temperatura ambiente y 900°C.



**Figura 2.** Perfil TG-DTA desarrollado por el  $\text{Zr(OH)}_4$  entre temperatura ambiente y 900°C.



**Figura 3.** Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  desarrolladas por el  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 100°C, 200°C y 400°C.



**Figura 4.** Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  desarrolladas por el  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 500°C, 600°C y 800°C.

la cual depende de las propiedades fisicoquímicas del soporte, entre las cuales destacan sus propiedades texturales, estructurales, así como su acidez y/o basicidad [2-5].

La ruta más empleada para la síntesis de estos soportes catalíticos es la de precipitación [6,7], aunque el proceso sol-gel ofrece un mejor control de los parámetros de síntesis, obteniéndose materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales finales controladas [6-9].

Las propiedades térmicas y estructurales de un soporte catalítico son determinantes en las propiedades catalíticas que éstos posean, ya que éstas se verán afectadas al variar parámetros como área específica, temperatura de cristalización, estructura porosa, y sitios ácidos-básicos [10,11].

La aplicación de reacciones *modelo* para caracterizar el comportamiento ácido-básico de los óxidos de circonio se encuentra muy extendida [1,12,13]. De todos los procesos, la transformación del 2-propanol es la más empleada, de forma que muchos autores establecen correlaciones entre las constantes de deshidratación y deshidrogenación, con el número de centros ácidos y básicos, respectivamente [14,15,16].

Siguiendo con la búsqueda de nuevos materiales catalíticos, el presente trabajo reporta un estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas del óxido de circonio sintetizado por el método sol-gel, como parte de la síntesis de soportes mesoporosos para el alojamiento de iones sulfato, fosfato y/o borato, adentrándose a encontrar una temperatura de calcinación óptima que reúna las mejores características fisicoquímicas en el material.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntesis de soportes y catalizador

La preparación del hidróxido de circonio [ $\text{Zr(OH)}_4$ ] se realizó vía sol-gel disolviendo isopropóxido de circonio en 2-propanol, realizando la hidrólisis y condensación del mismo mediante la adición por goteo lento de una solución agua/2-propanol y manteniendo un pH = 8 durante la síntesis. Posteriormente, el gel se dejó en añejamiento 72 h y se secó a 100°C por 24 h. El hidróxido obtenido se calcinó en atmósfera dinámica de aire a 200, 400, 500, 600 y 800°C durante 3 h. Tomando la temperatura de calcinación como referencia, se desprende la siguiente nomenclatura para los materiales sintetizados: Z100, Z200, Z300, Z400, Z500, Z600 y Z800. El material Z600 se eligió para analizar su comportamiento catalítico en la isomerización de *n*-hexano, para lo cual, dicho soporte se impregnó con 0.5% en peso de platino, después de la impregnación, el material se secó a 100°C por 6 h y se calcinó a 500°C durante 3 h (Pt/Z600).

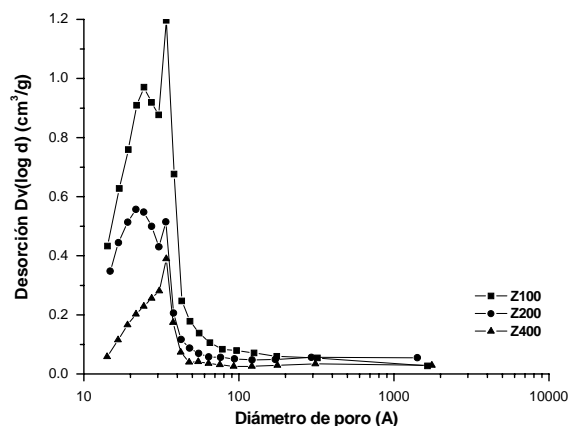


Figura 5. Distribución de tamaño de poro para el  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 100°C, 200°C y 400°C.

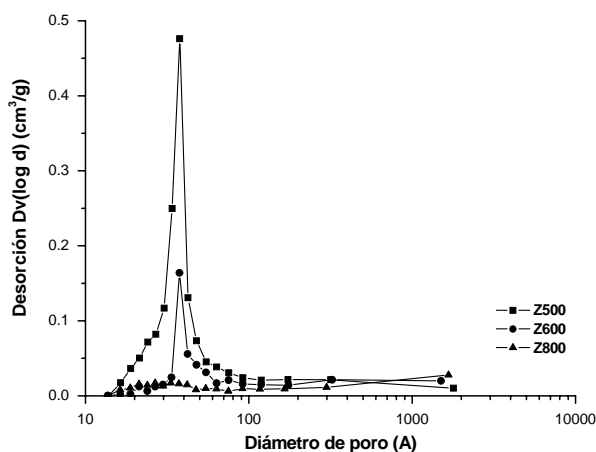


Figura 6. Distribución de tamaño de poro para el  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 500°C, 600°C y 800°C.

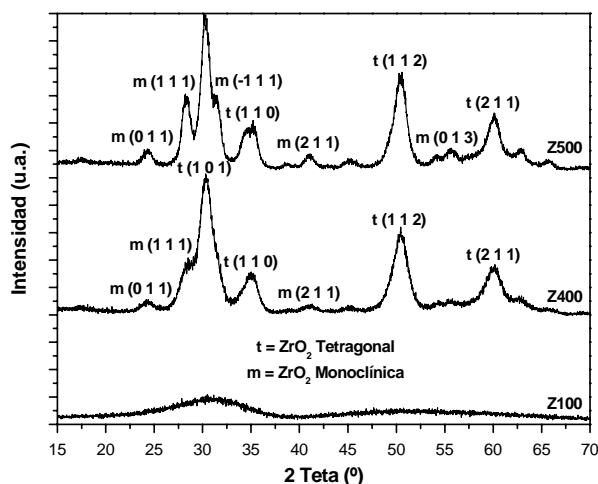


Figura 7. Diagramas de difracción de rayos X del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 100°C, 400°C y 500°C.

## 2.2. Caracterización de los sopores catalíticos

Los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA; las muestras se analizaron en flujo de aire extraseco (10 ml/min) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperaturas de 25 a 900°C. La caracterización textural de los diferentes óxidos sintetizados se realizó por fisisorción de nitrógeno líquido (-196°C) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1, determinándose los parámetros de área específica por el método BET, la distribución de poros por el método BJH y el volumen poroso con el valor máximo de volumen adsorbido. Previamente al análisis las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350°C. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de 0-70° en la escala 2 $\theta$ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto. La espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante (90% en peso), utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El número y la fuerza de los sitios ácidos se determinaron por termodesorción programada de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ), en un equipo In-Situ Research Instruments modelo RIG-100-19. Se realizaron reacciones de deshidratación de 2-propanol para evaluar la acidez y/o basicidad del material. 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 WHSV = 10  $\text{h}^{-1}$ . El catalizador, previo a la reacción, se trató durante 1 h en atmósfera de nitrógeno a 350°C. El análisis de los productos de la reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de actividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con Carbowax 1540 sobre Chromosorb de 1.5 m de longitud.

## 2.3. Actividad catalítica

La reacción de isomerización de *n*-hexano se llevó a cabo durante 3 h en un reactor tubular de lecho fijo operando a 250°C, presión atmosférica, relación de  $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 6$  y WHSV = 3  $\text{h}^{-1}$ . El catalizador, previo a la reacción, se redujo durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a 350°C. El análisis de los productos de reacción se efectuó en línea acoplando la instalación de actividad a un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con 23% SP-1700 sobre 80/100 Chromosorb de 6 m de longitud.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los óxidos de circonio.

Material	Área (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de Cristal (Å)
Z100	595	31	0.47	n.d.
Z200	364	33	0.30	n.d.
Z400	144	41	0.15	43
Z500	73	51	0.09	69
Z600	18	107	0.05	162
Z800	9	175	0.04	254

- n.d. = no determinado
- Tamaño de cristal determinado por difracción de rayos X

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis térmicos

El estudio del comportamiento térmico del hidróxido de circonio [Zr(OH)<sub>4</sub>] muestra tres diferentes etapas de pérdidas de peso (Figura 1 y Figura 2). Las dos primeras etapas comprendidas entre temperatura ambiente y 200°C, corresponden a la eliminación de agua y solventes ocluidos en la red del polímero inorgánico después del punto de gelificación [17,18]. Las salidas de materia localizadas en la curva del DTG con máximos en 54°C y 194°C están relacionadas con este proceso, mostrándose en el perfil del DTA como un cambio endotérmico centrado a 50°C. La tercera y última etapa de pérdida de peso comprendida desde 200°C hasta 500°C, está relacionada con dos procesos diferentes. El primero, atribuido a la combustión de la materia orgánica residual, corresponde a la salida mostrada en la curva del DTG a 309°C, observándose en el perfil del DTA como dos cambios exotérmicos localizados a 258°C y 285°C [17-20]. El segundo proceso, está relacionado con la transformación del Zr(OH)<sub>4</sub> a ZrO<sub>2</sub>, involucrando algunas posibles etapas de eliminación de agua estructural, así como pérdida de grupos hidroxilo terminales. La curva del DTG y el perfil mostrado en el

DTA coinciden con este proceso ubicándolo alrededor de los 400°C [7,9,10,17]. Las transformaciones ocurridas al hidróxido de circonio durante el tratamiento térmico arrojaron una pérdida total de peso de 24%, la cual se estabiliza después de los 500°C.

#### 3.2. Propiedades texturales

La Tabla 1 reporta las propiedades texturales para la serie de óxidos de circonio sintetizados en función de la temperatura de calcinación. Como puede observarse, uno de los principales problemas del óxido de circonio para su uso como soporte en la catálisis heterogénea, es que su área específica disminuye drásticamente durante la calcinación debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material, coincidiendo con la disminución en el volumen de poro y aumento de sus diámetros promedio. Para ejemplificar se puede mencionar que el Zr(OH)<sub>4</sub> reduce 33 veces su área específica y aumenta hasta 3 veces su diámetro de poro promedio, cuando este es sometido a un tratamiento térmico de 600°C durante 3 h.

La mayoría de los materiales presentaron isotermas del tipo IV en la clasificación de Brunauer-Deming-Teller, con variaciones o corrimientos en el punto de convergencia del ciclo de histéresis; generalmente este tipo de isoterma se

**Tabla 2.** Distribución ácida de los óxidos de circonio determinada por TPD-NH<sub>3</sub>.

Material	Acidez Total (μmol NH <sub>3</sub> /g)	Acidez Parcial (μmol NH <sub>3</sub> /g)			
		Débil (< 100°C)	Intermedia (100-200°C)	Fuerte (200-400°C)	Muy Fuerte (> 400°C)
Z400	1234	12	259	494	469
Z500	970	19	155	368	428
Z600	472	38	75	142	217
Z800	206	12	35	70	89

- El intervalo de temperaturas utilizado para establecer la acidez parcial se basó en la clasificación de Yadav y col. [3]

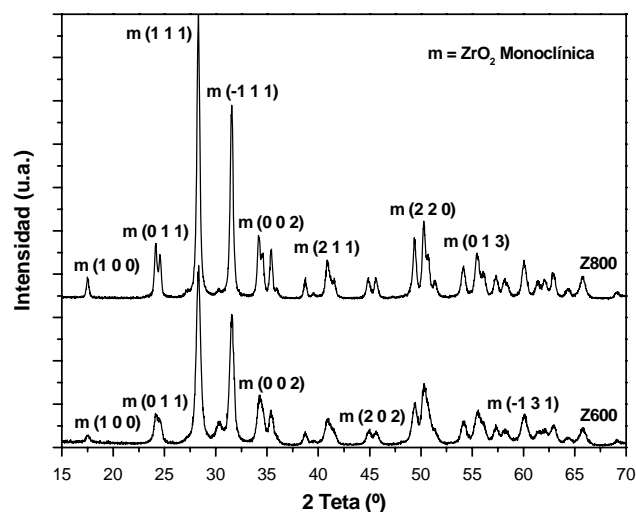


Figura 8. Diagramas de difracción de rayos X del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 600°C y 800°C.

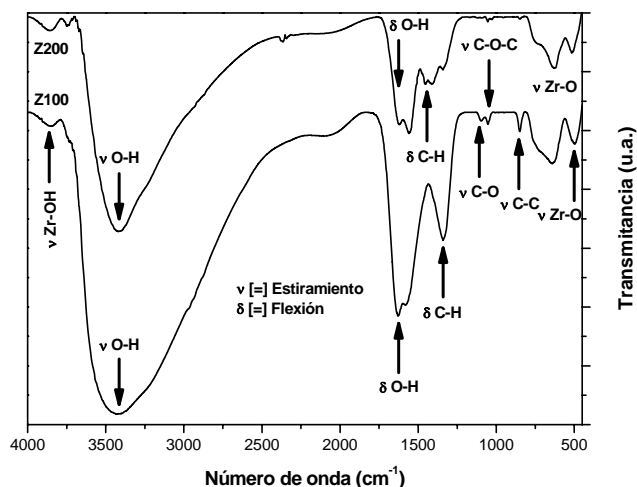


Figura 9. Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 100°C y 200°C.

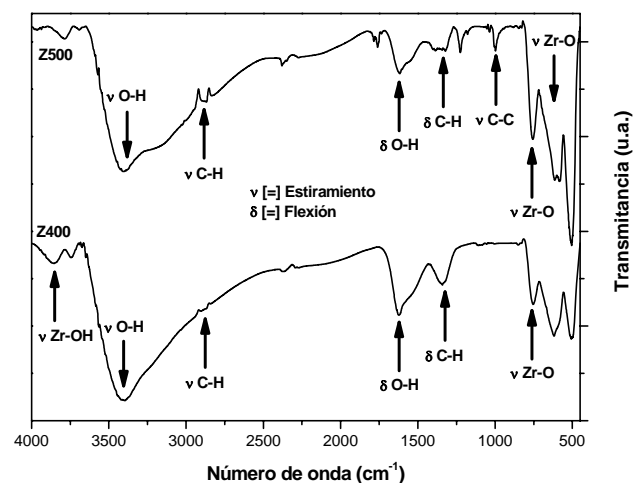


Figura 10. Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 400°C y 500°C.

observa para sólidos mesoporosos (Figura 3 y Figura 4) [2,21,22,23]. Además, se observan volúmenes adsorbidos en cantidades muy variables, lo cual está directamente relacionado con el área específica de cada material. Las muestras Z100, Z200, Z400 y Z500, presentaron histéresis tipo H2 [2], excepto la muestra Z600, la cual presentó un amplio ciclo de histéresis del tipo H3 [2,17], reflejando la presencia de grandes mesoporos. Por su parte, la distribución porosa muestra un perfil muy homogéneo con máximos en la frontera de los materiales micro-mesoporosos, la cual se desplazan hacia la región mesoporosa en función de la temperatura de calcinación (Figura 5 y Figura 6). El material Z800 es el único que muestra un comportamiento diferente, presentando una isoterma del tipo III, la cual se caracteriza por ser convexa a  $P/P_0$  en todo su intervalo [12,23]. La distribución de poro no es muy uniforme y lo mismo presenta mesoporos que macroporos.

### 3.3. Difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X revelan una importante diferencia en el estado de cristalinidad de los sólidos por efecto de la temperatura de calcinación. Mientras que las muestras Z400 y Z500 presentan un difractograma con bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño, los correspondientes a las muestras Z600 y Z800 tienen bandas numerosas y estrechas, indicativo de un grado de cristalinidad más elevado. El análisis detallado de dichos espectros permite concluir que se trata de una mezcla de dos formas cristalinas diferentes, una minoritaria perteneciente al sistema monoclinico (baddeleyita) y otra mayoritaria perteneciente al sistema tetragonal [JCPDS 7-3430M y 80-2155C], en el caso de los materiales Z400 y Z500 [17,24-26]. Por otro lado, los materiales Z600 y Z800 solo presentaron la forma cristalina perteneciente al sistema monoclinico (Figura 7 y Figura 8) [26-29]. En la Tabla 1 se reportan los valores del tamaño de cristal del óxido de circonio y su evolución por efecto del tratamiento térmico. De acuerdo con los tamaños de cristal obtenidos para los materiales con temperatura de calcinación superior a los 400°C y antes de los 800°C, puede decirse que estos caen dentro de la clasificación de los sólidos nanocristalinos. Se puede observar que ocurre un incremento rápido y simultáneo en el tamaño de cristal del óxido de circonio cuando se aumenta la temperatura de calcinación, alcanzando su mayor grado de cristalinidad cuando el material es calcinado a 800°C.

### 3.4. Espectroscopía de infrarrojo

Los análisis de infrarrojo (FT-IR) realizados en la región de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  confirman la discusión de los resultados obtenidos en los estudios térmicos. La calcinación a diferentes temperaturas del óxido de circonio permite seguir la evolución de las bandas en toda la zona del espectro. Los espectros tomados a las diferentes

muestras indican la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden ser observados en la región de los 3350-3850  $\text{cm}^{-1}$ , asignados a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en los sólidos. Los grupos hidroxilo (-OH) se deben principalmente a la presencia de agua físisorbida, agua estructural, alcoholes residuales y también a grupos -OH asignados a los iones  $\text{Zr}^{+4}$  superficiales. Puede ser observado que después de los 200°C la mayor parte del agua de hidratación superficial ha sido removida, llevándose a cabo la deshidroxilación de las muestras a mayores temperaturas, pero permaneciendo un gran número de grupos hidroxilo aún a 500°C. Después de la calcinación a 600°C, el agua de hidratación ha sido removida casi por completo (desaparición de la banda ancha e intensa centrada a 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) y esto puede ser corroborado por el desvanecimiento de la banda situada a 1622  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua. En los espectros también es posible observar que existen diferentes señales correspondientes a la materia orgánica retenida en el sólido a bajas temperaturas de calcinación, encontrando alrededor de los 1340 y 2895  $\text{cm}^{-1}$  flexiones y estiramientos pertenecientes a C-H, generalmente atribuidos a los disolventes residuales ocluidos en el sólido. Pequeños hombros encontrados alrededor de los 1125 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, que identifican la posible formación de un éter durante la síntesis del sol-gel y al alcohol, respectivamente. Estas señales disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación y algunas de ellas se conservan hasta los 400°C, reflejando con ello la importancia de la atmósfera de calcinación en este tipo de materiales (aire), la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. Por el contrario, se puede observar que las bandas situadas a 516 y 641  $\text{cm}^{-1}$ , que Collado y col. [30] atribuyen al circonio hidroxilado  $[\text{Zr}_x(\text{OH})_y]$ , se intensifican y cambian ligeramente de posición después de los 400°C, originando señales que se localizan alrededor de los 500, 580 y 754  $\text{cm}^{-1}$  y que caracterizan al óxido de circonio cristalino (Figuras 9, 10 y 11). Según Babou y col. [31], estas bandas se obtienen a partir de los 550°C, confirmando con esto, que el óxido de circonio cristalino se obtuvo en este trabajo desde los 400°C, coincidiendo con los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X.

### 3.5. Acidez total

La acidez total de los materiales sintetizados se evaluó midiendo su capacidad de adsorción de amoníaco. Debido a sus características como molécula (base fuerte y tamaño pequeño), el amoníaco es capaz de interactuar con todo tipo de sitios ácidos existentes en la superficie del sólido (fuertes y débiles) y aún con aquellos de alto impedimento estérico. La interacción del amoníaco con la superficie catalítica es un parámetro clave para la compresión de la acidez desarrollada por los materiales. La temperatura a la

cual desorbe el amoníaco a partir de una superficie es indicativo de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente; entre mayor sea la temperatura de desorción, mayor es la fuerza del enlace entre el sitio ácido y la molécula básica. La Tabla 2 presenta los datos de acidez obtenidos por TPD- $\text{NH}_3$  para los materiales sintetizados. En general se puede decir que todos los materiales poseen sitios ácidos superficiales de intensidad débil, intermedia, fuerte y muy fuerte, siendo la cantidad de amoníaco adsorbida una variable dependiente de la temperatura de calcinación para cada material, dado que la acidez total de los óxidos decrece paralelamente al aumentar la temperatura de calcinación, como resultado de la deshidroxilación de la superficie del material.

### 3.6. Deshidratación de 2-propanol

La deshidratación de 2-propanol es una de las reacciones *modelo* más ampliamente utilizada para determinar la naturaleza ácido-básica de la superficie de los materiales catalíticos, sin embargo, también funge como técnica de caracterización para evaluar la acidez relativa de los catalizadores. En la Figura 12 pueden observarse los resultados de la deshidratación de 2-propanol utilizando como catalizador a un óxido de circonio con estructura monoclinica (Z600). La grafica muestra una tendencia lineal de la transformación del alcohol en función de la temperatura de reacción, alcanzándose la máxima conversión a 180°C. La energía de activación calculada para esta reacción presentó un valor de 14.2 Kcal/mol. Mediante la selectividad de la reacción se dedujo cuales sitios son los dominantes en el material sintetizado, ya que de acuerdo con la literatura, se ha determinado que los productos propileno y diisopropil éter se forman mediante sitios ácidos y por otro lado, la producción de acetona, se efectúa sobre sitios básicos [15]. En todo el intervalo de temperaturas de reacción, la selectividad se vio favorecida hacia la formación de propileno. De acuerdo con estos resultados, se infiere que el material sintetizado presenta carácter ácido. Jain y col. [32] 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. Consistentemente, los resultados obtenidos en este trabajo por termodesorción programada de amoníaco, muestran una elevada población de sitios ácidos de intensidad fuerte a muy fuerte, así como, una gran dependencia de la temperatura de reacción puede ser observada durante la deshidratación de 2-propanol. Aunque se ha reportado que el  $\text{ZrO}_2$  presenta propiedades anfóteras [33], en este trabajo no se presentó la formación de acetona, lo cual indica que no existen sitios básicos en el

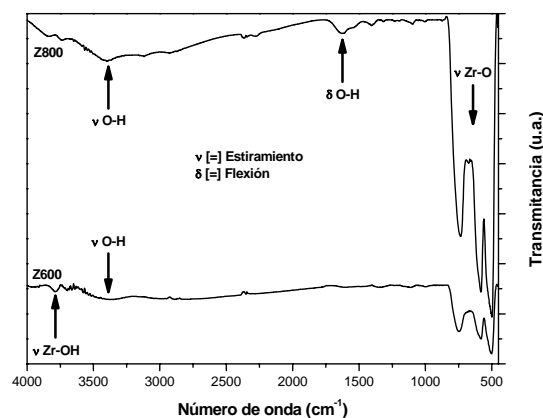


Figura 11. Espectros de FT-IR del  $\text{ZrO}_2$  calcinado a 600°C y 800°C.

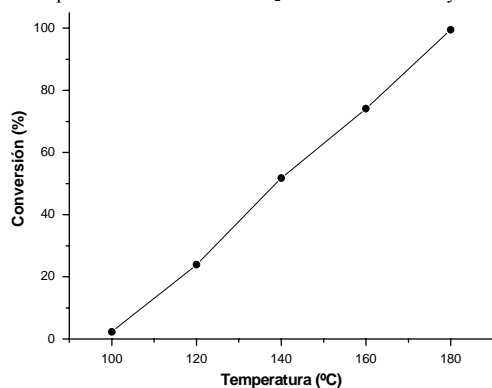


Figura 12. Deshidratación de 2-propanol catalizada por el  $\text{ZrO}_2$  (Z600),  $P = 1$  atmósfera y  $\text{WHSV} = 10 \text{ h}^{-1}$ .

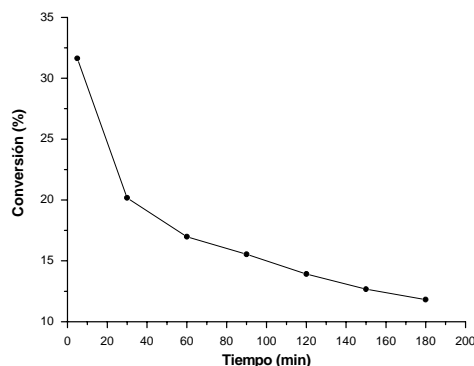


Figura 13. Perfil de actividad catalítica desarrollado en la isomerización de  $n$ -hexano por el catalizador Pt/Z600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atmósfera,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

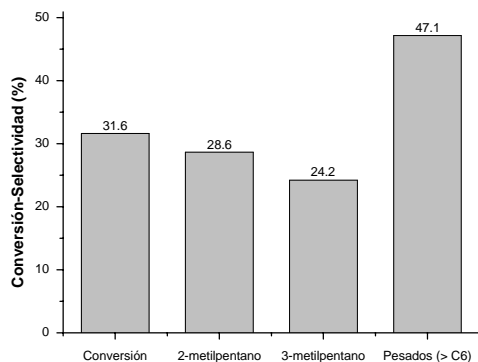


Figura 14. Distribución de productos de la isomerización de  $n$ -hexano catalizada por el material Pt/Z600,  $T_r = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  atm,  $\text{H}_2/n\text{-C}_6 = 6$ ,  $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ .

material o que de llegar a existir estos, no tiene la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación del alcohol. Lo anterior puede ser confirmado con los resultados obtenidos por Yamamoto y col. [34], quienes caracterizaron mediante TPD- $\text{NH}_3$  y

TPD- $\text{CO}_2$  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.

### 3.7. Isomerización de $n$ -hexano

Aunque la reacción de isomerización de alcanos es una reacción demandante de fuerza ácida [35-38], en este trabajo se decidió analizar el comportamiento catalítico de un óxido de circonio puro en la isomerización de  $n$ -hexano. En complemento, un material con estructura monoclinica fue elegido para catalizar dicha reacción, en contraste con la mayoría de las publicaciones donde se utilizan sistemas con base en óxido de circonio tetragonal, las cuales consideran esta fase cristalina como sinónimo de actividad catalítica [39,40]. La Figura 13 presenta los resultados obtenidos durante la reacción de isomerización de  $n$ -hexano catalizada por el material Pt/Z600. 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 hace eminente, quedando la conversión alrededor del 11% a 180 minutos de reacción. Esta pérdida de actividad catalítica se puede asociar al envenenamiento de los sitios ácidos por deposición de coque. 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 de operación para dar lugar a la formación de productos con más de seis átomos de carbono (Figura 14). La ausencia de productos de desintegración catalítica refleja una baja concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes en el catalizador. Aunque TPD- $\text{NH}_3$  muestra para el material Z600 una mayor concentración de sitios ácidos fuertes y muy fuertes en comparación con sus homólogos, ésta dista mucho de los valores de acidez obtenidos para un  $\text{ZrO}_2$  modificado por la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y/o  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  [3,4]. El óxido de circonio sin metal (Z600) no mostró actividad bajo las condiciones citadas, con lo cual se dedujo que el mecanismo que siguió la reacción de isomerización de  $n$ -hexano fue un mecanismo clásico bifuncional, el cual comprende la deshidrogenación del alcano sobre la superficie metálica para producir un alqueno, la isomerización de los alquenos en los sitios ácidos donde se involucra el mecanismo de formación de un ión carbonio y, la hidrogenación de los alquenos isomerizados sobre la superficie metálica [41]. Este mecanismo se sugirió al observar que el material Z600 no causó ningún efecto sobre la estabilidad del alcano, pues la isomerización de  $n$ -hexano también se ha sugerido vía mecanismo monofuncional en catalizadores que poseen alta acidez, tal como se ha reportado para la  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  y

ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> [42,43]. En relación al mecanismo clásico bifuncional, el principal rol del platino e hidrógeno, es hidrogenar a los alquenos para estabilizar una concentración pequeña de ellos sobre la superficie del catalizador, en orden de suprimir la polimerización de dichas olefinas. En este caso, la proximidad de las partículas del platino a los sitios ácidos es muy importante para prevenir un incremento en la concentración local de alquenos. En este trabajo se especuló que pudo haber existido una mala dispersión del metal sobre la superficie del catalizador que lo llevó, junto con la baja acidez, a un incremento en la concentración de los intermediarios de reacción, una polimerización de los mismos, y por ende, a una desactivación del catalizador en función del tiempo de reacción.

#### 4. Conclusiones

Mediante el estudio anterior se concluye que la temperatura de calcinación es uno de los parámetros de síntesis más importantes en los materiales del tipo ZrO<sub>2</sub>. Se observó que de esta variable dependen las propiedades fisicoquímicas del soporte sintetizado. Acorde a las características que se quieran en el material, será la temperatura de calcinación a elegir. Las propiedades texturales, estructurales y ácidas del óxido de circonio son óptimas en el intervalo de temperaturas de calcinación de 400 a 600°C. Los resultados mostraron al ZrO<sub>2</sub> en éste intervalo de temperaturas como un material mesoporoso, nanocristalino y con un grado de acidez aceptable para la transformación de la molécula de *n*-hexano. Este material podría resultar idóneo para el dopaje con iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y/o BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, considerando este intervalo del tratamiento térmico. Aunque se considera a la fase tetragonal del óxido de circonio como sinónimo de actividad catalítica, este trabajo mostró a un óxido de circonio con estructura monoclinica con un potencial como catalizador sólido ácido, activo en la deshidratación de alcoholes y en la isomerización selectiva de *n*-hexano.

#### Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 181668 y al COSNET por el apoyo económico a través del proyecto 479.04P.

#### Referencias

- [1]. J. Guzmán, H. Pérez, J. Trejo, T. Viveros, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **1**, 29 (2002).
- [2]. B. Tyagi, M.K. Mishra, R.V. Jasra, *Catal. Commun.*, **7**, 52 (2006).
- [3]. G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 1 (1999).
- [4]. L.R. Pizzio, *Memorias del XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, 2367 (2004).
- [5]. K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino, H. Nakamura, *Catal. Today*, **81**, 17 (2003).
- [6]. G.E. Lascalea, D.G. Lamas, E. Djurado, N.E. Walsøe de Reca, *J. Arg. Chem. Soc.*, **91**, 135 (2003).

- [7]. J.A. Wang, M.A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García, X. Bokhimi, *Catal. Today*, **68**, 21 (2001).
- [8]. P. Padmaja, K.G.K. Warriar, M. Padmanabhan, W. Wunderlich, F.J. Berry, M. Mortimer, N.J. Creamer, *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 56 (2006).
- [9]. M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, J.A. de Los Reyes, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **46**, 73 (2002).
- [10]. F. Chen, K. Zhu, L. Huang, Y. Chen, F. Kooli, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 10 (2006).
- [11]. F. Figueras, J.L. Flores, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **68**, 37 (2003).
- [12]. R. Silva, J.M. Hernández, A. Castillo, J.A. Melo, R. García, M. Picquart, T. López, *Catal. Today*, **107**, 838 (2005).
- [13]. Q.H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Catal.*, **205**, 318 (2002).
- [14]. J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.*, **178**, 499 (1998).
- [15]. J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Catal.*, **165**, 57 (1997).
- [16]. A. Ouqour, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3151 (1993).
- [17]. Y. Cao, J.Ch. Hu, Z.S. Hong, J.F. Deng, K.N. Fan, *Catal. Lett.*, **81**, 107 (2002).
- [18]. S. Melada, M. Signorretto, S.A. Ardizzone, C.L. Bianchi, *Catal. Lett.*, **75**, 199 (2001).
- [19]. Y. Sun, L. Yuan, W. Wang, Ch.L. Chen, F.S. Xiao, *Catal. Lett.*, **87**, 57 (2003).
- [20]. Y.W. Suh, J.W. Lee, H.K. Rhee, *Catal. Lett.*, **90**, 103 (2003).
- [21]. X. Yang, F.C. Jentoft, R.E. Jentoft, F. Girgsdies, T. Ressler, *Catal. Lett.*, **81**, 25 (2002).
- [22]. Ch.L. Chen, T. Li, S. Cheng, N. Xu, Ch.Y. Mou, *Catal. Lett.*, **78**, 223 (2002).
- [23]. S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, *Appl. Catal. A*, **174**, 137 (1998).
- [24]. M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Catal. Commun.*, **7**, 24 (2006).
- [25]. Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Commun.*, **3**, 239 (2002).
- [26]. Y.Y. Huang, B.Y. Zhao, Y.Ch. Xie, *Appl. Catal. A*, **171**, 75 (1998).
- [27]. J.A. Moreno, G. Poncelet, *Appl. Catal. A*, **210**, 151 (2001).
- [28]. J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Catal. Lett.*, **64**, 141 (2000).
- [29]. V.R. Komandur, K.S. Kottapalli, N. Dhachapally, R. Pagadala, *Catal. Commun.*, **9**, 75 (2008).
- [30]. M.S. Collado, E. Ramos, T. López, J.F. Pérez, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **68**, 211 (2003).
- [31]. F. Babou, G. Coudurier, C. Vedrine, *J. Catal.*, **152**, 341 (1995).
- [32]. J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catal.*, **9**, 322 (1967).
- [33]. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solids Acids and Bases*, 135 (1989).
- [34]. N. Yamamoto, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, *J. Mol. Catal. A*, **243**, 52 (2006).
- [35]. X.R. Chen, Ch.L. Chen, N.P. Xu, S. Han, Ch.Y. Mou, *Catal. Lett.*, **85**, 177 (2003).
- [36]. Y. Ono, *Catal. Today*, **81**, 3 (2003).
- [37]. Miyaji, T. Echizen, L. Li, T. Suzuki, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Catal. Today*, **74**, 291-297 (2002).
- [38]. Y. Xia, W. Hua, Z. Gao, *Appl. Catal. A*, **185**, 293 (1999).
- [39]. C.R. Vera, C.L. Pieck, K. Shimizu, J.M. Parera, *Appl. Catal. A*, **230**, 137 (2002).
- [40]. T. Kanougi, T. Atoguchi, S. Yao, *J. Mol. Catal. A*, **177**, 289 (2002).
- [41]. K. Tomishige, A. Okabe, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, **194**, 383 (2000).



[42]. J.C. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, C. Dujardin, J.P. Gilson, J.V. Gestel, G. Szabo, P. Nascimento, J. Catal., **198**, 328 (2001).

[43]. J.G. Santiesteban, D.C. Calobro, C.D. Chang, J.C. Vartuli, T.J. Fiebig, R.D. Bastian, J. Catal., **202**, 25 (2001).