

EFEECTO DEL METODO DE PREPARACION EN LAS PROPIEDADES DE LOS OXIDOS MIXTOS DE Zr-Ti

J. Guzmán-López, H. Pérez-Pastenes, J. Trejo-Gaytán, T. Viveros-García.*

Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana-Izt. Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina Iztapalapa, México, C.P. 09340.

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos de ZrO_2-TiO_2 con diferentes relaciones molares mediante los procesos de precipitación y sol-gel. Las muestras se analizaron mediante fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, análisis térmicos diferencial y gravimétrico. Se realizaron reacciones de descomposición de 2-propanol para determinar la acidez y basicidad de los materiales mediante la deshidratación y la deshidrogenación del alcohol para producir propileno y acetona, respectivamente. Se encontró que los materiales sintetizados vía sol-gel presentan áreas superficiales más altas, mayor acidez y mejor comportamiento térmico que los materiales análogos sintetizados mediante precipitación. El óxido mixto Zr-Ti en relación equimolar ofrece las mejores propiedades del soporte catalítico: a) alta área superficial ($250 \text{ m}^2/\text{g}$ vía sol-gel y $200 \text{ m}^2/\text{g}$ por precipitación, calcinados a 500°C), b) un mayor desplazamiento de la temperatura de cristalización (690°C sol-gel, 640°C precipitación), a la cual se forma $ZrTiO_4$ y c) acidez elevada, determinada por deshidratación de 2-propanol. En particular, el soporte Zr-Ti equimolar sintetizado vía sol-gel, posee sitios ácidos y básicos, observando un comportamiento bifuncional.

Palabras clave: titania-zirconia, descomposición de 2-propanol, óxidos mixtos, sol-gel, precipitación.

Abstract

ZrO_2-TiO_2 mixed oxides were synthesized with different molar composition by precipitation and sol-gel processes. The samples were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction and gravimetric and differential thermal analysis. The materials were tested in the decomposition of 2-propanol in order to determine the acidity and basicity by alcohol dehydration and dehydrogenation, respectively. The sol-gel materials offer higher surface area and acidity, and better thermal behavior than the similar precipitation materials. The mixed oxides Zr-Ti with equimolar relation offer improved support catalytic properties: a) higher surface area ($250 \text{ m}^2/\text{g}$ sol-gel and $200 \text{ m}^2/\text{g}$ by precipitation, both samples calcined at 500°C), b) a higher temperature of crystallization for the formation of $ZrTiO_4$ (690°C sol-gel and 640°C precipitation) and c) higher rate for the decomposition of 2-propanol to propylene indicating the highest acidity. The presence of acid and basic sites in equimolar Zr-Ti support via sol-gel offers attractive bifunctional properties.

Keywords: titania-zirconia, 2-propanol decomposition, mixed oxides, sol-gel, precipitation.

1. Introducción

El uso de catalizadores es, sin duda, de gran importancia en la industria química y petroquímica, ya que gran parte de sus procesos son catalíticos. Así, de los 42 productos y subproductos petroquímicos por lo menos el 75% de los procesos industriales emplean catalizadores, y es sabido que las innovaciones tecnológicas en la industria se deben en gran medida al desarrollo de nuevos catalizadores y soportes catalíticos. En los últimos años se han desarrollado soportes

catalíticos a base de óxidos mixtos de metales de transición; en particular, en los soportes de circonio y titanio se ha encontrado buena selectividad para reacciones de ciclización y aromatización, la cual depende de la concentración de los metales de transición en el soporte, y de su acidez y basicidad (Hess y Kemnitz, 1997; Xu y Anderson, 1993; Fung y Wang, 1996).

La ruta más empleada para la síntesis de soportes catalíticos es la de precipitación (Rodríguez y col., 1992), aunque el proceso sol-gel ofrece un mejor control en los

* Autor para la correspondencia. E-mail: twig@xanum.uam.mx
Tel. (52) 58044648 Fax: (52) 58044900

parámetros de síntesis, obteniéndose materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales finales controladas (Wenzel, 1985; Mackenzie, 1988; Livage y Sanchez, 1992).

Las propiedades térmicas y estructurales de un soporte catalítico son determinantes en las propiedades catalíticas que éstos posean, ya que éstas se verán afectadas al variar parámetros como área superficial, temperatura de cristalización, estructura porosa, y sitios ácidos y básicos (Fung y Wang 1996; Livage y Sanchez, 1992).

En este trabajo se reporta la síntesis de óxidos mixtos de Zr y Ti con diferentes relaciones molares mediante los procesos sol-gel y precipitación. Las propiedades texturales fueron estudiadas por fisisorción de N₂ y difracción de rayos-X; el comportamiento térmico fue evaluado por análisis térmico diferencial y gravimétrico. Por otro lado, la acidez y basicidad fue determinada mediante pruebas de descomposición de 2-propanol.

2. Metodología experimental

Los óxidos sintetizados vía precipitación se obtuvieron siguiendo el procedimiento citado por Rodríguez y col. (1992). El método originalmente propuesto para alúmina y titania, se adaptó para los óxidos mixtos de Zr-Ti. Se prepararon soluciones 0.5M de los cloruros de circonio y titanio, y una solución 1:1 en volumen de NH₄OH y agua desionizada. El precipitado se obtuvo por adición simultánea de las soluciones preparadas en un reactor con agitación, el cual contenía una solución de amonio a un pH constante de 10. El precipitado obtenido se dejó en añejamiento sin agitación por 24 horas; posteriormente se filtró y se lavó con la solución de amonio. El precursor se secó en atmósfera estática de aire a 100° C por 24 h, de donde se extrajo una muestra para el análisis térmico. La calcinación se realizó a

500° C por 5 h con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

Mediante el proceso sol-gel (Mackenzie, 1988; Livage y Sanchez, 1992) los óxidos mixtos de titania y circonia se prepararon siguiendo el siguiente procedimiento: en un reactor completamente seco se adicionó n-butanol como solvente e inmediatamente se adicionaron los alcóxidos de los metales respectivos en atmósfera inerte. Posteriormente se adicionó una solución de ácido nítrico con agitación constante y a una temperatura de 0° C; una vez formado el gel se dejó añejar por 24 h y transcurrido este tiempo se secó en una cámara de vacío. Finalmente se calcinó el precursor con una rampa de calentamiento de 3°C/min hasta 500° C por 5 h.

Los análisis termogravimétricos (ATG) y térmicos diferenciales (ATD) se realizaron en una balanza termogravimétrica NETZSCH modelo STA 409 EP. Los soportes calcinados a 500° C se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo SIEMENS modelo Kristalloflex D500. Los resultados de adsorción de N₂ para determinar el área superficial fueron efectuados utilizando el método BET y empleando un equipo MICROMERITICS modelo Acousorb 2100E.

Se realizaron reacciones de descomposición de 2-propanol para evaluar la actividad, la acidez y basicidad de los materiales sintetizados; se empleó un reactor tubular diferencial al cual se cargaban 50 mg de material, se hacía pasar una corriente de nitrógeno como gas acarreador a 120 cm³/min, la cual previamente había pasado por un saturador con 2-propanol a una temperatura de saturación de 21° C. Los gases de salida del reactor fueron analizados por un cromatógrafo de gases GOW MAC modelo 750 con detector de ionización de flama, columna PORAPAK Q de 6'' e integrador HP 3390A.

3. Resultados y discusión

Los soportes sintetizados se clasificaron de acuerdo a su composición molar y a la vía de síntesis; en la tabla 1 se resumen estos datos y se da la nomenclatura para los materiales sintetizados.

3.1. Análisis térmicos (ATD y ATG)

Los análisis térmicos de todas las muestras presentaron un comportamiento similar, excepto en la temperatura de cristalización. En la Fig.1 se muestran los análisis térmicos para los materiales más representativos (P50 y SG50).

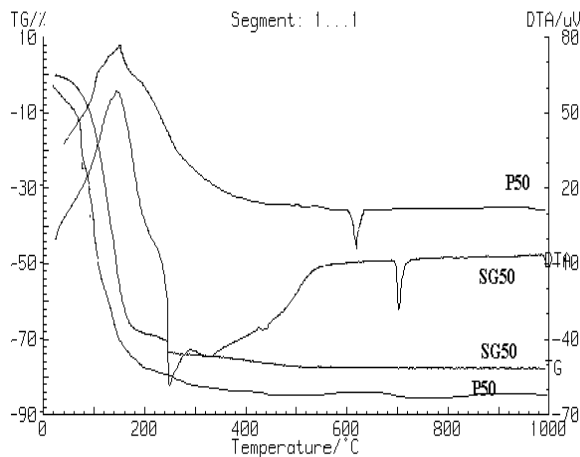


Fig. 1. Análisis térmicos, diferencial y termogravimétrico, para los soportes P50 y SG50.

El estudio ATG muestra en los soportes una pérdida de peso entre 90 y 170 °C debido a la eliminación de agua y solventes, respectivamente. Se puede observar que los materiales ya no presentan una pérdida de peso significativo a partir de 500°C hasta 1000°C, temperatura a la cual terminó el análisis. Se puede observar también la pérdida de solventes en los picos endotérmicos a 170°C de los ATD.

Existe además un pico exotérmico a 250°C en los materiales preparados vía sol-gel, que no se presenta en los materiales obtenidos por precipitación, correspondiente a la combustión de orgánicos utilizados en la síntesis de los soportes. Los resultados de los análisis térmicos muestran que los soportes sintetizados por el proceso sol-gel son térmicamente más estables, la temperatura a la cual se forma la fase cristalina característica del sistema, $ZrTiO_4$, se desplaza a mayores temperaturas, que los sintetizados vía precipitación para las mismas concentraciones. El soporte equimolar es el más estable térmicamente en ambos métodos de preparación, formándose el $ZrTiO_4$ a 640°C en el soporte P50 y a 690°C en el soporte SG50, como se puede observar en la Fig. 1. Los datos de la temperatura de cristalización de las diferentes muestras se reportan en la Fig. 2. Es notorio que las muestras preparadas por sol-gel tienen una temperatura de cristalización mayor que las de precipitación.

3.2. Difracción de rayos-X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos-X se resumen en la Tabla 1, donde se presentan las fases cristalinas observadas cuando se calcinan los soportes a 500°C. Se observa que los soportes P50 y SG50 tienen estructuras amorfas. En el caso de los óxidos puros y de los óxidos mixtos de diferentes relaciones molares de circonia y titania, en general se presentan estructuras cristalinas bien definidas, como son circonia tetragonal y titania rutilo. Estos resultados concuerdan con los análisis térmicos que indican la formación de fases cristalinas en éstos soportes a temperaturas menores a 500°C, y por otro lado, en los materiales P50 y SG50 se observa la cristalización a temperaturas mayores de 500°C.

Tabla 1. Descripción y resultados de DRX en los soportes calcinados a 500°C.

Clave	% mol Zr	Vía de síntesis	Fase Cristalina
PZ	100-0	Precipitación	ZrO ₂ tetragonal
P95	95-5	Precipitación	ZrO ₂ tetragonal
P90	90-10	Precipitación	ZrO ₂ tetragonal
P50	50-50	Precipitación	amorfo
P10	10-90	Precipitación	TiO ₂ rutilo
P5	5-95	Precipitación	TiO ₂ rutilo
PT	0-100	Precipitación	TiO ₂ rutilo
SGZ	100-0	Sol-Gel	ZrO ₂ tetragonal
SG95	95-5	Sol-Gel	ZrO ₂ tetragonal
SG90	90-10	Sol-Gel	amorfo
SG50	50-50	Sol-Gel	amorfo
SG10	10-90	Sol-Gel	amorfo
SG5	5-95	Sol-Gel	TiO ₂ rutilo
SGT	0-100	Sol-Gel	TiO ₂ rutilo

Se observó también que mediante el proceso sol-gel se retarda la formación de las fases cristalinas de circonia tetragonal y titanía rutilo en los soportes con composición molar 90-10% y 10-90% respectivamente; esto puede ser debido a que en el proceso sol-gel la homogeneidad de los metales en la matriz del soporte es mayor y existe una interacción más fuerte entre los óxidos de Ti y Zr desplazando la cristalización a temperaturas por arriba de los 500°C.

En el proceso de precipitación, un metal es siempre el que domina con su estructura cristalina, siendo el otro metal el

que dopa a la matriz cristalina, y no se alcanza a formar una red homogénea de Ti-Zr.

La Fig. 2 muestra las temperaturas de cristalización de diferentes relaciones molares Zr-Ti. Éstas se pueden relacionar con los datos obtenidos por difracción de rayos-X, donde se encontró que las muestras con altas concentraciones de Zr presentan la fase tetragonal y las que contienen altas concentraciones de Ti forman la fase rutilo; los materiales que contienen una relación equimolar forman la fase ZrTiO₄.

3.3. Fisisorción de N₂

En la Fig. 3 se pueden observar los resultados de área superficial obtenidos de las isoterms de adsorción de N₂, y calculadas utilizando el modelo BET.

El soporte que presenta la mayor área superficial es el SG50 con 250 m²/g, seguido del P50 con 211 m²/g, lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos X, en el sentido de que los materiales amorfos son los que presentan mayores áreas específicas. Se aprecia que cuando se preparan óxidos mixtos de Zr-Ti en relaciones molares diferentes de la 50:50, existe una disminución en las áreas superficiales, incluso menores a las de los óxidos puros; al ir igualando las concentraciones molares de circonio y titanio hasta llegar al soporte equimolar, se tiene como resultado un gran aumento en el área superficial.

Es importante resaltar que en el rango de concentraciones molares de Zr y Ti estudiadas, siempre la vía de síntesis sol-gel fue la que dio los materiales de mayor área superficial.

Esto puede ser debido a que en la síntesis sol-gel existe un mejor arreglo de las moléculas, creando redes homogéneas de Ti-Zr en las cuales están más dispersos los metales.

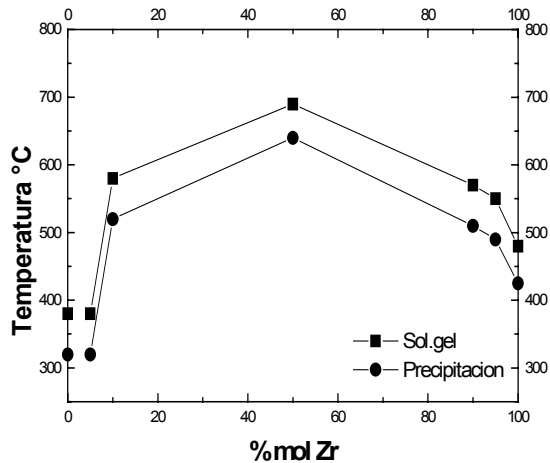


Fig. 2. Temperaturas de cristalización del sistema Zr-Ti.

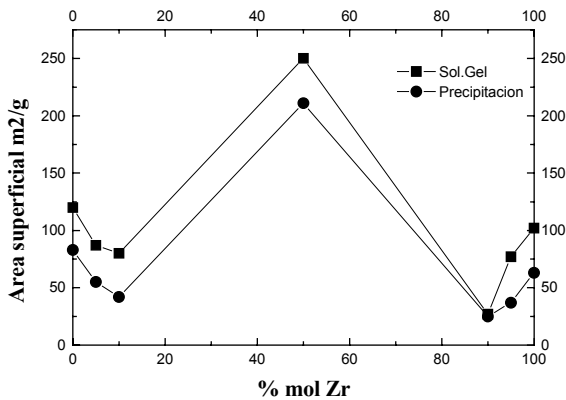


Fig. 3. Área superficial de los soportes sintetizados por precipitación y sol-gel, calcinados a 500 °C.

3.4. Descomposición de 2-propanol

Los materiales sintetizados se probaron en las reacciones de deshidratación de 2-propanol hacia propileno, deshidrogenación hacia acetona y la eterificación hacia diisopropileter (DIPE); de esta forma se pudo determinar la existencia de sitios ácidos y/o básicos.

Mediante la selectividad de los productos de reacción se pudo deducir cuales sitios son los dominantes en la reacción, ya que se conoce que los productos propileno y DIPE son formados mediante sitios ácidos (Lewis y Brønsted) y que por otro lado la

producción de acetona se efectúa sobre sitios básicos (Rekoske y Barteu, 1997). En la Fig. 4 podemos ver las selectividades de diferentes óxidos mixtos sol-gel.

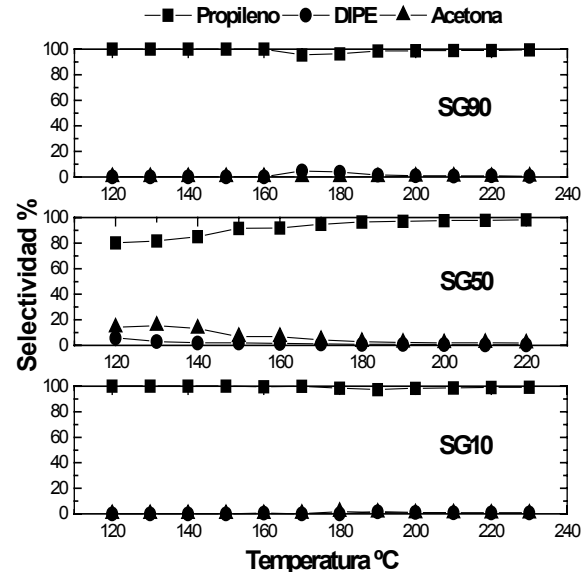


Fig. 4. Selectividades de la reacción de 2-propanol, con muestras sintetizadas vía sol-gel.

Podemos observar que todos los materiales sintetizados por el proceso sol-gel tienen altas selectividades hacia propileno en todo el rango de temperaturas estudiado. En los materiales SG10 y SG90 se tienen trazas de DIPE y de acetona en todo el rango de temperatura, mientras que el soporte SG50 presenta mayor actividad que los otros materiales hacia la formación de acetona y DIPE especialmente a temperaturas bajas.

Analizando los resultados de las reacciones se puede decir que todos los soportes sintetizados vía sol-gel son ácidos, y que el soporte SG50 tiene mayor cantidad de sitios básicos que los materiales SG10 y SG90; esto se puede concluir debido a la alta producción de propileno y a la producción de acetona a bajas temperaturas en el material SG50. Lo anterior concuerda si se piensa en los óxidos puros de titanía y de circonia, donde el primero es ampliamente reconocido como soporte ácido, y como el ZrO_2 tiene

propiedades anfóteras (Tanabe, 1989), sin duda contribuye a la formación de sitios básicos.

Los materiales sintetizados por precipitación, presentan como único producto de reacción el propileno, lo que indica un carácter netamente ácido y la ausencia de producción de acetona nos indica que no existen sitios básicos o que de llegar a existir éstos, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidratación del 2-propanol.

Comparando las velocidades de reacción de los soportes sintetizados vía sol-gel y precipitación, se encontró, en general, que a las mismas concentraciones de circonia y titania, los soportes sintetizados vía sol-gel son más activos que los sintetizados por precipitación, ya que las tasas de reacción a una misma temperatura son más elevadas que para los materiales sintetizados por precipitación; lo anterior lo podemos ver en la Tabla 2. Es importante resaltar que todas las muestras sol-gel resultaron activas desde los 120° C con producción de propileno, mientras que las muestras sintetizadas por precipitación se activaron hasta los 180°C.

Tabla 2. Velocidades de deshidratación de 2-propanol (r_A) a 250° C.

Muestra	S_{BET} (m_2/g)	$r_A \times 10^4$ ($mol/g_{cat}S$)	$r_A \times 10^6$ (mol/m^2s)
SG10	80	4.040	5.050
P10	42	2.097	4.993
SG50	250	10.947	4.379
P50	211	5.124	2.428
SG90	27	4.128	15.288
P90	25	1.556	6.220

De las reacciones con 2-propanol se puede también calcular la energía de activación necesaria para la reacción. En las Figs. 5 y 6 se presentan las gráficas de Arrhenius para soportes sintetizados vía sol-gel y por precipitación.

En la Fig. 5 se puede ver que la menor energía de activación la tiene el material SG50 con 28.35 kcal/gmol y que los otros dos materiales, el SG90 y SG10 presentan una energía de activación de aproximadamente 34 kcal/gmol. Es importante destacar que el soporte SG50 tiene energía de activación menor al de los óxidos puros SGZ y SGT.

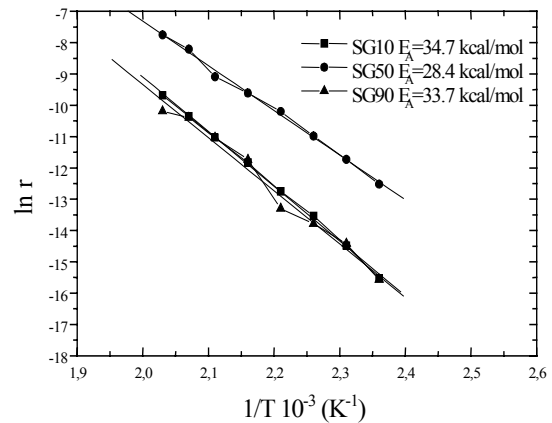


Fig 5. Energías de activación en la reacción de 2-propanol para las muestras SG10, SG50 y SG 90.

Las energías de activación de los soportes catalíticos preparados por precipitación se muestran en la figura 6. Se puede observar cómo la muestra con concentración equimolar resultó tener la energía de activación más baja con 26.3 kcal/gmol; entre las muestras con relaciones molares altas no se apreció una diferencia significativa en sus energías de activación, las cuales resultaron mayores (del orden de 30 kcal/mol) de la que presenta el material P50. De lo anterior se puede confirmar que los materiales sol-gel son más activos que los materiales sintetizados por precipitación, pero éstos son más sensibles a la acción de la temperatura.

En la Fig. 7 se presentan las tendencias de las energías de activación en los soportes preparados vía sol-gel, que es similar a la tendencia observada en los materiales preparados por precipitación. Se puede

observar que el mínimo de energía de activación para la reacción de 2-propanol se presenta en la muestra con relación equimolar de Zr-Ti; es claro que, tanto los óxidos puros y los materiales con relaciones molares ricas en Zr o Ti son menos activos en esta reacción.

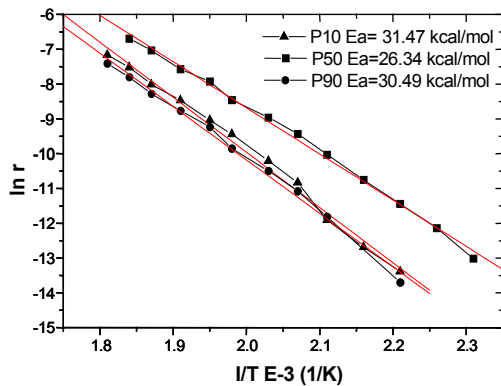


Fig. 6. Energías de activación para las muestras P10, P50 y P90.

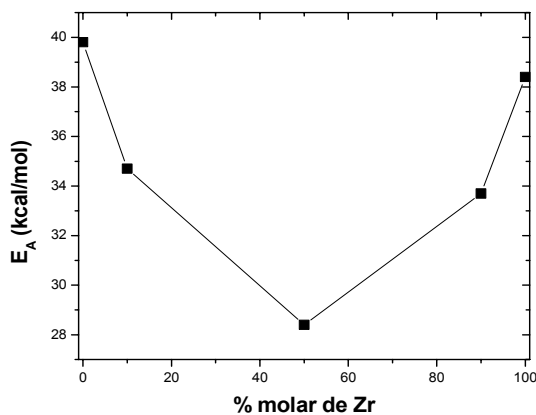


Fig. 7. Energías de activación de la reacción de 2-propanol para los soportes sintetizados vía sol-gel.

Conclusiones

Del presente trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1.- La ruta de preparación es determinante en las propiedades térmicas y estructurales de los soportes ZrO_2 - TiO_2 . Comparando los métodos utilizados, se encontró que el

proceso sol-gel proporciona a los materiales altas áreas superficiales y estabilidad térmica a mayores temperaturas, con respecto a los materiales sintetizados mediante precipitación.

2.- De las diferentes relaciones molares utilizadas, el soporte con mayor área superficial y mejor comportamiento térmico es el Zr-Ti 50-50 % mol preparado vía sol-gel.

3.- Los soportes sintetizados por ambos métodos poseen sitios ácidos que promueven la formación de propileno en la deshidratación de 2-propanol. Sin embargo, los soportes sintetizados vía sol-gel presentan velocidades de reacción específicas más altas que los soportes preparados por precipitación.

4.- En ambos métodos, los materiales con relación equimolar presentaron energías de activación menores que los óxidos puros y que los soportes con relaciones molares altas.

5.- Solo el soporte Zr-Ti 50-50 %mol preparado vía sol-gel presenta formación apreciable de acetona en la deshidrogenación de 2-propanol, indicando la presencia de sitios básicos. Conjuntamente con la formación de propileno, atribuida a la presencia de sitios ácidos, se puede decir que es un soporte bifuncional.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado en parte por CONACYT por medio del proyecto 400200-5-4472A y por el IMP con el proyecto FIES-95-03-III. Un agradecimiento especial a Gustavo Pérez por sus valiosos comentarios.

Referencias

- Fung, J. y Wang, I. (1996). The reaction mechanism of C_6 hydrocarbons over acid-base bifunctional catalysts, TiO_2 - ZrO_2 . *Journal of Catalysis* 164, 166-172.
- Guzmán, J., Trejo, J., Pérez, H. y Viveros, T. (1998). Efecto de la preparación de óxidos mixtos de Zr-Ti como soportes catalíticos,

- Pp. 157-158. *Memorias del XIX Encuentro Nacional AMIDIQ*.
- Hess, A. y Kemnitz, E. (1997). Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides. *Applied Catalysis A* 149, 373-389.
- Livage, J. y Sanchez, C. (1992). Sol-Gel chemistry, *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, 11-19.
- Mackenzie, J. D. (1988). Application of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 162-168.
- Pérez, G. y Viveros, T. (1998). Estudio de la deshidratación de 2-propanol en TiO_2 y óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel, p.p. 115-116 *Memorias del XIX Encuentro Nacional AMIDIQ*.
- Rodríguez, O., González, F., Bosch, P., Portilla, M. y Viveros, T. (1992) Physical characterization of TiO_2 and Al_2O_3 prepared by precipitation and sol-gel methods. *Catalysis Today* 14, 243-252.
- Rekoske, J. E. y Barteau, M. A. (1997). Kinetic and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO_2 . *Journal of Catalysis* 165, 57-72
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. y Hattori, H. (1989). *New Solids Acids and Bases*, Pp. 135-200. Elsevier, Holanda.
- Wenzel, J., (1985). Trends in Sol-Gel processing toward 2004. *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, 693-699.
- Xu, Q. y Anderson, M. A. (1993). Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: thermal stability of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides. *Journal of American Ceramic Society* 76, 2093-2097.