



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“MODIFICACIÓN DE LA ETAPA DE FORMACIÓN DEL GEL EN LA
SÍNTESIS DE CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDO DE CIRCONIO
PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE ALCOHOLES”**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Robert Josep Villanueva Silva

G12071657

Director de Tesis

Dr. Ricardo García Alamilla

Co-director de Tesis

Dra. María Isabel Arregoitia Quezada



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. 24 de noviembre de 2021

OFICIO No. : U.135/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ROBERT JOSEP VILLANUEVA SILVA
No. DE CONTROL G12071657
P R E S E N T E

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:

“MODIFICACIÓN DE LA ETAPA DE FORMACIÓN DEL GEL EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDO DE CIRCONIO PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE ALCOHOLES”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA
VOCAL:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTORA:	DRA. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA

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.

A T E N T A M E N T E

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdadero.tecnm.mx



ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	4
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 1	
1. Antecedentes	6
1.1 Aspectos generales del dióxido de circonio (ZrO_2)	6
1.1.1 Dióxido de circonio como catalizador heterogéneo	8
1.1.2 Síntesis de la circonia	8
1.2 Circonia Sulfatada (SO_4/ZrO_2)	9
1.3 Circonia Fosfatada (PO_4/ZrO_2)	11
1.3.1 Esterificación de ácido acrílico con butanol	12
1.3.2 Deshidratación de xilosa a furfural en fase acuosa	12
1.4 Circonia Tungstada (WO_x/ZrO_2)	13
1.4.1 Hidroisomerización de hexadecano con $Pt/WO_3/ZrO_2$	13
CAPÍTULO 2	
2. Desarrollo experimental	15
2.1 Metodología sol-gel convencional	15
2.2 Metodología sol-gel modificada	16
2.3 Preparación de los catalizadores	17
2.3.1 Circonia pura	17
2.3.2 Circonia fosfatada	18
2.3.3 Circonia fosfo-tungstada	19
2.3.4 Circonia fosfatada método convencional	20
2.3.5 Circonia fosfo-tungstada método convencional	21

2.4 Técnicas de caracterización	23
2.4.1 Análisis térmicos (DSC-TGA)	23
2.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	24
2.4.3 Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	24
2.4.4 Difracción de rayos X (DRX)	25
2.4.5 Descomposición de alcoholes	25
CAPÍTULO 3	
3. Resultados y discusión	27
3.1 Análisis térmicos (DSC-TGA)	27
3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	33
3.3 Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	42
3.4 Difracción de rayos X (DRX)	47
3.5 Actividad catalítica en descomposición de alcoholes	50
3.5.1 Descomposición de 2-propanol	50
3.5.2 Descomposición de etanol	68
CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXO A. TABLAS DE INFRARROJO	79
ANEXO B. VALORES DE LA PRUEBA DE DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL DURANTE 28 HORAS	85
ANEXO C. PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTE TRABAJO	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1-1	Fases de la circonia	7
2-1	Diagrama de síntesis general de la circonia	16
2-2	Esquema de la síntesis de los óxidos de circonio puros	18
2-3	Esquema de la síntesis de la circonia fosfatada por el método sol-gel modificado	19
2-4	Esquema de la síntesis de la circonia fosfo-tungstada por el método sol-gel modificado	20
2-5	Esquema de la síntesis de la circonia fosfatada por el método sol-gel convencional	21
2-6	Esquema de la síntesis de la circonia fosfo-tungstada por el método sol-gel convencional	22
3-1	Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio puro con 3 días de añejamiento	27
3-2	Perfiles TGA de la pérdida de peso de los hidróxidos: a) Zr (OH) ₄ -3, b) HZP20, c) HZP10, d) HW5ZP10 y e) HW5ZP20	29
3-3	Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio modificado con ión fosfato al 10%	30
3-4	Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio modificado con ión fosfato al 20%	31
3-5	Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio fosfo-tungstado al 10%	32
3-6	Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio fosfo-tungstado al 20%	33
3-7	Espectro FT-IR del óxido de circonio calcinado a 450 °C	34
3-8	Espectros FT-IR del hidróxido de circonio puro y los hidróxidos de circonio modificados con el 10 y 20 % de ión fosfato	35
3-9	Espectros FT-IR de los óxidos de circonio modificados con ión fosfato al 10 y 20 % calcinados a 450 °C	36
3-10	Espectros FT-IR de los hidróxidos de circonio fosfo-tungstados con 5 % peso de tungsteno y con el 10 y 20 % peso de ión fosfato	37

3-11	Espectros FT-IR de los óxidos de circonio fosfo-tungstados con 5 % peso de tungsteno y con el 10 y 20 % peso de ión fosfato calcinados a 450 °C	38
3-12	Espectros FT-IR de los materiales HZP10-MC, ZP10-MC, HZP20-MC y ZP20-MC	39
3-13	Espectros FT-IR de los materiales HW5ZP10-MC, W5ZP10-MC, HW5ZP20-MC y W5ZP20-MC	40
3-14	Espectros FT-IR de la circonia fosfatada al 20 % a diferentes temperaturas	42
3-15	Perfil de neutralización de las circonias puras	44
3-16	Comparativa del perfil de neutralización de los materiales ZrO ₂ -14, ZP10 y ZP20	45
3-17	Comparativa del perfil de neutralización de los materiales ZP10, W5ZP10, ZP20 y W5ZP20	46
3-18	Patrón de difracción de rayos X del ZP20	49
3-19	Patrón de difracción de rayos X del W5ZP20	49
3-20	Patrón de difracción de rayos X del W5ZP20-MC	50
3-21	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C de la circonia pura	51
3-22	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP10	52
3-23	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP20	52
3-24	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP10	53
3-25	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP20	53
3-26	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C de la circonia pura	54
3-27	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material ZP10	55
3-28	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material ZP20	55

3-29	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10	56
3-30	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP20	56
3-31	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP10-MC	59
3-32	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP20-MC	59
3-33	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP10-MC	60
3-34	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP20-MC	60
3-35	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material ZP10-MC	62
3-36	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material ZP20-MC	62
3-37	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10-MC	63
3-38	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10-MC	63
3-39	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10	64
3-40	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10-MC	65
3-41	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP20	65

3-42	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP20-MC	66
3-43	Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 28 horas para la descomposición de 2-propanol a 210 °C del material W5ZP20-MC	67
3-44	Conversión de etanol y selectividad hacia el etileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de etanol a 300 °C del material W5ZP20	69
3-45	Conversión de etanol y selectividad hacia el etileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de etanol a 300 °C del material W5ZP20-MC	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2-1	Descripción de los materiales sintetizados	23
3-1	Porcentajes de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura	28
3-2	Valores de M.F.A. y acidez total de los materiales sintetizados	43
3-3	Distribución de los sitios ácidos y acidez total obtenida con la titulación con n-butilamina	47
3-4	Velocidad de reacción de los materiales sintetizados a las temperaturas 220 y 250 °C	51
3-5	Velocidad de reacción de los materiales W5ZP10 y W5ZP20 en la descomposición de 2-propanol con respecto a la obtención del propileno a 250 °C	57
3-6	Velocidad de reacción de los materiales W5ZP10 y W5ZP20 en la descomposición de 2-propanol con respecto a la obtención del diisopropil éter a 250 °C	58

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional en estos años, especialmente a mi madre Alicia Silva González.

A mis amigos y compañeros por sus palabras, consejos, por todos esos momentos que pasamos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 746251.

Al Instituto Tecnológico de Cd. Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica, por darme la oportunidad de ingresar al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química y por abrir las puertas de sus instalaciones para el desarrollo de la investigación.

A mi asesor el Dr. Ricardo García Alamilla por estar siempre pendiente del progreso experimental de este trabajo y resolver todas las dudas que surgieron en este proceso. De igual forma a mi co-asesora la Dra. María Isabel Arregoitia Quezada por el apoyo brindado.

A mi comité tutorial integrado por los investigadores Dr. Ricardo García Alamilla, Dra. María Isabel Arregoitia Quezada, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre y a la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por sus valiosas aportaciones.

Muchas gracias a todos mis profesores del posgrado en Ingeniería Química.

A la Dra. Guadalupe Cárdenas Galindo por el apoyo prestado para la caracterización de los catalizadores por la técnica de difracción de rayos X.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por el apoyo brindado para la caracterización de los catalizadores por DSC-TGA.

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de los óxidos de circonio (ZrO_2) puro y modificados con ión fosfato y/o tungsteno por un método sol-gel modificado, sin etapa de hidrolisis, y comparando su actividad con materiales sintetizados por el método sol-gel convencional.

Durante el desarrollo de esta investigación se preparó vía sol-gel el hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) como material precursor, el cual fue modificado con ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido tungstico para depositar de manera teórica 10 y 20 % en peso de ión fosfato y/o 5 % en peso de tungsteno. Los materiales se calcinaron a $450^\circ C$ por 8 horas.

Los materiales sintetizados se analizaron por Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Titulación potenciométrica con n-butilamina, Difracción de Rayos X (DRX) y se realizaron pruebas de descomposición de alcoholes (2-propanol y etanol).

En la descomposición de 2.-propanol el material más activo fue el W5ZP20-MC, con valores de conversión de 96.5-98.7 % y selectividad al propileno del 100%. También, se obtuvo una conversión hacia etileno del 0.5 % en la descomposición de etanol y con selectividad hacia etileno del 100 %.

ABSTRACT

In the present work, the synthesis and characterization of pure zirconium oxide and modified with both phosphate ion and tungsten oxide by sol-gel method without water hydrolysis addition is reported. The catalytic activity of these materials in 2-propanol decomposition were tested and the results obtained were compared against the catalysts prepared by conventional methods using water of hydrolysis

During the development of this research, zirconium hydroxide ($Zr(OH)_4$) was prepared via sol-gel which was modified with phosphoric acid (H_3PO_4) and tungstic acid to theoretically deposit 10 and 20 % by weight of ion phosphate and 5 % by weight of tungsten. The materials were calcined at $450^\circ C$ for 8 hours.

The synthesized solid materials were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Potentiometric Titration with n-butylamine (n-BTA), X-ray Diffraction (XRD) and tested in 2-propanol and ethanol decompositions.

The materials were tested in the decomposition of 2-propanol obtaining that the best of them was the W5ZP20-MC, with conversion values of 96.5-98.7% for the decomposition of 2-propanol and with selectivity to propylene of 100 %. Also, a conversion to ethylene of 0.5% was obtained in the decomposition of ethanol and with selectivity to ethylene of 100%.

INTRODUCCIÓN

El sistema energético actual está fundamentalmente basado en los combustibles fósiles. La velocidad en que la sociedad consume este tipo de combustibles es tal que se estima que en un par de generaciones no se contará con las reservas suficientes para que el ritmo de vida actual sea sostenible. Hoy en día se cuenta con reservas de carbón que a pesar de tenerse en mayor proporción que el petróleo su uso solo es factible si se desarrollan tecnologías limpias que aseguren una combustión más eficiente ^[1].

La contaminación del aire es uno de los problemas más importantes a escala mundial dado los efectos nocivos que produce en los ecosistemas. De las tecnologías desarrolladas para combatir este flagelo, los procesos catalíticos han jugado un papel determinante. De particular importancia resultan los catalizadores sólidos que poseen acidez y promueven una gran diversidad de reacciones químicas. Diversos materiales catalíticos se han evaluado en reacciones como desintegración, isomerización, reformación, deshidratación, hidrogenación y actualmente se están proponiendo para la descomposición de biomasa ^[1].

Por lo cual desarrollar catalizadores más eficientes y menos contaminantes que cumplan con las legislaciones ambientales, así como fuentes de energías alternas limpias es uno de los principales intereses de la ciencia ^[1].

Actualmente la gasolina es el combustible por excelencia, no obstante, cada día están apareciendo vehículos propulsados por alcohol o gasolinas oxigenadas, así como por hidrógeno ^[1]. Entre los alcoholes, el metanol presenta posibilidades de uso como una fuente de energía alterna debido a que su obtención es relativamente económica e inclusive se puede obtener a partir de biomasa, la cuál es considerada como la única fuente de energía que satisface los requisitos económicos y ambientales. La deshidratación de metanol produce Dimetil éter (DME), el cual es empleado principalmente como propelente tanto en la industria cosmética como para controlar la combustión de gasolinas y gasóleos. El DME tiene un significativo potencial en tres importantes mercados: en primer lugar, en la generación de energía, donde ya ha sido aprobado por fabricantes como Mitsubishi; en segundo lugar, como sustituto del gas licuado de petróleo (GLP) de uso doméstico, y finalmente, como combustible de automóviles, debido a su alto número de cetano superior a 55 y a la reducción de emisiones de NO_x y

partículas en comparación al combustible Diésel convencional, que lo convierten en alternativa para los motores que funcionan con este tipo de combustible ^[2].

En este trabajo se planteó el uso de circonia fosfatada y fosfo-tungstada sintetizadas por el método sol-gel modificado para su uso en la descomposición de alcoholes tales como: 2-propanol y etanol.

JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energía y de materias primas para la industria química y el previsible agotamiento de fuentes convencionales de ellas obliga a buscar nuevas fuentes de abastecimiento, combustibles y el desarrollo de procesos eficientes tecnológicamente para satisfacer las necesidades energéticas y de materias primas para la industria petroquímica secundaria. El metanol, etanol y otros alcoholes presenta posibilidades de uso como fuente de energía y su transformación en derivados de interés comercial es relativamente sencilla, por otra parte, existe la posibilidad de obtenerlos a partir de biomasa ^[3]. La transformación de alcoholes requiere de catalizadores heterogéneos con débil a moderada acidez, entre los catalizadores estudiados con este fin, el óxido de circonio es una alternativa viable, no obstante, tiene baja acidez y baja área específica, aunque estas propiedades se pueden mejorar al doparse con infinidad de compuestos que le lleven a incrementar su fuerza y distribución de sitios ácidos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Preparar óxido de circonio puro y fosfatado-tungstado mediante el método sol-gel sin adición de agua para hidrólisis y caracterizar sus propiedades térmicas, estructurales y acidas para su uso posterior en la reacción de descomposición de alcoholes tales como: 2-propanol y etanol.

Objetivos específicos

1. Sintetizar óxido de circonio fosfatado-tungstado por el método sol-gel de acuerdo con la metodología propuesta por L. Hammouda ^[4] bajo la relación molar ($\text{PO}_4/\text{ZrO}_2 = 0.1$ y 0.2).
2. Impregnar al hidróxido de circonio con 5% peso de tungsteno.
3. Caracterizar los materiales mediante análisis térmico gravimétrico, calorimétrico diferencial, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, titulación potenciométrica con n-butilamina, difracción de rayos X y descomposición de 2-propanol y etanol.

CAPÍTULO 1

1. Antecedentes

1.1 Aspectos generales del dióxido de circonio (ZrO_2)

El circonio (Zr) tiende a ligarse con el oxígeno y por ello una de las formas más habituales de encontrarlo en la naturaleza es formando óxido de circonio (ZrO_2). Al ZrO_2 se le conoce con varios nombres: óxido de circonio, dióxido de circonio o circonia. Si está en su forma cristalina se llama circonia cúbica o circonita ^[5].

En el campo de la catálisis heterogénea, se han llevado a cabo una gran cantidad de estudios para desarrollar catalizadores sólidos con propiedades ácidas y los óxidos metálicos han sido la base de numerosos trabajos de investigación. En este contexto, el uso del dióxido de circonio o circonia (ZrO_2) es notable debido a su alta estabilidad térmica, así como sus propiedades redox y ácido-base ^[6,7].

La circonia cuenta con tres fases las cuales son: cúbica, tetragonal y monoclinica como se aprecia en la figura 1-1.

- a) La fase cúbica: es una fase estable a temperaturas entre 2370 °C ^[8] hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a 2680 °C. Tiene una estructura en donde cada ion de Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{4+} similar a una estructura fluorita con los iones de Zr^{4+} formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.
- b) Fase tetragonal: es una fase estable a temperaturas que oscilan entre 1170 -1200 °C ^[8] a 2370 °C. Posee una estructura donde cada ion Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de fluorita. Esta fase es importante para que la circonia tenga mayor tenacidad.

c) Fase monoclinica: es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170-1200 °C. En su estructura los cationes Zr^{4+} están situados en planos paralelos al 001 y separados por los planos de aniones (O_2^-). Cada ion Zr^{4+} está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I , y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} . El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano O_I que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano O_{II} .

A 2,706 °C se transforma o cristaliza en la fase cúbica.

A 2,370 °C se transforma o cristaliza en la fase tetragonal.

De 1,263 °C a temperatura ambiente se mantiene estable en la fase monoclinica [5].

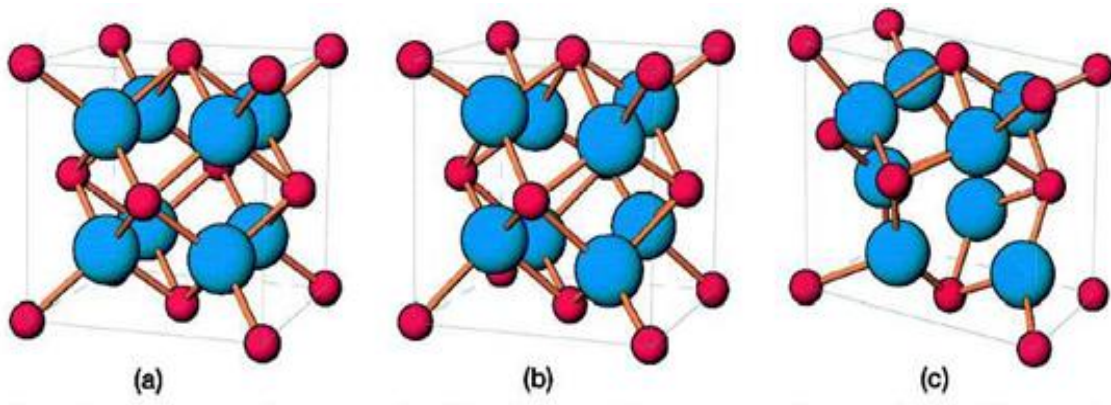


Figura 1-1 Fases de la circonia [5].

De lo mencionado con anterioridad podemos observar que la fase tetragonal es estable en un rango de temperaturas de 1170-1200 °C, esto es importante porque es la fase catalíticamente activa en las reacciones ácidas [4].

Algunos de los factores que afectan en las propiedades finales de la circonia son: el método de síntesis, la temperatura de calcinación, la naturaleza de los precursores, condiciones de preparación.

1.1.1 Dióxido de circonio como catalizador heterogéneo

Los catalizadores heterogéneos son parte esencial en muchas actividades industriales y reacciones químicas relacionadas con síntesis orgánica, refinación de petróleo, petroquímica, y control de la contaminación. Algunas de aplicaciones requieren soportes o catalizadores estables térmicamente, con una mayor área específica y porosidad adecuada que favorezca la difusión de reactantes y productos a lo largo de la estructura porosa del material ^[9].

En cuanto a la circonia pura una vez que se prepara frecuentemente se encuentra una mezcla de fases, entre ellas la tetragonal y la monoclinica, ambas fases presentan sitios ácidos de Lewis, pero la fase tetragonal presenta sitios con una mayor fuerza ácida. A través de numerosos estudios se ha mostrado que la circonia pura es un material que posee una acidez media del tipo Lewis y baja acidez de tipo Brönsted. ^[10,11].

Los catalizadores generados a partir del dióxido de circonio presentan dos fases estructurales: la fase monoclinica y la tetragonal metaestable, de las cuales esta última es la considerada como la fase catalíticamente activa en reacciones ácidas ^[4,12].

El uso de oxoaniones tales como: SO_4 , WO_4 , MoO_4 , BO_3 , BO_4 y PO_4 no solo inhibe el crecimiento de grano durante la calcinación evitando el sinterizado de la circonia, sino que además estabilizan la fase tetragonal metaestable impidiendo su transformación a la fase monoclinica ^[6,7,13]. También mejoran la fuerza acida, obteniendo catalizadores que son llamados “superácidos”, los cuales son capaces de isomerizar alcanos ligeros a bajas temperaturas lo cual resulta termodinámicamente favorable ^[4].

Se ha reportado que al añadir metales como son el Pt, Pd, Rh y Mg al ZrO_2 mejora las propiedades del material logrando estabilizar la fase tetragonal, confiriéndole mayor actividad catalítica como consecuencia directa de la aparición de sitios ácidos más fuertes ^[14].

1.1.2 Síntesis de la circonia

Debido a que las propiedades de la circonia dependen directamente del método de síntesis, así como de las condiciones de preparación, se emplea el método sol-gel. Los sólidos producidos por el método sol-gel generalmente muestran una alta área específica, gran porosidad y buena

homogeneidad. Además de esto este método ofrece una interesante flexibilidad en sus parámetros de preparación ^[15,16].

La síntesis por el método sol-gel ha sido ampliamente estudiada y a través de este método se obtienen polvos finos con un bajo nivel de aglomeración. Sin embargo, es necesario partir de un precursor caro. Este método se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de algún alcóxido que contenga el metal deseado (en este caso Zr), dando como resultado un gel por la concentración de una solución hidrolizada (etapa de condensación). Finalmente, el gel se seca y calcina a temperaturas moderadas (800-1000 °C) para evitar el crecimiento de grano ^[16].

Recientemente Hammouda B y Ghorbel (2019) sintetizaron circonia sulfatada empleando el método sol-gel sin adicionar agua en la etapa de hidrólisis, los autores sugieren que para obtener un catalizador muy activo es de suma importancia reducir la síntesis de la circonia a una sola etapa. En el estudio reportaron que se obtuvo la fase tetragonal a la temperatura de 833 K (559.85 °C), mientras que mediante temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃) determinaron que la cantidad de sitios ácidos tipo Lewis fue directamente proporcional a la conversión en isomerización de n-hexano a 473 K (199.85 °C). Obteniendo una conversión de 87 % el material sintetizado con propóxido como precursor, la selectividad de este material hacía la reacción de isomerización de 27.3 % al soportarlo con Pt/Al₂O₃ en una relación de 1:1^[4].

1.2 Circonia Sulfatada (SO₄/ZrO₂)

La circonia como se mencionó anteriormente, dadas sus propiedades puede emplearse como catalizador o como soporte, siendo un ejemplo de ellos la circonia sulfatada (SO₄/ZrO₂) de la cual se han desarrollado innumerable cantidad de estudios por los que sabemos que presenta sitios ácidos fuertes y que además funciona para isomerizar parafinas ligeras y otras reacciones que son promovidas por la acidez ^[17-24]. También ha sido probada en diversos tipos de reacciones como la alquilación, acilación, esterificación, polimerización y nitración, entre otras ^[25-29].

J. Zeng y cols., 1994 reportan la circonia sulfatada como catalizador para la conversión de metanol en olefinas ligeras, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación encontrando que, a la temperatura de calcinación y reacción, 500 °C y 380 °C respectivamente, la conversión de metanol fue de 88.7 % ^[30].

Muchos estudios han mostrado que las propiedades de la circonia sulfatada depende fuertemente de las condiciones de síntesis, la naturaleza de los precursores del circonio y sulfato, la cantidad de sulfato, y la temperatura de calcinación [27,31-35].

Anteriormente Hammouda B. y Ghorbel (2000) prepararon óxido de circonio sulfatado por el método sol-gel empleando ácido acético como fuente de agua para controlar la hidrólisis del alcóxido, adicionando grupos sulfatos mediante dos vías diferentes. La actividad del catalizador fue evaluada en la reacción de isomerización de n-hexano. Los resultados mostraron que el procedimiento de sulfonación y la cantidad de ácido acético añadido durante la síntesis causó gran mejora en las propiedades catalíticas. Mezclar inicialmente el H_2SO_4 y el propóxido de circonio antes de añadir CH_3COOH permitió que el material resultante retuviera una mayor cantidad de azufre después de su calcinación favoreciendo su desempeño en la actividad catalítica, observándose, además, que el uso de CH_3COOH disminuye el tiempo de hidrólisis y mejora considerablemente las propiedades ácidas y catalíticas en donde obtuvieron una conversión cercana al 23 % en el material calcinado a 600 °C y una selectividad inicial de 63.87 % hacia los productos de isomerización [36].

Ben Hammouda y Ghorbel (2006) prepararon circonia sulfatada por el método sol-gel controlando la hidrólisis en un solo paso. Los resultados obtenidos muestran que el tiempo necesario para la gelación fue significativo y depende considerablemente de la naturaleza y tipo de precursor empleado en la síntesis. Referente a las propiedades finales del óxido de circonio obtenido por este método, se observó que el material preparado a partir del propóxido de circonio mejoró la retención de especies de sulfato, y con ello se obtuvo mayor actividad en las reacciones de isomerización de n-butano y n-hexano, observando que la mejor relación para la preparación del material fue la de 0.5 molar (S/Zr) en los que se obtiene una selectividad hacia iso-butano del 95.2 y 97.3 % para el material sintetizado con propóxido y con butóxido respectivamente y al material sintetizado con propóxido en la isomerización de n-hexano con un 90 % de conversión [37].

1.3 Circonia Fosfatada (PO_4/ZrO_2)

Numerosas investigaciones han reportado el empleo de la circonia como catalizador o como soporte de catalizadores, en particular la circonia fosfatada (PO_4/ZrO_2) también se ha utilizado para diversas reacciones químicas entre ellas la descomposición de alcoholes.

Estudios realizados como los de Mekhemer G. (1998) en el que observaron la formación de pirofosfatos superficiales observándose la presencia de estos en el análisis infrarrojo en la región contemplada entre cuyo efecto resulto en la estabilización de la fase tetragonal tal y como observaron en los patrones de difracción ^[38] y Mekhemer G. y cols. (2000) en el que observaron que la adición de fósforo en el hidróxido causa un incremento en el área superficial del óxido resultante respecto a la registrada para el óxido de circonio puro empleando como precursor el hidróxido de circonio siendo la de mayor área la que se calcino a 500 °C ^[39].

Liu J y cols (2010) prepararon circonia a escala nanométrica por el método hidrotérmico observando que al fosfatarla, el crecimiento de grano de cristal se ve ralentizado respecto al material puro ^[12], tal y como se mencionó con anterioridad referente al uso de oxoaniones, específicamente el PO_4 en este caso.

Arregoitia M y cols (2013) efectuaron la reacción de descomposición de 2-propanol para obtener propileno usando circonia fosfatada como catalizador. La síntesis del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ se realizó por el método sol-gel. Los materiales fueron modificados con ácido fosfórico y calcinados a 400 °C, estructuralmente fueron menos cristalinos que la circonia pura, pero la existencia de fase tetragonal fue evidente. Se obtuvieron sólidos con estructura tetragonal y la adición del ion fosfato incrementó el área específica en los materiales. Las pruebas de reacción revelaron que los catalizadores fosfatados tuvieron mayor actividad catalítica en la conversión de 2-propanol a propileno a partir de 200 °C una temperatura a la cual el óxido de circonio puro es inactivo y los sitios activos dominantes fueron sitios ácidos, obteniendo una conversión del 97 % a 250 °C y una selectividad del 100 % la cual si aumentamos la temperatura disminuye debido a la formación de subproductos de reacción ^[40].

Además, Rodríguez y cols (2016) realizaron la evaluación de los catalizadores sintetizados por medio de la descomposición de metanol en un rango de temperatura de 653-663 K.

Añadieron circonia y fósforo en la matriz de SBA-15 observando que no modificaron las propiedades texturales del SBA-15, pero promovieron la creación de sitios de acidez moderada los cuales llevan la reacción de deshidratación del metanol hacia DME con una selectividad del 98 % en el caso del material con 3 % mol de Zr y 9 % mol de P el cual da una conversión hacia metanol del 34 % antes de estabilizarse en 25 % ^[41].

1.3.1 Esterificación de ácido acrílico con butanol

Los catalizadores heterogéneos con alta tolerancia al agua se necesitan en la esterificación de aguas residuales conteniendo ácido carboxílico. La circonia fosfatada es uno de los catalizadores sólidos con características de alta tolerancia al agua y alta estabilidad térmica. Kamaruzaman M. y Chin S. (2014) emplearon la circonia fosfatada para catalizar la esterificación de ácido acrílico contenido en aguas residuales. El catalizador fue sintetizado por el método sol-gel utilizando el bifosfato de sodio como agente fosfatante, la conversión de ácido acrílico fue el indicador de la actividad catalítica observando que la cantidad de fosfato influye significativamente en la esterificación del ácido acrílico con butanol, en donde el catalizador con una relación molar de 2 obtuvo la conversión más alta (50 %) en 12 h de reacción ^[42].

1.3.2 Deshidratación de xilosa a furfural en fase acuosa

La conversión de azúcares a químicos en fase acuosa es especialmente importante para la utilización de biomasa. Cheng L. y cols (2013) prepararon la circonia fosfatada por método hidrotérmico usando aminas orgánicas como plantilla para su uso posterior como catalizador sólido para la reacción de deshidratación de xilosa a furfural en fase acuosa. El uso de docecilamina y hexadecilamina en el proceso de síntesis del óxido de circonio promovió la mesoporosidad en el material final con tamaños de poro de aproximadamente 2 nm formando nanoagregados. El óxido de circonio fosforado llevó a un excelente desempeño con conversión superior a 96 % y un rendimiento de furfural del 52 % en un corto periodo de reacción. Además, se observó que el catalizador se regenera fácilmente por tratamiento térmico con aire y muestra una actividad estable después de la regeneración. El óxido de circonio preparado de esta forma resulto mesoporoso y con una alta cantidad de sitios activos, siendo estos sitios del tipo Brönsted/Lewis siendo los responsables de la alta eficiencia catalítica de circonia fosfatada mesoporosa ^[43].

1.4 Circonia Tungstada (WO_x/ZrO_2)

La circonia tungstada (WO_x/ZrO_2) de la cual se sabe que la combinación de tungsteno en exceso sobre una monocapa, y una temperatura de calcinación $>500\text{ }^\circ\text{C}$, son requeridos para generar una alta actividad. La adición de tungsteno inhibe la transición de fase tetragonal a monoclinica de ZrO_2 que ocurre a esas temperaturas, de cualquier forma, el impacto en la formación de sitios ácidos no está del todo claro ^[44].

Hong E. y cols. (2016) estudiaron el efecto que tiene la incorporación de WO_3 en la circonia en la deshidratación de alcoholes de 3 y 4 carbonos. Los materiales que sintetizaron contenían en peso del 0-30 % de WO_3 . El mejor de ellos fue el que contenía el 20 % de WO_3 . En la deshidratación del iso-propanol, la selectividad y conversión al propileno observaron que tuvieron una correlación directa con la acidez de tipo Brönsted. En cuanto a la deshidratación de n-butanol y iso-butanol, también se vio influenciada por la acidez tipo Brönsted. La selectividad de los productos hacia iso-buteno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, no se vio afectada por la acidez de tipo Brönsted. Por debajo del 85 % de la conversión de la deshidratación del iso-butanol, la proporción de isómeros cis/trans se mantuvo constante. Sin embargo, por encima de ese rango de conversión para la isomerización catalítica de iso-buteno a trans-buteno venía acompañada de una ligera desactivación de los catalizadores a medida que el tiempo de reacción aumentaba. En la deshidratación de n-butanol, la isomerización catalítica de trans-buteno a 1-buteno, cambia la proporción cis/trans en la formación de 2-butenos dando como resultado un valor menor a la unidad al inicio, el cual va aumentando conforme avanza el tiempo de reacción ^[45].

La alta actividad de $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ para la isomerización de parafinas ha impulsado mucha investigación tanto en el rol catalítico como en la naturaleza del ácido y la función del metal en estos catalizadores ^[44].

1.4.1 Hidroisomerización de hexadecano con $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

Zhang S y cols. (2000) examinaron la actividad, selectividad y una estabilidad a largo plazo de platino como promotor de los catalizadores de circonia modificada con tungsteno ($\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$) para la hidroisomerización de alcanos lineales de cadena larga bajo condiciones

suaves de reacción, usando el *n*-hexadecano como molécula modelo. Se empleó un reactor de aspersión para comparar la actividad y selectividad de los tres catalizadores preparados por diferentes métodos y observar el efecto que tiene el añadir el tungsteno y conocer las condiciones de reacción para la hidroisomerización del *n*-hexadecano. En una reacción de 93.5 h el catalizador más activo fue el que contiene 0.5 % de Pt y 6.5 % W (% peso en ambos casos). Las condiciones de reacción fueron 100 h a una temperatura de 220 °C bajo una presión de hidrógeno (H₂) de 160 psig. Obteniéndose 79.1 % de conversión de *n*-C₁₆, 89.9 % de selectividad a *i*-C₁₆ y 71.1 % *i*-C₁₆ obtenido a 218 °C [46].

CAPÍTULO 2

2. Desarrollo experimental

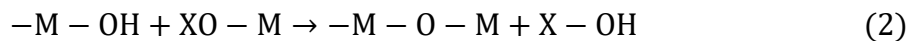
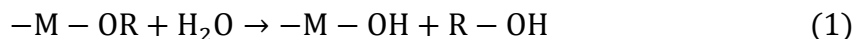
2.1 Metodología sol-gel convencional

La síntesis de los materiales se realiza a partir del hidróxido de circonio previamente obtenido vía sol-gel, cuya metodología se explica a continuación.

La ruta de gelación (método sol-gel) es un proceso homogéneo que consiste en la transformación continua de una solución en un precursor sólido hidratado (hidrogel). En la preparación sol-gel se pueden identificar cuatro etapas principales: la formación de un hidrogel, su añejamiento, la remoción del solvente y el tratamiento térmico. La versatilidad de este método radica en el número de parámetros que se pueden manipular en cada uno de estos pasos ^[47].

Las soluciones coloidales hidrofílicas son formadas de micelas que permanecen separadas debido a la carga eléctrica de su superficie y de la solución que la rodea. Dichas cargas crean fuerzas repelentes las cuales evitan la coagulación de las micelas.

El punto en el cual la formación del hidrogel, llamada gelación, ocurre depende de la concentración de las micelas, temperatura, fuerza iónica de la solución y especialmente el pH. La química del proceso puede ser representada por una secuencia de adiciones o sustituciones nucleofílicas: la hidrólisis (1) y la condensación (2), donde M se refiere a un metal, O es oxígeno y X puede ser hidrógeno (H) o un grupo alquilo (R) ^[47].



La hidrólisis ocurre cuando se adiciona agua al alcóxido (precursor), el cual se encuentra disuelto en un alcohol, esta adición provoca la formación de especies -M-OH las cuales son muy reactivas, posterior a esto ocurre la polimerización o condensación para la obtención del gel ^[48].

En la figura 2-1 se observa el diagrama de síntesis general del método sol-gel para la obtención del óxido de circonio. En el cual se aprecian las etapas de las que consta la síntesis de los materiales que fueron sintetizados a lo largo de este trabajo.

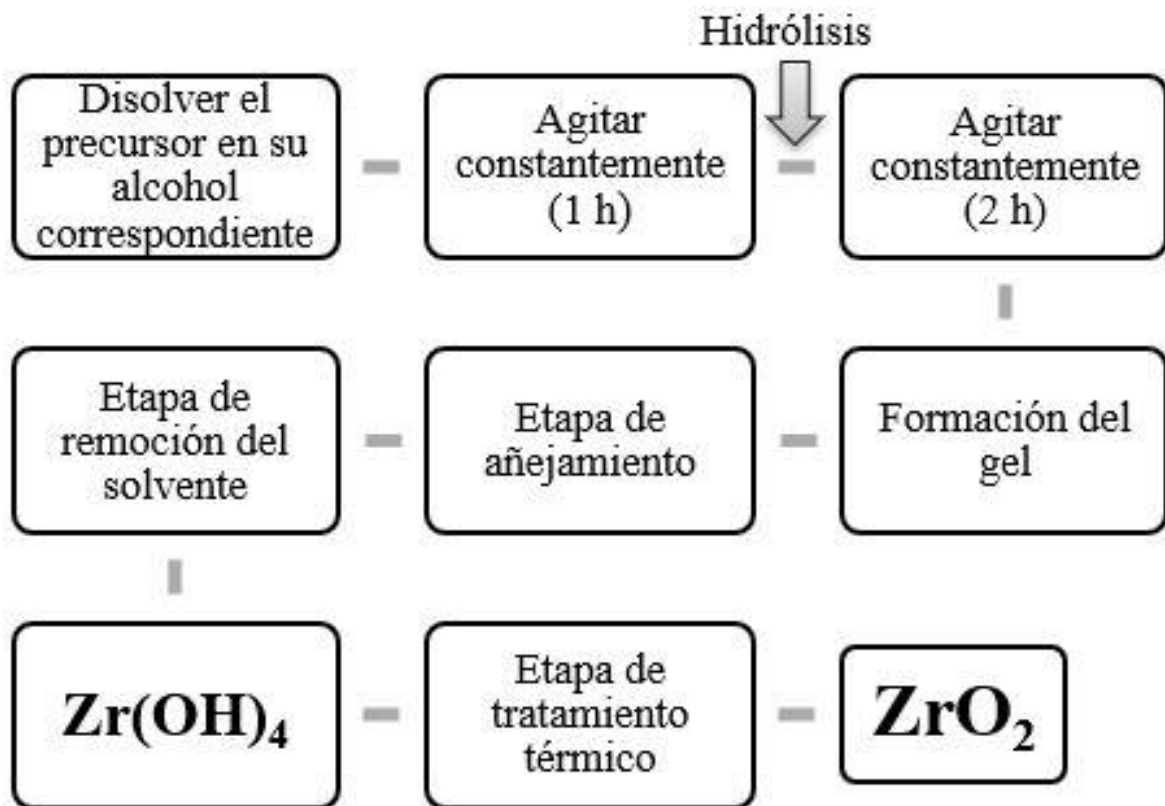


Figura 2-1 Diagrama de síntesis general de la circonia

2.2 Metodología sol-gel modificada

En los materiales que se prepararon en este trabajo se realizó una modificación del método sol-gel como proponen Ben Hammouda y Ghorbel ^[4], dicha modificación consiste en reducir la etapa de la hidrólisis y condensación, las cuales están presentes en el método sol-gel al cual denominamos convencional, a una sola etapa en la cual se empleó como agente fosfatante el ácido fosfórico (H₃PO₄) quien al mismo tiempo fungió como catalizador de la deshidratación del solvente para producir *in situ* moléculas de agua (según la reacción (3)) para la hidrólisis del alcóxido de circonio.



Otra modificación que se realizó en este trabajo fue la incorporación del tungsteno en un 5 % peso con respecto al óxido de circonio, siendo añadido con apoyo de un baño de ultrasonido para tener una distribución más homogénea del tungsteno en el material previamente fosfatado.

2.3 Preparación de los catalizadores

Se prepararon diez catalizadores de circonia: 2 puros por el método sol-gel denominado convencional (variando el tiempo de añejamiento), 2 circonias fosfatadas y 2 circonias fosfo-tungstadas por el método sol-gel modificado, 2 circonias fosfatadas y 2 circonias fosfo-tungstadas por el método sol-gel convencional. Como agente fosfatante se utilizó ácido fosfórico (H_3PO_4) quien fungió al mismo tiempo como catalizador de la deshidratación del solvente para producir *in situ* las moléculas de agua necesarias para la hidrólisis del alcóxido de circonio.

2.3.1 Circonia pura

Las circonias puras se sintetizaron por el método sol-gel tradicional usando las relaciones molares alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte con la finalidad de mantener el sistema libre de humedad. Las cantidades requeridas de n-butóxido de circonio IV (Aldrich Chemistry 80 % en 1-butanol) y de 1-butanol (Sigma-Aldrich 99.8 %) se adicionaron a un reactor de cuatro bocas.

Una vez homogenizada la solución contenida en el reactor, se efectuó la hidrólisis y condensación adicionando agua tridestilada mediante goteo lento, permaneciendo el medio de síntesis en agitación constante y a 70°C de temperatura. El gel obtenido se añejo por 3 y 14 días a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó a 100°C en una estufa.

Como último paso en la síntesis los materiales puros se calcinaron por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

En la figura 2-1 se puede observar el resumen del proceso para la preparación de los materiales puros.

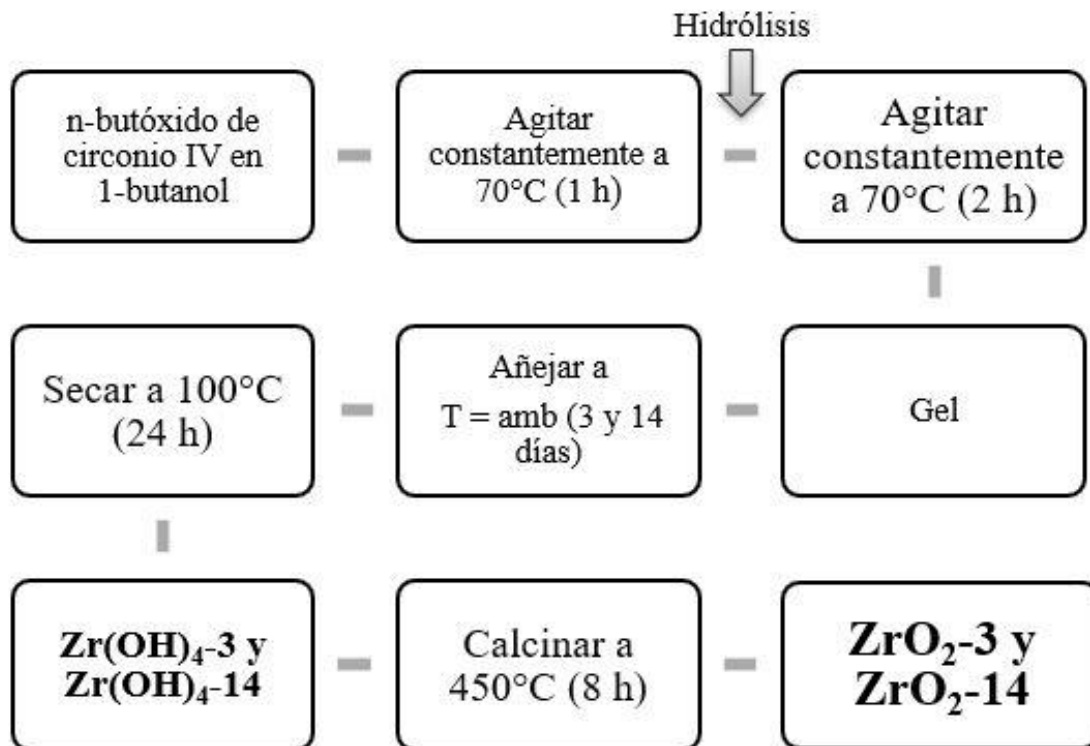


Figura 2-2 Esquema de la síntesis de los óxidos de circonio puros.

2.3.2 Circonia fosfatada

El óxido de circonio fosfatado se sintetizó por el método sol-gel modificado por Ben Hammouda y A. Ghorbel ^[4] a diferencia de lo reportado por citados autores se usó ácido fosfórico y utilizando la relación molar alcohol/alcóxido = 12. Los reactivos al igual que para la preparación del óxido de circonio puro se pesaron en una cámara bajo atmósfera inerte con la finalidad de mantener el sistema libre de humedad. Las cantidades requeridas de n-butóxido de circonio IV (Aldrich Chemistry 80 % en 1-butanol) y de 1-butanol (Sigma-Aldrich 99.8 %) se adicionaron a un reactor de cuatro bocas.

Una vez homogenizada la solución contenida en el reactor, se adiciono como agente fosfatante el H₃PO₄ (Productos Químicos Monterrey 85%) gota a gota satisfaciendo las proporciones PO₄/ZrO₂ = 0.1 y 0.2, este ácido al mismo tiempo funge como catalizador de la deshidratación del alcohol-solvente y produce *in situ* las moléculas de agua para la hidrólisis del

alcóxido de circonio y su condensación, durante toda esta etapa permanece el medio de síntesis en agitación constante y a 70°C de temperatura. El gel obtenido se añejó por 3 y 14 días a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó a 100°C en una estufa.

Como último paso en la síntesis del material fosfatado se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

En la figura 2-2 se puede observar el diagrama esquemático del proceso para la preparación del óxido de circonio fosfatado.

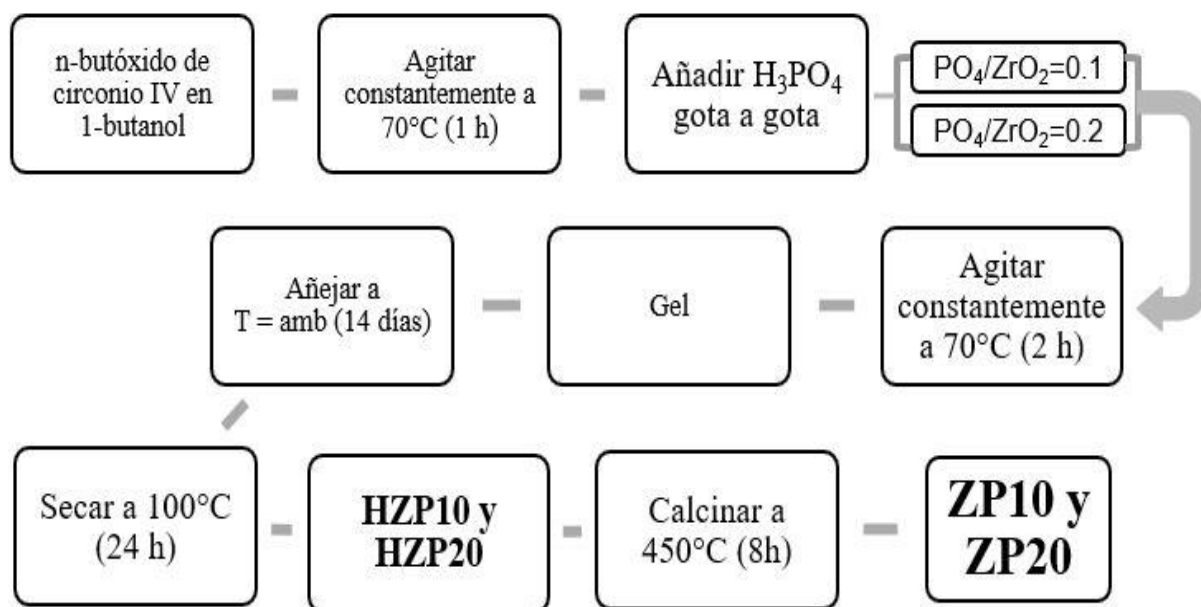


Figura 2-3 Esquema de la síntesis de la circonia fosfatada por el método sol-gel modificado.

2.3.3 Circonia fosfo-tungstada

Para la preparación de estos materiales se partió del hidróxido de circonio modificado con ión fosfato (HZP10 y HZP20). Los hidróxidos se mezclaron con una solución de ácido tungstico (CARLO ERBA Reagents 97 %) al 5% peso con respecto al óxido de circonio. La dispersión del ácido tungstico se realizó previamente en etanol absoluto (J.T.Baker 100 %), una vez

disuelto el ácido en el alcohol (etanol) se mezclaron con los hidróxidos y se sometieron a ultrasonido durante 1 hora con la finalidad de dispersar el metal en el material. Posteriormente a los materiales se les dio una etapa de secado durante 24 h a 100°C.

Como último paso en la síntesis del material fosfo-tungstado se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

En la figura 2-3 se puede observar el resumen del proceso para la preparación de la circonia fosfo-tungstada.

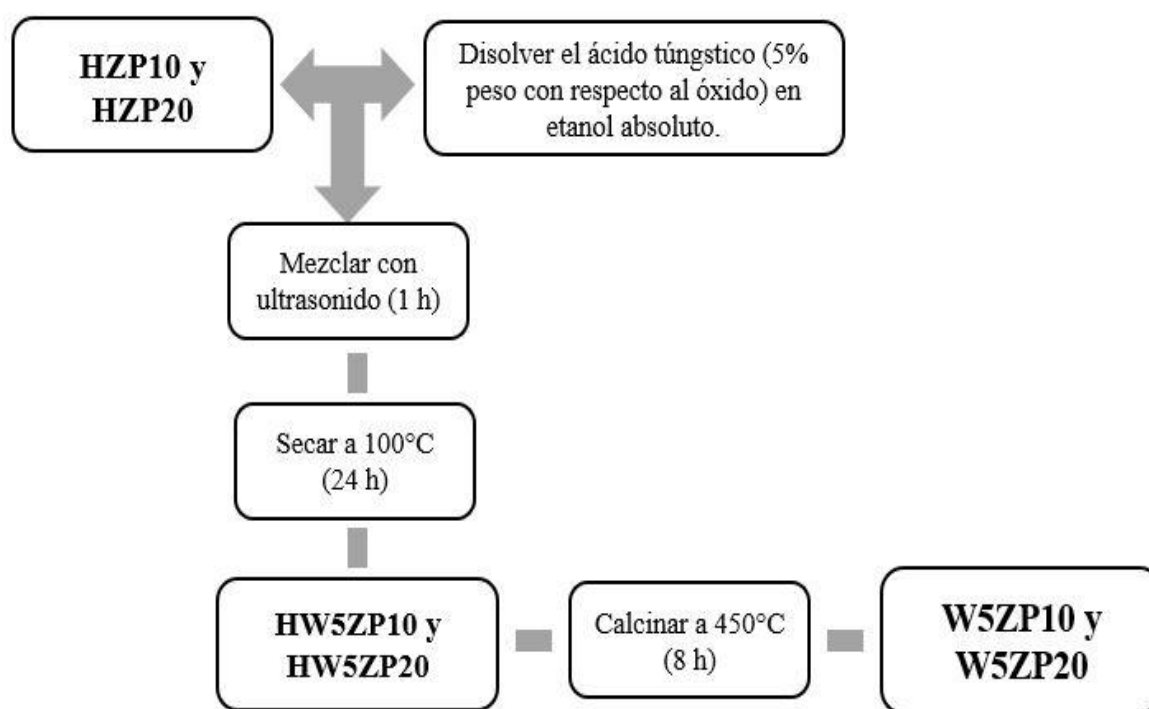


Figura 2-4 Esquema de la síntesis de la circonia fosfo-tungstada por el método sol-gel modificado.

2.3.4 Circonia fosfatada método convencional

Para la preparación de estos materiales se partió del hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$). Los hidróxidos se mezclaron con una solución de ácido fosfórico (Productos Químicos Monterrey 85 %) al 10 % y 20 % peso con respecto al óxido de circonio dependiendo el material que se sintetizara. La solución se tuvo durante 30 min con agitación constante y posterior a eso se

sometió a ultrasonido durante 1 hora con la finalidad de dispersar el ácido con el material. Posteriormente a los materiales se les dio una etapa de secado durante 24 h a 100°C.

Como último paso en la síntesis del material fosfo-tungstado se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

En la figura 2-4 se puede observar el diagrama del proceso para la preparación de la circonia fosfatada por el método convencional.

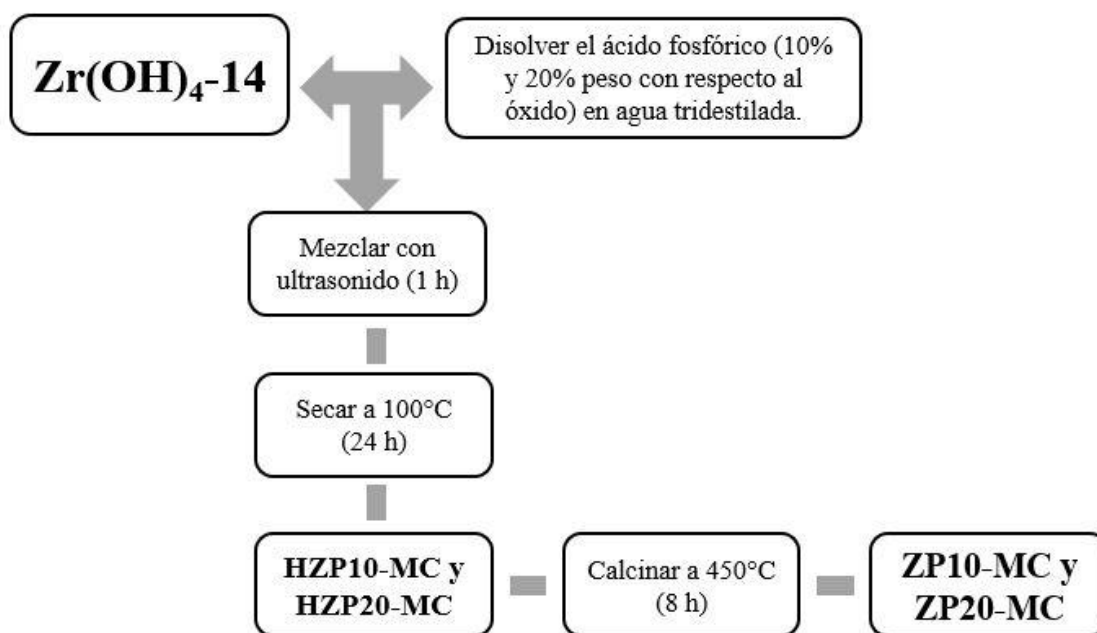


Figura 2-5 Esquema de la síntesis de la circonia fosfatada por el método sol-gel convencional.

2.3.5 Circonia fosfo-tungstada método convencional

Para la preparación de estos materiales se partió del hidróxido de circonio fosfatado (HZP10-MC y HZP20-MC). Los hidróxidos se mezclaron con una solución de ácido tungstico (CARLO ERBA Reagents 97 %) al 5 % peso con respecto al óxido de circonio. La dispersión del ácido tungstico se realizó previamente en etanol absoluto (J.T.Baker 100 %), una vez disuelto el ácido en el alcohol (etanol) se mezclaron con los hidróxidos y se sometieron a ultrasonido durante 1 hora con la finalidad de dispersar el metal en el material.

Como último paso en la síntesis del material fosfo-tungstado se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

En la figura 2-5 se puede observar el diagrama del proceso para la preparación de la circonia fosfo-tungstada por el método sol-gel convencional.

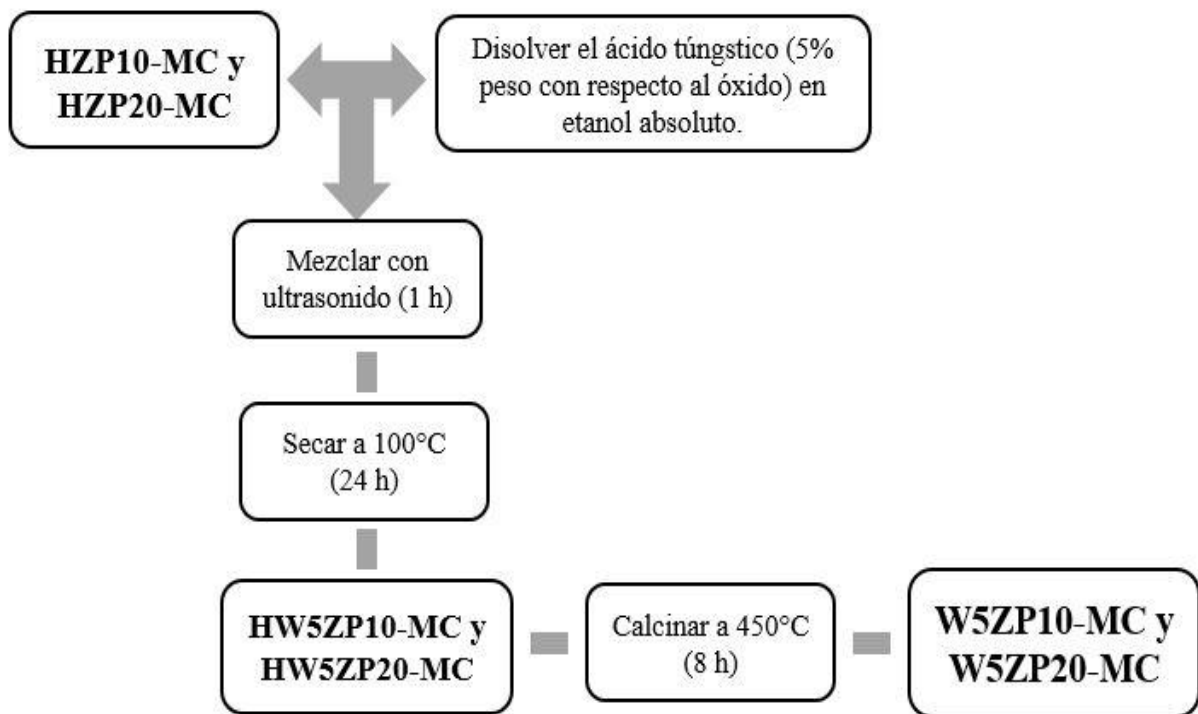


Figura 2-6 Esquema de la síntesis de la circonia fosfo-tungstada por el método sol-gel convencional.

En la tabla 2-1 se describen los materiales sintetizados, en la cual los porcentajes indicados de ión fosfato y tungsteno, son todos porcentaje en peso calculado con base al óxido de circonio puro. Todos los materiales que se presentan en la tabla siguiente tuvieron un tiempo de añejamiento de 14 días con excepción del ZrO₂-3 el cual tuvo un tiempo de añejamiento de 3 días.

Tabla 2-1 Descripción de los materiales sintetizados

Nomenclatura	Método	% PO ₄	% W
ZrO ₂ -3	Convencional	-	-
ZrO ₂ -14 (ZrO ₂)	Convencional	-	-
ZP10	Modificado	10	-
ZP10-MC	Convencional	10	-
ZP20	Modificado	20	-
ZP20-MC	Convencional	20	-
W5ZP10	Modificado	10	5
W5ZP10-MC	Convencional	10	5
W5ZP20	Modificado	20	5
W5ZP20-MC	Convencional	20	5

2.4 Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados se estudiaron mediante diferentes métodos de análisis con el objetivo de conocer sus propiedades físico-químicas. A continuación, se describen cada una de las técnicas realizadas en cada caso.

2.4.1 Análisis térmicos (DSC-TGA)

La termogravimetría (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son algunas de las técnicas más utilizadas para evaluar el efecto de la temperatura sobre los materiales [49,50]. Estos análisis nos proporcionan principalmente información tal como la descomposición de los materiales precursores, la temperatura de estabilización de la estructura cristalina y las transiciones de fase presentes en un material catalítico mientras que la muestra se somete a calentamiento; por lo general a una velocidad de calentamiento lineal.

En este trabajo se emplearon las técnicas de análisis, TGA y DSC, usando un equipo analizador térmico simultáneo TA Instruments STD 2960 DSC-TGA. Las muestras de los

precursores de los catalizadores (hidróxido de circonio puro, hidróxido de circonio modificado con ión fosfato y el hidróxido de circonio fosfo-tungstado) y se efectuaron en atmosfera oxidante (30 mL/min de aire) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900°C.

2.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de caracterización cualitativo nos permitió identificar los grupos funcionales existentes en los materiales midiendo la fracción absorbida de la radiación infrarroja, debido a que las moléculas tienen frecuencias específicas las cuales están asociadas directamente con sus movimientos rotacionales y vibracionales. La absorción infrarroja resulta de cambios en el estado vibracional y rotacional de un enlace molecular.

Los espectros de infrarrojo (FTIR) de los materiales catalíticos reportados en la presente investigación se registraron en un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum 100. Las mediciones se realizaron en el infrarrojo medio en el rango comprendido entre 450-4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos. Las pastillas de bromuro de potasio se prepararon en una proporción muestra: KBr = 1:100. Antes del análisis, se registró un espectro de fondo (background) de KBr respetando la proporción empleada para la elaboración de las pastillas.

2.4.3 Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)

En esta técnica de caracterización se midió la máxima fuerza ácida de los catalizadores mediante una titulación potenciométrica con solución de n-butilamina en acetonitrilo. La técnica se fundamenta en que la diferencia de potencial es provocada por el ambiente ácido que rodea la membrana del electrodo; por lo tanto, el potencial medido nos indica las propiedades ácidas de las partículas sólidas dispersas ^[51,52].

En este trabajo, cada análisis se realizó con 100 mg de muestra previamente seca a 100°C durante 48h. El material molido se colocó en un vaso de precipitado adicionándole 50 ml de acetonitrilo. Esta suspensión se agito usando una barra magnética y se le añadió al instante 0.05 ml de una solución tituladora de n-butilamina 0.025 N. El sistema se mantuvo en agitación vigorosa y constante durante 3 h. Al concluir este tiempo, se tomó el valor de electrodo inicial,

el cual indica la máxima fuerza ácida (M.F.A.) en mV de la suspensión y por ende los sitios ácidos superficiales, para lo cual se usó un potenciómetro Cole Parmer Chemcadet. La titulación continua hasta que la solución alcanzó el equilibrio y el punto final de la valoración indica la concentración total de los sitios ácidos (meq de n-BTA/g-catalizador).

2.4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el difractograma DRX es único para cada material. Las medidas 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 rayos X definida. Además, proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito, entre otros ^[50].

Los parámetros de difracción de rayos X de los materiales sintetizados se obtuvieron en un Difractor de Rayos X, marca Bruker, modelo D8 Discover, el cual utilizo radiación Cu-K α ($\lambda=0.15406$ nm), las líneas de difracción se obtuvieron en el rango 5-90° en la escala 2 θ , con pasos de 0.04°. El tamaño de cristalito fue determinado por la ecuación de Debye-Scherrer, la cual se muestra en (4).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Donde D es el tamaño del cristalito expresado en nm, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada en nm, θ es el ángulo de Bragg en radianes y β es el ancho del pico máximo de difracción a la altura media (FWHM) en radianes.

2.4.5 Descomposición de alcoholes

Los materiales se evaluaron en la descomposición de 2-propanol, esta técnica se ha empleado para la evaluación de propiedades ácido-base, la vía de la descomposición es un indicio de la basicidad o acidez de un material catalítico.

Las pruebas se efectuaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo. Este sistema consta de tres secciones: el saturador, área de reacción y área de

identificación de análisis de productos. Para cada prueba se utilizó un microreactor de lecho fijo de vidrio en forma de “U” conteniendo 60 mg de muestra el cuál opera de forma continua.

La microplanta consta de un saturador de vidrio conectado en línea al reactor y es alimentado de gas nitrógeno con un flujo de 40 ml/min el cual sirve como medio de arrastre del alcohol. El nitrógeno saturado de alcohol a 10°C pasa directamente al reactor con temperaturas de reacción de 210, 220 y 250°C para el 2-propanol y 300°C para el etanol. Los productos de la reacción se analizan en línea en un cromatógrafo de gases marca Varian 3400-FTD equipado con una columna de acero de 2 metros de longitud empacada de Porapak Q.

CAPÍTULO 3

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis térmicos (DSC-TGA)

El comportamiento térmico de los precursores de los óxidos sintetizados se analizó desde temperatura ambiente hasta 900°C. Las muestras que se analizaron corresponden a los óxidos de circonio hidratados puros y a los fosfatados y fosfo-tungstados.

En la figura 3-1 se muestran los perfiles DSC-TGA desarrollados por el $Zr(OH)_4 \cdot 3H_2O$. Los cambios observados en el perfil DSC están relacionados con procesos endotérmicos y exotérmicos.

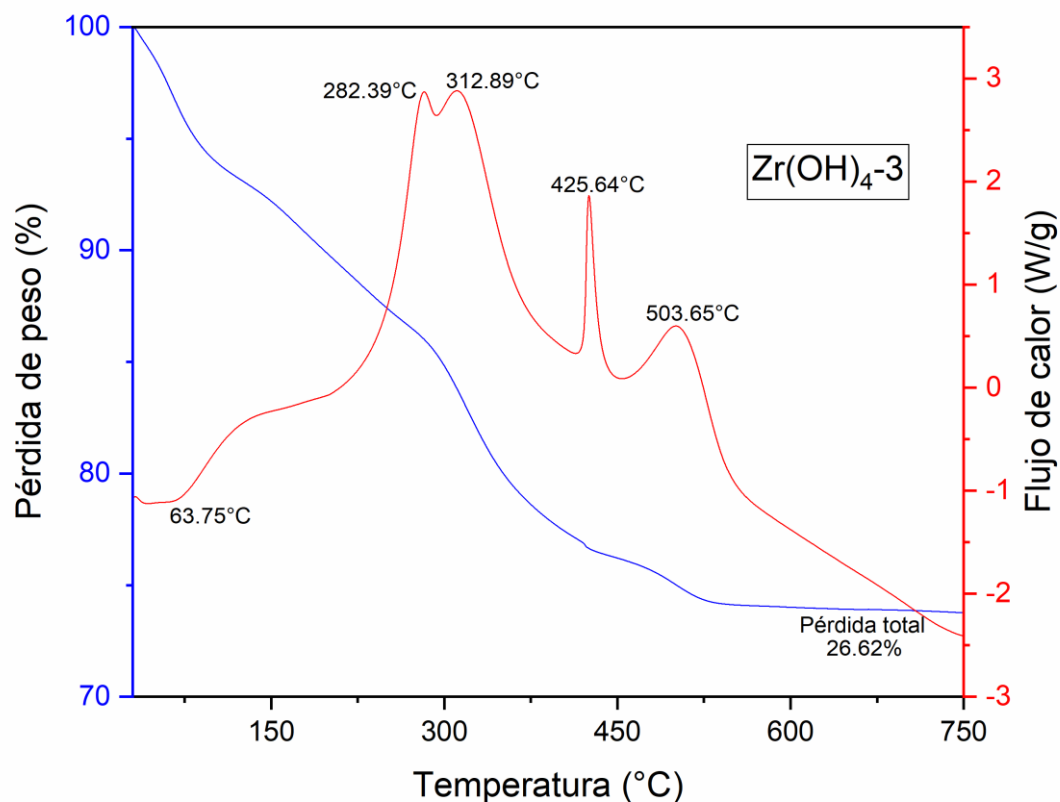


Figura 3-1 Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio puro con 3 días de añejamiento.

La eliminación de la humedad físicamente adsorbida originó una señal endotérmica alrededor de los 50°C [53,54]. Los cambios exotérmicos con máximos centrados a 282.39°C y 312.89°C se atribuyen a la combustión de grupos orgánicos residuales, debido a que el hidróxido se obtuvo a partir de la hidrólisis de un alcóxido [54,55]. Además, las señales exotérmicas observadas a 425.64°C y a 503.65°C se asignan a la transformación de un estado amorfo del óxido de circonio a un ordenamiento cristalino [53,54]. Posterior a esta última temperatura no se observan pérdidas de peso significativas en el perfil TGA. Esta serie de transformaciones provocaron una pérdida total de peso del 26.62 % (ver tabla 3-1).

En la tabla 3-1 se muestra un compilado con las pérdidas de peso (%) correspondientes a cada material en los rangos de temperatura en los que ocurren las pérdidas en peso de mayor relevancia.

Tabla 3-1 Porcentajes de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura.

Material	Pérdida de peso (%)			
	T _{amb} -100 °C	100 °C-500 °C	100 °C-900 °C	T _{amb} -900 °C
Zr (OH) ₄₋₃	5.93	19.03	20.69	26.62
HZP10	4.70	12.09	13.21	17.91
HZP20	4.82	13.96	14.88	19.70
HW5ZP10	6.33	10.23	11.04	17.37
HW5ZP20	5.73	10.27	11.18	16.91

En la figura 3-2 se muestra el perfil de TGA de todos los materiales en los cuáles se puede apreciar que en el rango comprendido entre T_{amb}-100°C se presenta una pérdida de peso similar en todos los casos, siendo el material HW5ZP10 el que muestra la mayor pérdida de peso, en el rango de 100-500°C se da la mayor reducción de masa en todos los materiales, siendo en el material Zr (OH)₄₋₃ el cual presenta la mayor pérdida de peso con alrededor de 19.03%. Entre 500-900°C la reducción de masa ya no es tan significativa oscilando entre 0.81-1.66 % del peso total dependiendo del material.

La mayor y menor pérdida de peso se dio en los hidróxidos Zr (OH)₄₋₃ y HW5ZP20 respectivamente.

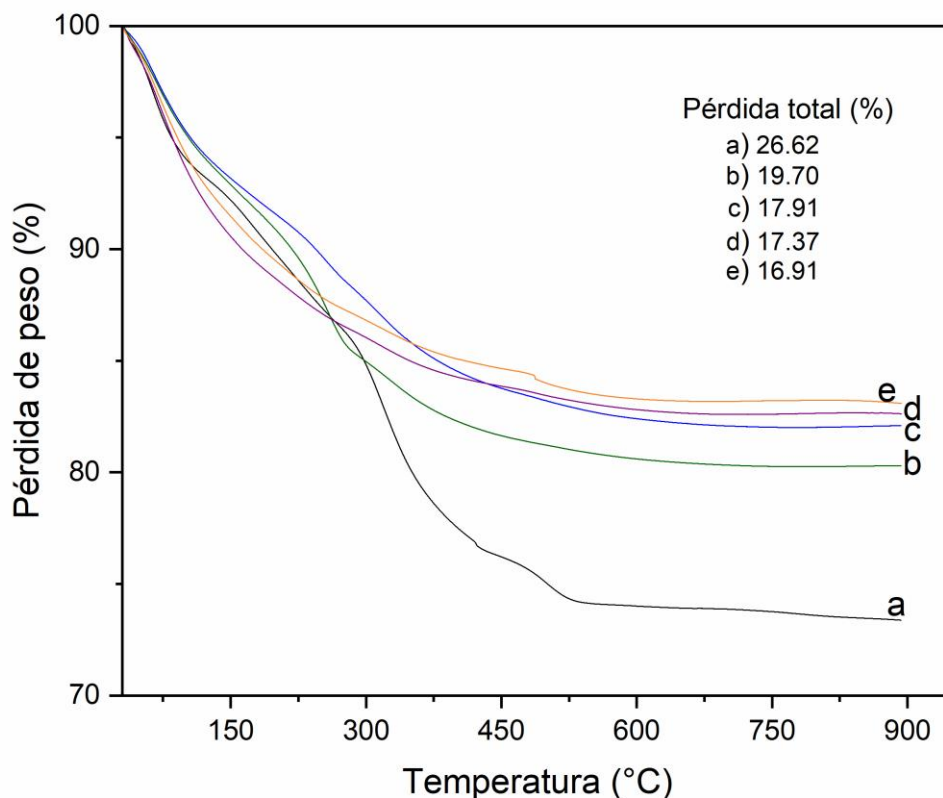


Figura 3-2 Perfiles TGA de la pérdida de peso de los hidróxidos: a) $Zr(OH)_4-3$, b) HZP20, c) HZP10, d) HW5ZP10 y e) HW5ZP20.

Las figuras 3-3 y 3-4 nos muestran los perfiles DSC-TGA de los hidróxidos de circonio fosfatados (HZP10 y HZP20), preparados por la síntesis modificada, además en este trabajo como se reportó anteriormente se adicionó ácido fosfórico en lugar del sulfúrico, con la adición del ión fosfato en una relación de 10 y 20 % peso. En los perfiles de la figura 3-3, 3-4 y en la figura 3-2 se observa que la pérdida de peso disminuyó del 26.62 % al 17.91 % y 19.70 % de los materiales HZP10 Y HZP20 respectivamente, este comportamiento es consecuencia de la adición del ión fosfato.

Es importante mencionar que basándonos en la pérdida de peso no habría evidencia de que exista evacuación de especies de fosfato, como se mostraba en la tabla 3-1 y en la figura 3-2, a temperatura superior a los 500°C no se presentan cambios de peso significativos en los perfiles

TGA de ninguno de los materiales. Debido a este comportamiento se puede inferir que existe una fuerte interacción entre el fósforo y el óxido de circonio. En el caso de los xerogeles de circonia sulfatada se ha reportado que los iones sulfato comienzan a descomponerse a partir de 570-800°C, generando una señal endotérmica en el perfil DTA y una marcada pérdida de peso en la curva TGA [55,56]. Este tipo de señales no se tiene en estos materiales, por lo cual se confirma que no existe pérdida de iones fosfato de la estructura de la circonia. Un análisis posterior mediante FTIR a un material fosfatado confirma la existencia de iones fosfato a temperaturas de calentamiento de 900°C lo cual confirma el fuerte enlazamiento de estas especies.

En las figuras 3-3 y 3-4 se reportan los perfiles DSC-TGA de los hidróxidos de circonio fosfatados al 10 y 20 % peso.

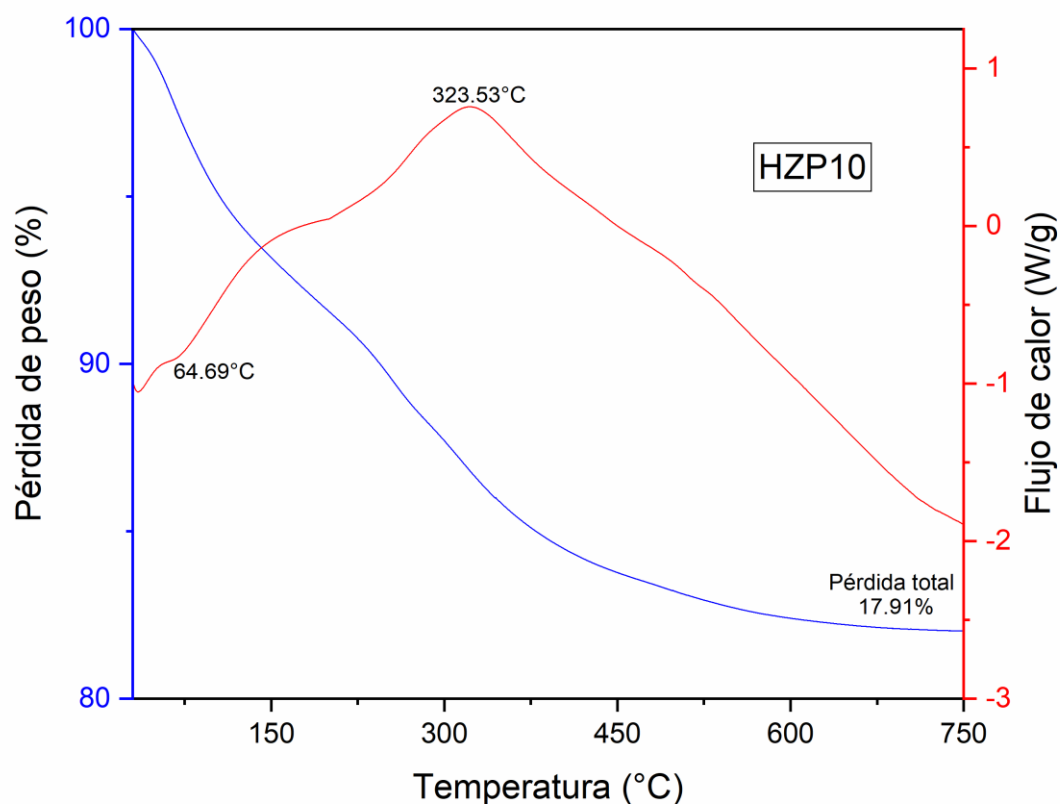


Figura 3-3 Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio modificado con ión fosfato al 10 %.

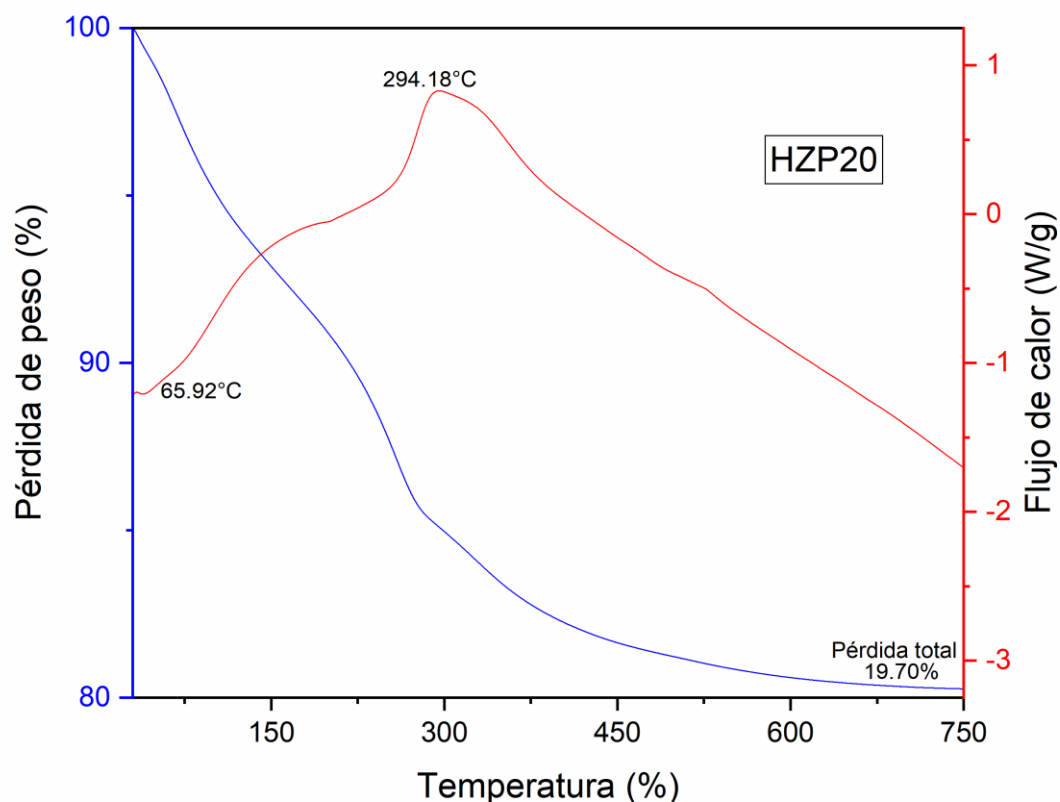


Figura 3-4 Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio modificado con ión fosfato al 20 %.

En los perfiles DSC-TGA de xerogeles de las circonias fosfatadas, la pérdida de peso registrada en el rango de 100-380°C se debe a la deshidratación y procesos de deshidroxilación, así como a la eliminación de especies carbonosas de la superficie [55]; Por otro lado, se puede apreciar en los perfiles de TGA de las circonias fosfatadas presentan las mismas etapas de pérdida de peso, mostrando como principal diferencia entre ambos la disminución en el porcentaje de pérdida de peso. Cuando la cantidad de ión fosfato es mayor al 10% peso, el porcentaje de pérdida de peso subió ligeramente debido al aumento del % peso de ión fosfato en el catalizador. La razón por la cual se tiene una menor pérdida de peso en ZP10 puede ser debido a la estabilidad térmica que le proporcionan los iones fosfato (PO_4)⁻³ unidos a la circonia de una manera más fuerte que los grupos hidroxilo, esto se ha determinado en las circonias sulfatadas [57]. Por ende, se infiere que para remover de la superficie de la circonia los iones

fosfato se requiere de altas temperaturas, dado que a bajas temperaturas esto no puede suceder retrasando la formación de una nueva fase cristalina, impidiendo o ralentizando el crecimiento de grano.

Las figuras 3-5 y 3-6 nos muestran los perfiles DSC-TGA de los hidróxidos de circonio fosfo-tungstados (HW5ZP10 y HW5ZP20), preparados por una síntesis modificada con la adición del ión fosfato en una relación 10 y 20 % peso y con 5 % peso de tungsteno. En ambos materiales se observó una ligera disminución en el porcentaje de pérdida de peso con respecto a los materiales puro y fosfatados, obteniendo 17.37 % y 16.91 % para los materiales HW5ZP10 y HW5ZP20 respectivamente (tabla 3-1 y figura 3-2).

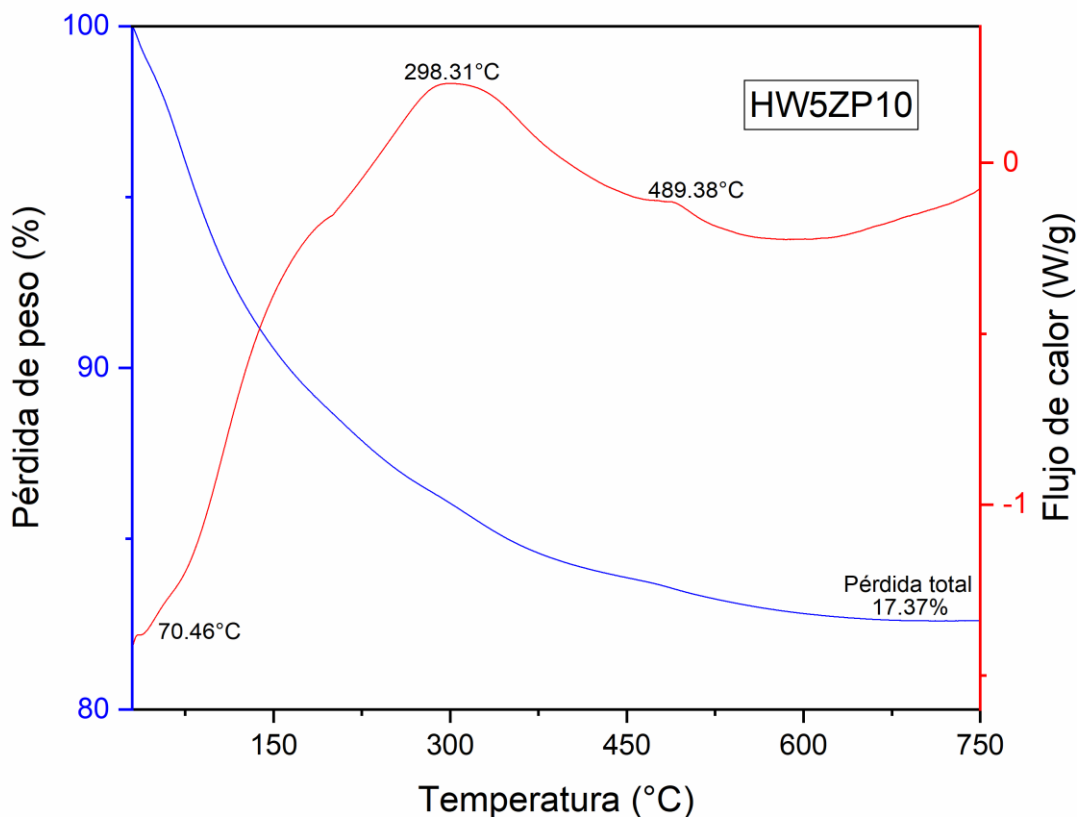


Figura 3-5 Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio fosfo-tungstado al 10 %.

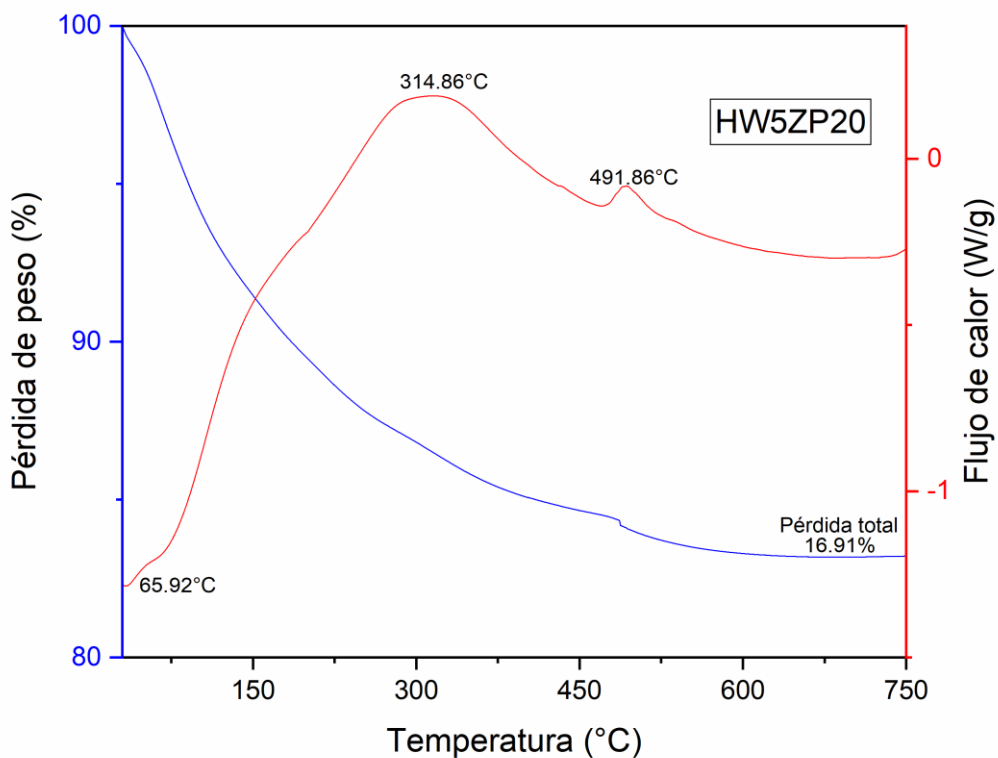


Figura 3-6 Perfil DSC-TGA del hidróxido de circonio fosfo-tungstado al 20 %.

En los perfiles DSC-TGA de los materiales fosfo-tungstados se puede observar que, con la introducción del tungsteno, los picos máximos observados en HZP10 y HZP20 sufren un corrimiento de 298.31°C a 314.86°C, así como la aparición de dos señales exotérmicas a 489.38°C a 491.86°C respectivamente, estas dos últimas señales indican que el tungsteno está causando un retraso en la cristalización del óxido de circonio.

3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro infrarrojo del material ZrO_2 el cual fue calcinado a 450°C, se muestra en la figura 3-7. Se observa una intensa banda en el rango de 800-400 cm^{-1} , las señales 754, 577 y 535 cm^{-1} son características de los estiramientos Zr-O, los cuáles son propios del óxido de circonio [58,59,60]. Las bandas observadas en 1114, 1427 cm^{-1} y pequeñas bandas en 1450-880 cm^{-1} son

atribuidas a vibraciones C-C, estiramientos C-H y restos de compuestos orgánicos en la circonia, respectivamente. En el espectro infrarrojo también se presenta una señal en 1635 cm^{-1} , esta es atribuida a vibraciones de flexión de los enlaces $-(\text{H-O-H})-$ [6,61]. Para esta temperatura de calcinación, el espectro presenta pequeñas bandas entre $2927\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$, producidos por flexiones simétricas y asimétricas del enlace C-H asociados a grupos CH_2 relacionados a grupos alifáticos [62]. En la región $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la cual es asignada a la frecuencia de estiramiento de los enlaces O-H se presenta una señal centrada en 3424 cm^{-1} . Las pequeñas bandas observadas en 3852 y 3746 cm^{-1} se asignan a grupos O-H unidos a cationes Zr^{4+} (tipo I) y enlace O-H (tipo II) coordinados con más de un catión [58,59]. Para ver algunas tablas de señales infrarrojo ver Anexo A.

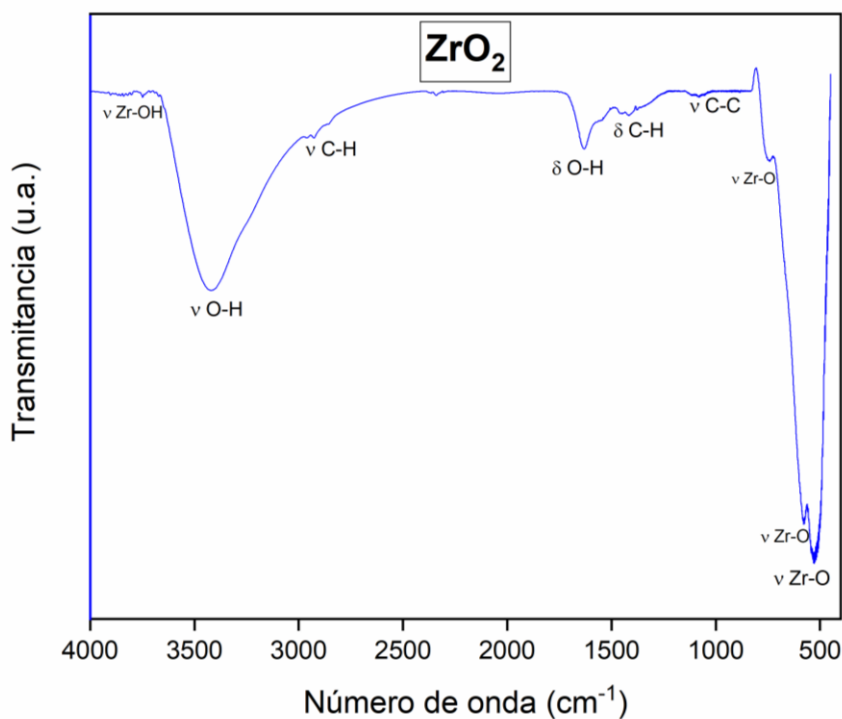


Figura 3-7 Espectro FT-IR del óxido de circonio calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 3-8 se muestra el espectro correspondiente al hidróxido de circonio preparado por el método sol-gel convencional ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) y los hidróxidos de circonio fosfatados (HZP10 y HZP20) obtenidos por el método sol-gel modificado.

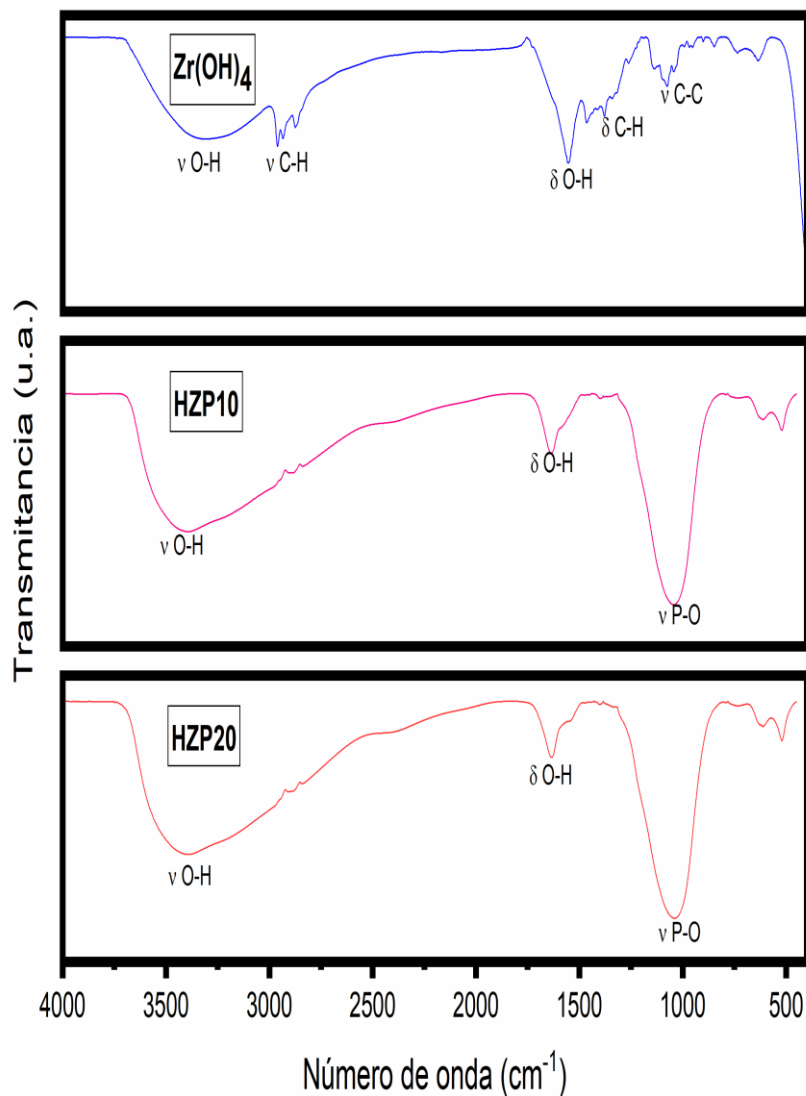


Figura 3-8 Espectros FT-IR del hidróxido de circonio puro y los hidróxidos de circonio modificados con el 10 y 20 % de ión fosfato.

En lo que se refiere al hidróxido de circonio se observa que la banda comprendida entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ atribuida a los grupos hidroxilo al igual que la banda presentada en los hidróxidos modificados es muy ancha y pronunciada, también en 1558 cm^{-1} se encuentra una banda atribuida a vibraciones de flexión de los enlaces $-(\text{H-O-H})-$ [6,61]. Cabe recalcar que adicionalmente aparecen las bandas en $1071, 1382\text{ cm}^{-1}$ y pequeñas bandas en $1450-880\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a vibraciones C-C, estiramientos C-H y restos de compuestos orgánicos en la circonia, respectivamente. Presenta también bandas entre $3010-2840\text{ cm}^{-1}$, producidos por

flexiones simétricas y asimétricas del enlace C-H asociados a grupos CH_2 relacionados a grupos alifáticos [62]. Todas estas señales se ven más pronunciadas y anchas en el hidróxido de circonio previo a su calcinación, posteriormente las señales y bandas se ven disminuidas en su intensidad como efecto del tratamiento térmico al que fue sometido. En relación con los hidróxidos modificados vemos al igual que en el hidróxido de circonio la presencia de una banda entre $750\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ es asociada al circonio hidroxilado $[\text{Zrx}(\text{OH})_y]$ [60]; Se observa una banda atribuida a estiramientos de enlaces P-O entre $1250\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, esto concuerda con lo reportado por Cruz K y cols. [41], Hernández y cols. [59], Yadav y cols. [19] y Tarafdar y cols. [61] en sus respectivos trabajos en los que modificaron la circonia con fosfato diamónico y ácido fosfórico.

En la figura 3-9 se muestran los espectros correspondientes a los óxidos de circonio modificados con ión fosfato por el método sol-gel modificado (ZP10 y ZP20).

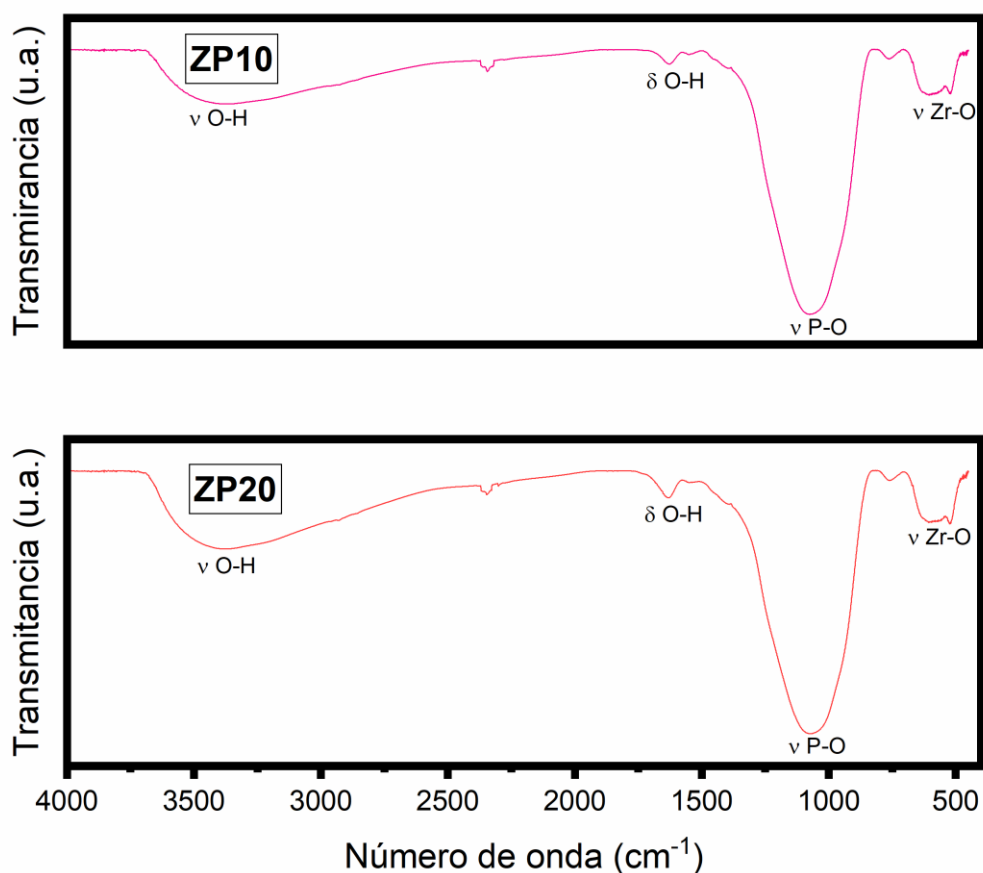


Figura 3-9 Espectros FT-IR de los óxidos de circonio modificados con ión fosfato al 10 y 20 % calcinados a 450°C .

Se observa un desplazamiento de la banda de los estiramientos de Zr-O con señales a 634 y 518 cm^{-1} , esto debido a la interacción del ión fosfato con el óxido de circonio siendo consecuencia de su adición durante la síntesis. Además, en los espectros infrarrojo se observan las señales atribuidas a los estiramientos de enlaces O-H con una intensidad mayor con respecto a sus precursores y al material puro, dichas señales están ubicadas 3600-3200 cm^{-1} y una señal débil a 1636 cm^{-1} atribuida a vibraciones de flexión de tipo $-(\text{H-O-H})-$ [58,59]. Esto último se debe a que el agua fisisorbida presenta una mayor interacción con los iones fosfato adicionados. Al igual que el hidróxido precursor de estos materiales se observa la banda atribuida a frecuencias de alargamientos del enlace P-O en el rango de 1250-900 cm^{-1} [19,41,59,60].

En la figura 3-10 se muestra el espectro correspondiente a los hidróxidos de circonio fosfo-tungstados (HW5ZP10 y HW5ZP20).

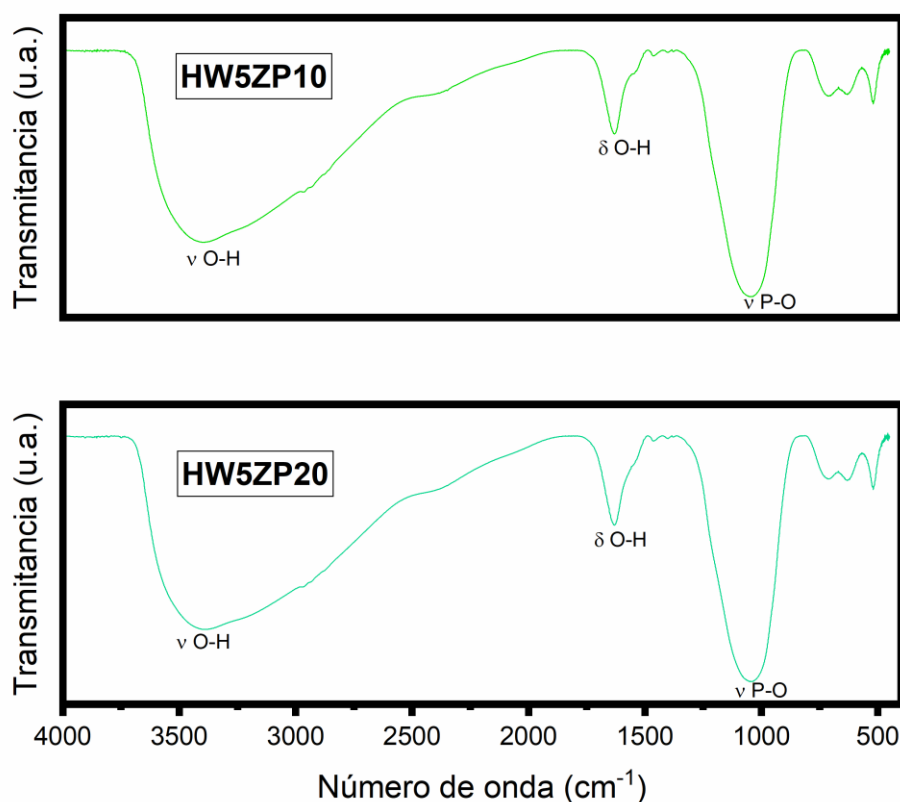


Figura 3-10 Espectros FT-IR de los hidróxidos de circonio fosfo-tungstados con 5 % peso de tungsteno y con el 10 y 20 % peso de ión fosfato.

Los espectros infrarrojos se muestran muy similares al de los hidróxidos de circonio fosfatados (HZP10 y HZP20), se observan las bandas mucho más anchas y pronunciadas en el rango de 3600-3200 cm^{-1} al igual que la observada a 1628 cm^{-1} ambas señales relacionadas a vibración y estiramiento de grupos O-H, respectivamente. Además, presenta la señal en el rango de 1250-900 cm^{-1} característica del enlace P-O. Una diferencia para destacar es que en el rango de 800-400 cm^{-1} se presentan las señales de las especies metálicas, por lo cual se infiere la presencia de tungsteno (W-O), misma región en donde se identifican las señales de estiramiento de enlace Zr-O, lo cual se corrobora con los espectros de los materiales puros, en este caso se observa en los análisis de estas muestras que la banda que se muestra en los hidróxidos fosfo-tungstados se muestre un poco más ancha e intensa que en los óxidos fosfatados.

En la figura 3-11 se muestra el espectro correspondiente a los óxidos de circonio fosfo-tungstados (W5ZP10 y W5ZP20).

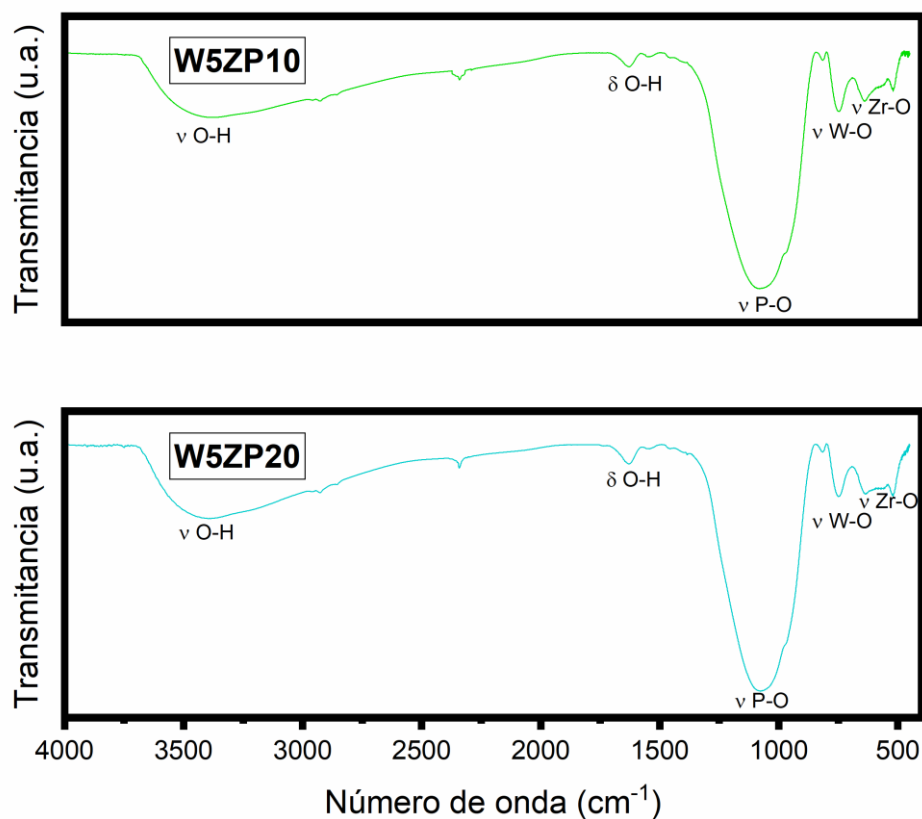


Figura 3-11 Espectros FT-IR de los óxidos de circonio fosfo-tungstados con 5 % peso de tungsteno y con el 10 y 20 % peso de ión fosfato.

En los espectros infrarrojo se muestra muy similar al de los óxidos de circonio fosfatados (ZP10 y ZP20), se observan las bandas un poco más anchas y pronunciadas en el rango de 3600-3200 cm^{-1} al igual que la observada a 1628 cm^{-1} ambas señales relacionadas a vibración y estiramiento de grupos O-H, respectivamente. Además, la señal presente en el rango de 1250-900 cm^{-1} característica de enlaces P-O se observa más intensa con respecto a los óxidos fosfatados. Una diferencia para destacar es que en el rango de 800-400 cm^{-1} se presentan las señales de las especies metálicas, por lo cual se infiere la presencia de tungsteno (W-O), misma región en donde se identifican las señales de estiramiento de enlace Zr-O, lo cual se corrobora con los espectros de los materiales puros. Esto último da como resultado que la banda que identifica a los óxidos fosfo-tungstados se observe más ancha e intensa que en los óxidos fosfatados discutidos anteriormente.

En la figura 3-12 se muestran los espectros correspondientes a los hidróxidos de circonio fosfatados sintetizados por el método convencional (HZP10-MC y HZP20-MC) y los óxidos de circonio modificados con ión fosfato por el método convencional (ZP10-MC y ZP20-MC).

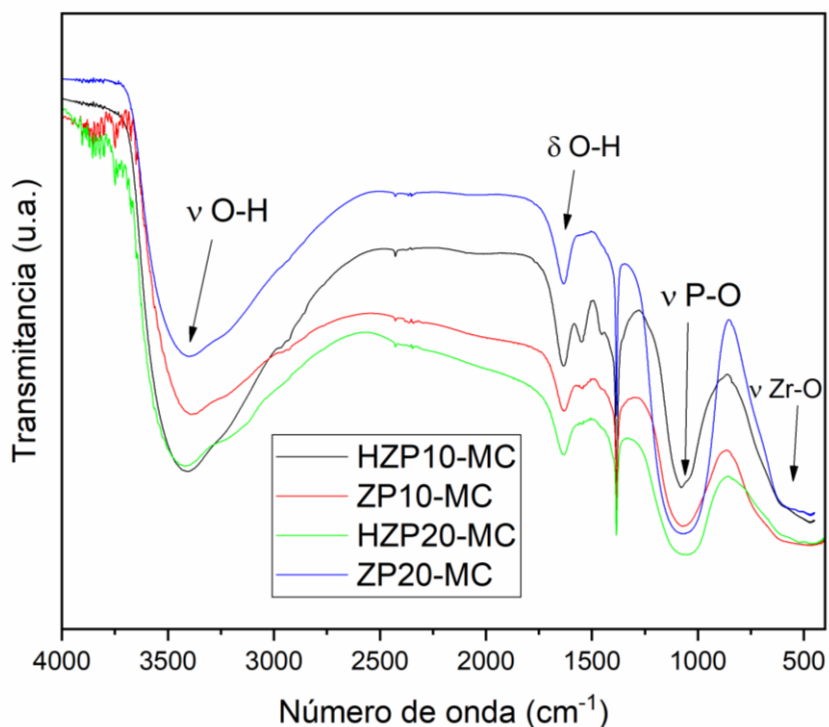


Figura 3-12 Espectros FT-IR de los materiales HZP10-MC, ZP10-MC, HZP20-MC y ZP20-MC.

Se observa en todos los materiales una señal ancha atribuida a los estiramientos Zr-O con señales alrededor de los 634 cm^{-1} , la cual sufre un ligero desplazamiento con respecto a la que presenta el material puro (figura 3-7) esto debido a la interacción del fósforo con el óxido de circonio siendo consecuencia de su adición. Además, en los espectros infrarrojo se observan las señales atribuidas a los estiramientos de enlaces O-H con una intensidad mayor con respecto a sus precursores y al material puro, dichas señales están ubicadas $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y una señal débil alrededor de 1630 cm^{-1} atribuida a vibraciones de flexión de tipo $-(\text{H-O-H})-$ [58,59]. Esto último se debe a que el agua fisisorbida presenta una mayor interacción con los iones fosfato adicionados. Al igual que el hidróxido precursor de estos materiales se observa la banda atribuida a frecuencias de alargamientos del enlace P-O en el rango de $1250\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ [19,41,59,60].

En la figura 3-13 se muestran los espectros correspondientes a los hidróxidos de circonio fosfo-tungstados sintetizados por el método convencional (HW5ZP10-MC y HW5ZP20-MC) y los óxidos de circonio modificados con ión fosfato y tungsteno por el método convencional (W5ZP10-MC y W5ZP20-MC). Para ver algunas tablas de señales infrarrojo ver Anexo A.

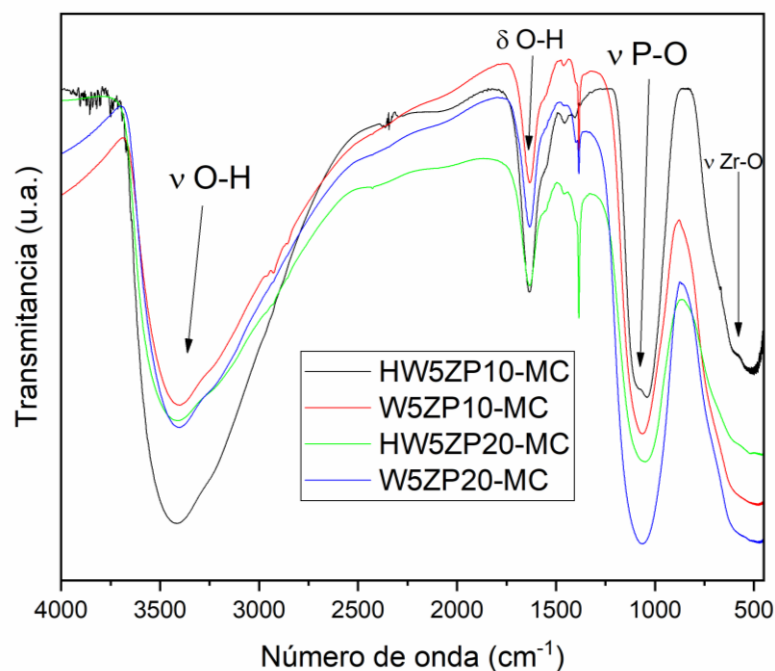


Figura 3-13 Espectros FT-IR de los materiales HW5ZP10-MC, W5ZP10-MC, HW5ZP20-MC y W5ZP20-MC.

Se observa en todos los materiales una señal ancha atribuida a los estiramientos Zr-O con señales alrededor de los 630 cm^{-1} , la cual sufre un ligero desplazamiento con respecto a la que presenta el material puro (figura 3-7) esto debido a la interacción del fósforo con el óxido de circonio siendo consecuencia de su adición. Además, en los espectros infrarrojo se observan las señales atribuidas a los estiramientos de enlaces O-H con una intensidad mayor con respecto a sus precursores y al material puro, dichas señales están ubicadas $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y una señal débil alrededor de 1630 cm^{-1} atribuida a vibraciones de flexión de tipo $-(\text{H-O-H})-$ [58,59]. Esto último se debe a que el agua fisisorbida presenta una mayor interacción con el ión fosfato adicionado. Al igual que el hidróxido precursor de estos materiales se observa la banda atribuida a frecuencias de alargamientos del enlace P-O en el rango de $1250\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ [19,41,59,60]. Una diferencia para destacar es que en el rango de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se presentan las señales de las especies metálicas, por lo cual se infiere la presencia de tungsteno (W-O), misma región en donde se identifican las señales de estiramiento de enlace Zr-O, lo cual se corrobora con los espectros de los materiales puros.

Esto último da como resultado que la banda que identifica a los óxidos fosfo-tungstados se observe más ancha e intensa que en los óxidos fosfatados discutidos en el párrafo anterior.

Con los análisis realizados de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se corrobora la presencia de especies de fósforo en los óxidos sintetizados con el ácido fosfórico. Además, en la figura 3-14 se muestra el comportamiento de la intensidad de las señales atribuidas a las vibraciones asociadas a los enlaces P-O.

Es importante destacar que a diferencia de lo que sucede con las circonias sulfatadas como observaron Hammouda B y Ghorbel A. [4] se tiene una pérdida considerable de peso indicando que conforme la temperatura aumenta es más fácil que se desprendan los grupos sulfatos, al fosfatarla apreciamos como las señales características de los enlaces P-O prevalecen inclusive a temperaturas altas, específicamente 900°C .

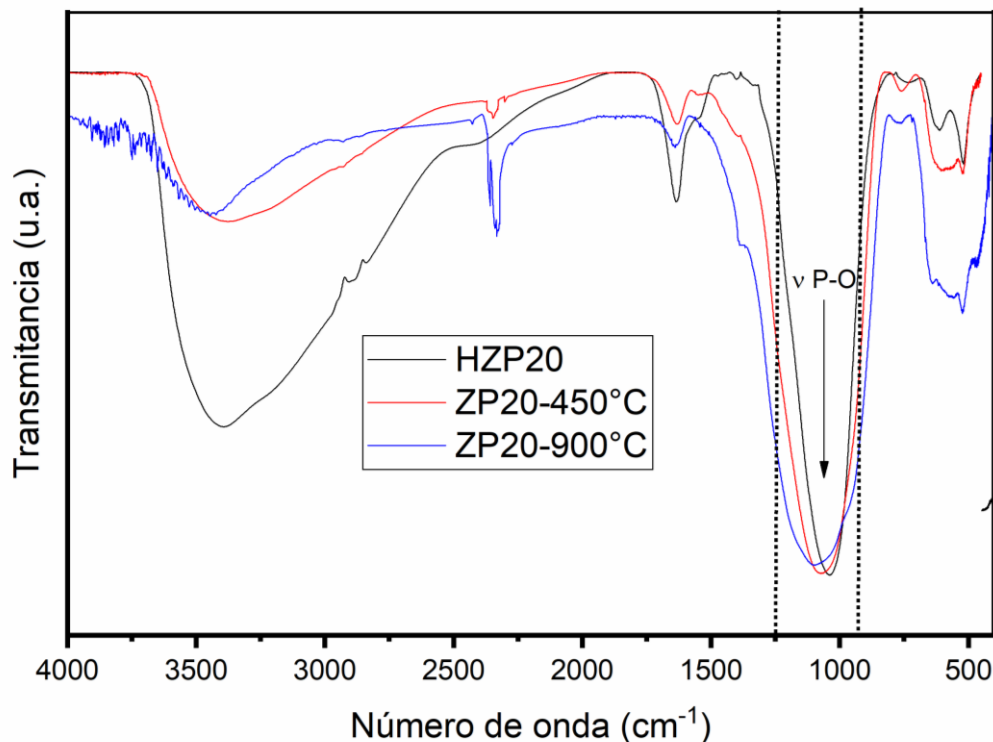


Figura 3-14 Espectros FT-IR de la circonia fosfatada al 20 % a diferentes temperaturas.

3.3 Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)

La determinación de la acidez superficial (fuerza, cantidad de sitios ácidos y acidez total) de los materiales sintetizados fue llevada a cabo mediante la titulación potenciométrica con solución de n-butilamina en acetonitrilo ^[51,52]. El criterio adoptado para realizar la interpretación de los resultados establece que la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los materiales evaluados es determinada por el valor inicial del potencial de electrodo (E_i) expresado en mV. La distribución de la fuerza de los sitios ácidos se clasifica de acuerdo con la siguiente escala: $E > 100$ mV (s.a.m.f. – sitios ácidos muy fuertes), $0 < E < 100$ mV (s.a.f. – sitios ácidos fuertes), $-100 < E < 0$ mV (s.a.d. – sitios ácidos débiles) y $E < -100$ mV (s.a.m.d. – sitios ácidos muy débiles).

En la tabla 3-2 se muestran los valores de máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sólidos preparados, resaltando que los materiales modificados con ión fosfato y fosfo-tungstados presentaron valores por encima de los 130 mV, mostrando diferencias atribuidas a la cantidad

de fósforo y/o tungsteno que se impregnó en los materiales; mientras que los sólidos puros presentaron únicamente valores de M.F.A. de -68.5 y -72.1 mV, respectivamente para el ZrO₂-3 y el ZrO₂-14.

Tabla 3-2 Valores de M.F.A. y acidez total de los materiales sintetizados.

Material	M.F.A. (mV)	Acidez total (meq de n-BTA/g)
ZrO ₂ -3	-68.5	0.3750
ZrO ₂ -14	-72.1	0.3625
ZP10	130.6	0.4250
ZP20	166.7	0.4875
W5ZP10	159.3	0.5000
W5ZP20	162.9	0.5625

Por otra parte, el número total de miliequivalentes de n-butilamina, requeridos para llevar a cabo la neutralización de los sitios ácidos, confirmó una mayor concentración de sitios ácidos en los materiales modificados con respecto a los materiales puros.

En la figura 3-15 se muestra la curva de neutralización de los materiales **ZrO₂-3** y **ZrO₂-14**, en la cual se observa que ambos materiales presentan sitios ácidos débiles y muy débiles. En el perfil de estos materiales se observa una rápida neutralización de los sitios ácidos, alcanzando el equilibrio en -179.4 mV y requiriendo 0.375 meq de n-BTA para su neutralización en el material **ZrO₂-3**, mientras que para el material **ZrO₂-14** se requirieron 0.3625 meq de n-BTA y alcanzo el equilibrio en -177.7. Esto permite observar dos cosas la débil acidez que presentó el material puro, y que al menos en este material el tiempo de añejamiento no tiene un efecto significativo.

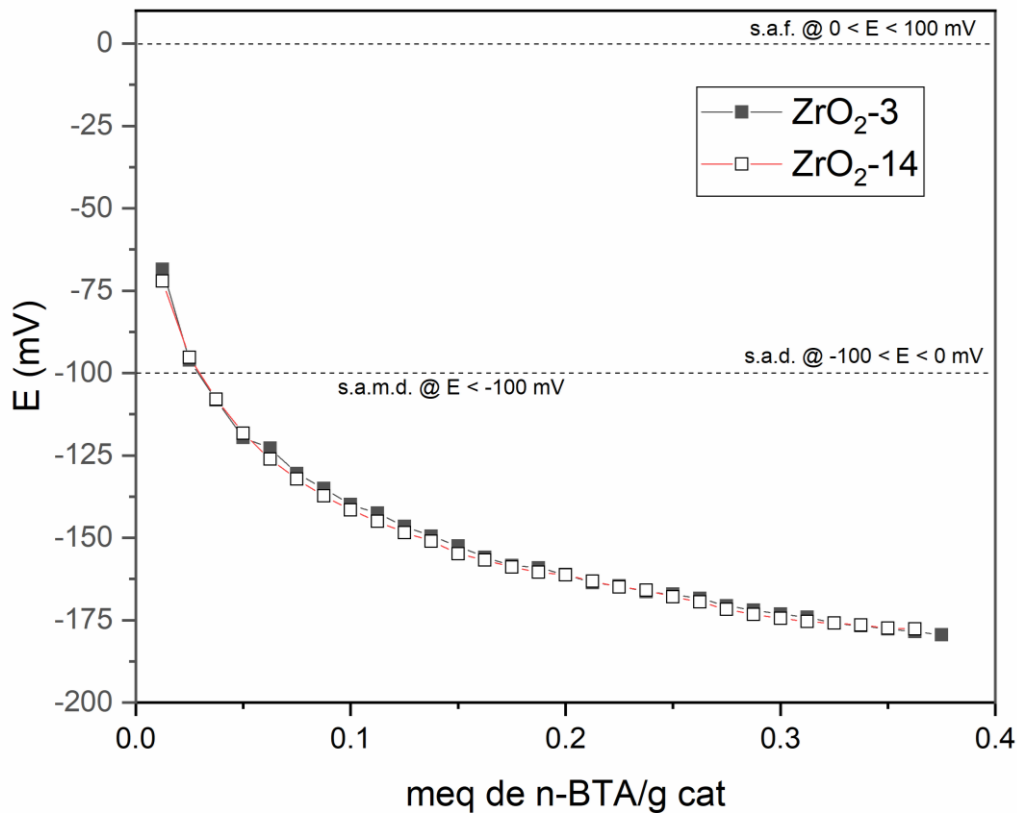


Figura 3-15 Perfil de neutralización de las circonias puras.

En la figura 3-16 se muestran los perfiles de neutralización de los materiales **ZrO₂-14**, **ZP10** y **ZP20** en los cuales se observa un aumento en la M.F.A. de -72.1, 130.6 y 166.7 mV, respectivamente. La cantidad de meq de n-BTA requeridos para la titulación fue de 0.3625 para el **ZrO₂-14**, 0.4250 para el **ZP10** y 0.4875 para el **ZP20**. Comparando en orden descendente la acidez total de los materiales mostrados en la figura 3-16 se tiene que: **ZP20 > ZP10 > ZrO₂-14**. El incremento de la acidez superficial de los materiales modificados con fósforo concuerda con lo reportado por Cruz K y cols. (2016), quienes observaron que el adicionar fósforo a la SBA-15 soportada en circonia ocasionó un aumento tanto en la acidez como en la M.F.A. del material sintetizado ^[41].

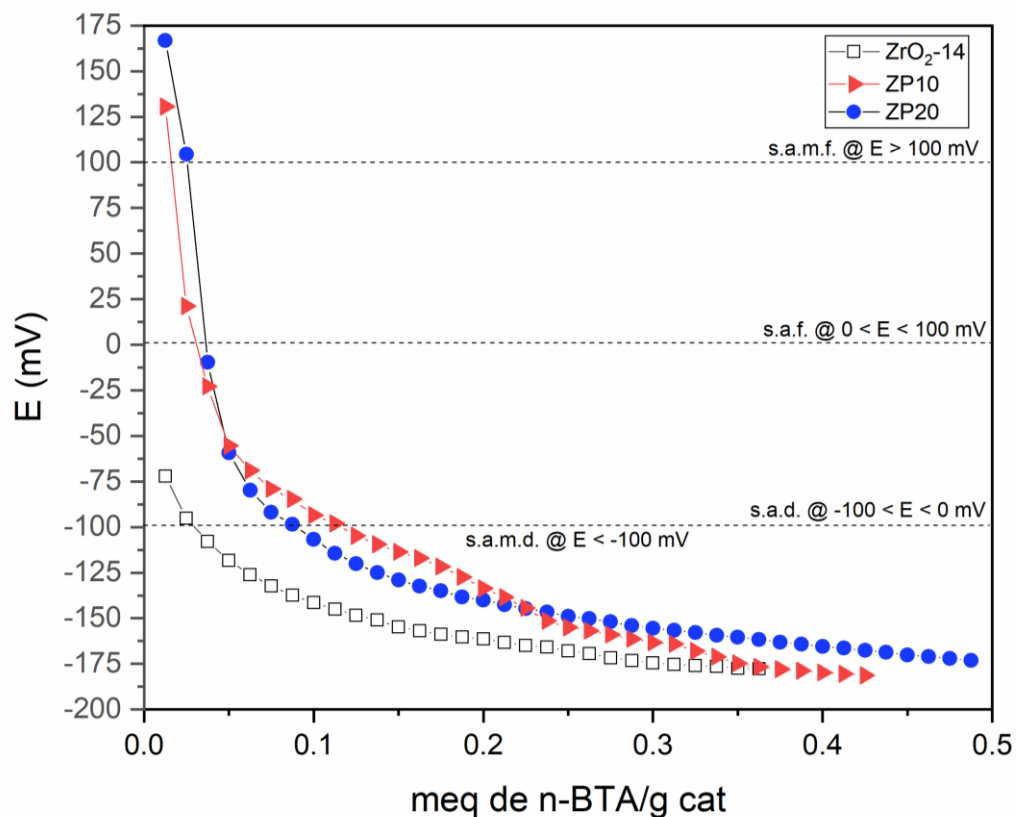


Figura 3-16 Comparativa del perfil de neutralización de los materiales ZrO_2-14 , ZP10 y ZP20.

En la figura 3-17 se muestran los perfiles de neutralización de los materiales modificados **ZP10**, **ZP20**, **W5ZP10** y **W5ZP20**, en todos los casos se observa un aumento notable en la M.F.A. comparándolos con el material **ZrO₂-14**; el material que presentó el mayor valor de M.F.A. fue el **ZP20** con 166.7 mV. Es importante aclarar que el hecho de presentar un valor de M.F.A. más elevado no significa que el material sea el que posee mayor acidez total, dado que está se determina por la cantidad de n-butilamina consumida durante la titulación potenciométrica para llevar a cabo la neutralización del material en cuestión. Los materiales modificados presentan, a diferencia del material puro, una distribución de sitios ácidos que comprende la mayoría de los tipos de fuerza de sitios ácidos dentro de la escala tomada como referencia. Los valores más elevados, en cuanto a gasto de meq se refiere, se encuentran con

0.5000 para el **W5ZP10** y 0.5625 para el **W5ZP20**, concluyendo con ello que los materiales fosfo-tungstados son los más ácidos. Ordenando en orden descendente la acidez total de los materiales mostrados en la figura 3-17 tenemos que: **W5ZP20** > **W5ZP10** > **ZP20** > **ZP10**. Esto se debe a la adición de oxoaniones en este caso el PO_4^{-3} [4, 40, 53] y además del tungsteno que añade sitios ácidos de tipo Brönsted [45].

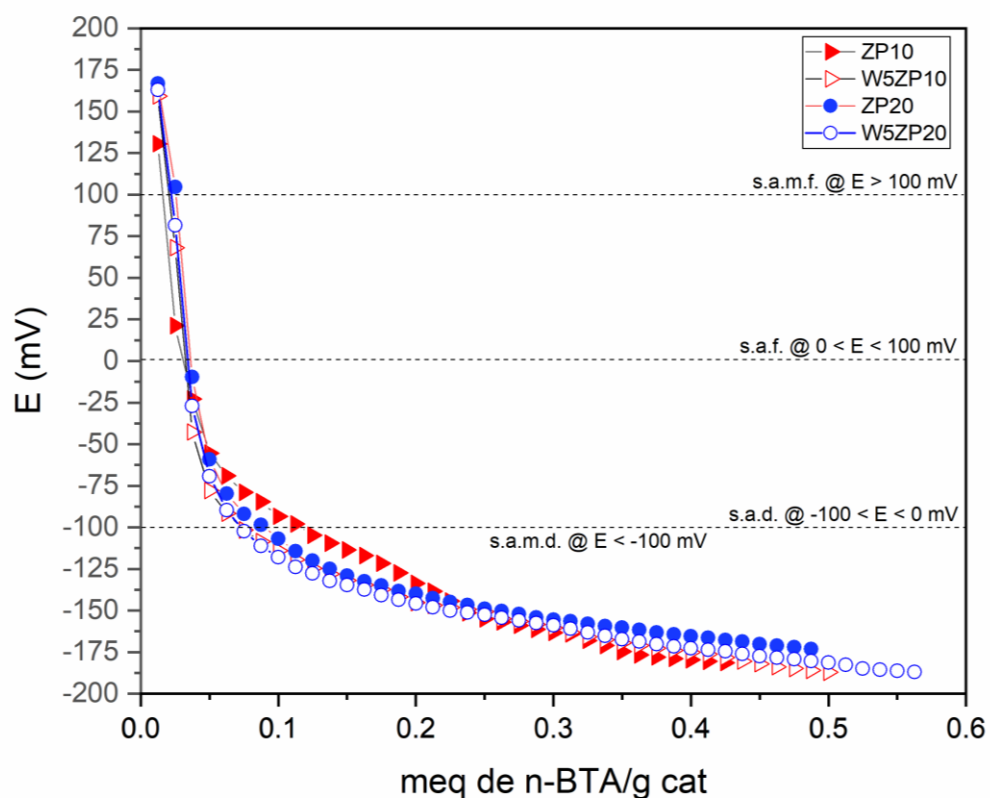


Figura 3-17 Comparativa del perfil de neutralización de los materiales ZP10, W5ZP10, ZP20 y W5ZP20.

Verificando el desempeño que tuvieron los materiales durante la titulación potenciométrica se puede recalcar el notable aumento en la acidez al comparar los materiales modificados, independientemente de la cantidad de iones fosfato y/o tungstenos añadidos. Se observa que la acidez total y la máxima fuerza ácida sufren un incremento considerable con respecto al material

puro, siendo de 199.1-231.4 mV en cuanto a la M.F.A. al comparar con los materiales puros y 13.3-50 % en la acidez total.

En la tabla 3-3 se muestran las propiedades ácidas de los materiales sintetizados, tales como: la distribución de sitios ácidos y acidez total.

Tabla 3-3 Distribución de los sitios ácidos y acidez total obtenida con la titulación con n-butilamina.

Material	Acidez superficial (meq de n-BTA/g cat)				Acidez total
	s.a.m.f.	s.a.f.	s.a.d.	s.a.m.d.	
ZrO ₂ -14	-	-	0.0250	0.3375	0.3625
ZP10	0.0125	0.0125	0.0875	0.3125	0.4250
ZP20	0.0250	-	0.0625	0.4000	0.4875
W5ZP10	0.0125	0.0125	0.0375	0.4375	0.5000
W5ZP20	0.0125	0.0125	0.0375	0.5000	0.5625

3.4 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X mostraron una diferencia en el grado de cristalinidad de los sólidos ZP20, W5ZP20 y W5ZP20-MC por efecto de la incorporación del ión fosfato, esto se observa en estudios como el de Arregoitia y cols., en donde observaron que conforme aumentaba el contenido de ión fosfato la cristalinidad disminuía^[40]. Algo importante a destacar es que en las figuras 3-18 a 3-20 no se aprecia en los difractogramas de los materiales modificados alguna señal indicativa de la presencia del ión fosfato, debido a la buena dispersión del PO₄⁻³ en estado amorfo o debido a que los cristales son tan pequeños que no se pueden detectar por esta técnica^[53], de igual manera el efecto que normalmente se aprecia al incluir iones fosfato o boratos es la apariencia de tener un difractograma más amorfo^[6,53].

En las figuras 3-18 a 3-20, se muestran los patrones de difracción de los materiales ZP20, W5ZP20 y W5ZP20-MC cuyos hidróxidos precursores (HZP20, HW5ZP20 y HW5ZP20-MC), fueron calcinados a 450°C. Los picos de difracción ubicados en 30 (pico principal), 35, 50 y 60° en la escala 2θ, corresponden a los planos (1 0 1), (1 1 0), (1 1 2), y (2 1 1), respectivamente, y

son picos característicos de la fase tetragonal del óxido de circonio ^[4,6] de acuerdo con la ficha PDF 01-072-7115. En las figuras 3-19 y 3-20, se aprecia el patrón de difracción de rayos X del material W5ZP20 y su homólogo W5ZP20-MC cuyos picos de difracción observados y ubicados en 23.1, 23.6, 24.5, 29, 34.2, 41.7, 54.2 °, en la escala 2θ, son todos ellos picos característicos del óxido de tungsteno de acuerdo con la ficha PDF 00-002-0308.

De acuerdo con Mekhemer G., al agregar el ión fosfato a la circonia tiene un efecto estabilizador de la fase tetragonal a bajas temperaturas de calcinación, mostrando la presencia de los picos de difracción atribuidos a dicha fase en los materiales que analizaron ^[38]. Además, Liu J y cols., prepararon circonia a escala nanométrica por el método hidrotérmico obteniendo que al fosfatarla dicha adición tenía como consecuencia la ralentización del crecimiento de grano ^[12], siendo este el efecto que trae consigo el uso de oxoaniones tal como reporta Hammouda B. y Ghorbel A. ^[4] con el uso del SO₄⁻³.

Por medio de la ecuación de Debye-Scherrer se determinó el tamaño de cristalito siendo de 4.3, 16.7 y 5.23 nm para los materiales ZP20, W5ZP20 y W5ZP20-MC, respectivamente. La adición del tungsteno tiene como efecto un incremento en el tamaño de cristalito debido a que este se va formando a los alrededores de la superficie de la circonia y no formando un compuesto como tal a medida que aumenta en proporción, según lo reportado por Hong E. y cols. ^[45]. La diferencia en el tamaño de cristalito entre los materiales W5ZP20 y W5ZP20-MC podemos atribuírselo a la modificación del método de síntesis. La presencia de bandas más anchas en un difractograma hace alusión a tamaños de cristalito más pequeño ^[40], esto se aprecia al observar las figuras 3-19 y 3-20.

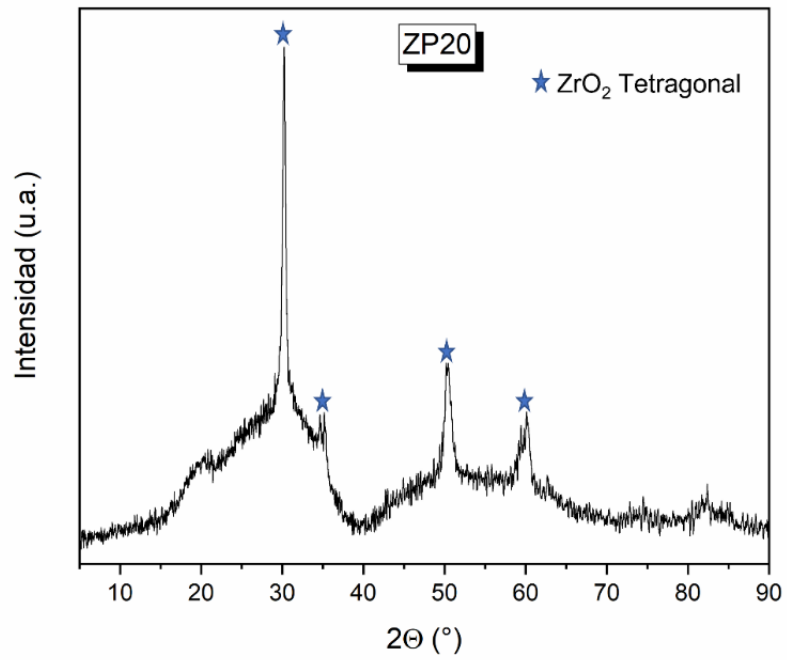


Figura 3-18 Patrón de difracción de rayos X del ZP20.

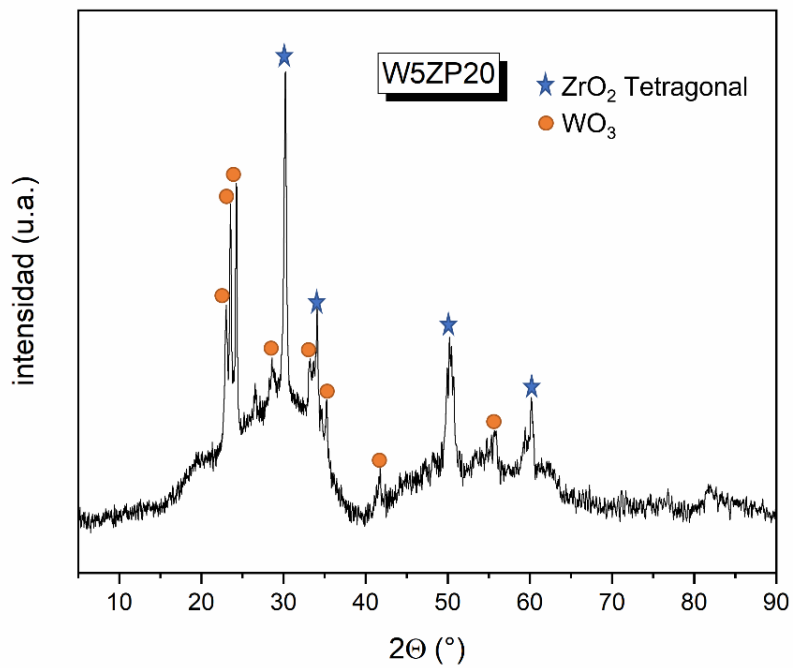


Figura 3-19 Patrón de difracción de rayos X del material W5ZP20.

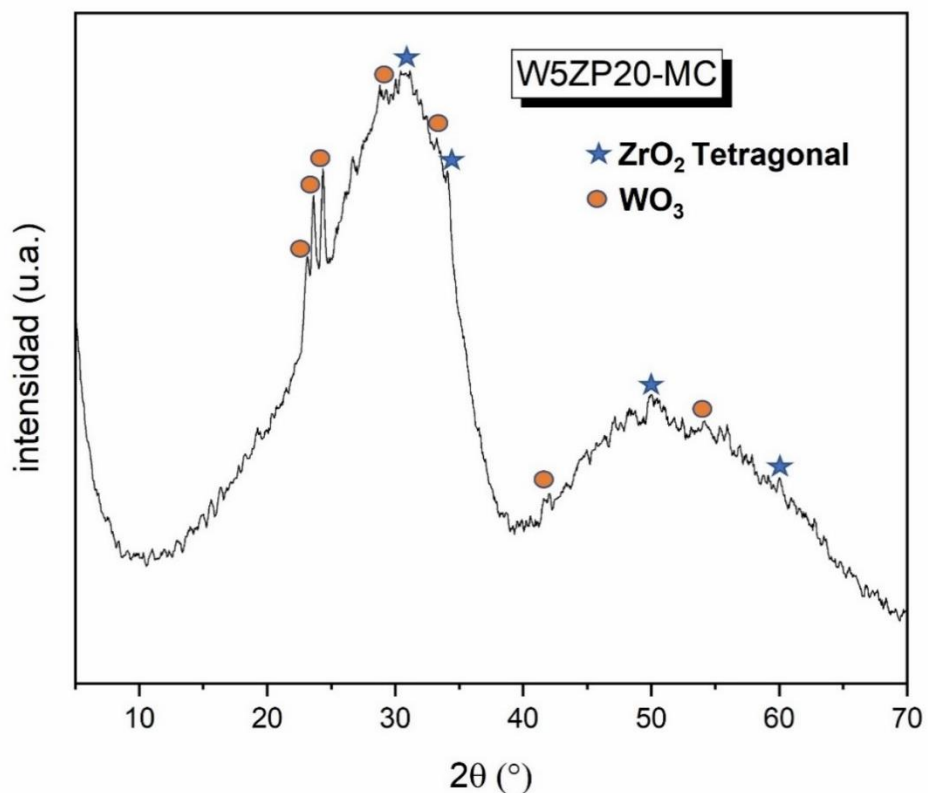


Figura 3-20 Patrón de difracción de rayos X del material W5ZP20-MC.

3.5 Actividad catalítica en descomposición de alcoholes

3.5.1 Descomposición de 2-propanol

En la tabla 3-4 se muestra el comportamiento de la velocidad de reacción global de los materiales preparados sin hidrolisis con respecto a la temperatura en la que fueron evaluados en la prueba de actividad catalítica. De lo primero que se puede destacar es que conforme aumenta la temperatura la velocidad de reacción también lo hace. Además, se puede apreciar que a mayor acidez tenga el material su velocidad de reacción aumenta, lo que se verá reflejado en la conversión obtenida en las reacciones. El material puro que se utilizó en estas pruebas de descomposición es el ZrO₂-14, al cual llamaremos ZrO₂ pura y el tiempo de añejamiento es el mismo para el resto de los materiales probados en reacción.

Tabla 3-4 Velocidad de reacción de los materiales sintetizados a las temperaturas 220 y 250 °C.

	-ra (mol/g*h)	
	220°C	250°C
ZrO ₂	0.000520599	0.004517537
ZP10	0.000376839	0.000554676
ZP20	0.000311614	0.001059301
W5ZP10	0.003509617	0.01522183
W5ZP20	0.003365591	0.015992413

En las figuras 3-21 a la 3-25 se presentan los resultados obtenidos en la descomposición de 2-propanol a una temperatura de reacción de 220°C, utilizando el óxido de circonio puro y modificados con tungsteno y/o ión fosfato.

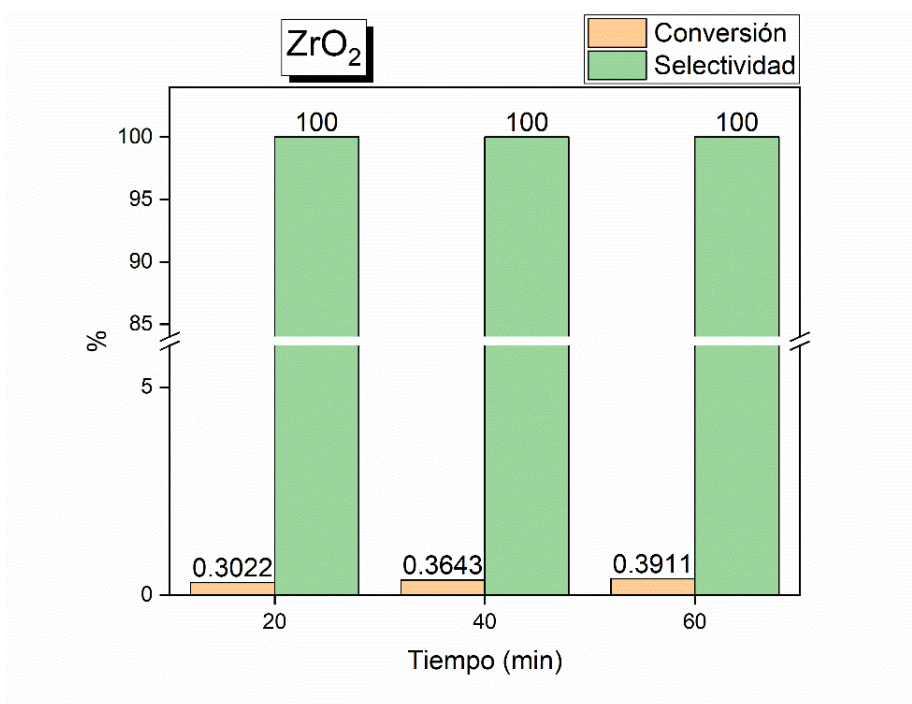


Figura 3-21 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220°C de la circonia pura.

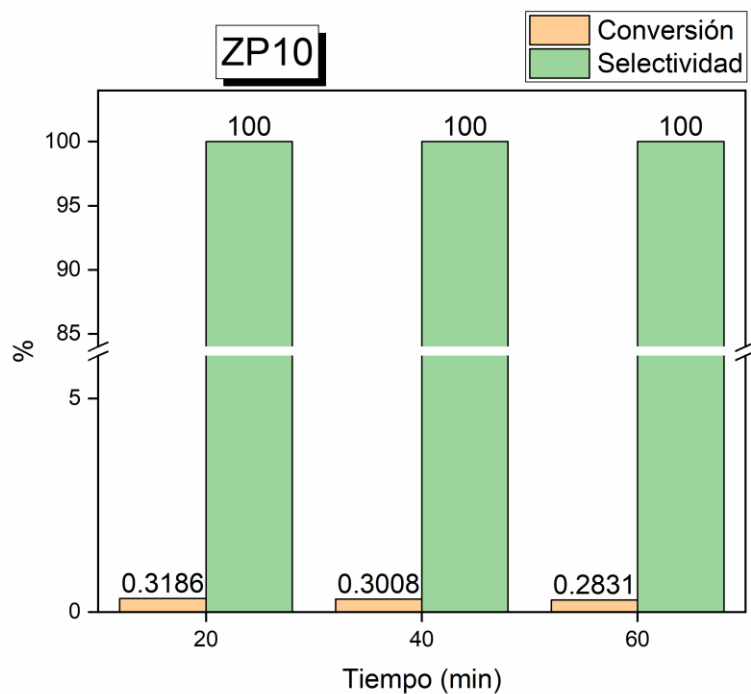


Figura 3-22 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220°C del material ZP10.

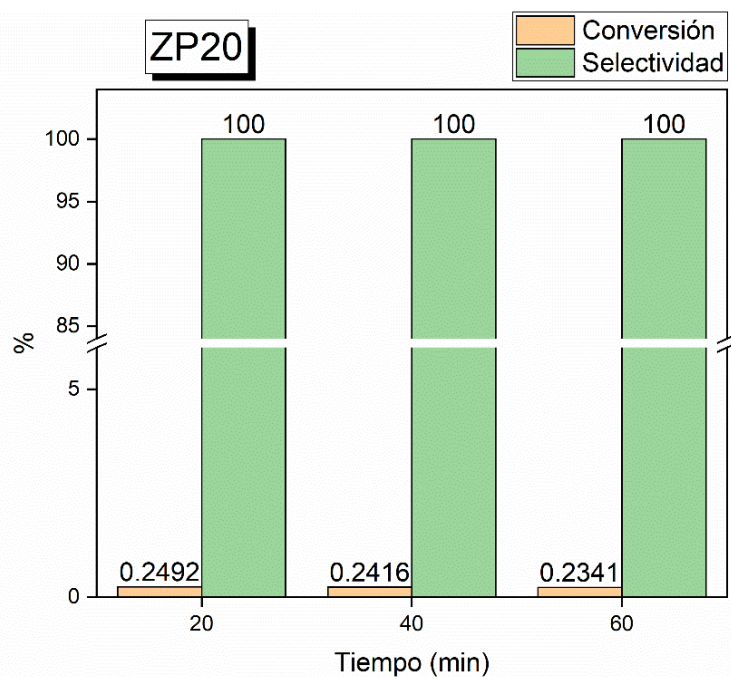


Figura 3-23 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220°C del material ZP20.

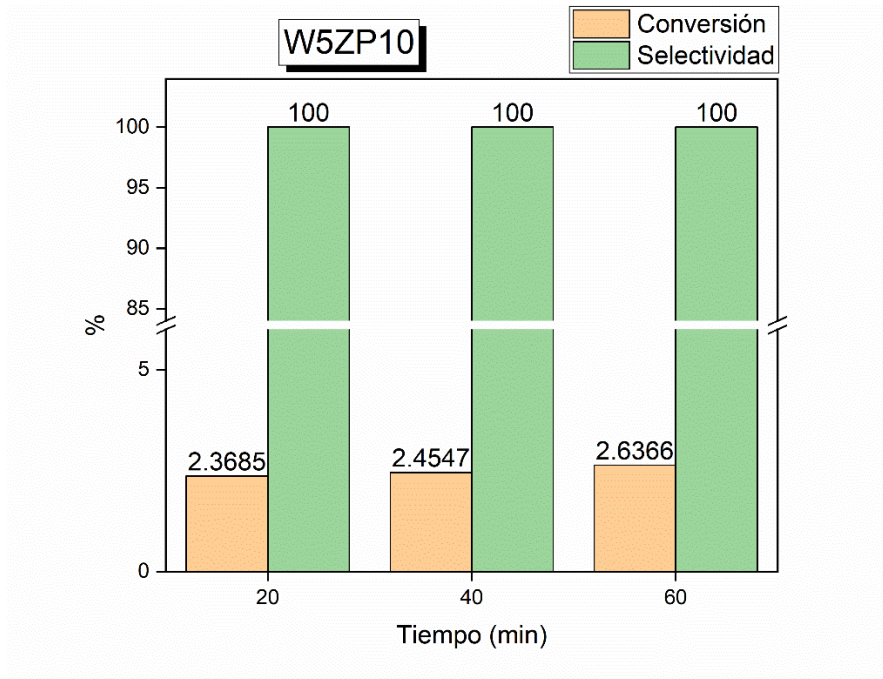


Figura 3-24 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP10.

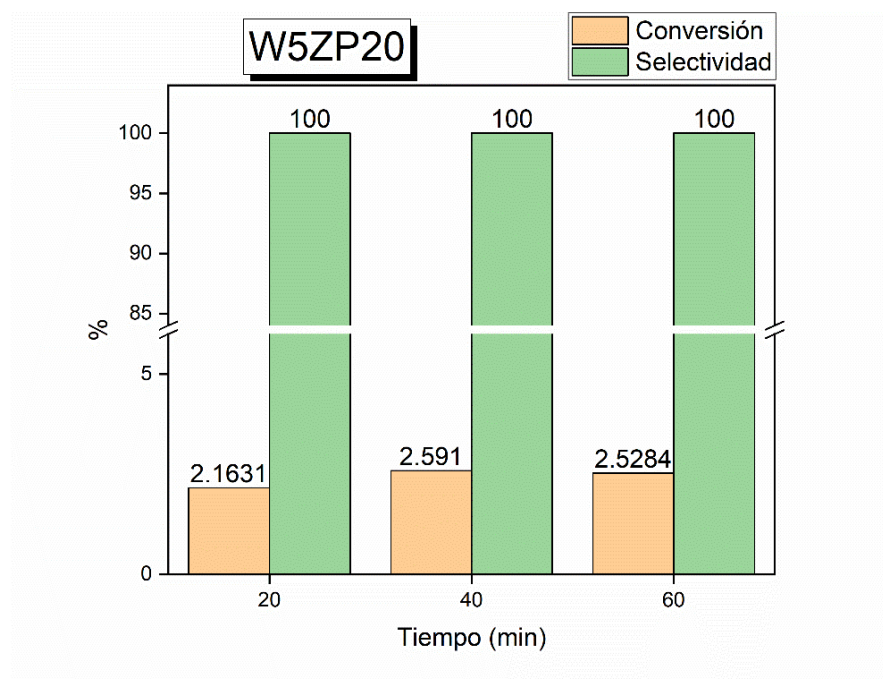


Figura 3-25 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP20.

Los valores de conversión que se obtuvieron con la circonia pura (ZrO_2) a $220^\circ C$ fueron muy bajos oscilando en el rango de 0.3-0.4 %, teniéndose una concordancia con los valores de acidez obtenidos en la titulación potenciométrica. En lo referente a los materiales ZP10 y ZP20 se aprecia como no hay un incremento en la actividad catalítica a esta temperatura empleando el método de síntesis modificado; siendo la conversión del alcohol de 0.28-0.32 % y de 0.23-0.25 % para los materiales ZP10 y ZP20 respectivamente.

Para los materiales fosfo-tungstados se obtuvo una mejora a $220^\circ C$ con respecto a los materiales fosfatados y al material puro, oscilando entre 2.3-2.6% y 2.1-2.6% para los materiales W5ZP10 y W5ZP20 respectivamente.

Es importante hacer mención que en las figuras 3-20 a 3-24 se aprecia que, si bien la conversión a $220^\circ C$ fue relativamente baja, la selectividad de la deshidratación del 2-propanol con respecto al propileno fue dominante obteniéndose un 100%, es decir, la reacción fue llevada a cabo principalmente por sitios activos de carácter ácido.

En las figuras 3-26 a 3-30 se presentan los resultados obtenidos en la descomposición de 2-propanol a $250^\circ C$, utilizando el óxido de circonio puro y modificados con tungsteno y/o ión fosfato.

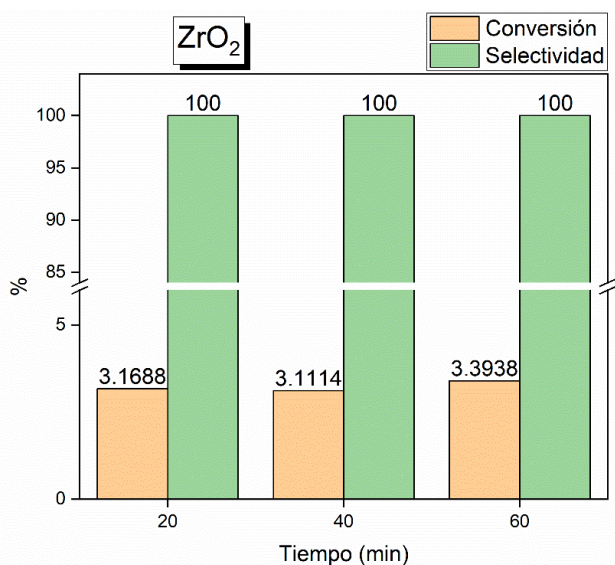


Figura 3-26 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a $250^\circ C$ de la circonia pura.

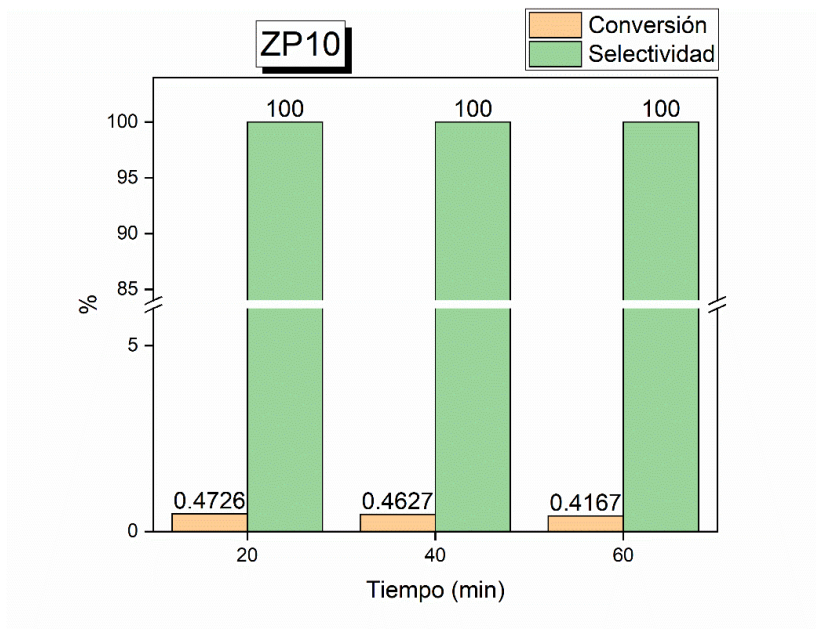


Figura 3-27 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material ZP10.

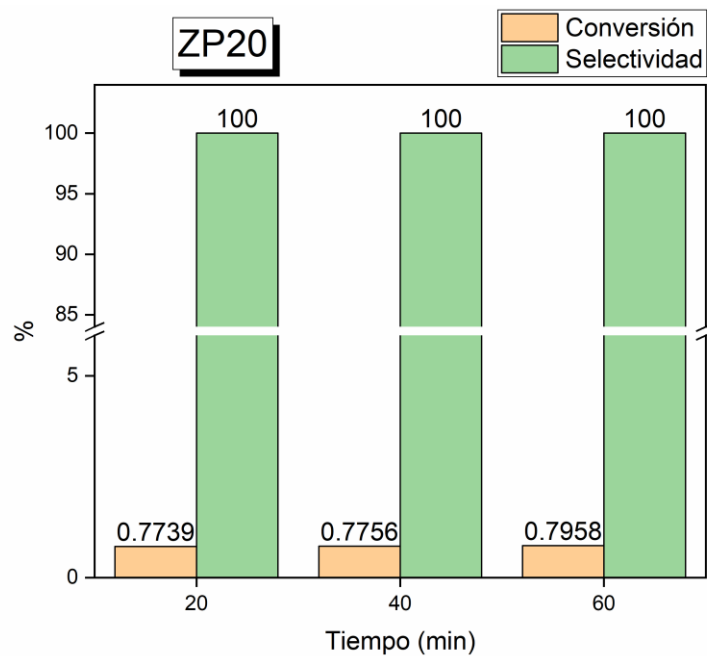


Figura 3-28 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material ZP20.

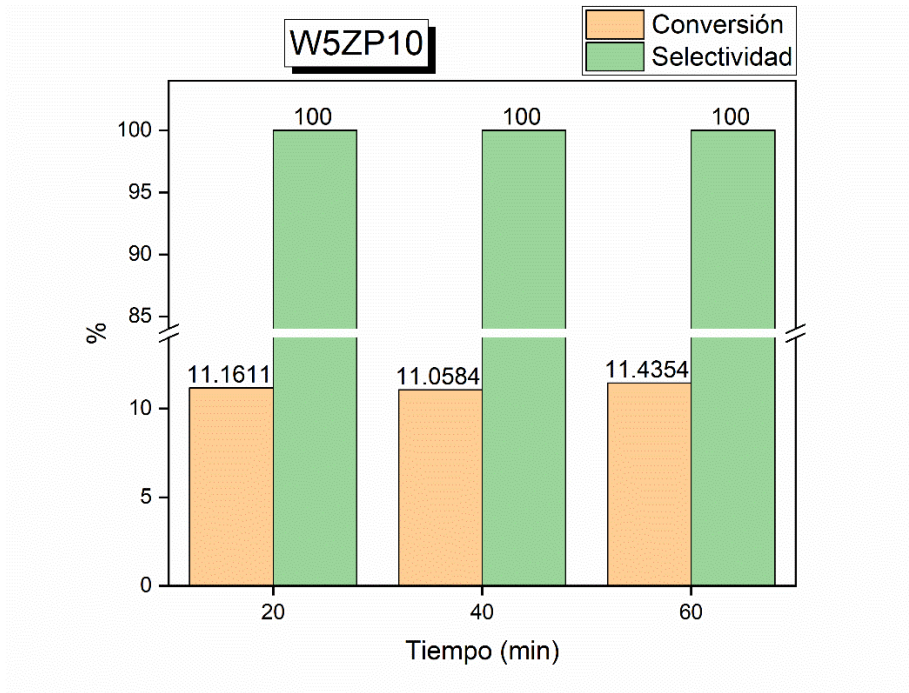


Figura 3-29 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP10.

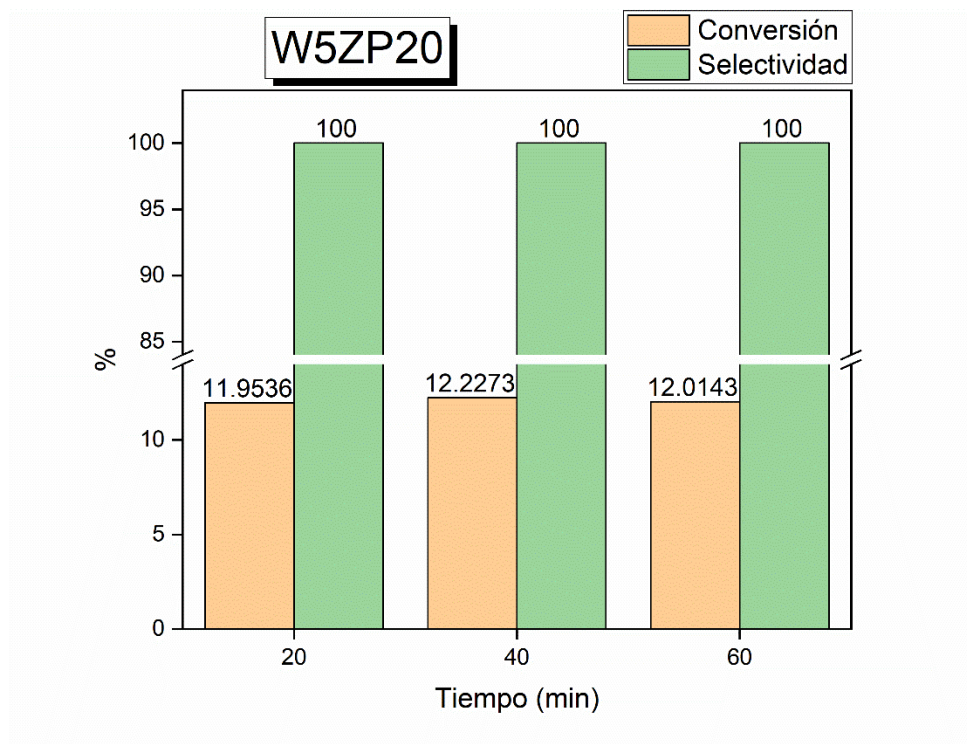


Figura 3-30 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP20.

De las figuras 3-26 a 3-30 se observa que los valores de conversión obtenidos con el circonio puro (ZrO_2) a $250^\circ C$ oscilaron entre 3.1-3.4%. En lo referente a los materiales ZP10 y ZP20 se aprecia como no hay una mejora significativa en la actividad catalítica a esta temperatura empleando el método de síntesis modificado; siendo de 0.41-0.47 % y 0.77-0.79 %. Es importante hacer mención que se observa una mejora en el desempeño del material puro a $250^\circ C$, sin embargo, como se mencionaba previamente no se observó el mismo efecto en los materiales fosfatados por el método de síntesis modificada. Para los materiales fosfo-tungstados se obtuvo una mejora en conversión a $250^\circ C$ con respecto a los materiales fosfatados y al material puro, oscilando entre 11-11.4 % y 11.9-12.2 % para los materiales W5ZP10 y W5ZP20 respectivamente.

Dado los resultados obtenidos al realizar las pruebas catalíticas con los materiales sintetizados por el método sol-gel modificado, se llevó a cabo una reacción a $250^\circ C$ durante 120 minutos. Dicha temperatura fue seleccionada porque en ella se observó una mejora considerable en la conversión de alcohol 2-propanol en los materiales fosfo-tungstados los cuales analizaremos en dicha prueba.

En la tabla 3-5 se muestra el comportamiento de la velocidad de reacción de estos materiales con respecto al tiempo de la reacción hacia la formación del propileno. En los valores de velocidad de reacción de la tabla 3.5 podemos observar que para el material W5ZP10 se tienen unos valores ligeramente mayores y constantes conforme el tiempo de reacción aumenta.

Tabla 3-5 Velocidad de reacción de los materiales W5ZP10 y W5ZP20 en la descomposición de 2-propanol con respecto a la obtención del propileno a $250^\circ C$.

t (min)	-ra (mol/g*h)	
	W5ZP10	W5ZP20
20	0.01485	0.01591
40	0.01472	0.01627
60	0.01522	0.01599
80	0.01791	0.01801
100	0.01719	0.01741
120	0.01714	0.01648

En la tabla 3-6 se muestra el comportamiento de la velocidad de reacción de estos materiales en función del tiempo de la reacción con respecto a la obtención del diisopropil éter. Cabe recalcar que se observó que este compuesto se comenzó a generar después de una hora de reacción con el material W5ZP10 lo cual podría ser explicado debido a la presencia del tungsteno en el material, el cual aporta sitios ácidos Brönsted los cuales dirigen la reacción hacia la obtención de este compuesto, además de mejorar el desempeño de la circonia en la deshidratación en este tipo de reacciones ^[45].

Aunque en diversos trabajos se reporta que la ZrO₂ presenta propiedades anfóteras, en las pruebas realizadas no se obtuvo como producto de reacción la acetona, la cual requiere de sitios básicos presentes en los materiales usados, lo cual nos indica que no existe presencia de ellos o no tienen la fuerza suficiente para dirigir la reacción hacia la formación de ese producto o en su defecto las condiciones de reacción no son las adecuadas, siendo la vía eliminación la que se favorece por la mayor presencia de acidez en los materiales.

Tabla 3-6 Velocidad de reacción de los materiales W5ZP10 y W5ZP20 en la descomposición de 2-propanol con respecto a la obtención del diisopropil éter a 250°C.

t (min)	-ra (mol/g*h)	
	W5ZP10	W5ZP20
20	-	-
40	-	-
60	-	-
80	0.000430349	-
100	0.000391481	-
120	0.000411448	-

En las figuras 3-31 a 3-34 se presentan los resultados obtenidos en la descomposición de 2-propanol a 220°C, utilizando los óxidos de circonio modificados con tungsteno y/o ión fosfato sintetizados por el método convencional de acuerdo por lo reportado por Arregotia y cols. .

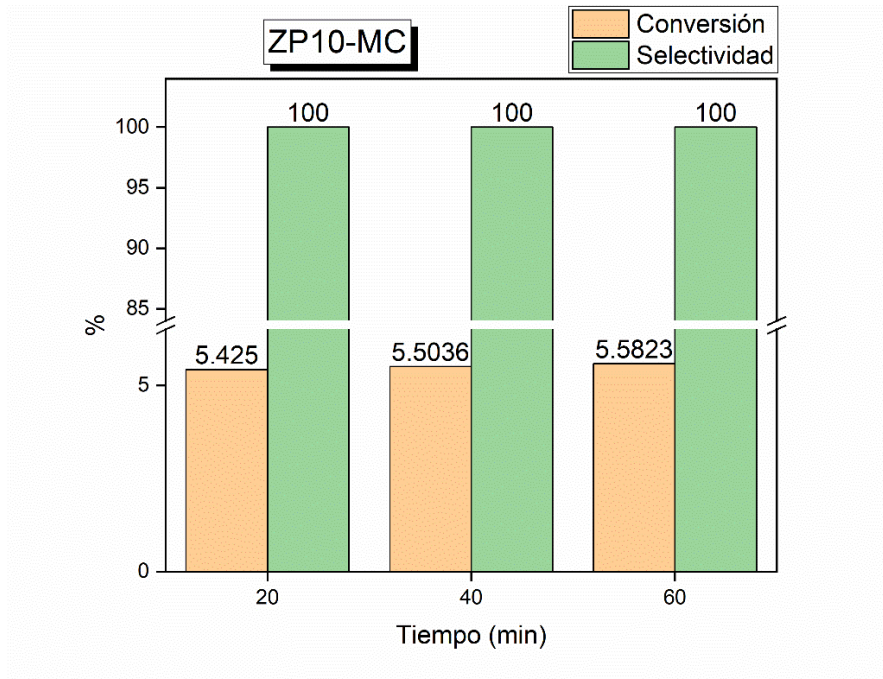


Figura 3-31 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP10-MC.

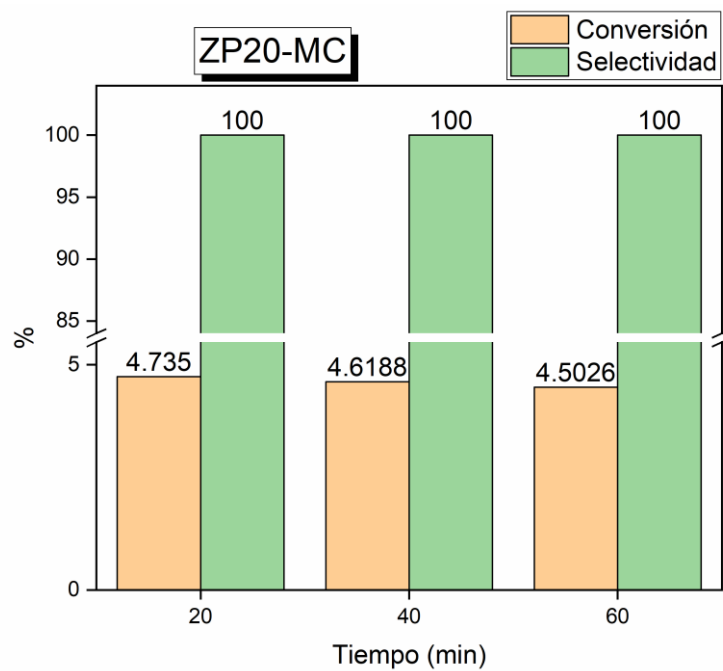


Figura 3-32 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material ZP20-MC.

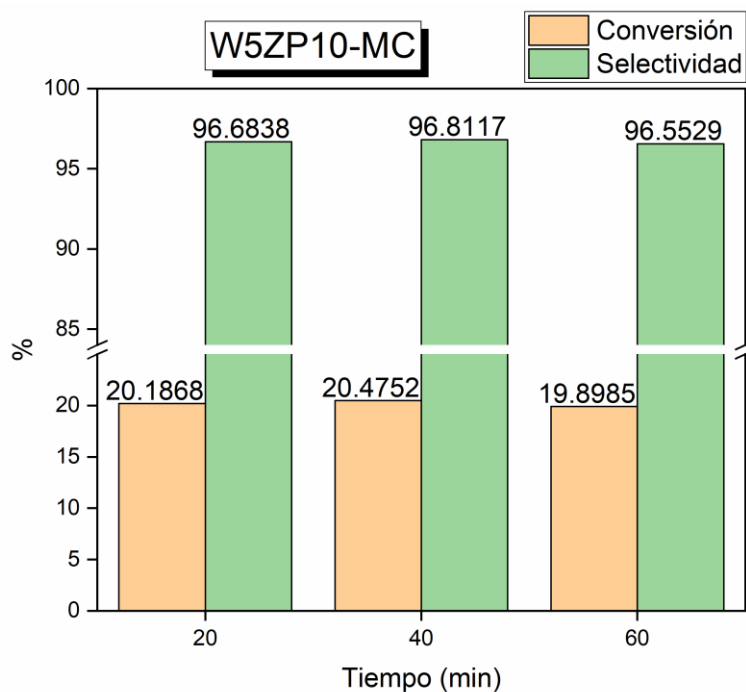


Figura 3-33 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP10-MC.

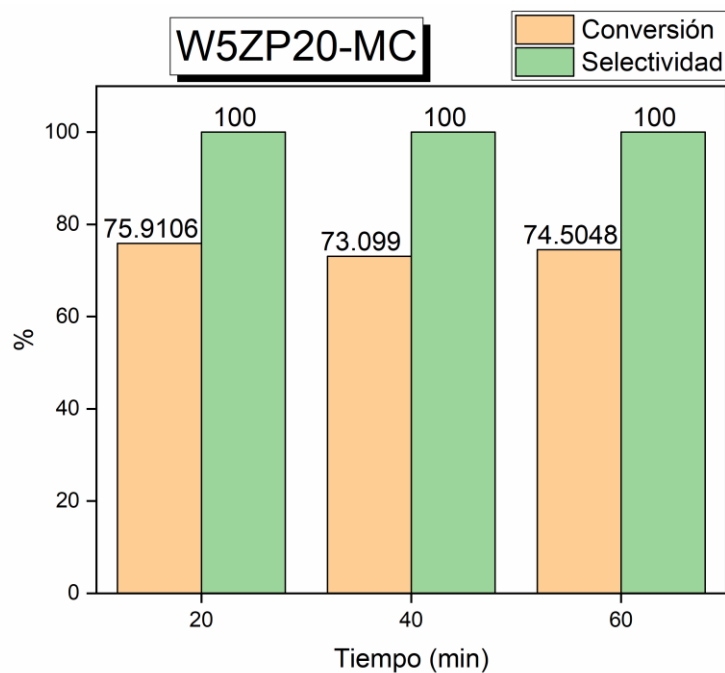


Figura 3-34 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 220 °C del material W5ZP20-MC.

Los valores de conversión que se obtuvieron con la circonia pura (ZrO_2) a $220^\circ C$ fueron muy bajos oscilando entre el 0.3-0.4 %, teniéndose una concordancia con los valores de acidez obtenidos en la titulación potenciométrica. En lo referente a los materiales ZP10-MC y ZP20-MC se aprecia una mejora en la actividad catalítica a esta temperatura empleando el método de síntesis convencional; siendo de 5.4-5.6 % y de 4.5-4.7% la conversión obtenida para los materiales ZP10-MC y ZP20-MC respectivamente.

Para los materiales fosfo-tungstados se obtuvo una mejora a $220^\circ C$ con respecto a los materiales fosfatados y al material puro, oscilando entre 19-20-5% y 73-76 % para los materiales W5ZP10-MC y W5ZP20-MC respectivamente.

Es importante hacer mención que en las figuras 3-30 a 3-33 se aprecia que, si bien la conversión a $220^\circ C$ presento una mejora, la selectividad de la deshidratación del 2-propanol con respecto al propileno fue dominante obteniéndose un 100% de selectividad en casi todos los materiales, es decir, la reacción fue llevada a cabo principalmente por sitios activos de carácter ácido. En el material W5ZP10-MC se aprecia que la selectividad hacia el propileno disminuye al 96.8% aproximadamente debido a la presencia de otros productos de reacción como el diisopropil éter (DIPE), siendo el único de los materiales sintetizados que a estas condiciones obtuvo el DIPE como subproducto de la reacción, esto podría darnos un indicativo de que la presencia del tungsteno aporta sitios de otra naturaleza.

En las figuras 3-35 a 3-38 se presentan los resultados obtenidos en la descomposición de 2-propanol a $250^\circ C$, utilizando los óxidos de circonio modificados con tungsteno y/o ión fosfato sintetizados por el método convencional.

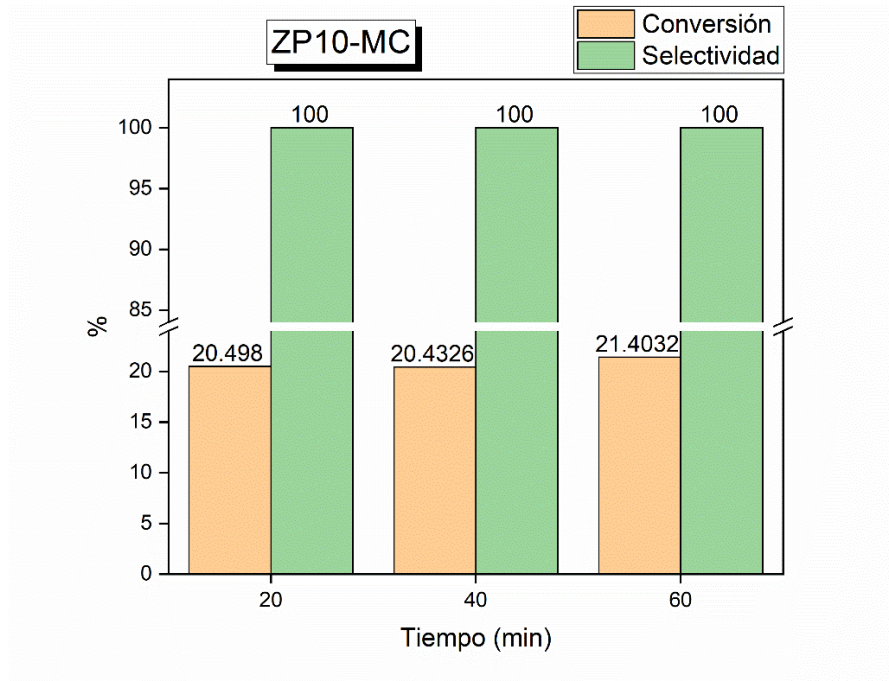


Figura 3-35 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material ZP10-MC.

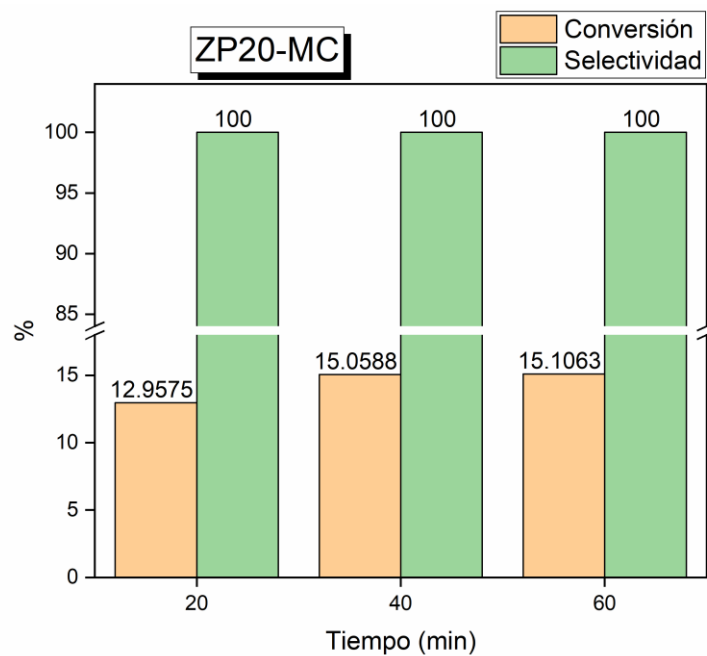


Figura 3-36 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material ZP20-MC.

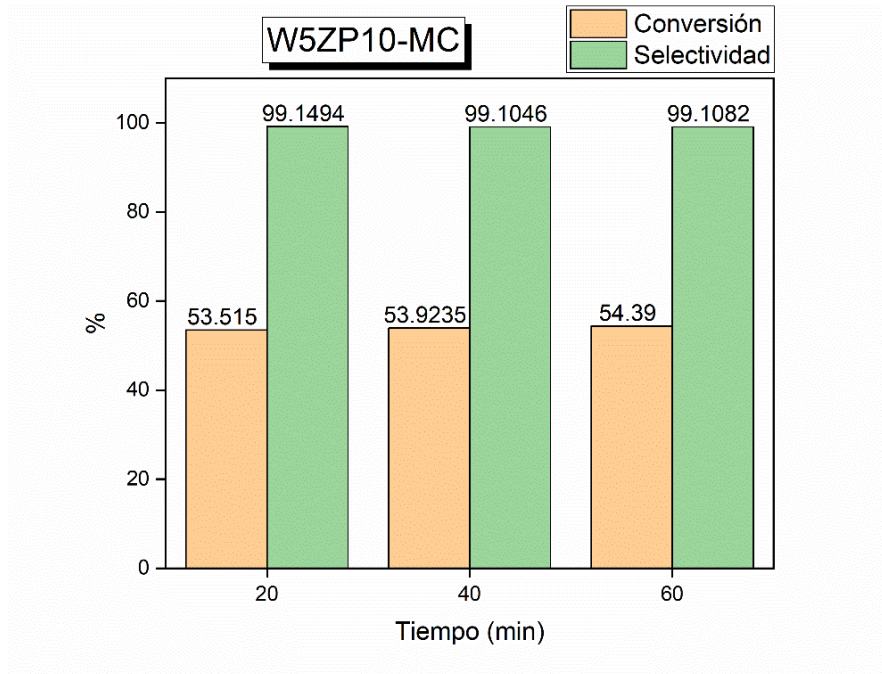


Figura 3-37 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP10-MC.

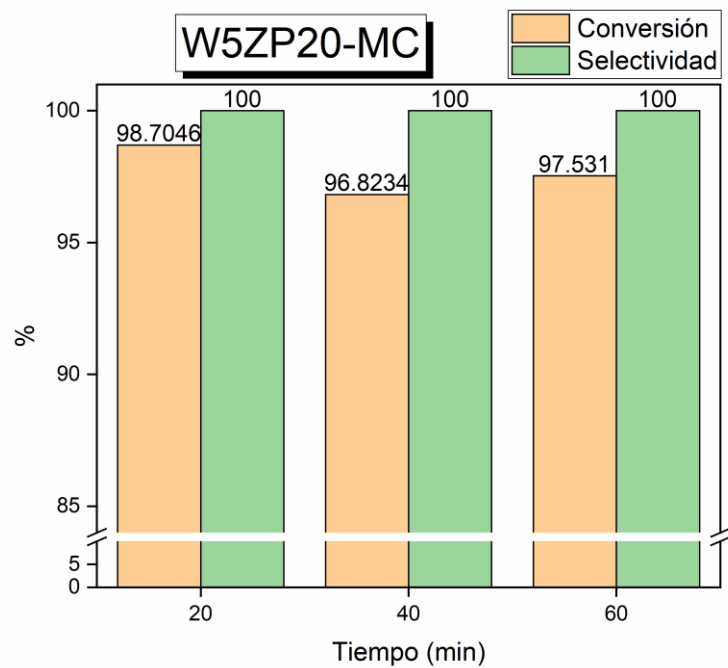


Figura 3-38 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP20-MC.

De las figuras 3-35 a 3-38 se observa que los valores de conversión obtenidos con el óxido de circonio puro (ZrO_2) a $250^\circ C$ oscilaron entre 3.1-3.4%. En lo referente a los materiales ZP10-MC y ZP20-MC se aprecia como hay una mejora en la actividad catalítica a esta temperatura de reacción empleando el método de síntesis convencional; siendo la conversión del alcohol de 20-21.4 % y 12.9-15.1 % para los materiales ZP10-MC y ZP20-MC respectivamente.

Es importante hacer mención que se observa una mejora en el desempeño del material puro a $250^\circ C$, sin embargo, como se mencionaba previamente los materiales fosfatados sintetizados por el método convencional presentaron un mejor desempeño catalítico. Para los materiales fosfo-tungstados se obtuvo una mejora a $250^\circ C$ con respecto a los materiales fosfatados y al material puro, oscilando entre 53.5-54.4 % y 96.8-98.7% para los materiales W5ZP10-MC y W5ZP20-MC respectivamente.

Dado los resultados obtenidos al realizar las pruebas catalíticas con los materiales sintetizados por el método sol-gel tanto modificado como el convencional, se llevó a cabo una reacción a $250^\circ C$ durante 120 minutos, cuyos resultados se muestran en las figuras 3-39 a 3-42. Dicha temperatura fue seleccionada porque en ella se observó una mejora considerable en la conversión en los materiales fosfo-tungstados los cuales analizaremos en dicha prueba.

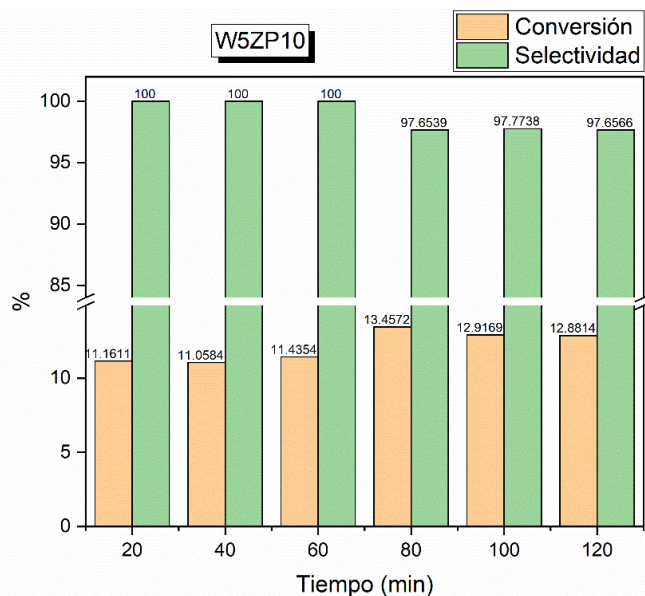


Figura 3-39 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a $250^\circ C$ del material W5ZP10.

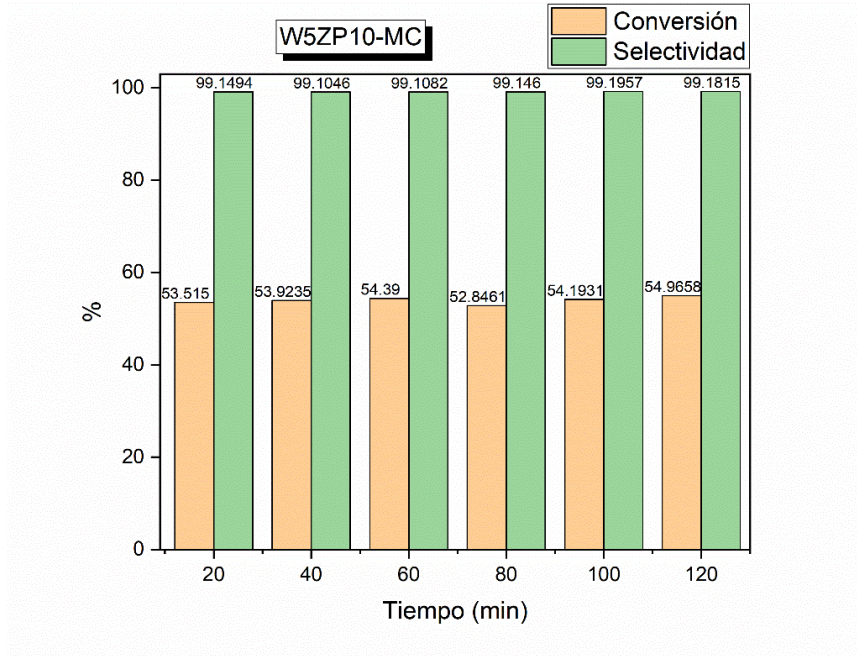


Figura 3-40 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250 °C del material W5ZP10-MC.

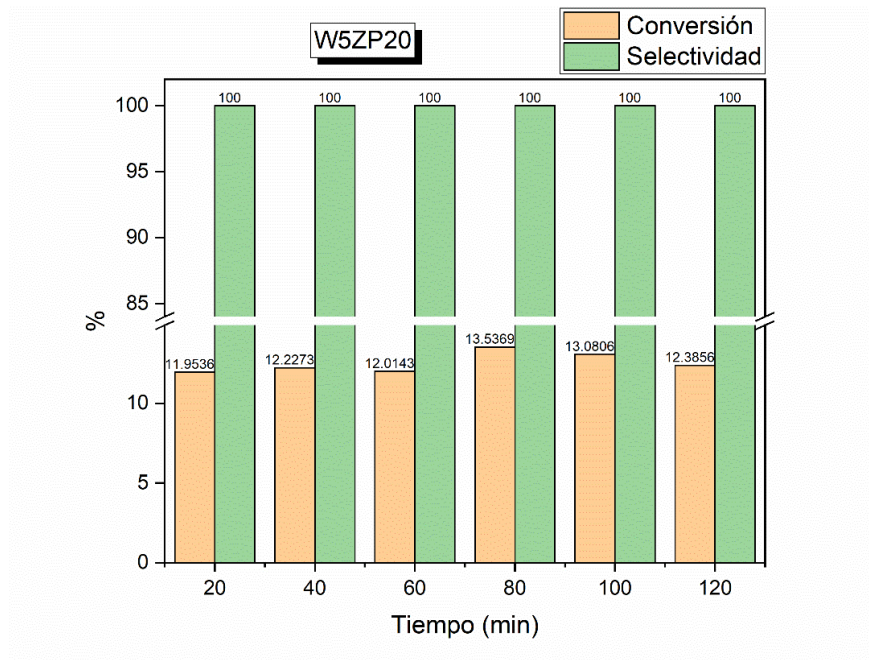


Figura 3-41 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP20.

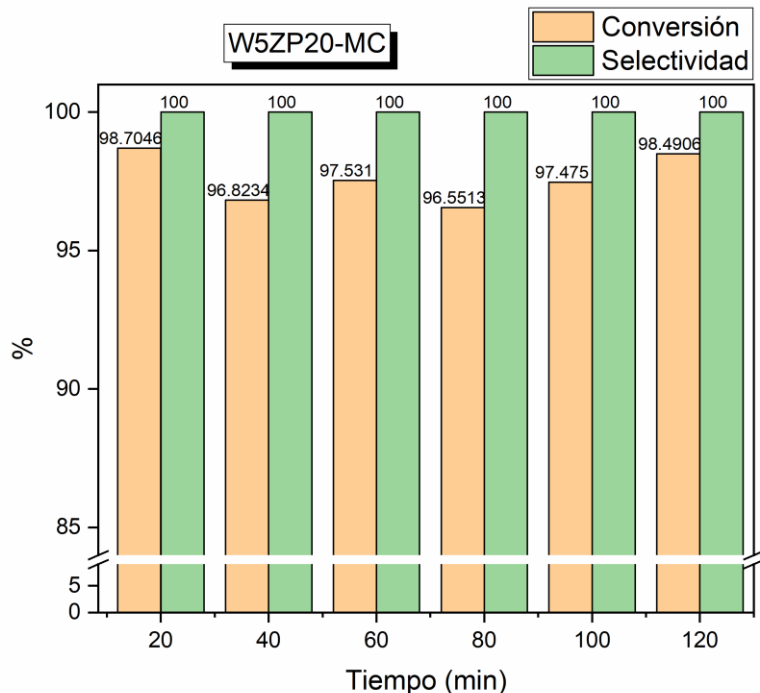


Figura 3-42 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 2 horas para la descomposición de 2-propanol a 250°C del material W5ZP20-MC.

De las figuras 3-39 a 3-42 se observa que los valores de conversión del alcohol obtenidos de los materiales W5ZP10 y W5ZP10-MC se aprecia como hay una mejora en la actividad catalítica a esta temperatura empleando el método de síntesis convencional; siendo de 11-13.5 % y 52.8-55 % la conversión obtenida a 250°C para los materiales W5ZP10 y W5ZP10-MC respectivamente. Es importante hacer mención que la conversión muestra una mejora significativa al comparar los resultados obtenidos del método sol-gel modificado con respecto al método sol-gel convencional. Además, se aprecia como después de 60 minutos de reacción la selectividad en el material W5ZP10 comienza a disminuir de un 100 % (durante la primera hora) a un 97.6 % (durante la segunda hora), mientras que para el material W5ZP10-MC la selectividad fue del 99.1-99.2 %, durante los 120 minutos de reacción, estos valores relativamente más bajos de selectividad se explican por la obtención de DIPE como subproducto de reacción.

Para los materiales W5ZP20 y W5ZP20-MC se aprecia como hay una mejora en la actividad catalítica a esta temperatura empleando el método de síntesis convencional; siendo de 11.9-13.5

% y 96.5-98.7 % la conversión obtenida a 250°C para los materiales W5ZP20 y W5ZP20-MC respectivamente. Es importante hacer mención que la conversión del alcohol muestra una mejora significativa al comparar los resultados obtenidos del método sol-gel modificado con respecto al método sol-gel convencional. Además, se aprecia como a diferencia de los materiales W5ZP10 y W5ZP10-MC después de los 120 minutos de reacción la selectividad en los materiales W5ZP20 y W5ZP20-MC se mantiene en 100%. Esto se lo podríamos atribuir a la cantidad de ión fosfato presente en el material que causa que los sitios predominantes sean los ácidos y de esta manera evita que la reacción genere productos que requieren otro tipo de sitios, inhibiendo la producción del DIPE como subproducto de reacción a estas condiciones.

Se tomo el material que presentó el mejor desempeño en la deshidratación de 2-propanol, siendo el W5ZP20-MC y se variaron algunas condiciones como el flujo de nitrógeno, la temperatura del saturador y la temperatura de reacción. En la figura 3-42 se muestran los resultados obtenidos (Ver Anexo B. para observar los resultados de esta prueba).

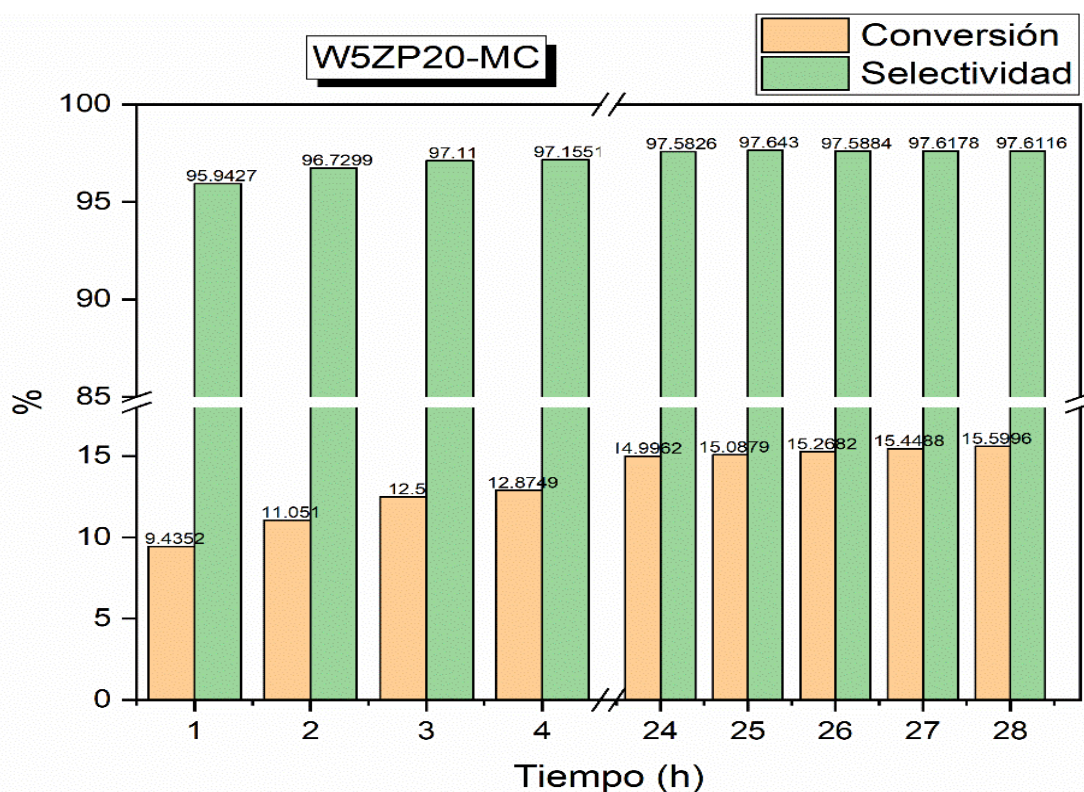


Figura 3-43 Conversión de 2-propanol y selectividad hacia el propileno en la reacción de 28 horas para la descomposición de 2-propanol a 210 °C del material W5ZP20-MC.

En la figura 3-43 se observa el comportamiento del material W5ZP20-MC en el que se observa como la conversión del alcohol aumenta con el paso del tiempo de reacción iniciando en 9.4352% y terminando en 15.5996%, al igual que la selectividad hacia propileno fue aumentando con el paso de las horas iniciando en 95.9427 % y terminando en 97.6116 %. Una de las principales diferencias que se encuentran entre esta prueba a 210°C y las realizadas a 220 °C y 250°C es la caída en la selectividad debido a la presencia del DIPE como subproducto de la reacción cuya presencia no se veía reflejada en las pruebas con las otras temperaturas, estas variaciones son atribuidas a las modificaciones en las condiciones de reacción; flujo de nitrógeno más alto (50 ml/min en lugar de 40ml/min) y temperatura del saturador más elevada (16°C en lugar de 10°C).

3.5.2 Descomposición de etanol

La descomposición de etanol se realizó con los catalizadores que mostraron el mejor desempeño en la deshidratación de 2-propanol, el W5ZP20-MC y el W5ZP20 con propósito de observar su desempeño en la descomposición de este alcohol. La prueba se realizó a 120 minutos en total considerando la temperatura del saturador idéntica que para el 2-propanol. En las figuras 3-44 y 3-45 se muestra el desempeño catalítico obtenido por ambos materiales a una temperatura de reacción de 300°C.

De las figuras 3-44 y 3-45 se observa que los valores de conversión obtenidos con los materiales W5ZP20 y W5ZP20-MC son bajos oscilando entre 0.25-0.36% y 0.27-0.55% respectivamente, siendo el material sintetizado por el método sol-gel convencional el que tuvo una mayor conversión a los 300°C en los que se realizó la prueba. Cabe recalcar que la selectividad hacia el etileno fue del 100% en ambos casos. Otro dato a destacar es que después de una hora de reacción los valores de conversión tienden a estabilizarse y mantenerse estables, dicho comportamiento se observó durante el resto de la prueba. Además, durante los primeros 40 min de reacción el comportamiento era casi idéntico, pero conforme avanzaba el tiempo de reacción el material W5ZP20-MC aumentó su conversión.

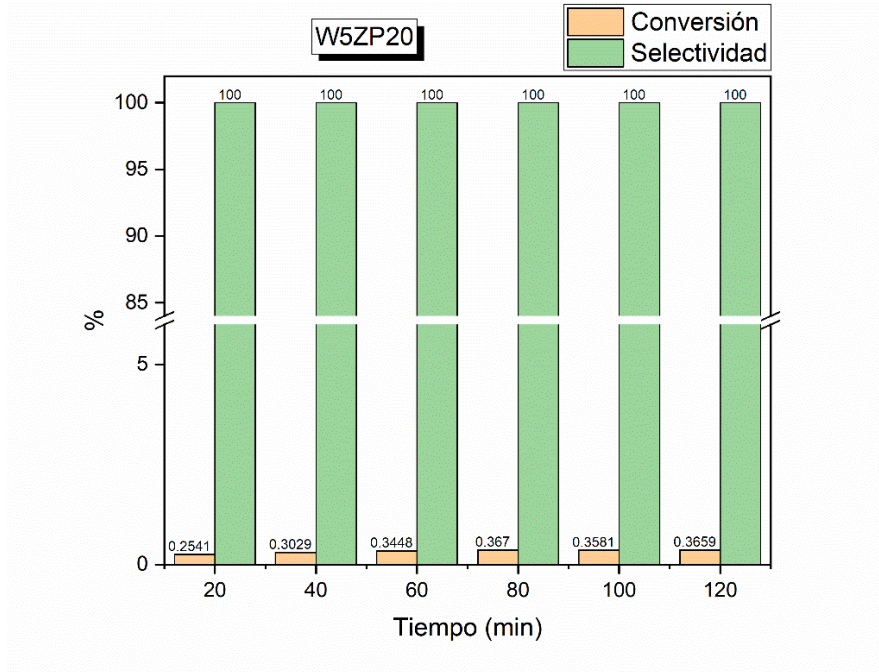


Figura 3-44 Conversión de etanol y selectividad hacia el etileno en 120 min de la reacción de descomposición de etanol a 300°C del material W5ZP20.

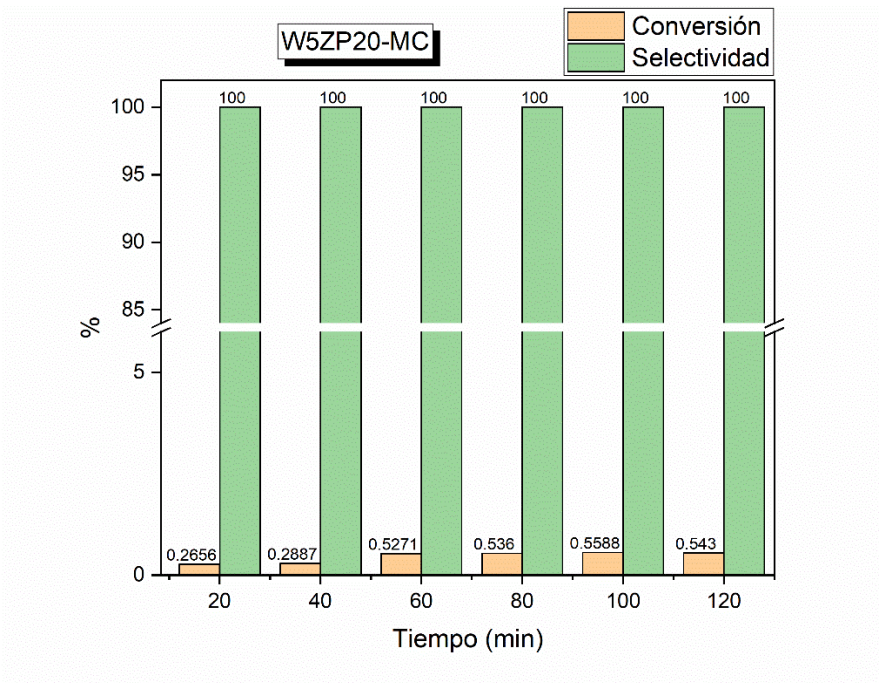


Figura 3-45 Conversión de etanol y selectividad hacia el etileno en los 120 min de reacción en la descomposición de etanol a 300°C del material W5ZP20-MC.

CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que la adición de iones fosfato y tungsteno independientemente del método de síntesis sol-gel utilizado tiene un efecto positivo en la generación de sitios ácidos en los materiales.

La presencia de enlaces fósforo-oxígeno en los materiales se comprobó por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, observándose la banda ancha e intensa atribuida a frecuencias de alargamientos de enlaces fósforo-oxígeno revelando una fuerte interacción entre el agente fosfatante y la circonia. Además, de un ensanchamiento en la región de especies metálicas lo cual se atribuyó a la adición de tungsteno denotando la presencia de frecuencias de alargamiento tungsteno-oxígeno.

Los materiales modificados con ión fosfato independientemente del método, presentaron un aumento considerable en la acidez total así como la modificación de la distribución de sitios ácidos.

Los patrones de difracción revelaron que se preservó la estructura tetragonal de la circonia desarrollada en los materiales sintetizados independientemente del método de síntesis empleado, cuyos picos corresponden a la ficha PDF 01-072-7115. La cristalinidad disminuyó debido a la presencia del PO_4^{3-} y se observan cristales de óxido de tungsteno debido a la forma de calcinación del material y/o concentración del mismo.

En las pruebas de descomposición de 2-propanol, se observa como la circonia pura requiere de temperaturas de reacción más altas para mostrar actividad esto debido a falta de la acidez para dirigir la reacción. Adicionando el fosfato y tungsteno se mejoró la actividad catalítica, debido al aumento de la acidez como se observa en la titulación potenciométrica con n-bta. La reacción en todos los casos se orientó hacia la deshidratación vía mecanismo E1 al producir preferentemente al propileno.

Los materiales W5ZP10 y W5ZP10-MC obtuvieron DIPE en bajas cantidades como subproducto de la reacción a temperaturas desde 220°C para el sintetizado por el método convencional y a 250°C para el sintetizado por el método sol-gel modificado.

Los materiales sintetizados por el método sol-gel convencional obtuvieron mejores valores de conversión en todos los casos siendo el W5ZP20-MC el mejor de ellos.

En la descomposición de etanol, el material W5ZP20-MC obtuvo una mayor conversión hacia el etileno a 300°C que su homólogo W5ZP20 lo anterior puede ser debido a mayor acidez y/ área específica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schallenberg J, Piernavieja G, Hernández C, Unamunzaga P y cols (2008). Energías renovables y eficiencia energética, primera edición. Instituto Tecnológico de Canarias, S.A.
- [2] Perez L, Del Pozzi E, Cavagnola M. (2018). Producción de Dimetil Éter por Deshidratación Catalítica de Metanol. Universidad Nacional de Cuyo.
- [3] Viñals M, Bell A, Michelana G y Ramil M. (2012) Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar, 46 (1): 7-16.
- [4] Hammouda LB, Ghorbel A (2018) Influence of the zirconium precursor on the acidic and catalytic properties of sulfated zirconia catalysts prepared by sol-gel process. J Sol-Gel Sci Technol 89:543–552.
- [5] Rossomano NA (2016) ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO HAP / ZIRCÔNIA NA, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [6] Arregoitia MI, García R, Hernández J, Paraguay F, et al (2017) Effect of the method and impregnation time on the surface acidity of zirconia modified with boron. J Sol-Gel Sci Technol 82: 28-39.
- [7] Martins RL, Schmal M (2006) Methane activation on superacidic catalysts based on oxoanion modified zirconium oxide. Appl Catal A-Gen 308: 143-152.
- [8] Lamas DG, Lascalea GE, Juárez RE, Djurado E, Perez L y Walsøe de Reça NE (2003) Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesized by gel-combustion. Journal of the Argentine Chemical Society 91: 135-142.
- [9] Bagheri S, Julkapli NM y Abd-Hamid SB (2014) Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. The Scientific World Journal, 2014:1-21.
- [10] Busca Guido (2007), Acid Catalyst in Industrial hydrocarbon Chemistry, Chemical Reviews, 107: 5366-5410.

[11] Lee J.H., Shin C.H., Suh Y.W., (2017) Higher Bronsted acidity of WO_x/ZrO₂ catalysts prepared using a high-surface area zirconium oxhydroxide, *Molecular Catalysis* 438: 272-279.

[12] Stichert W, Schüth F, Kuba S y Knözinger H (2001) Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results. *J Catal* 198: 277-285.

[13] Liu J, Lu B, Liu J, Zhang Y, Wei Y (2010) The hindering function of phosphate on the grain growth behavior of nanosized zirconia powders calcined at high temperatures. *Ceramics International* 37: 843–849.

[14] Hernández J.M., Garcia R., Sandoval G., Melo J.A., Garcia L.A., (2014), Effect of the addition of phosphotungstic acid on the thermal stability of Zirconium oxide, *Dyna*, 81: 107-114.

[15] Armendariz H, Coq B, Tichit D, Dutartre R, Figuéras F (1998) Influences of Some Synthesis Parameters and Activation Procedures on the One-Step Sol-Gel Synthesis of Sulfated-Zirconia Catalysts, Followed by TG-DSC and Mass Spectrometry. *J Catal* 173: 345–354.

[16] Morterra C, Cerrato G, Di Ciero S, Signoretto M, Minesso A, Pinna F y Strukul G (1997) Isomerization of *n*-butane over Fe, Mn-promoted sulfated zirconia: catalytic activity and surface features of the catalyst. *Catalysis Letters* 49: 25–34.

[17] M Sohn JR, Kwon TD, Kim SB (2001) Characterization of zirconium sulfate supported on zirconia and activity for acid catalysis. *B Korean Chem Soc* 22: 1309–1315.

[18] Vishwanathan V, Balakrishna G, Rajesh B, Jayasri V, Sikhvivilu LM, Coville NJ (2008) Alkylation of catechol with methanol to give guaiacol over sulphate-modified zirconia solid acid catalysts: The influence of structural modification of zirconia on catalytic performance. *Catal Commun* 9: 2422–2427.

[19] Yadav GD, Nair JJ (1999) Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Micropor Mesopor Mat* 33: 1–48.

[20] Song X, Sayari A (1996) Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38(3): 329-412.

[21] Zhang S, Zhang Y, Tierney JW, Wender I. (2000) Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted tungstate-modified zirconia catalysts. *Appl Catal A-Gen* 193: 155-171.

[22] Reddy BM, Patil MK (2009) Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Chem Rev* 109: 2185-2208.

[23] Reddy BM, Sreekanth PM, Lakshmanan P. (2005) Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions. *J Mol Catal A: Chemical* 237: 93-100.

[24] Cui X, Ma HZ, Wang B, Chen HW (2007) Direct oxidation of *n*-heptane to ester over modified sulfated SnO₂ catalysts under mild conditions. *J Hazard Mater* 147: 800-805.

[25] Das SK, Bhunia MK, Sinha AK y Bhaumik A. (2009) Self-Assembled Mesoporous Zirconia and Sulfated Zirconia Nanoparticles Synthesized by Triblock Copolymer as Template. *J Phys Chem C* 113: 8918-8923.

[26] Wang S, Matsumura S y Toshima K (2007) Sulfated zirconia (SO₄/ZrO₂) as a reusable solid acid catalyst for the Mannich-type reaction between ketene silyl acetals and aldimines. *Tetrahedron Letters* 48: 6449-6452.

[27] Lutecki M, Breitkopf C (2009) Improvement of the catalytic isomerization for sulfated zirconias by use of templating techniques. *Appl Catal A: Gen* 352: 171-178.

[28] Calabro DC, Vartuli JC y Santiesteban JG (2002) The characterization of tungsten-oxide-modified zirconia supports for dual functional catalysis. *Top Catal* 18: 231-242.

[29] Föttinger K, Halwax E, Vinek H (2006) Deactivation and regeneration of Pt containing sulfated zirconia and sulfated zirconia. *Appl Catal A: Gen* 301: 115-122.

[30] J. Zeng, Q. Luo, Q. Wang, B. Zhong, *Shiyou Huagong* 23 (6) (1994) 363 see CA 121:139781r.

[31] Banerjee B, Bhunia S, Bhaumik A (2015) Self-assembled sulfated zirconia nanocrystals with mesoscopic void space synthesized via ionic liquid as a porogen and its catalytic activity for the synthesis of biodiesels. *Appl Catal A: Gen* 502:380-387.

[32] Farcasiu D, Li JQ, Cameron S (1997) Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content II. Effect of sulfur content on physical properties and catalytic activity. *Appl Catal A: Gen* 154: 173-184.

[33] Bokhimi X, Morales A, Novaro O, López T, Gómez R (2000) The effect of hydrolysis initiator on the phase formation in sulfated sol-gel zirconia. *Polyhedron* 19: 2283-2287.

[34] Föttinger K, Zorn K, Vinek H (2005) Influence of the sulfate content on the activity of Pt containing sulfated zirconia. *Appl Catal A: Gen* 284: 69-75.

[35] Signoretto M, Oliva L, Pinna F, Strukul G (2001) Synthesis of sulfated-zirconia aerogel: effect of the chemical modification of precursor on catalyst porosity. *Non-Cryst Solids* 290: 145-152.

[36] Hammouda LB, Ghorbel A (2006) New process to control hydrolysis step during sol-gel preparation of sulfated zirconia catalysts. *J Sol-Gel Sci Techn* 39: 123–130.

[37] Hammouda LB, Ghorbel A (2000) Control Preparation of Sulfated Zirconia by Sol-Gel Process: Impact on Catalytic Performance During *n*-Hexane Isomerization. *J Sol-Gel Sci Techn* 19: 413–416.

[38] Mekhemer G (1998) Characterization of phosphate zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141: 227–235.

[39] Mekhemer G, Ismail H (2000) Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 164: 227–235.

[40] Arregoitia MI, García R, Hernández J, Robles J, Paraguay F. (2013) Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato. *Superficies y Vacío*, 26(1): 13-17.

[41] Cruz K, García R, Ramos C, Paraguay F, Silva R, et al (2016) Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity. *Reac Kinet Mech Cat*, 120: 371-384.

[42] Kamaruzaman M. y Chin S. (2014) Synthesis and Characterization of Zirconium Phosphate as a Solid Catalyst for Esterification of Wastewater Containing Acrylic Acid. *Jornal of Applied Sciences* 14(12): 1339-1342.

[43] Cheng L, Guo X, Song C, et. al (2013) High performance mesoporous zirconium phosphate for dehydration of xylose to furfural in aqueous-phase. *RSC Adv*, 3: 23228.

[44] Calabro D, Vartuli J y Santiesteban J. (2002) The characterization of tungsten-oxide-modified zirconia supports for dual functional catalysis. *Topics in Catalysis* 18: 3-4.

[45] Hong E, Sim H, Shin C (2016) The effect of Bronsted acidity of WO_3/ZrO_2 catalysts in dehydration reactions of C3 and C4 alcohols. *Chemical Engineering Journal*.

[46] Zhang S, Zhang Y, Tierney J y Wender I. (2000) Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted tungstate-modified zirconia catalysts. *Appl Catal A: Gen* 193: 155-171.

[47] Campanati M, Fornasari G, Vaccari A (2003) Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77: 299-314.

[48] Gonzalez RD, Lopez T, Gomez R (1997) Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 35: 293-317.

[49] Auroux A, *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (2013), Berlin: Springer Series in Materials Science, vol. 154.

[50] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch,(2008). "Principios de Análisis Instrumental", Sexta ed., México, D.F.: CENAGE Learning,

[51] Cid R, Pecchi G (1985) Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Applied catalysis*, 14: 15-21.

[52] Pizzio LR (2006) Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous titania. *Materials Letters*, 60:3931-3935.

[53] Osiglio L, Romanelli G, Blanco M (2010) Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316: 52-58.

[54] Soo MT, Prastomo N, Matsuda A, Kawamura G, Muto H, Mohd Noor AF, Lockman Z, Cheong KY (2012) Elaboration and characterization of sol gel derived ZrO₂ thin films treated with hot water. *Applied Surface Science*, 258: 5250-5258.

[55] Melada S, Ardizzone SA, Bianchi CL (2004) Sulphated zirconia by sol gel route. The effects of the preparative variables. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73: 203-209.

[56] Ivanov VK, Baranchikov AY, Kopitsa GP, Lermontov SA, Yurkova LL, Gubanova NN, Ivanova OS Lermontov AS, Rumyantseva MN, Vasilyeva LP, Sharp M, Pranzas PK, Tretyakov YD (2013) pH control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia. *Journal of Solid State Chemistry*, 198: 496-505.

[57] Wang J.A., Valenzuela M.A., Salmones J., Vázquez A., García A., Bokhimi.X. (2001) Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol–gel methods *Catal. Today* 68: 21–30.

[58] Hernández J, García L, Cortez L, García R, Handy B, Cárdenas M, Cueto A. (2010) Physico-chemical features and catalytic activity of ZrO₂-MoO₃, *Journal of Materials Science and Engineering* 4: 1-9.

[59] Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A., García Alamilla R., Cortez Lajas L. A, Cueto Hernández A. (2009) Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con

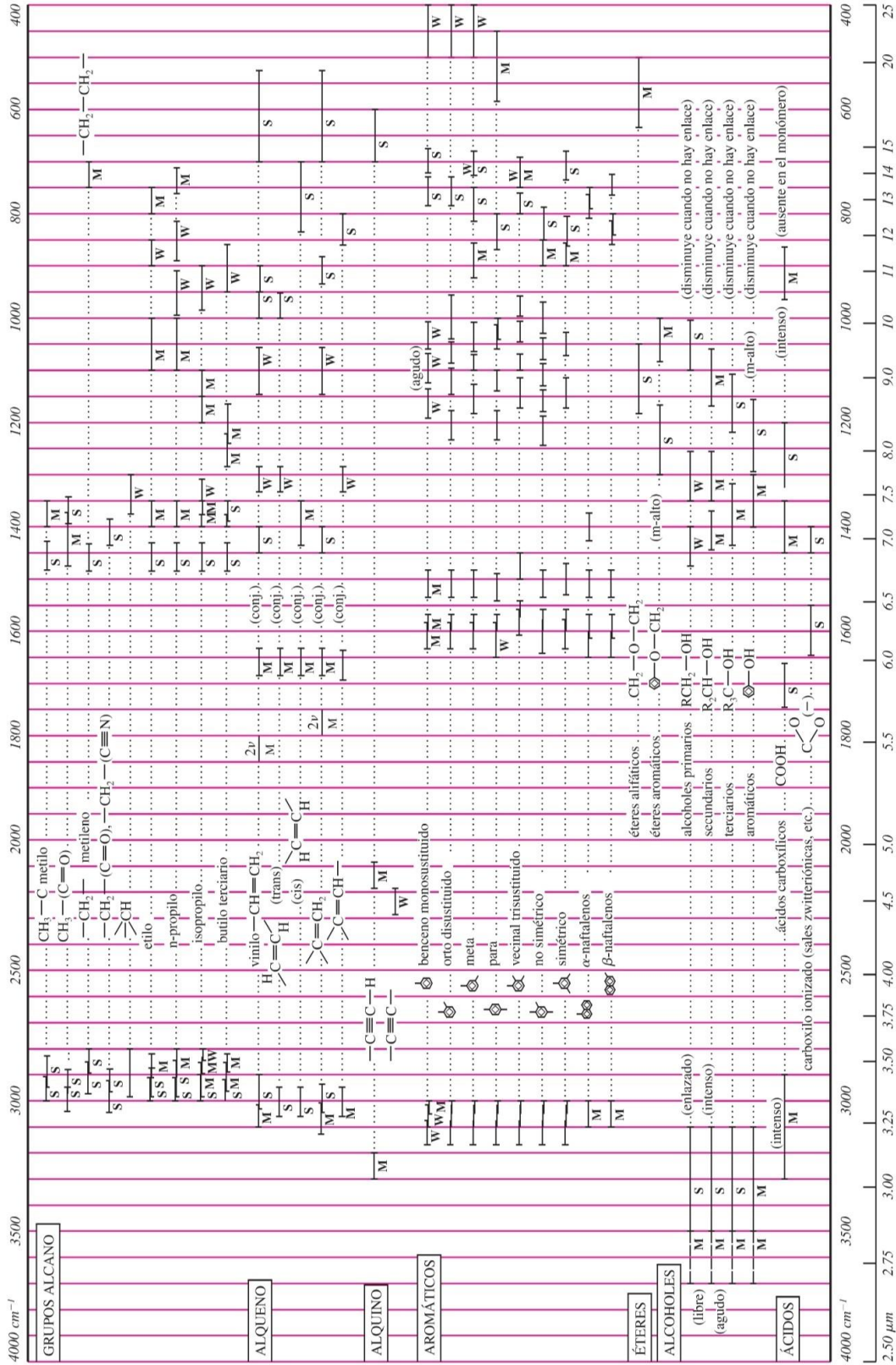
fase monoclínica, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío, 2009: 1-9.

[60] Collado M. S., Ramos E., López T., Pérez J. F. (2003) Sol-Gel Zirconia: Phosphate Addition Effect, Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology, 68: 211-218.

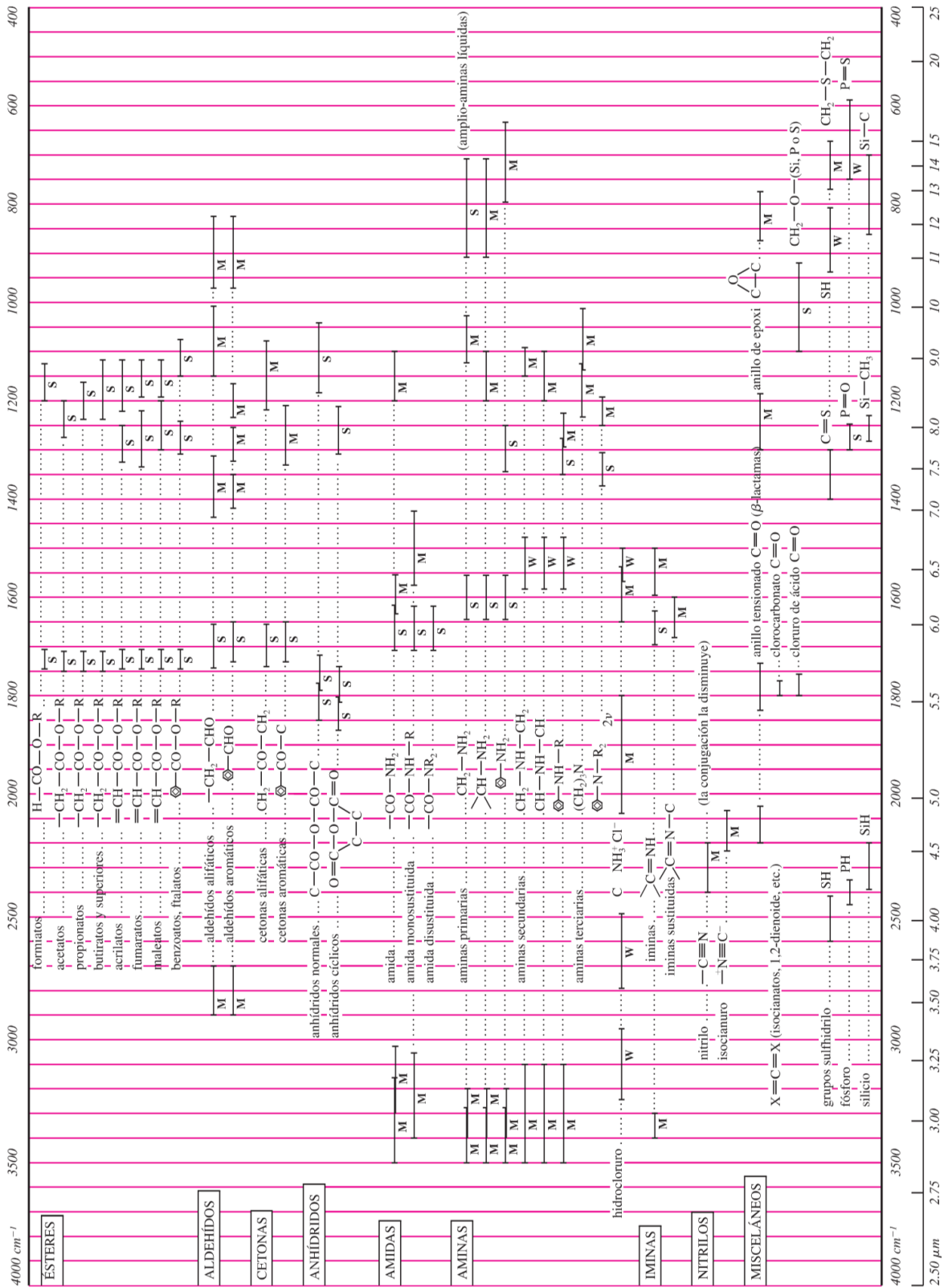
[61] Tarafdar A, Panda A.B, Pradhan N.C, Pramanik P. (2006) Synthesis of spherical mesostructured zirconium phosphate with acidic properties, Microporous and Mesoporous Materials 95: 360–365.

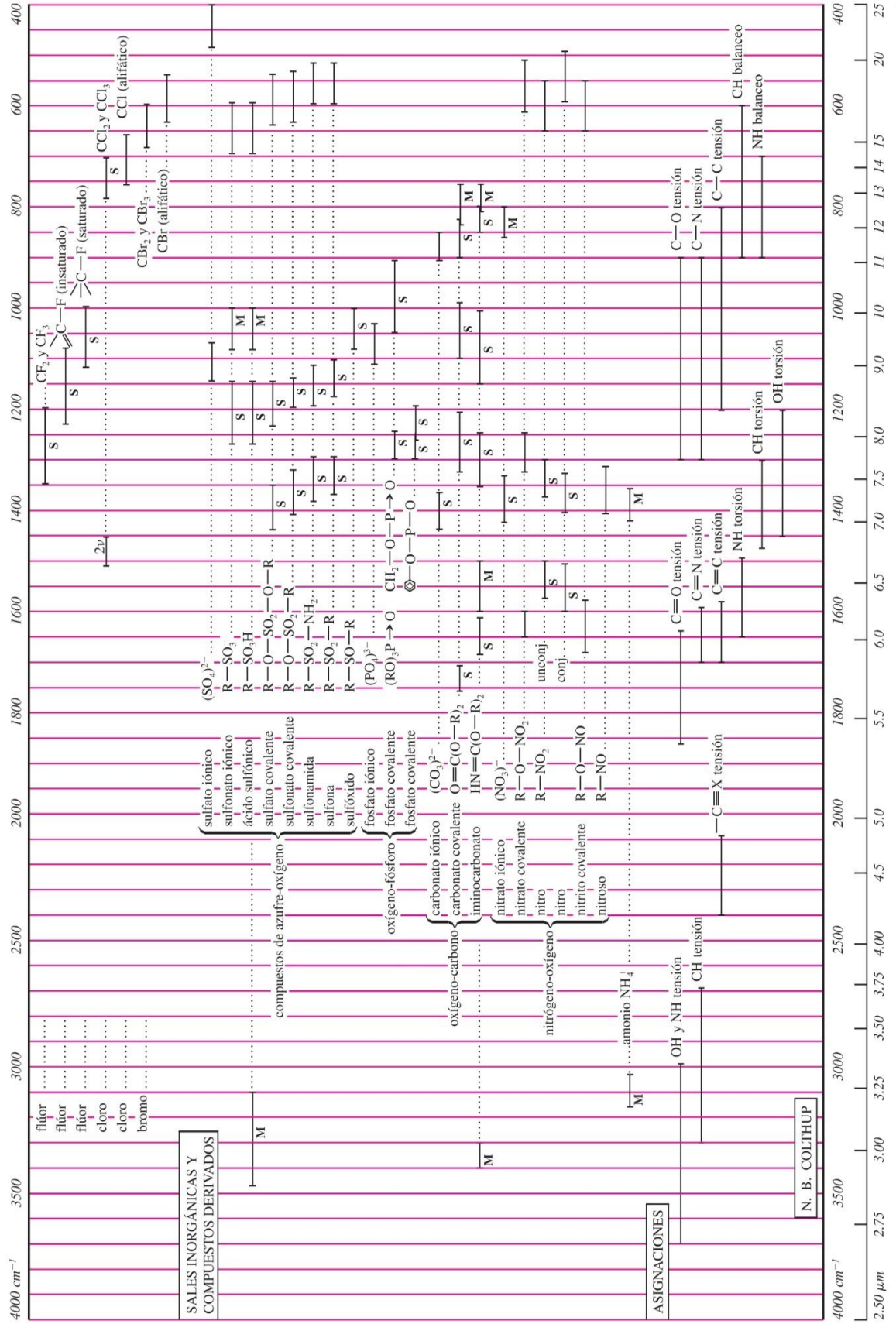
[62] Li C.L, Novaro O, Bokhimi X, Muñoz E, Boldú J.L, Wang J.A, López T, Gómez R, Batina N (2000) Coke formation on an industrial reforming Pt-Sn/ γ -Al₂O₃, Catal. Lett. 65: 209–216.

ANEXO A. TABLAS DE INFRARROJO



Cortesía de N. B. Colthup, Stanford Research Laboratories, American Cyanamid Company y del editor del *Journal of the Optical Society*.





Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)	Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)
A. Cromóforos hidrocarbonados			B. Cromóforos carbonílicos		
1. Tensión C—H			1. Vibraciones de tensión de cetonas		
a. Alcano	m-s	2962–2853	a. Saturadas, acíclicas	s	1725–1705
b. Alqueno, monosustituido (vinilo)	y m	3040–3010	b. Saturadas, cíclicas:		
Alqueno, disustituido, <i>cis</i>	m	3095–3075	Anillo con 6 miembros (y mayores)	s	1725–1705
Alqueno, disustituido, <i>trans</i>	m	3040–3010	Anillo de 5 miembros	s	1750–1740
Alqueno, disustituido, <i>gem</i>	m	3040–3010	Anillo de 4 miembros	s	~1775
Alqueno, trisustituido	m	3040–3010	c. α,β -Insaturadas, acíclicas	s	1685–1665
c. Alquino	s	~3300	d. α,β -Insaturadas, cíclicas:		
d. Aromático	v	~3030	Anillo con 6 miembros (y mayores)	s	1685–1665
2. Enlace C—H			Anillo de 5 miembros	s	1725–1708
a. Alcano, C—H	w	~1340	e. $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Insaturadas, acíclicas	s	1670–1663
Alcano, —CH ₂ —	m	1485–1445	f. Arilo	s	1700–1680
Alcano, —CH ₃	m	1470–1430	g. Diarilo	s	1670–1660
Alcano, <i>gem</i> -dimetilo	y s	1380–1370	h. β -Dicetonas	s	1730–1710
Alcano, <i>ter</i> -butilo	s	1385–1380	i. β -Dicetonas (enólicas)	s	1640–1540
	y s	1370–1365	j. 1,4-Quinonas	s	1690–1660
	m	1395–1385	k. Cetenas	s	~2150
	y s	~1365	2. Aldehídos		
b. Alqueno, monosustituido (vinilo)	s	995–985	a. Vibraciones de tensión del grupo carbonilo:		
	s	915–905	Saturados, alifáticos	s	1740–1720
	y s	1420–1410	α,β -Insaturados, alifáticos	s	1705–1680
Alqueno, disustituido, <i>cis</i>	s	~690	$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Insaturados, alifático	s	1680–1660
Alqueno, disustituido, <i>trans</i>	s	970–960	Arilo	s	1715–1695
Alqueno, disustituido, <i>gem</i>	y m	1310–1295	b. Vibraciones de tensión C—H, dos bandas	w	2900–2820
Alqueno, trisustituido	s	895–885		y w	2775–2700
	y s	1420–1410	3. Vibraciones de tensión de ésteres		
	s	840–790	a. Saturados, acíclicos	s	1750–1735
c. Alquino	s	~630	b. Saturados, cíclicos:		
d. Aromático: tipo de sustitución ^b :			δ -Lactonas (y anillos grandes)	s	1750–1735
Cinco átomos de hidrógeno adyacentes	v, s	~750	γ -Lactonas	s	1780–1760
hidrógeno adyacentes	y v, s	~700	β -Lactonas	s	~1820
Cuatro átomos de hidrógeno adyacentes	v,s	~750	c. Insaturados:		
Tres átomos de hidrógeno adyacentes	v, m	~780	Tipo éster vinílico	s	1800–1770
Dos átomos de hidrógeno adyacentes	v, m	~830	α,β -Insaturados y arilo	s	1730–1717
Un átomo de hidrógeno	v, w	~880	α,β -Insaturados, δ -lactona	s	1730–1717
3. Tensión de enlaces múltiples C—C			α,β -Insaturados, γ -lactona	s	1760–1740
a. Alqueno, no conjugado	v	1680–1620	β,γ -Insaturados, γ -lactona	s	~1800
Alqueno, monosustituido (vinilo)	m	~1645	d. α -Cetoésteres	s	1755–1740
Alqueno disustituido, <i>cis</i>	m	~1658	e. β -Cetoésteres (enólicos)	s	~1650
Alqueno disustituido, <i>trans</i>	m	~1675	f. Carbonatos	s	1780–1740
Alqueno disustituido, <i>gem</i>	m	~1653	g. Tioésteres	s	~1690
Alqueno, trisustituido	m	~1669	4. Ácidos carboxílicos		
Alqueno, tetrasustituido	w	~1669	a. Vibraciones de tensión del grupo carbonilo		
Dieno	w	~1650	Saturados alifáticos	s	1725–1700
	y w	~1600	α,β -Insaturados alifáticos	s	1715–1690
b. Alquino, monosustituido	m	2140–2100	Arilo	s	1700–1680
Alquino, disustituido	v, w	2260–2190	b. Tensión del grupo hidroxilo (enlazado), varias bandas	w	2700–2500
c. Aleno	m	~1960	c. Tensión del anión carboxilato	s	1610–1550
	y m	~1060		y s	1400–1300
d. Aromático	v	~1600	5. Vibraciones de tensión de anhídridos		
	v	~1580	a. Saturados, acíclicos	s	1850–1800
	m	~1500		y s	1790–1740
	y m	~1450			

(Continúa)

Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)	Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)
b. α,β -Insaturados y arilo, anhídridos acíclicos	s y s	1830–1780 1770–1720	O—H enlazado a hidrógeno de manera (intermolecular (cambio en la dilución))		
c. Saturados, anhídridos con anillo de 5 miembros	s y s	1870–1820 1800–1750	Compuesto de puente simple	v, sh	3550–3450
d. α,β -Insaturados, anillo de 5 miembros	s y s	1850–1800 1830–1780	Asociación polimérica	s, b	3400–3200
6. Vibraciones de tensión de haluros de acilo			Enlazado a hidrógeno de manera intramolecular (no hay cambio en la dilución))		
a. Fluoruros de acilo	s	~1850	Compuestos de puente simple	v, sh	3570–3450
b. Cloruros de acilo	s	~1795	Compuestos quelato	w, b	3200–2500
c. Bromuros de acilo	s	~1810	b. Vibraciones de torsión del O—H y tensión C—O:		
d. α,β -Insaturados y arilo	s y m	1780–1750 1750–1720	Alcoholes primarios	s	~1050
7. Amidas				y s	1350–1260
a. Vibraciones de tensión del grupo carbonilo:			Alcoholes secundarios	s	~1100
Primarias, sólido y disol. concentrada	s	~1650		y s	1350–1260
Primarias, disolución diluida	s	~1690	Alcoholes terciarios	s	~1150
Secundarias, sólido y disolución concentrada	s	1680–1630		y s	1410–1310
Secundarias, disolución diluida	s	1700–1670	Fenoles	s	~1200
Terciarias, sólido y todas las disoluciones	s	1670–1630		y s	1410–1310
Cíclicas, δ -lactamas	s	~1680	2. Aminas		
Cíclicas, γ -lactamas	s	~1700	a. Vibraciones de tensión N—H:		
Cíclicas, γ -lactamas, fusionadas con otro anillo	s	1750–1700	Primarias, libres; dos bandas	m y m	~3500 ~3400
Cíclicas, β -lactamas	s	1760–1730	Secundarias, libres; una banda	m	3500–3310
Cíclicas, β -lactamas, fusionadas con otro anillo, disolución diluida	s	1780–1770	Iminas (=N—N); una banda	m	3400–3300
Ureas, acíclicas	s	~1660	Sales de aminas	m	3130–3030
Ureas, cíclicas, anillo de 6 miembros	s	~1640	b. Vibraciones de torsión N—H:		
Ureas, cíclicas, anillo de 5 miembros	s	~1720	Primarias	s-m	1650–1590
Uretanos	s	1740–1690	Secundarias	w	1650–1550
Imidas, acíclicas	s y s	~1710 ~1700	Sales de aminas	s y s	1600–1575 ~1500
Imidas, cíclicas, anillo de 6 miembros	s y s	~1710 1700	c. Vibraciones C—N:		
Imidas, cíclicas, α,β -insaturadas, anillo de 6 miembros	s y s	~1730 ~1670	Aromáticas, primarias	s	1340–1250
Imidas, cíclicas, anillo con 5 miembros	s y s	~1770 ~1700	Aromáticas, secundarias	s	1350–1280
Imidas, cíclicas, α,β -insaturadas anillo de 5 miembros	s y s	~1790 ~1710	Aromáticas, terciarias	s	1360–1310
b. Vibraciones de tensión N—H:			Alifáticas	w y w	1220–1020 ~1410
Primarias, libres; dos bandas	m y m	~3500 ~3400	3. Compuestos de nitrógeno insaturados		
Primarias, enlazadas: dos bandas	m y m	~3350 ~3180	a. Vibraciones de tensión C \equiv N:		
Secundarias, libres; una banda	m	~3430	Nitrilos de alquilo	m	2260–2240
Secundarias, enlazadas; una banda	m	3320–3140	Nitrilos de alquilo α,β -insaturados	m	2235–2215
c. Vibraciones de torsión N—H:			Nitrilo de arilo	m	2240–2220
Amidas primarias, disolución diluida	s	1620–1590	Isocianatos	m	2275–2240
Amidas secundarias	s	1550–1510	Isocianuros	m	2220–2070
C. Grupos cromóforos misceláneos			b. $>C=N-$ Vibraciones de tensión (iminas, oximas)		
1. Alcoholes y fenoles			Vibraciones de tensión (iminas, oximas)		
a. Vibraciones de tensión O—H:			Compuestos de alquilo	v	1690–1640
O—H libre	v, sh	3650–3590	Compuestos α,β -insaturados	v	1660–1630
			c. Vibraciones de tensión —N=N—, compuestos azo	v	1630–1575
			d. Vibraciones de tensión —N=C=N—, diimida	s	2155–2130
			e. Vibraciones de tensión —N ₃ , azidas	s y w	2160–2120 1340–1180
			f. Compuestos nitro C—NO ₂ : Aromáticos	s	1570–1500

Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)	Grupo	Intensidad ^a	Intervalo (cm ⁻¹)
(compuestos nitro aromáticos)	y s	1370–1300	b. Vibraciones de tensión C=S	s	1200–1050
Alifáticos	s	1570–1550	c. Vibraciones de tensión S=O:		
	y s	1380–1370	Sulfóxidos	s	1070–1030
g. O—NO ₂ , nitratos	s	1650–1600	Sulfonas	s	1160–1140
	y s	1300–1250		y s	1350–1300
h. C—NO, compuesto nitroso	s	1600–1500	Sulfitos	s	1230–1150
i. O—NO, nitritos	s	1680–1650		y s	1430–1350
	y s	1625–1610	Cloruros de sulfonilo	s	1185–1165
4. Compuestos halogenados vibraciones de tensión C—X				y s	1370–1340
a. C—F	s	1400–1000	Sulfonamidas	s	1180–1140
b. C—Cl	s	800–600		y s	1350–1300
c. C—Br	s	600–500	Ácidos sulfónicos	s	1210–1150
d. C—I	s	~500		s	1060–1030
5. Compuestos con azufre				y s	~650
a. Vibraciones de tensión S—H	w	2600–2550	Tioésteres (C=O)S	s	~1690

^a Abreviaciones: f = fuerte, m = medio, d = débil, v = variable, a = amplio, in = intenso, ~ = aproximado.

^b Los bencenos sustituidos también muestran bandas débiles en la región de 2000-1670 cm⁻¹.

**ANEXO B. VALORES DE LA PRUEBA DE DESHIDRATACIÓN DE
2-PROPANOL DURANTE 28 HORAS**

PARTE 1	W5ZP20-MC	
tiempo de retención	tiempo	% conversión
0.609		10.2487
0.79	20 min	89.318
1.084		0.4334
0.649		9.4555
0.842	40 min	90.1426
1.158		0.4019
0.663		8.6015
0.869	1 h	91.0369
1.206		0.3616
0.652		9.3861
0.847	1 h 20 min	90.2474
1.162		0.3665
0.635		11.4132
0.821	1 h 40 min	88.2199
1.111		0.3669
0.638		12.3536
0.83	2 h	87.2592
1.131		0.3873
0.643		12.4913
0.832	2 h 20 min	87.1426
1.125		0.3662
0.64		12.549
0.833	2 h 40 min	87.0677
1.137		0.3833

PARTE 2		W5ZP20-MC
tiempo de retención	tiempo	% conversión
0.619		12.4599
0.806	3 h	87.1735
1.097		0.3666
0.619		12.7303
0.802	3 h 20 min	86.9002
1.087		0.3695
0.677		12.9211
0.883	3 h 40 min	86.7066
1.206		0.3723
0.655		12.9732
0.854	4 h	86.6376
1.166		0.3892
0.645		14.9962
0.846	24 h	84.6323
1.165		0.3715
0.653		14.7917
0.848	24 h 20 min	84.8517
1.153		0.3566
0.636		14.9145
0.822	24 h 40 min	84.7369
1.112		0.3486
0.645		15.5574
0.849	25 h	84.0552
1.17		0.3874
0.716		15.6187
0.947	25 h 20 min	83.9755
1.312		0.4058

PARTE 3		W5ZP20-MC
tiempo de retención	tiempo	% conversión
0.655		15.0938
0.848	25 h 40 min	84.5405
1.148		0.3657
0.633		15.0322
0.822	26 h	84.5472
1.117		0.3605
0.634		15.4122
0.827	26 h 20 min	84.2163
1.132		0.3715
0.631		15.4043
0.818	26 h 40 min	84.2288
1.113		0.3669
0.675		15.5298
0.89	27 h	84.0776
1.232		0.3927
0.706		15.6835
0.924	27 h 20 min	83.9195
1.271		0.3969
0.637		15.4178
0.826	27 h 40 min	84.2159
1.121		0.3663
0.664		15.6976
0.859	28 h	83.9204
1.168		0.382

ANEXO C. PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTE TRABAJO



CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN ACADEMIA JOURNALS AUTONOMO 2021

CERTIFICADO

otorgado a

Robert Josep Villanueva Silva
María Isabel Arregoitia Quezada
Ricardo García Alamilla
José Luis Rivera Armenta

por su artículo titulado

Evaluación Térmica y Ácida de ZrO₂ Modificado con Ácido Fosfórico y Ácido Túngstico

(Artículo No. A048)

La ponencia de este artículo fue presentada en el congreso desarrollado el día 15 de abril de 2021. El artículo fue incluido en las siguientes publicaciones: (1) en el portal de Internet www.academijournals.com con ISSN 1946-5351, Vol. 13, No. 2 online e indización en la base de datos *Fuente Académica Plus* de EBSCO Host de Ipswich Massachusetts y (2) en el e-book *Avances en la Investigación a Nivel Superior – AJ 2021*, mismo que cuenta con ISBN 978-1-939982-87-2 online.

Dr. Rafael Moras
Director, Academia Journals

Dr. Pedro López Eiroá
Director General, PYSEIP

Congreso Academia Journals Autónomo 2021



A048

<https://www.academijournals.com/autonomo>

Evaluación Térmica y Ácida de ZrO₂ Modificado con Ácido Fosfórico y Ácido Túngstico

Robert Josep Villanueva Silva¹, María Isabel Arregoitia Quezada²,
Ricardo García Alamilla³ y José Luis Rivera Armenta⁴

Resumen—La preparación de ZrO₂ vía sol-gel se efectúa en dos etapas, en una se hace la homogenización de un alcóxido de circonio en un solvente y en la segunda etapa se realiza la hidrólisis con la adición de agua, recientemente se ha reportado que la preparación del ZrO₂ su puede efectuar en una etapa que engloba la homogenización, hidrólisis, condensación obteniendo un material con mejores propiedades finales. En este contexto, se preparó ZrO₂ modificado con 10% de fósforo en una sola etapa y adicionando 5% de tungsteno. El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia del método por espectroscopia FTIR, TGA y evolución de acidez. En el material se corroboró la generación de sitios ácidos fuertes y débiles (130.6 mV para el ZrO₂ con 10% de fósforo, 159.3 mV para el ZrO₂ con 10% de fósforo e impregnado con 5% de tungsteno y -72.1 mV para el óxido de ZrO₂). La formación del óxido fue pobre lo que se corroboró por FTIR ya que la banda que identifica los óxidos metálicos es de baja intensidad (800-400cm⁻¹), se observa una amplia señal de PO₄ (1250-900 cm⁻¹) y la pérdida de peso fue de 26% para el ZrO₂, 18% para el material fosfatado y de 17% para el ZrO₂ fosfo-tungstado.

Palabras clave—sol-gel, ZrO₂, acidez, ZrO₂-PO₄

Introducción

El óxido de circonio, ZrO₂, o circonia es un material cerámico que se ha usado como soporte de metales activos o bien como catalizador en ciertas reacciones (Cruz K et al. 2016). En la literatura se reportan diversos métodos de síntesis, como la precipitación y la técnica sol gel, entre otros (Armendariz H et al. 1998). En particular el método sol-gel ofrece ventajas como pureza, facilidad de modificar sus parámetros de síntesis, la facilidad de introducir modificadores o promotores en diversas etapas de su preparación hace al método versátil (Campanati M et al. 2003). Hammouda L y Ghorbel A 2019 han reportado la preparación del ZrO₂ mediante la metodología sol-gel modificada sin la adición de agua partiendo de diferentes alcóxidos de circonio tales como: propóxido, tert-butóxido y butóxido de circonio usando como solventes propanol, tert-butanol y butanol, realizando la hidrólisis adicionando ácido sulfúrico mediante goteo lento, secado y calcinación en aire con un flujo de oxígeno de 30cm³/min, la presencia del óxido de circonio se corrobora mediante DRX en donde comprobaron la presencia de una combinación de las fases tetragonal y monoclinica, por medio de FTIR confirmaron la presencia de grupos sulfatos en sus materiales.

Descripción del Método

Circonia pura

ZrO₂ puro se sintetizó por el método sol-gel usando las relaciones molares alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte con la finalidad de mantener el sistema libre de humedad. Las cantidades requeridas de n-butóxido de circonio IV (Aldrich Chemistry 80% en 1-butanol) y de 1-butanol (Sigma Aldrich 99.8%) se adicionaron a un reactor de cuatro bocas homogenizándose la mezcla durante 60 minutos con agitación fuerte. Una vez finalizada la homogenización se inició la etapa de hidrólisis y condensación adicionando para ello agua tridestilada mediante goteo lento, permaneciendo el medio de síntesis en agitación constante y a 70°C de temperatura durante 2 horas. El gel obtenido se añejo por 14 días a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó a 100 °C. Como último el material se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

¹ Robert Josep Villanueva Silva es estudiante de Maestría del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero G12071657@cdmadero.tecnm.mx

² María Isabel Arregoitia Quezada es Profesora de Ingeniería Petrolera en el Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

³ Ricardo García Alamilla es Profesor de la División de Posgrado del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx (**autor correspondiente**).

⁴ José Luis Rivera Armenta es Profesor de la División de Posgrado del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

Evaluación Térmica y Ácida de ZrO₂ Modificado con Ácido Fosfórico y Ácido Túngstico

Robert Josep Villanueva Silva¹, María Isabel Arregoitia Quezada²,
Ricardo García Alamilla³ y José Luis Rivera Armenta⁴

Resumen—La preparación de ZrO₂ via sol-gel se efectúa en dos etapas, en una se hace la homogenización de un alcóxido de circonio en un solvente y en la segunda etapa se realiza la hidrólisis con la adición de agua, recientemente se ha reportado que la preparación del ZrO₂ su puede efectuar en una etapa que engloba la homogenización, hidrólisis, condensación obteniendo un material con mejores propiedades finales. En este contexto, se preparó ZrO₂ modificado con 10% de fósforo en una sola etapa y adicionando 5% de tungsteno. El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia del método por espectroscopia FTIR, TGA y evolución de acidez. En el material se corroboró la generación de sitios ácidos fuertes y débiles (130.6 mV para el ZrO₂ con 10% de fósforo, 159.3 mV para el ZrO₂ con 10% de fósforo e impregnado con 5% de tungsteno y -72.1 mV para el óxido de ZrO₂). La formación del óxido fue pobre lo que se corroboró por FTIR ya que la banda que identifica los óxidos metálicos es de baja intensidad (800-400cm⁻¹), se observa una amplia señal de PO₄ (1250-900 cm⁻¹) y la pérdida de peso fue de 26% para el ZrO₂, 18% para el material fosfatado y de 17% para el ZrO₂ fosfo-tungstado.

Palabras clave—sol-gel, ZrO₂, acidez, ZrO₂-PO₄

Introducción

El óxido de circonio, ZrO₂, o circonia es un material cerámico que se ha usado como soporte de metales activos o bien como catalizador en ciertas reacciones (Cruz K et al. 2016). En la literatura se reportan diversos métodos de síntesis, como la precipitación y la técnica sol gel, entre otros (Armendariz H et al. 1998). En particular el método sol-gel ofrece ventajas como pureza, facilidad de modificar sus parámetros de síntesis, la facilidad de introducir modificadores o promotores en diversas etapas de su preparación hace al método versátil (Campanati M et al. 2003). Hammouda L y Ghorbel A 2019 han reportado la preparación del ZrO₂ mediante la metodología sol-gel modificada sin la adición de agua partiendo de diferentes alcóxidos de circonio tales como: propóxido, tert-butóxido y butóxido de circonio usando como solventes propanol, tert-butanol y butanol, realizando la hidrólisis adicionando ácido sulfúrico mediante goteo lento, secado y calcinación en aire con un flujo de oxígeno de 30cm³/min, la presencia del óxido de circonio se corrobora mediante DRX en donde comprobaron la presencia de una combinación de las fases tetragonal y monoclinica, por medio de FTIR confirmaron la presencia de grupos sulfatos en sus materiales.

Descripción del Método

Circonia pura

ZrO₂ puro se sintetizó por el método sol-gel usando las relaciones molares alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte con la finalidad de mantener el sistema libre de humedad. Las cantidades requeridas de n-butóxido de circonio IV (Aldrich Chemistry 80% en 1-butanol) y de 1-butanol (Sigma Aldrich 99.8%) se adicionaron a un reactor de cuatro bocas homogenizándose la mezcla durante 60 minutos con agitación fuerte. Una vez finalizada la homogenización se inició la etapa de hidrólisis y condensación adicionando para ello agua tridestilada mediante goteo lento, permaneciendo el medio de síntesis en agitación constante y a 70°C de temperatura durante 2 horas. El gel obtenido se añejo por 14 días a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó a 100 °C. Como último el material se calcinó por 8 h a 450°C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

¹ Robert Josep Villanueva Silva es estudiante de Maestría del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero G12071657@cdmadero.tecnm.mx

² María Isabel Arregoitia Quezada es Profesora de Ingeniería Petrolera en el Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

³ Ricardo García Alamilla es Profesor de la División de Posgrado del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx (**autor correspondiente**).

⁴ José Luis Rivera Armenta es Profesor de la División de Posgrado del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.