

## SINTESIS DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Y EL EFECTO DE LA SULFATACION

### SYNTHESIS OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ MIXED OXIDES AND THE SULFATION EFFECT

M. L. Guevara-Franco<sup>1\*</sup>, S. Robles-Andrade<sup>1</sup>, R. García-Alamilla<sup>1</sup>, G. Sandoval-Robles<sup>1</sup>, J. M. Domínguez-Esquivel<sup>2</sup> y J. Zamora<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Cd. Madero División de Estudios de Posgrado e Investigación Depto. de Ing. Química Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos 89440, Cd. Madero, Tam., México

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Simulación Molecular, Eje Central L. Cárdenas 152, Col. Atepehuacan 07730, México, D.F.

#### Resumen

En este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de alúmina y circonia por el método sol-gel, y se estudió el efecto de la sulfatación en las propiedades del soporte, probando 3 métodos y dos fuentes de sulfato. Se caracterizaron por DRX, MEB, adsorción de  $\text{N}_2$ , titulación potenciométrica con n-butilamina, deshidratación de 2-propanol y finalmente para probar su actividad catalítica, en isomerización de n-hexano a presión atmosférica. Los resultados mostraron que la sulfatación con ácido sulfúrico favorece una mayor cantidad de azufre remanente y la formación de materiales más porosos, lo cuál también se ve reflejado en una disminución de área específica, disminución del grado de cristalinidad y mayor concentración de sitios ácidos por unidad de área. El producto principal en la deshidratación del 2-propanol fue propileno y pequeñas cantidades de éter diisopropílico. La actividad en la isomerización del n-hexano fue mejor en las muestras tratadas con ácido sulfúrico.

*Palabras clave:* alúmina-circonia, sulfatación, isomerización, superácidos.

#### Abstract

In this work  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  mixture obtained by sol-gel method was studied. The effect of sulfation on the physical chemical properties, using three techniques and two sulfate ions sources was studied. The materials were characterized by DRX, SEM and physisorption of  $\text{N}_2$ , potentiometric titration with n-butylamine, dehydration of 2-propanol, and their catalytic activity was tested in n-hexane isomerization reaction. The results of characterization showed that the sulfation effect increased the formation of porous materials when sulphuric acid is used as sulfate source and the solid is impregnated with method 3 (impregnation technique), decreasing specific area and increasing crystalline state and the number of acid sites per unit area. The main product of 2-propanol dehydration was propylene and diisopropyl ether. Isomerization n-hexane activity was greater on samples treated with sulphuric acid.

*Key words:* alumina-zirconia, sulfation, isomerization, superacids.

#### 1. Introducción

En algunos procesos de tratamiento de derivados del petróleo, como la isomerización de parafinas y la alquilación de isobutano con buteno, donde son utilizados catalizadores líquidos ácidos como HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los problemas ocasionados por su manejo y la corrosión son muy graves. Debido a esto se busca sustituirlos por nuevos materiales ácidos en fase sólida

(Guevara y col., 1998). La circonia, que ha mostrado ser activa para este tipo de procesos (Hench y West 1990) y que al sulfatarla adquiere un carácter de superácido (Hernández y Meléndez, 1997), tiene la desventaja de tener área específica muy pobre; por otro lado, la alúmina tiene la ventaja de tener áreas específicas elevadas aunque no posee acidez muy alta como la circonia. Tratando así de aprovechar las ventajas de ambos materiales, en este trabajo

\*Autor para la correspondencia. E-mail: [mlguevara@hotmail.com](mailto:mlguevara@hotmail.com)  
[jsandor@hotmail.com](mailto:jsandor@hotmail.com) Tel/Fax: (83)32158544

se estudia el efecto del método y fuente de sulfatación en las propiedades de un óxido mixto con 20% de circonia en alúmina, tratando así de aprovechar las ventajas y características de ambos materiales. Los catalizadores prototipo se sintetizaron por el método sol-gel y se caracterizaron por técnicas de DRX, MEB, adsorción física de  $N_2$ , titulación potenciométrica con n-butilamina (nBTA); se probaron en la deshidratación de 2-propanol y finalmente en la reacción de isomerización del n-hexano.

## 2. Metodología experimental

Los óxidos mixtos se sintetizaron partiendo de propóxido de circonia y tri-sec-butóxido de aluminio, usando alcohol isopropílico como solvente. La relación molar alcohol/alcóxido y agua/alcóxido se mantuvieron constantes para todos los casos. La síntesis se realizó en un reactor de vidrio pyrex provisto con tapa de cuatro bocas en el cuál se adicionaron los reactivos directamente (etapa 1) bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente durante una hora formándose una solución homogénea la cuál, al agregar la cantidad de agua necesaria para hidrolizarla (etapa 2), formó un gel que se condensó a 60°C por 2 horas y se añejó por 24 horas a temperatura ambiente, luego se secaron a 120°C toda la noche (etapa 3) y finalmente se calcinaron a 625°C por 4 horas en atmósfera de aire. La sulfatación de los catalizadores se realizó en la etapa 1, 2 ó 3 adicionando cierta cantidad constante de  $H_2SO_4$  1N ó  $(NH_4)_2SO_4$  1M (indicados como AS ó SA, respectivamente). Todas las muestras se prepararon al 20 % de circonia en alúmina, de acuerdo a estudios previos (Larsen y col., 1996), el porcentaje de azufre teórico en la mezcla fue de 3% en peso y el remanente después de la calcinación se determinó en un analizador elemental CHNS/O modelo PE 2400 serie II. La identificación de las fases

cristalinas y el grado de cristalinidad se determinó en un difractómetro Rigaku DMAX-2200. Para analizar la porosidad del material, se obtuvieron isotermas de adsorción de nitrógeno; se determinó el volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro se calculó por el método BJH en un sistema ASAP 2010 y el área específica se calculó por el método BET multipunto. La densidad de sitios ácidos totales y acidez total se determinó por titulación potenciométrica con nBTA, en un medio no acuoso, donde la muestra interactúa con la nBTA generando una diferencia de potencial que indica una cantidad de acidez en el material. Para correlacionar la acidez-actividad de estos materiales y a la vez determinar el comportamiento de las propiedades superficiales se evaluaron en una reacción modelo como la deshidratación de 2-propanol, la cuál es sensible a los sitios ácidos y/o básicos y dependiendo de la existencia de éstos, los productos pueden propileno principalmente y éter diisopropílico cuando la reacción es catalizada por sitios ácidos; en cambio, en presencia de sitios básicos el producto principal es acetona. La reacción se realizó en un reactor de vidrio tipo "U" a 200°C y presión atmosférica, usando  $N_2$  como gas de arrastre a través de un saturador a una temperatura de 15° C y los productos se analizaron en línea mediante un cromatógrafo Varian 3300 FID. Los análisis de MEB se realizaron en un microscopio electrónico TOP COM modelo SM-510. Para las pruebas de actividad catalítica, las muestras se impregnaron previamente con una solución de ácido hexacloroplatínico en un rotavapor, para obtener una concentración de 0.3% de Pt en peso; se redujeron "in situ" en atmósfera de  $H_2$  por 2 h, a 350°C. La reacción de isomerización de n-hexano se realizó en un reactor de vidrio, a presión atmosférica, a 300°C y en presencia de  $H_2$ , los productos se analizaron por GC.

Tabla 1. Resultados del análisis de azufre y pruebas texturales.

Catalizador	% S remanente	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro ( $\text{\AA}$ )
AZ	0	283	1.0	173
SA-1	0.53	240	0.8	110
SA-2	0.47	241	1.0	123
SA-3	2.84	88	0.2	37
AS-1	2.23	211	0.6	102
AS-2	1.80	198	0.6	118
AS-3	2.85	102	0.3	76

### 3. Resultados y discusión

La incorporación de los iones sulfato disminuye el grado de cristalinidad de acuerdo a estudios previos de estos materiales sin sulfatar (Ward y Ko, 1994). Los difractogramas de las muestras sulfatadas con ácido sulfúrico presentan picos de menor intensidad que las sulfatadas con sulfato de amonio. En la Fig. 1 se observa que en las muestras SA-1, SA-2 y AS-2 se empalman picos atribuidos a la etapa de transición de la fase amorfa a la monoclinica y tetragonal (m y t) de la ZrO<sub>2</sub> y de la gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; un pico de mayor intensidad en 30° que prevalece después de la sulfatación que corresponde a la fase t-ZrO<sub>2</sub> y que posiblemente se traslapa con la un pico de la gamma-alúmina; los picos en 45° y 67° en la escala 2 $\theta$  corresponden a la  $\gamma$  alúmina. La muestra AS-3 presentó mayor disminución en la intensidad de los picos en 30 y 67°, que corresponden a la fase t-ZrO<sub>2</sub> y a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empalmadas. El azufre remanente después de la calcinación varía mucho con el procedimiento de adición y con la fuente de sulfato, según se observa en la Tabla 1 donde puede notarse que las muestras tratadas con AS retuvieron mayor cantidad de azufre que las sulfatadas con SA y la adición en la etapa 3 retiene un porcentaje de azufre mayor.

En los análisis texturales, las isoterms obtenidas fueron de tipo II, según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), siendo evidente el tipo de poros cilíndricos.

Respecto al área específica, se observa una disminución de ésta con la sulfatación, principalmente al utilizar AS en la etapa 3 de la síntesis (Tabla 1); en las muestras AS-1 y AS-2 varía en un 6%, mientras que en las muestras SA-1 y SA-2 se observa casi el mismo valor. Comparando el volumen de poro se observa que al sulfatar en la etapa 3 la reducción en este parámetro fue de 80%, al igual que en el diámetro de poro promedio, aunque con AS el diámetro de poro obtenido fue casi del doble que el obtenido con SA.

Los resultados de acidez obtenidos por titulación con nBTA, muestran que los catalizadores AS-3 y SA-3 (sulfatados en la etapa 3, por impregnación) presentan una mayor densidad de sitios ácidos (Tabla 2); esto se correlaciona con los resultados obtenidos en la deshidratación del 2-propanol, donde sólo estas dos muestras fueron activas y el producto principal en la reacción fue propileno, con menores cantidades de éter diisopropílico, lo cuál indica la presencia de sitios ácidos en el por (impregnación) presentan una mayor densidad de sitios ácidos (Tabla 2); esto se correlaciona con los resultados obtenidos en la deshidratación del 2-propanol, donde sólo estas dos muestras fueron activas y el producto principal en la reacción fue propileno, con menores cantidades de éter diisopropílico, lo cuál indica la presencia de sitios ácidos en el material ya que la reacción se orientó hacia la deshidratación y no hacia la deshidrogenación del alcohol.

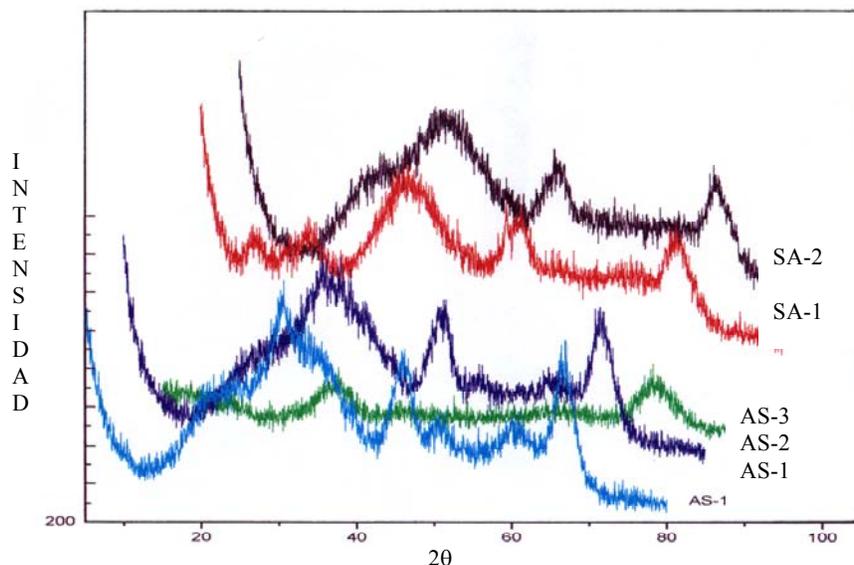


Fig. 1. Difractogramas de óxidos mixtos sulfatados con ácido sulfúrico (AS) o con sulfato de amonio (SA) por diferentes métodos.

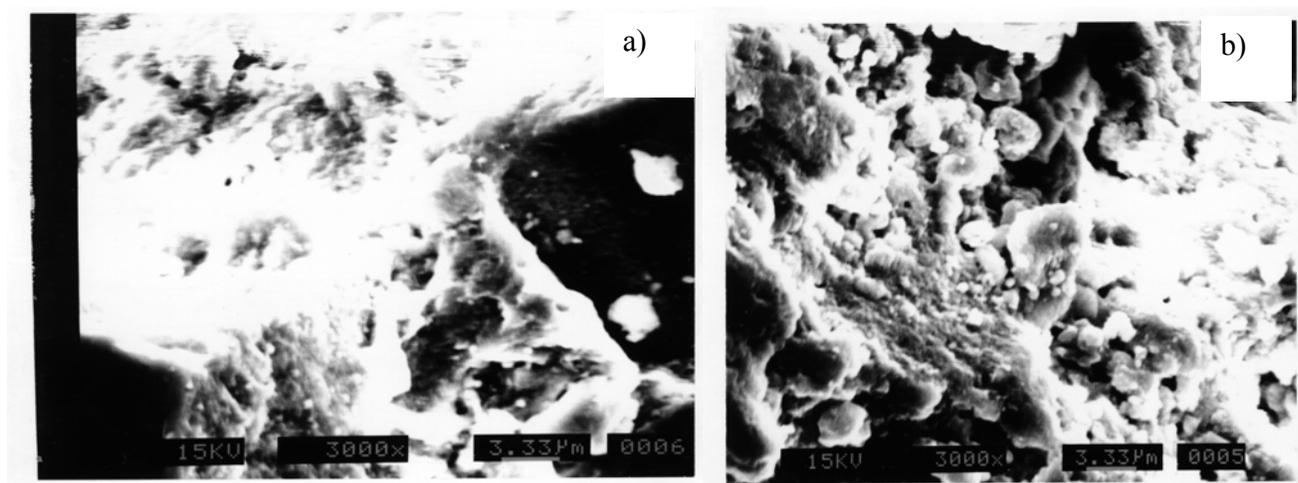


Fig. 2. Micrografías de óxidos mixtos: a) muestra AS-2, b) muestra AS-3.

Los resultados de actividad catalítica se presentan en la Tabla 2, donde las muestras sulfatadas con AS fueron más activas que las tratadas con SA y cuando estos agentes se adicionan en la etapa 2 ó 3, la actividad en la isomerización se logra mejorar notablemente. con  $H_2SO_4$  (AS-2 y AS-3) y la circonia sin sulfatar; la muestra AS-2 presenta una distribución de partículas muy heterogéneas, notando partículas segregadas de tamaños regulares ( $5\mu m$ ); en la AS-3 se observan. En la Fig. 2, se observan las fotomicrografía de dos

muestras sulfatadas partículas de tamaño uniforme y más pequeño ( $3\mu m$ ), mientras que la circonia presenta partículas de tamaño muy uniforme ( $1\mu m$ ) y más pequeñas que las AS-2 y AS-3.

### Conclusiones

Al sulfonar el material, la estructura cristalina se ve afectada observándose una disminución del grado de cristalinidad del material principalmente para los sulfatados con AS en la etapa 3 de la síntesis.

Tabla 2. Resultados en la determinación de acidez y actividad catalítica.

Catalizador	Densidad de sitios ácidos <sup>(a)</sup> ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	Actividad específica <sup>(b)</sup> ( $\text{mmol}/\text{hm}^2$ )	Conversión total <sup>(c)</sup> (%mol)
AZ	-	0	0
SA-1	232	0	2.8
SA-2	149	0	0.7
SA-3	408	10.2	4.8
AS-1	236	0	4.2
AS-2	326	0	6
AS-3	532	41.5	5.4

(a) Obtenidos por titulación.

(b) Resultados de la deshidratación del 2 propanol.

(c) Resultados de la isomerización del n-hexano.

Los materiales obtenidos presentaron la fase t-ZrO<sub>2</sub> y en menor intensidad la m-ZrO<sub>2</sub>, que se empalman con los correspondientes a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales prevalecieron después de la sulfatación pero con una disminución en la intensidad de los mismo debido probablemente a un retardo del proceso de transformación de fase amorfa a cristalina de ambos materiales por efecto de la sulfatación.

Las muestras tratadas con AS, presentan mayor ataque a la estructura del soporte que los tratados con SA. Esto también se hace evidente al observar que con AS se logra depositar mayor cantidad de azufre que con SA, sobre todo en la etapa 3 de la síntesis (Larsen y col., 1996).

También el área específica disminuye como consecuencia de la sulfatación, así como el volumen y diámetro de poro, adquiriendo características de un material con mayor porosidad y partículas más pequeñas, lo cual se corroboró en las micrografías de MEB donde también se pudo observar en general, una distribución homogénea de tamaño de partícula del material sulfatado.

Las pruebas de acidez y de actividad en la deshidratación, mostraron que los materiales sulfatados en la etapa 3, AS-3 y SA-3 son precisamente los que presentan mayor actividad catalítica debida a una mayor concentración de sitios ácidos. En la deshidratación del 2-propanol el producto principal fue el propileno y pequeñas cantidades de éter diisopropílico,

## Referencias

- Guevara, M. L., García, R. G., Robles, S., Sandoval, R.G. y Domínguez, J.M. (1998). Síntesis y caracterización de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/(SO<sub>4</sub>)-2. *Memorias de II Simposium Internacional de Investigación Química en la Frontera*, Pp. 90, Tijuana, B. C., México.
- Hernández, J. L., Meléndez, J., Sandoval, R. G., Castillo, A., García, R. y Domínguez, J.M. (1997). Synthesis and catalytic properties of Zr and Ti-Al. Metal oxides prepared by sol-gel methods. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> Meeting of North America*, Pp. 207, Chicago, E.U.A.
- Larsen, D. G., Lotero, E., Parra, R. y Querini, C. A. (1996). Isomerización de n-butano soportado sobre catalizadores de tungsteno-zirconia. *Actas de XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Pp. 164, Cordoba, Argentina.
- Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signoreto, G. y Strukul, G. (1994). On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> system: The effect of hydration. *Journal of Catalysis* 149, 181-188.
- Ward, A.D. y Ko, I. E. (1994). One step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids. *Journal of Catalysis* 150, 18-33.