

División de Estudios de Posgrado e Investigación



Opción I

Tesis Profesional

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON BORO Y PRASEODIMIO

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta:

M.C. María Isabel Arregoitia Quezada

D00070409

Director de tesis:

Dr. Ricardo García Alamilla

Co-Directora de Tesis:

Dra. Luz Arcelia García Serrano

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps; a **16 de Mayo de 2017.**

OFICIO No.: U3.087/17
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA
NO. DE CONTROL D00070409
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL 1:	DRA. LUZ ARCELIA GARCÍA SERRANO
VOCAL 2:	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
VOCAL 3:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA

DIRECTOR DE TESIS:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. LUZ ARCELIA GARCÍA SERRANO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ÓXIDOS DE CIRCONIO
MODIFICADOS CON BORO Y PRASEODIMIO"**

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.

ATENTAMENTE
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®



DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT UPG jar X



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Dedicatoria

A mi hija Camila, el sol que ilumina mi vida

Agradecimientos

A mi familia, por el apoyo incondicional en todos estos años de esfuerzo.

A mis amigos y compañeros, gracias por la alegría, los buenos momentos y la confianza.

A mi asesor y coasesora de tesis, por el apoyo brindado para realizar este proyecto y la confianza que depositaron en mí.

A todos los revisores del trabajo y a quienes directa o indirectamente se vieron involucrados en el desarrollo del mismo, gracias por todas sus aportaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado a través de la beca No. 227552

A las instituciones que permitieron llevar a cabo diferentes técnicas analíticas, con lo cual fue posible realizar un mejor trabajo de investigación: Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua) y Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima.

A *Dios*, por permitirme alcanzar esta meta.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
Justificación	6
Objetivo general	8
Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 1	
1. ANTECEDENTES	10
1.1. Generalidades del óxido de circonio (ZrO_2)	10
1.2. Óxido de circonio sulfatado ($SO_4^{2-}-ZrO_2$)	11
1.3. Óxido de circonio modificado con ácido bórico (B_2O_3/ZrO_2)	14
1.3.1. Reordenamiento de Beckmann	14
1.3.2. Benzoinación de anisol	16
1.3.3. Metilación de fenol	17
1.3.4. Transesterificación de β -cetoésteres	18
1.3.5. Acetilación de alcohol	19
1.4. Óxido de circonio modificado con lantánidos	21
1.5. Conversión de alcoholes	24
CAPÍTULO 2	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.1. Metodología Sol-Gel	26
2.1.1. Químicos	27
2.1.2. Preparación de hidróxido de circonio	27
2.1.3. Primera etapa	28
<i>Óxidos de circonio modificados con boro usando dos métodos de impregnación</i>	28
2.1.4. Segunda etapa	30
<i>A) Óxidos de circonio modificados con boro calcinados a diferentes temperaturas</i>	30

<i>B) Óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio</i>	30
2.1.5. Tercera etapa	32
2.2. Técnicas de caracterización	33
2.2.1. Análisis térmicos	33
2.2.2. Difracción de rayos X	34
2.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	34
2.2.4. Fisisorción de nitrógeno	35
2.2.5. Microscopía electrónica de barrido	35
2.2.6. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	36
2.2.7. Termodesorción de piridina	36
2.2.8. Descomposición de alcoholes	37
CAPÍTULO 3	
3. Resultados y Discusión	38
3.1. Primera etapa	38
3.1.1. Análisis térmicos (Perfiles TG-TD)	38
3.1.2. Difracción de rayos X	45
3.1.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	49
3.1.4. Fisisorción de nitrógeno	53
3.1.5. Microscopía electrónica de barrido	57
3.1.6. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	65
3.1.7. Descomposición de etanol	68
3.1.7.1. Prueba de reacción con material fresco y usado	75
3.2. Segunda etapa	79
3.2.1. Difracción de rayos X	79
3.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	82
3.2.3. Descomposición de 2-propanol	86
3.2.3.1 Prueba de envenenamiento con n-butilamina (n-BTA)	90
3.3. Tercera etapa	91
3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido	91
3.3.2. Difracción de rayos X	93

3.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	97
3.3.4. Fisisorción de nitrógeno	100
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido	103
3.3.6. Termodesorción de piridina	104
3.3.7. Conversión de metanol	106
CONCLUSIONES	110
ANEXO A	112
ANEXO B	123
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Estructuras cristalinas del ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cúbica.	10
1.2	Metodologías de síntesis de óxido de circonio sulfatado (T = tetragonal, M = monoclinica).	12
1.3	Representación esquemática de la benzoilación de anisol usando B_2O_3/ZrO_2 como catalizador.	16
1.4	Representación esquemática de la transesterificación de β -cetoésteres usando B_2O_3/ZrO_2 como catalizador.	19
1.5	Acetilación de alcohol con ácido acético.	20
1.6	Esquema general del proceso de conversión de metanol a hidrocarburos.	25
2.1	Síntesis sol-gel de hidróxido de circonio.	28
2.2	Síntesis de óxidos de circonio: puro y modificados con boro (primera etapa).	29
2.3	Síntesis de óxidos de circonio: puros y modificados con boro y praseodimio (segunda etapa).	31
2.4	Síntesis de óxidos de circonio: puro y modificados con boro y praseodimio (tercera etapa).	32
3.1	Perfil TG-TD del hidróxido de circonio puro.	38
3.2	Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	40
3.3	Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	41
3.4	Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	42
3.5	Perfil TG-TD del ácido bórico.	44

3.6	Patrón de difracción de rayos X del material Z600(1).	45
3.7	Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	46
3.8	Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	47
3.9	Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	47
3.10	Patrón de difracción de rayos X del H_3BO_3 calcinado (B_2O_3).	48
3.11	Espectro FT-IR del material Z600(1).	49
3.12	Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	50
3.13	Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	51
3.14	Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	51
3.15	Espectros FT-IR: a) ácido bórico y óxido de boro, b) materiales recuperados después del análisis térmico.	52
3.16	Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poro (b) del material Z600(1).	53
3.17	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación.	54
3.18	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación.	55
3.19	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación.	56

3.20	Micrograffías a diferentes magnificaciones del material Z600(1).	58
3.21	Micrograffías a diferentes magnificaciones del material ZB600-1hC(1).	59
3.22	Micrograffías a diferentes magnificaciones del material ZB600-1hU(1).	60
3.23	Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hC(1).	61
3.24	Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hC(1).	62
3.25	Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hU(1).	63
3.26	Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hU(1).	64
3.27	Perfil de neutralización del sólido Z600(1).	66
3.28	Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	67
3.29	Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	67
3.30	Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.	68
3.31	Descomposición de etanol a distintas temperaturas usando el catalizador Z600(1).	69
3.32	Descomposición de etanol a 275°C y 300°C usando los catalizadores modificados con boro por el método convencional.	70
3.33	Descomposición de etanol a 350°C usando los catalizadores modificados con boro por el método convencional.	71
3.34	Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-1hU(1).	72
3.35	Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-2hU(1).	73
3.36	Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-4hU(1).	74
3.37	Conversión de etanol a 300°C como función de la M.F.A. de los catalizadores.	75
3.38	Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 250°C usando el catalizador ZB600-1hU(1): a) Fresco, b) Usado.	76

3.39	Prueba de estabilidad hidrotérmica (símbolos claros) en la descomposición de etanol a 250°C empleando el catalizador usado ZB600-1hU(1).	77
3.40	Espectros FT-IR del material ZB600-1hU(1): a) después del primer ciclo de reacción, b) después de la prueba hidrotérmica.	78
3.41	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.	80
3.42	Patrones de difracción de rayos X de óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, calcinados a 650°C.	81
3.43	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio puro (a) y modificado con boro (b), calcinados a 750°C.	82
3.44	Espectros FT-IR de óxido de circonio calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.	83
3.45	Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.	84
3.46	Espectros FT-IR de óxidos de circonio modificados con boro y distintas cargas de praseodimio, calcinados a 650°C.	85
3.47	Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z550(2), b) ZB550-1hU(2).	86
3.48	Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z650(2), b) ZB650-1hU(2).	86
3.49	Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z750(2), b) ZB750-1hU(2).	87
3.50	Descomposición de 2-propanol: a) 150°C, b) 180°C.	88
3.51	Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 0.3Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.	88
3.52	Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 0.7Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.	89
3.53	Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 1.1Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.	89
3.54	Curva DSC del precursor del material Z650(3).	91
3.55	Curva DSC del precursor del material ZB650-1hU(3).	92

3.56	Curva DSC del precursor del material 1.1Pr/ZB650-1hU(3).	92
3.57	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	93
3.58	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	94
3.59	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	95
3.60	Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio: a) 0.3% peso, b) 0.7% peso.	96
3.61	Espectros FT-IR de óxido de circonio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	97
3.62	Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	98
3.63	Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).	98
3.64	Espectros FT-IR de óxidos de circonio modificados con boro y distintas cargas de praseodimio, tratados térmicamente a 650°C (a, c) y 900°C (b).	99
3.65	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de óxido de circonio puro y modificado con boro (calcinaados a 650°C).	100
3.66	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a, c, e) y distribución de tamaño de poro (b, d, f) de los materiales modificados con boro y praseodimio (calcinaados a 650°C).	101
3.67	Micrografías a diferentes magnificaciones del material Z650(3).	103
3.68	Micrografías a diferentes magnificaciones del material ZB650-1hU(3).	104
3.69	Micrografías a diferentes magnificaciones del material 1.1Pr/ZB650-1hU(3).	104
3.70	Conversión de metanol a 350°C usando el material Z650(3).	106
3.71	Conversión de metanol a 350°C usando óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio.	107
3.72	Conversión de metanol a 350°C usando el catalizador ZB650-1hU(3) durante 25 h de reacción.	108

3.73	Conversión de metanol a 350°C usando el catalizador 1.1Pr/ZB650-1hU(3) durante 25 h de reacción.	108
3.74	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores recuperados después de evaluarse durante 25 h de reacción.	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Sitios activos sobre $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$.	13
2.1	Nomenclatura de los materiales obtenidos en la primera etapa del proyecto.	29
2.2	Nomenclatura de los materiales obtenidos en la segunda etapa del proyecto.	31
2.3	Nomenclatura de los materiales obtenidos en la tercera etapa del proyecto.	33
3.1	Porcentajes de pérdida de peso en diferentes rangos de temperatura.	39
3.2	Bandas infrarrojas encontradas en los espectros de los óxidos modificados con boro.	52
3.3	Propiedades texturales de los materiales preparados en la primera etapa.	57
3.4	Propiedades ácidas de los materiales preparados en la primera etapa.	65
3.5	Resultados del envenenamiento de catalizadores durante la deshidratación de 2-propanol.	91
3.6	Propiedades texturales de los materiales preparados en la tercera etapa.	102
3.7	Resultados de la termodesorción de piridina.	105

RESUMEN

Este trabajo reporta la síntesis y caracterización de óxido de circonio (ZrO_2) modificado con boro y praseodimio. Durante el curso de esta investigación se prepararon distintos materiales vía sol-gel a partir de la impregnación del hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) con ácido bórico (H_3BO_3) y acetyl acetato de praseodimio ($Pr(C_5H_7O_2)_3$).

En la primera etapa, se compararon dos métodos de impregnación: convencional y ultrasónico. Se depositó 3.7% peso teórico de boro en el ZrO_2 , el cual se calcinó 3 h a $600^\circ C$ en atmósfera dinámica de aire. La incorporación de boro retardó el proceso de cristalización y el área específica de los óxidos modificados aumentó notablemente respecto al óxido puro. Mediante espectroscopia infrarroja se identificaron las unidades BO_3 y BO_4 , corroborando también la presencia de boro por espectroscopia de energía dispersiva. El método y el tiempo de impregnación afectaron significativamente el desempeño de los materiales en la deshidratación de etanol. Aunque en todos los óxidos modificados se incrementó la acidez superficial, los catalizadores obtenidos por el método ultrasónico resultaron más activos. El mejor catalizador (impregnado 1 h) se evaluó en dos ciclos de reacción, con masa fresca y usada, sin observarse cambios significativos en el nivel de conversión. Con tal precedente, en lo sucesivo se realizaron las impregnaciones durante 1 h empleando el método ultrasónico.

En la segunda etapa del proyecto, los óxidos de circonio se calcinaron a 550, 650 y $750^\circ C$. Con los materiales puros se obtuvieron valores de conversión inferiores al 5% en la deshidratación de 2-propanol. En cambio, usando los óxidos modificados con boro, calcinados a 550 y $650^\circ C$, se logró el 100% de conversión. Con el incremento en la temperatura de calcinación se generaron únicamente especies trigonales BO_3 . Por otra parte, en esta etapa también se realizaron impregnaciones sucesivas con H_3BO_3 y $Pr(C_5H_7O_2)_3$. El lantánido se adicionó en cantidades teóricas de 0.3, 0.7 y 1.1% peso (respecto al óxido boratado). Las pruebas de reacción revelaron que estos nuevos materiales fueron activos en la deshidratación de 2-propanol, siendo incluso superiores al óxido únicamente boratado.

Finalmente, en la última etapa, los óxidos modificados se sometieron a dos tratamientos térmicos a 650°C durante 3 h en atmósfera estática de aire. En estos sólidos se depositaron las cantidades de boro y praseodimio antes mencionadas. El área específica aumentó al triple respecto al óxido puro, y en los materiales modificados predominó la fase tetragonal. La presencia de boro se comprobó por espectroscopia infrarroja en la región de 1500-900 cm^{-1} . Los sólidos se evaluaron en la deshidratación de metanol, siendo preferentemente selectivos hacia la formación de dimetil éter. El óxido de circonio boratado fue superior y más estable, obteniéndose alrededor del 35% de conversión después de 25 h de reacción. No obstante, los óxidos modificados con boro y praseodimio también fueron más activos que el catalizador puro, pese a mostrar tendencia hacia la desactivación.

Los aspectos destacables de esta investigación comprenden el uso de agitación asistida por ultrasonido como método de impregnación, lo cual generó materiales catalíticamente más activos, así como la evaluación de la reciclabilidad del óxido de circonio modificado con boro y su estabilidad en periodos prolongados de reacción. Por tanto, es un catalizador atractivo como base de investigaciones futuras. Además, la adición del praseodimio en bajas concentraciones contribuyó a la obtención de materiales mesoporosos, y afectó las propiedades ácidas del óxido boratado. Esto último también resulta de interés para extender el estudio de este material, el cual no se ha reportado antes.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of zirconium oxide (ZrO_2) modified with boron and praseodymium. During the course of this research different materials were prepared via sol-gel from the impregnation of zirconium hydroxide ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) with boric acid (H_3BO_3) and praseodymium acetylacetonate ($\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$).

In the first stage, two impregnation methods were compared: conventional and ultrasonic. Boron theoretical weight of 3.7% was deposited in ZrO_2 , which was calcined 3 h at 600°C under dynamic air atmosphere. The incorporation of boron delayed the crystallization process and the specific area of the modified oxides increased notably with respect to the pure oxide. By infrared spectroscopy were identified the BO_3 and BO_4 units, corroborating also the presence of boron by dispersive energy spectroscopy. The method and time of impregnation significantly affected the performance of the materials in the ethanol dehydration. Although in all the modified oxides the surface acidity increased, the catalysts obtained by the ultrasonic method were more active. The best catalyst (impregnated 1 h) was evaluated in two reaction cycles, with fresh and used mass, without significant changes in the level of conversion. Based on this precedent, henceforward the impregnations were carried out for 1 h using the ultrasonic method.

In the second stage of the project, zirconium oxides were calcined at 550, 650 and 750°C . Conversion values below 5% were obtained in the 2-propanol dehydration with the pure materials. In contrast, 100% conversion was reaching using the oxides modified with boron, calcined at 550 and 650°C . With the increase in the calcination temperature only trigonal species BO_3 were generated. On the other hand, successive impregnations with H_3BO_3 and $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ were also performed at this stage. Lanthanide was added in theoretical amounts of 0.3, 0.7 and 1.1 wt% (with respect to borated oxide). The reaction tests revealed that these solids were active in the 2-propanol dehydration, being the new materials better than the borated oxide.

Finally, in the last stage, the oxides modified were exposed to two thermal treatments at 650°C for 3 h under static air atmosphere. In these solids, the above-mentioned amounts of boron and praseodymium were deposited. The specific area increased threefold with respect to pure oxide, and in the modified materials the tetragonal phase predominated. The presence of boron was verified by infrared spectroscopy in the region of 1500-900 cm^{-1} . The solids were evaluated in the methanol dehydration, being preferably selective toward the formation of dimethyl ether. The borated zirconium oxide was superior and more stable, reaching about 35% conversion after 25 h of reaction. However, the oxides modified with boron and praseodymium were also more active than the pure catalyst, despite to show tendency toward deactivation.

Significant aspects of this research include the use of ultrasonic stirring as a method of impregnation, which generated active catalytic materials as well as the evaluation of the recyclability of boron-modified zirconium oxide and its stability over prolonged periods of reaction. Therefore, it is an attractive catalyst as a basis for future research. In addition, the addition of praseodymium in low concentrations contributed to the obtaining of mesoporous materials, and affected the acidic properties of the borated oxide. The latter is also of interest to extend the study of this material, which has not been reported before.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuestra sociedad está, sin lugar a dudas, estrechamente ligado al desarrollo científico. En este sentido, la creación de nuevos materiales es una imperante necesidad para lograr el progreso industrial y tecnológico. Particularmente, el diseño y la síntesis de materiales catalíticos constituyen un amplio campo de investigación, puesto que en los procesos químicos están involucrados catalizadores que poseen características específicas. En nuestros días, la catálisis es fundamental en el ámbito tecnológico-industrial, siendo una fuente de mejora del entorno social.

En el campo de la catálisis heterogénea, los óxidos metálicos han sido la base de numerosas investigaciones; entre ellos, el óxido de circonio (ZrO_2) destaca por su alta estabilidad térmica y propiedades ácido-base así como óxido-reductoras. Además, en la continua búsqueda de condiciones de síntesis que permitan obtener materiales catalíticos con propiedades ácidas, el ZrO_2 ha sido frecuentemente modificado usando ácido sulfúrico o sulfato de amonio con la finalidad de incrementar su acidez [1-3]. Al mismo tiempo, las propiedades cristalinas y texturales han sido promovidas debido a la estabilización de la fase tetragonal y al retraso en la sinterización del material. El óxido de circonio sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$) posee sitios ácidos fuertes que le han permitido catalizar la isomerización de parafinas ligeras y otras reacciones promovidas por acidez [4-6].

En otros estudios se ha reportado que la modificación del ZrO_2 con ácido bórico también produce materiales adecuados para aplicaciones catalíticas, aunque poseen menor fuerza ácida en comparación con su homólogo sulfatado [4, 7]. El óxido de circonio modificado con boro ha catalizado varias transformaciones orgánicas de importancia industrial tales como benzoilación de anisol [7], metilación de fenol [8], transesterificación de β -cetoésteres [9] y acetilación de 2-fenoxietanol [10], entre otras reacciones que han permitido conocer el potencial de este catalizador. No obstante, este material ha sido estudiado en un grado mucho menor comparado con su equivalente sulfatado, por lo cual es factible continuar explorando la influencia de distintos parámetros de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido de circonio modificado con boro.

Por otra parte, en la ciencia de materiales, las sales/óxidos de praseodimio se utilizan principalmente como colorantes de vidrios y esmaltes. En efecto, el ZrO_2 dopado con praseodimio es usado como pigmento y también como material luminiscente. Por otro lado, la utilización de praseodimio ha logrado la estabilización de las fases tetragonal/cúbica en polvos y películas delgadas de sistemas $Pr_2O_3-ZrO_2$ [11]. En otro estudio, óxidos mixtos del tipo $PrOy-ZrO_2$ se prepararon por coprecipitación y se calcinaron en un rango de temperatura de 500-950°C, obteniéndose materiales mesoporosos con alta estabilidad térmica [12]. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico existe escasa literatura orientada a la síntesis de ZrO_2 dopado con praseodimio. Considerando este enfoque, resulta interesante conocer el efecto de este lantánido sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido de circonio previamente modificado con boro.

Con respecto al estudio de las propiedades ácido-base de los catalizadores sólidos, la caracterización empleando reacciones modelo es una herramienta importante. Este método es asequible en comparación con otras técnicas más costosas [13]. La descomposición de alcoholes es comúnmente usada para estudiar el carácter ácido/básico de la superficie de óxidos metálicos; la deshidratación del alcohol conduce a la obtención de olefinas y éteres cuando están presentes sitios ácidos, mientras que la formación de aldehídos y cetonas ocurre vía deshidrogenación sobre catalizadores básicos [14]. Además, los productos de deshidratación pueden emplearse como aditivos para combustibles y/o constituir la materia prima hacia la síntesis de otros hidrocarburos. En el presente trabajo, los óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio se evaluaron en la conversión catalítica de los alcoholes: metanol, etanol y 2-propanol.

Justificación

Con base en la información antes expuesta, se sabe que el óxido de circonio modificado con boro (B_2O_3/ZrO_2) es un catalizador activo en distintas transformaciones orgánicas demandantes de acidez.

Generalmente, la metodología de síntesis ha consistido en preparar al hidróxido precursor a partir de la precipitación de una sal de circonio y añadir este polvo a una solución acuosa de ácido bórico, agitando constantemente hasta la obtención de una pasta. La temperatura de calcinación del sólido ha comprendido el intervalo de 500 a 750°C.

Por otro lado, se ha reportado la síntesis de circonia boratada por el método micelar, variando la concentración de circonio en la solución de partida así como también la concentración de boro en la solución usada para la impregnación; obteniendo estos catalizadores a una relativamente baja temperatura de calcinación (320°C).

Sin embargo, la literatura en torno al óxido de circonio modificado con boro no es precisamente abundante, por lo cual es factible continuar con la exploración de la influencia de distintos parámetros de síntesis sobre sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, su síntesis vía sol-gel ha sido escasamente reportada, así como el efecto del método de impregnación. Al respecto, una propuesta en este proyecto fue la aplicación de la vibración generada en un baño de ultrasonido para realizar la impregnación del ácido bórico en el precursor amorfo del óxido de circonio, tomando en consideración que las ondas ultrasónicas favorecen la dispersión de las especies activas en la superficie del soporte, mejorando así el desempeño del catalizador.

Por otra parte, la modificación adicional usando praseodimio como dopante contribuyó a conocer si bajas concentraciones de un elemento perteneciente a las tierras raras tiene alguna influencia sobre las propiedades del óxido de circonio modificado con boro; como al parecer lo ha tenido el Ce en el caso del óxido de circonio sulfatado y el Pr en la γ -alúmina, en ambos casos usando altas concentraciones del lantánido.

Además, la conversión de alcoholes es una herramienta útil como prueba modelo, puesto que la distribución de productos de esta reacción proporciona información que permite discernir qué tipo de sitios activos son dominantes en el catalizador.

Objetivo general

Estudiar el efecto de parámetros de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de óxidos de circonio modificados con boro, sintetizados vía sol-gel, y analizar cómo varían las propiedades fisicoquímicas de estos materiales con su posterior modificación con praseodimio.

Para lograr tal propósito, el proyecto se desarrolló en tres etapas, de las cuales se obtuvo información que permitió conocer características fisicoquímicas de los distintos materiales preparados, así como su desempeño en reacciones de descomposición de alcoholes.

Objetivos específicos

Primera etapa

- a) Preparar óxido de circonio por el método sol-gel.
- b) Preparar óxidos de circonio modificados con boro mediante dos métodos de impregnación: convencional y ultrasónico.
- c) Caracterizar térmicamente a los precursores de los materiales sintetizados.
- d) Caracterizar las propiedades cristalinas, texturales, morfológicas y ácidas de los sólidos preparados, así como su composición química.
- e) Evaluar el desempeño de los materiales en la descomposición de etanol.

Segunda etapa

- a) Preparar óxidos de circonio por el método sol-gel, calcinando a las temperaturas de 550, 650 y 750°C.
- b) Preparar óxidos de circonio modificados con boro mediante las mejores condiciones de impregnación, calcinando a las temperaturas de 550, 650 y 750°C.
- c) Caracterizar las propiedades cristalinas de los sólidos preparados, así como su composición química, y evaluar su desempeño en la descomposición de 2-propanol.
- d) Preparar óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio mediante impregnaciones sucesivas, calcinando a la temperatura que haya generado a los sólidos catalíticamente más activos.

- e) Caracterizar las propiedades cristalinas de estos nuevos materiales, así como su composición química, y evaluar su desempeño en la descomposición de 2-propanol.

Tercera etapa

- a) Preparar óxido de circonio por el método sol-gel, variando el método de calcinación.
- b) Preparar óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio mediante impregnaciones sucesivas, calcinando bajo las mismas condiciones que su homólogo sin modificar.
- c) Caracterizar térmicamente a precursores de los materiales sintetizados.
- d) Caracterizar las propiedades cristalinas, texturales, morfológicas y ácidas de los sólidos preparados, así como su composición química.
- e) Evaluar el desempeño de los materiales en la deshidratación de metanol.

A continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de los capítulos que constituyen este trabajo de tesis.

Capítulo 1. Antecedentes

En este capítulo se exponen aspectos generales del óxido de circonio, material base de esta investigación. Además, se describen algunos estudios relativos a su modificación usando boro o elementos del grupo de los lantánidos.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

En esta sección se describe la metodología empleada para la síntesis de los materiales catalíticos, así como las técnicas analíticas usadas para caracterizar las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este apartado se exponen los resultados obtenidos a través del uso de las diferentes técnicas de caracterización de materiales, relacionando dichos resultados con lo reportado en la literatura y aportando nuevos conocimientos.

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades del óxido de circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio, también conocido como circonia, es un material de enorme interés e importancia en catálisis heterogénea debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales le han permitido catalizar muchas reacciones concernientes a diferentes áreas de investigación. Este óxido metálico puede ser usado directamente como soporte o puede ser asociado con otros óxidos [15].

El ZrO_2 puro exhibe tres alótropos, mostrados en la figura 1.1: monoclinico ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma = 90^\circ \neq \beta$), tetragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) y cúbico ($a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$).

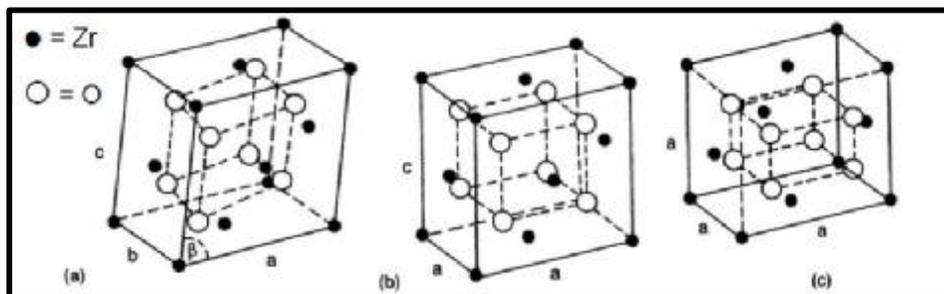


Figura 1.1 Estructuras cristalinas del ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cúbica [16].

La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente, conforme se incrementa la temperatura se transforma a la fase tetragonal ($m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ a $1170^\circ C$) y finalmente a la fase cúbica ($t-ZrO_2 \rightarrow c-ZrO_2$ a $2370^\circ C$) [17]. Entre estas fases cristalinas, la estructura tetragonal es usualmente asociada con la actividad catalítica [18].

Independientemente del método de preparación utilizado, los productos de la cristalización de circonia hidratada amorfa a menudo están constituidos por dos fases cristalinas: monoclinica y metaestable tetragonal, siendo la segunda termodinámicamente estable por encima de $1200^\circ C$ [19].

El método de preparación seleccionado y las variables de síntesis involucradas presentan una marcada influencia sobre las propiedades texturales, estructura cristalina y estabilidad térmica de los materiales finales de ZrO_2 .

El hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) amorfo es un importante material de partida para la obtención de óxido de circonio. Los procedimientos de síntesis involucran soluciones acuosas de sales de circonio a las que se agrega una base (NH_4OH) o la hidrólisis de los alcóxidos de circonio mediante la adición de agua [19, 20].

La calcinación del hidróxido de circonio conlleva a la evolución de estructuras cristalinas en función de la temperatura de tratamiento. Además, el proceso de sinterización ocasiona la disminución del área específica. Esto último representa una desventaja, pues para usar ZrO_2 como soporte o catalizador es frecuentemente requerida una elevada y accesible área específica, además de una adecuada distribución porosa.

No obstante, en los trabajos de investigación enfocados a incrementar la acidez del óxido de circonio, también se ha observado un efecto favorable sobre sus propiedades texturales y cristalinas. Por ejemplo, la modificación con iones sulfato inhibe la sinterización del ZrO_2 y retarda la transformación de la fase tetragonal a monoclinica [1, 2, 6].

En las siguientes líneas se describe brevemente al óxido de circonio sulfatado, el cual es considerado un catalizador “superácido” [3, 4]. Este material ha sentado las bases de numerosas investigaciones, por lo cual existe abundante literatura al respecto.

1.2 Óxido de circonio sulfatado ($SO_4^{2-}-ZrO_2$)

El óxido de circonio sulfatado ha sido extensamente investigado, modificado y aplicado a varias reacciones de importancia comercial como: alquilación, isomerización, eterificación, acilación, esterificación, nitración y reacciones de condensación, entre otras [4].

El desempeño catalítico del $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ está ligado al método de síntesis, por tal motivo se ha estudiado la influencia de distintos parámetros de preparación. El pH de síntesis, el precursor de circonio, el agente sulfatante, el procedimiento de sulfatación, el contenido de sulfato y la temperatura de calcinación, son algunos de estos factores de interés [3, 4, 6, 18]. Cuando se satisfacen ciertos requisitos, el óxido de circonio sulfatado presenta elevada actividad catalítica en la isomerización de parafinas ($\text{C}_4\text{-C}_6$). En particular, debe ser preparado mediante el uso de un precursor sulfatado amorfo que se calcina a $T \geq 550^\circ\text{C}$, con la finalidad de que el sólido desarrolle la estructura tetragonal [18, 21]. La figura 1.2 representa esquemáticamente el procedimiento para obtener $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ catalíticamente activo. Los métodos convencionales de sulfatación consisten en impregnar hidróxido de circonio usando soluciones de ácido sulfúrico o de sulfato de amonio.

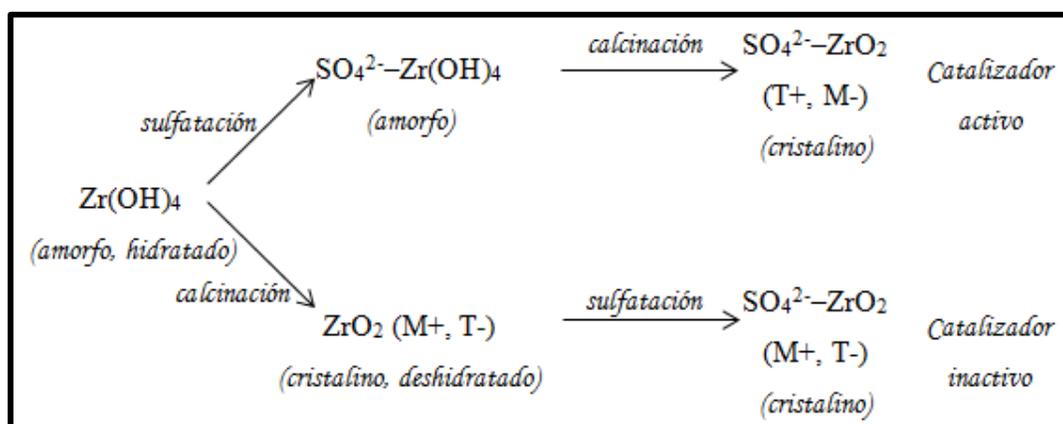


Figura 1.2 Metodologías de síntesis de óxido de circonio sulfatado (T = tetragonal, M = monoclinica) [18].

Vera y col., [18] reportaron que el óxido de circonio de estructura monoclinica no pudo ser activado con sulfato para producir catalizadores activos en la isomerización de n-butano (conversión inicial $\approx 2\%$). En cambio, la promoción de la actividad se favoreció en gran medida para las muestras que contenían cristales tetragonales. El catalizador que mostró mayor actividad fue el $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ preparado por sulfatación de Zr(OH)_4 amorfo (conversión inicial $\approx 82\%$).

La estructura tetragonal en los catalizadores promovidos en el estado amorfo es una consecuencia de la estabilización de vacancias aniónicas por sulfato [18]. En otras palabras, la adsorción de aniones SO_4^{2-} inhibe la transición $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ debido a que se cubren los sitios deficientes de oxígeno de la superficie [19].

Una importante desventaja del óxido de circonio sulfatado es su rápida y severa desactivación. En la isomerización de n-butano, el catalizador puede perder hasta 50% de su actividad inicial durante los primeros 45 minutos [22]. En la tabla 1.1 se exponen las conclusiones derivadas del estudio de Kim y col., [22] acerca de óxido de circonio sulfatado usado en la isomerización de n-C₄. El significativo descenso inicial en la actividad catalítica ocurrió principalmente por la pérdida de los sitios más activos. A mayor tiempo, la reacción procedió mediante los sitios activos restantes (menos activos). Además, los mecanismos causantes de la desactivación fueron la pérdida de sitios activos por bloqueo debido a la deposición de coque/oligómero y, posiblemente, la reducción del azufre.

Tabla 1.1 Sitios activos sobre $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ [22].

	Actividad	Desactivación	Regeneración	Posibles mecanismos de desactivación
Más activos	Alta al inicio	Rápida al inicio	Posible a alta temperatura	Formación de coque/oligómero, reducción del azufre
Menos activos	En estado estable	Baja	Posible a baja temperatura	

No obstante, promotores metálicos (Fe, Mn, Pd y Pt) pueden mejorar la actividad catalítica del material, aunque éstos no incrementan la acidez del sólido. Actualmente, los catalizadores a base de óxido de circonio sulfatado ya han sido empleados en aplicaciones industriales para procesos de isomerización de parafinas C₄-C₆. Un catalizador constituido por circonia sulfatada promovida con platino ha sido comercializado por la compañía Süd Chemie (catalizadores HYSOPAR-SA) [21].

1.3 Óxido de circonio modificado con ácido bórico (B_2O_3/ZrO_2)

El óxido de circonio es susceptible a ser modificado con otros ácidos minerales, además del ácido sulfúrico. Yadav y Nair [4] estudiaron la influencia del tratamiento de ZrO_2 con los ácidos sulfúrico, fosfórico y bórico. La adición de iones sulfato, fosfato y borato modificó significativamente las propiedades del óxido de circonio puro. Los perfiles de termodesorción programada de amoníaco (TPD- NH_3) revelaron un incremento en la intensidad de los picos del óxido de circonio tratado con los diferentes ácidos. El ZrO_2 puro exhibió dos máximos (77 y 230°C) correspondientes a sitios ácidos débiles y fuertes. El perfil del óxido de circonio sulfatado también presentó sitios ácidos fuertes (210°C), pero además reveló la generación de sitios ácidos de intensidad intermedia (160°C) y muy fuerte (415°C), sin presentar sitios ácidos débiles. El óxido de circonio fosfatado sólo mostró una mezcla de sitios ácidos de intensidad débil e intermedia (97 y 170°C), pero su acidez total fue mayor comparada con el ZrO_2 puro. Finalmente, el óxido de circonio boratado exhibió la presencia de sitios ácidos de intensidad débil (100°C), intermedia (198°C) y fuerte (270°C) [4].

El efecto del tratamiento del ZrO_2 con ácido bórico (H_3BO_3) se ha estudiado en menor grado y sus aplicaciones están enfocadas principalmente a catalizar reacciones en síntesis orgánicas, las cuales son descritas a continuación.

1.3.1 Reordenamiento de Beckmann

Xu y col., [23] demostraron que el catalizador B_2O_3/ZrO_2 es altamente activo y selectivo para la síntesis de ϵ -caprolactama.

El ZrO_2 se preparó por calcinación en aire a 500°C de hidróxido de circonio, el cual se obtuvo a partir de la hidrólisis de cloruro de circonilo, utilizando para ello NH_4OH y controlando el pH final en 10. Posteriormente, el B_2O_3/ZrO_2 se preparó usando ácido bórico en solución acuosa, impregnando por humedad incipiente al ZrO_2 , previamente obtenido, y calcinando en aire a 350°C durante 12 h.

La reacción de reordenamiento de Beckmann de oxima ciclohexanona se llevó a cabo en fase gaseosa en el rango de temperatura de 250-350°C. La actividad y selectividad del catalizador B_2O_3/ZrO_2 se comparó con otros catalizadores de óxido de boro soportado sobre Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO y HZSM-5 ($Si/Al = 25$) con un 10% en peso de B_2O_3 , a una temperatura de reacción de 300°C. El rendimiento promedio de ϵ -caprolactama durante 6 h de reacción varió con el soporte usado en el orden de ZrO_2 (94.8%) > Al_2O_3 (75.2%) > SiO_2 (67.9%) = TiO_2 (67.4%) = HZSM-5 (67.0%) > MgO (0%). Por otra parte, la selectividad hacia la lactama fue semejante cuando se utilizaron los soportes catalíticos de ZrO_2 (96%), TiO_2 (94%) y HZSM-5 (95%), pero los bajos rendimientos de estos dos últimos catalizadores fueron consecuencia de su rápida desactivación.

Además, se confirmó que la formación de ϵ -caprolactama no procede sobre superficies que poseen sitios básicos fuertes, puesto que el catalizador B_2O_3/MgO fue selectivo hacia la producción de ciclohexanona y anilina. No obstante, los sitios ácidos fuertes tampoco son efectivos para la síntesis de lactama. El análisis de TPD- NH_3 realizado al B_2O_3/ZrO_2 mostró que el rendimiento de ϵ -caprolactama está correlacionado con el número de sitios ácidos de fuerza intermedia.

Los autores también determinaron que la carga de 10% en peso de óxido de boro corresponde a dos sobrecapas en el soporte. La primera capa de óxido de boro interactúa directamente con la superficie del ZrO_2 teniendo como unidad estructural la tetraédrica BO_4 , las otras capas de óxido de boro son construidas por unidades trigonales BO_3 .

En una investigación posterior, en torno a la catálisis de la reacción de Beckmann usando B_2O_3/ZrO_2 , Xu y col., [24] concluyeron que un mejor método para la preparación del catalizador consistiría en modificar directamente al hidróxido precursor con ácido bórico y calcinar después a una temperatura tan alta como 600°C. Esto produciría catalizadores con mayor área específica y deseable estructura porosa.

1.3.2 Benzoilación de anisol

Por su parte, Patil y col., [7] estudiaron la reacción en fase líquida entre anisol y cloruro de benzoilo, para producir 4- y 2-metoxibenzofenona, usando como catalizador B_2O_3/ZrO_2 conteniendo 30% mol de óxido de boro (ver figura 1.3).

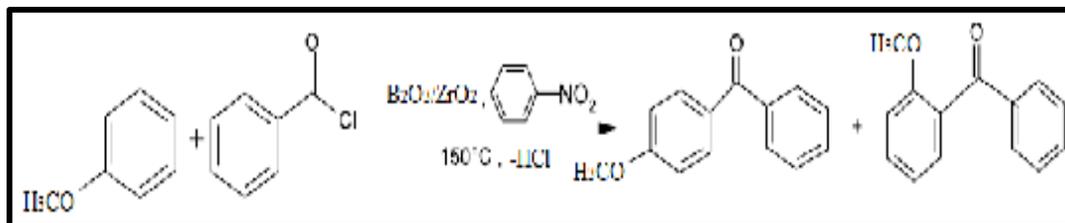


Figura 1.3 Representación esquemática de la benzoilación de anisol usando B_2O_3/ZrO_2 como catalizador [7].

El hidróxido de circonio se sintetizó empleando el método de precipitación, usando nitrato de circonilo como precursor. Después, el $Zr(OH)_4$ se adicionó a una solución de ácido bórico, y otra porción se añadió a una solución de ácido sulfúrico. Los hidróxidos modificados se calcinaron a $500^\circ C$ para obtener los catalizadores B_2O_3/ZrO_2 y SO_4^{2-}/ZrO_2 .

La caracterización del material B_2O_3/ZrO_2 reveló su naturaleza amorfa y un área específica de $114 \text{ m}^2/\text{g}$. Con base en los resultados de TPD- NH_3 , en el caso del B_2O_3/ZrO_2 el amoníaco se desorbió por debajo de los $400^\circ C$, mientras que para el SO_4^{2-}/ZrO_2 la desorción ocurrió a una temperatura mayor, alrededor de $540^\circ C$; esto último indicó la acidez inferior del catalizador B_2O_3/ZrO_2 en comparación con la circonia sulfatada. Sin embargo, el desempeño de estos dos catalizadores fue equiparable en la benzoilación de anisol con cloruro de benzoilo a $150^\circ C$, lo cual indica que la acidez desarrollada por el B_2O_3/ZrO_2 fue suficiente para catalizar dicha transformación. Después de 22 h de reacción, la conversión de anisol fue de 91 y 96% cuando se usaron respectivamente los catalizadores B_2O_3/ZrO_2 y SO_4^{2-}/ZrO_2 , con selectividades hacia 4-metoxibenzofenona alrededor del 94% y sólo del 3% para 2-metoxibenzofenona para ambos materiales.

Con la finalidad de comparar la estabilidad y la actividad catalítica del material B_2O_3/ZrO_2 , se llevaron a cabo tres ciclos de reacción utilizando el mismo catalizador. Posteriormente a la reacción, el catalizador se separó por filtración, se lavó con acetona y se calentó en una estufa a $110^\circ C$ durante 5 h para luego ser reutilizado, no observándose ningún cambio apreciable en la conversión y selectividad.

Una importante conclusión, derivada de este estudio, sugiere que la ventaja del óxido de circonio modificado con boro puede ser precisamente su menor acidez superficial en comparación con el óxido de circonio sulfatado. Por lo tanto, puede suponerse una mayor vida útil del material B_2O_3/ZrO_2 , mientras que el catalizador SO_4^{2-}/ZrO_2 es conocido por la rápida desactivación que experimenta debido a la formación de coque.

1.3.3 Metilación de fenol

Malshe y col., [8] evaluaron la actividad catalítica del material B_2O_3/ZrO_2 en la alquilación de fenol con metanol. La serie de catalizadores que prepararon contenían 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 30% mol de B_2O_3 . Los autores emplearon la metodología de precipitación para la síntesis del precursor de circonio, y usaron una solución de ácido bórico para realizar las impregnaciones pertinentes.

En los patrones de difracción de rayos X (DRX) del catalizador con 30% mol de B_2O_3 , calcinado a diferentes temperaturas, se observó la evolución de un estado amorfo ($500^\circ C$) hacia la fase cristalina monoclinica ($700^\circ C$). En esta transición, la fase cúbica fue estable cuando el material se calcinó a $650^\circ C$, mientras que el ZrO_2 puro cristalizó en fase monoclinica a esa misma temperatura. El efecto respecto al contenido de óxido de boro en los catalizadores calcinados a $650^\circ C$ resultó en la estabilización de la fase cúbica del óxido de circonio desde que se adicionó 1% mol de B_2O_3 . No obstante, en los patrones de DRX se observaron picos atribuidos a la fase monoclinica, aunque con menor intensidad. Esta fase cristalina disminuyó a medida que se incrementó el contenido de óxido de boro.

La curva correspondiente al análisis térmico diferencial (DTA) del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ puro mostró un pico a 450°C que se atribuyó al cambio de fase cristalina de cúbica a monocónica, mientras que el pico correspondiente al precursor del $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (5% mol) se desplazó hasta 725°C . Los autores sugirieron que se mejoró la estabilidad térmica del óxido de circonio en fase cúbica debido a la adición de óxido de boro.

Con base en los análisis de TPD- NH_3 , el material con 5% mol de B_2O_3 mostró sitios ácidos de fuerza intermedia (0.263 mmol/g), mientras que el catalizador con 30% mol de B_2O_3 presentó además sitios ácidos fuertes (0.386 mmol/g). Esto evidenció la moderada acidez del material 5% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Cabe señalar que estos materiales se calcinaron a 650°C .

En relación con las pruebas de reacción, el catalizador con 1% mol de B_2O_3 logró únicamente 35% de conversión. A mayores contenidos de boro, la conversión se incrementó a valores entre 54 y 57% para los materiales con 3, 10, 15, 20 y 30% mol de B_2O_3 . Sin embargo, la máxima conversión (63%) se obtuvo con el catalizador 5% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, el cual mostró alta estabilidad al no desactivarse durante un periodo prolongado de reacción (150 h), con selectividad hacia productos orto-alquilados del 58%. Por consiguiente, los autores indicaron que la acidez moderada es más favorable para llevar a cabo esta reacción. A mayor carga de boro, la disminución de la conversión podría deberse a su distribución no uniforme sobre el soporte de circonia, así como a una mayor acidez.

1.3.4 Transesterificación de β -cetoésteres

Otra importante transformación orgánica en la que ha sido evaluado el desempeño del catalizador $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (30% mol) es la transesterificación. Varios catalizadores heterogéneos han sido utilizados para llevar a cabo esta reacción (óxido de estaño sulfatado, zeolitas, arcilla caolinítica, zinc, FeSO_4 y CuSO_4 , entre otros); por tal motivo, se sabe que los catalizadores sulfatados se desactivan por la lixiviación de iones sulfato durante el curso de la reacción. Además, otro inconveniente es la posible pérdida del producto cuando se realiza la separación del solvente (generalmente tolueno) [9].

Madje y col., [9] estudiaron la transesterificación de β -cetoésteres (acetoacetato de etilo y acetoacetato de metilo) con varios alcoholes (primarios, secundarios, alílicos, cíclicos y bencílicos) usando B_2O_3/ZrO_2 y sin emplear solvente. En la figura 1.4 se presenta el esquema general de la reacción.

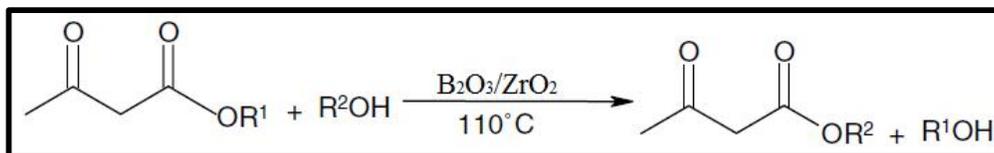


Figura 1.4 Representación esquemática de la transesterificación de β -cetoésteres usando B_2O_3/ZrO_2 como catalizador [9].

Los resultados obtenidos demostraron que el catalizador fue eficiente y selectivo, con rendimientos del 58 al 95% dependiendo del β -cetoéster y tipo de alcohol que reaccionaron. Aun cuando se llevó a cabo la reacción usando un alcohol terciario (terbutílico), el cual es menos reactivo, la transesterificación ocurrió obteniéndose el correspondiente β -cetoéster con moderado rendimiento (58%).

Por otra parte, el catalizador se recuperó y recicló para llevar a cabo la reacción entre acetoacetato de metilo y alcohol bencílico, obteniéndose 84% de rendimiento con el catalizador fresco y 82% después del tercer ciclo.

En este estudio, los autores también compararon el desempeño del catalizador B_2O_3/ZrO_2 con la circonia sulfatada. La transesterificación entre acetoacetato de metilo y ciclohexanol procedió con ambos catalizadores, siendo los rendimientos del 85 y 78%, respectivamente para el B_2O_3/ZrO_2 y la circonia sulfatada.

1.3.5 Acetilación de alcohol

En investigaciones más recientes, Osiglio y col., [10] estudiaron el uso de óxido de circonio modificado con boro como catalizador en la acetilación de alcoholes y fenol (ver figura 1.5).

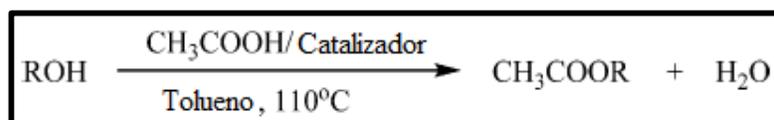


Figura 1.5 Acetilación de alcohol con ácido acético [10].

Los materiales se obtuvieron mediante el empleo de diferentes condiciones de preparación, se utilizaron soluciones acuosas de oxiclورو de circonilo ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), con 0.06 o 0.56 mmoles de Zr/cm^3 ; y diferentes soluciones de H_3BO_3 , con la finalidad de obtener distintas concentraciones de boro en el sólido (2.5, 15 o 35 g de B_2O_3).

Los perfiles DTA presentaron un pico atribuido a la transformación del óxido hidratado amorfo en una fase cristalina. Esta señal exotérmica se desplazó hacia temperaturas superiores en las muestras modificadas con boro (617-732°C) en comparación con las muestras sin modificar (440-449°C). Puesto que los sólidos se calcinaron a baja temperatura (320°C), todos resultaron amorfos.

Con respecto a la acidez, la titulación potenciométrica con n-butilamina confirmó que la presencia de boro sobre la superficie del soporte conduce a la obtención de sólidos más ácidos. Los valores de máxima fuerza ácida (M.F.A.) fueron superiores a los 100 mV, lo que corresponde a sitios ácidos muy fuertes.

El material más apropiado para catalizar la acetilación de 2-fenoxietanol fue la circonia boratada conteniendo 15 g $\text{B}_2\text{O}_3/100$ g de soporte, el cual fue sintetizado usando una alta concentración de la solución precursora (0.56 mmoles Zr/cm^3). Este catalizador logró un rendimiento del 80% de producto acetilado en 14 h de reacción a 110°C.

Después de la reacción, el catalizador se separó de la fase líquida por filtración, posteriormente se secó en un sistema de vacío a temperatura ambiente y se utilizó en un siguiente ciclo bajo las mismas condiciones de reacción, logrando un 78% de rendimiento. Cabe resaltar que el rendimiento de producto acetilado se mantuvo igual incluso después del tercer ciclo de reacción.

Como continuación de su trabajo, Osiglio y col., [25] modificaron el óxido de circonio boratado usando metatungstato de amonio, con la finalidad de introducir en los catalizadores 12.5 y 25% peso de tungsteno. Estos sólidos también se calcinaron a 320°C y, en general, presentaron características amorfas.

El área específica de los sólidos disminuyó del 20-40% debido a la adición de tungsteno a la circonia boratada; no obstante, la pérdida de área fue muy marcada en los materiales que únicamente se modificaron con tungsteno (60-85%). Los autores concluyeron que debido a la previa adición de boro se obtuvo una buena dispersión del tungsteno, en comparación con las muestras en las cuales sólo se adicionó el metal.

Por otra parte, todos los sólidos presentaron sitios ácidos muy fuertes (M.F.A. > 100 mV). Sin embargo, en la reacción de acetilación de 2-fenoxietanol empleando como catalizador circonia boratada modificada con tungsteno se obtuvieron rendimientos de producto acetilado de hasta un 87%; mientras que con las circonias tungstadas el máximo rendimiento alcanzado fue del 30%.

1.4 Óxido de circonio modificado con lantánidos

En algunas investigaciones en torno al óxido de circonio modificado con sulfato, también se ha estudiado el efecto de la incorporación del cerio (Ce), el cual es un elemento perteneciente al grupo de los lantánidos o “tierras raras”. En tales estudios se ha reportado la influencia de este lantánido sobre propiedades fisicoquímicas de la circonia sulfatada, entre las cuales destacan las propiedades ácidas.

Silva y col., [26] estudiaron el efecto de la incorporación de CeO_2 en $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Estos materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel, variando el contenido de CeO_2 (10, 20 y 30% peso) y manteniendo constante la cantidad de sulfato (20% peso). También se prepararon muestras con fines comparativos (circonia pura y sulfatadas).

Las propiedades texturales de los materiales resultaron afectadas por la incorporación del CeO_2 , disminuyendo el área específica en comparación con los materiales únicamente sulfatados. La pérdida de área específica en las muestras se incrementó a mayor contenido de CeO_2 , comprendiendo del 40-80% (sulfatadas con H_2SO_4), y del 20-70% (sulfatadas con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Además, la adición del CeO_2 también disminuyó la acidez de los materiales, aunque éstos presentaron sitios ácidos fuertes. La descomposición de 2-propanol permitió corroborar la fuerte acidez de todos los materiales modificados, pues la reacción se llevó a cabo a muy baja temperatura (80°C), obteniéndose únicamente productos de deshidratación (propileno y diisopropil éter). No obstante, la conversión fue menor cuando se evaluaron los materiales con CeO_2 y la distribución de los productos de reacción evidenció la preferente formación del éter sobre estos catalizadores.

Ropot y col., [27] analizaron muestras de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$ mediante TPD- NH_3 . Cabe señalar que ambos materiales contenían una cantidad de azufre similar. La incorporación de cationes Ce^{4+} en el óxido de circonio sulfatado reveló un efecto en su acidez total y distribución de sitios ácidos. El $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ presentó una acidez total de $0.70 \text{ mmolNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que el composito $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$ exhibió sólo $0.53 \text{ mmolNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Asimismo, la concentración de sitios ácidos fuertes fue menor para el material modificado con cationes Ce^{4+} . Por otro lado, estos catalizadores se evaluaron en la isomerización esquelética de n-butano. A 30 minutos de reacción, el $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ logró un 25% de conversión con 74% de selectividad hacia el iso-butano, en cambio con el composito $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$ se obtuvo un 4% de conversión con selectividad del 87% hacia el isómero.

Por otra parte, el praseodimio (Pr) es también un elemento metálico que pertenece a la familia de las tierras raras. En particular, el óxido de circonio dopado con Pr es usado como pigmento y como material luminiscente. A continuación se detallan algunas investigaciones en relación con este lantánido.

Los iones de tierras raras han sido considerados los activadores ópticos más importantes para los dispositivos luminiscentes, de ahí que los óxidos metálicos dopados con tierras raras trivalentes hayan ganado popularidad como los materiales luminiscentes más promisorios. Bajo esta perspectiva, Ramos-Brito y col., [28] reportaron la influencia de la concentración de praseodimio sobre la estructura cristalina y propiedades fotoluminiscentes de polvos de circonia, los cuales fueron obtenidos por cristalización de una solución saturada de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En los patrones de DRX se observó la estabilización de las fases tetragonal y cúbica para 1.28 y 2.78% atómico de Pr^{3+} , respectivamente. En los espectros de emisión de fotoluminiscencia se observaron múltiples picos, asociados con una típica transición electrónica inter-nivel $4f$ en Pr^{3+} .

Yao y col., [12] usaron nitratos de circonio y praseodimio para la síntesis por coprecipitación de materiales del tipo $\text{PrO}_y\text{-ZrO}_2$, los cuales se calcinaron a 500, 650, 800 y 950°C. La cantidad de Pr en las muestras fue del 17% mol (22% peso de Pr_6O_{11}). De acuerdo con las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (tipo IV), todos los sólidos fueron mesoporosos. Por ende, los autores señalaron que los materiales $\text{PrO}_y\text{-ZrO}_2$ exhibieron alta estabilidad térmica, puesto que incluso la muestra calcinada a 950°C presentó una mesoestructura. Por lo general, la estructura del óxido de circonio colapsa o presenta una estructura mal ordenada por el daño térmico que sufre su integridad estructural en función de la temperatura de tratamiento [29].

Tankov y col., [30] estudiaron las propiedades texturales y estructurales de óxidos mixtos $\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos teóricos de PrO_2 (1, 6, 12 y 20% peso). Estos materiales se prepararon mediante impregnación de γ -alúmina comercial con una solución acuosa de nitrato de praseodimio; posteriormente, los sólidos obtenidos se calcinaron a 550°C. Los resultados de fisorción de nitrógeno indicaron que bajas cantidades de PrO_2 (1% peso) no modificaron las propiedades texturales de la alúmina; aunque el incremento en el contenido de PrO_2 provocó una disminución en el área específica y volumen de poro, debido a la probable obstrucción de los poros. Los autores también señalaron que pequeñas especies de óxido de praseodimio se encontraban bien dispersas sobre la superficie de la alúmina.

Por otra parte, en este estudio también se reporta la presencia de un mayor número de sitios básicos sobre la alúmina modificada con praseodimio, lo cual está relacionado con el incremento en la basicidad de las muestras y la correspondiente disminución de la acidez de los óxidos mixtos preparados. Con base en el análisis de TPD, la cantidad de CO₂ desorbida aumentó en el siguiente orden: Al₂O₃ (127 μmol/g) < 12Pr-Al (189 μmol/g) < 20Pr-Al, (212 μmol/g).

1.5 Conversión de alcoholes

La crisis energética es uno de los problemas más importantes del próximo siglo, consecuencia del rápido agotamiento de las reservas de petróleo. La alta tasa de consumo de este recurso se debe a su uso excesivo en el transporte, ya que alrededor del 57% se consume para ese fin [31]. Además, su rápida tasa de agotamiento también causará un problema importante para la síntesis de muchos de los productos petroquímicos que usamos en la vida cotidiana. En este sentido, la conversión de alcoholes puede abrir nuevas vías para la obtención de combustibles y productos petroquímicos a partir de una materia prima no derivada del petróleo [32].

La conversión de metanol a dimetil éter (DME) o de etanol a dietil éter (DEE), usando catalizadores con carácter ácido, es una propuesta tecnológica para los vehículos de motor del futuro. Los números de cetano del DME (55-60) y, especialmente, del DEE (85-96), son más altos comparados con el combustible diesel de alta calidad (40-55). Por lo tanto, ambos tienen un excelente potencial para ser utilizados como combustibles alternativos para motores de encendido por compresión.

La conversión catalítica de metanol a olefinas y otros hidrocarburos también ha atraído la atención de la industria petroquímica durante las últimas décadas. En general, se cree que el metanol primero se deshidrata a DME y luego éste se convierte en olefinas ligeras y otros hidrocarburos, incluyendo parafinas, olefinas superiores, compuestos aromáticos, etc. [32]. La figura 1.6 representa esquemáticamente el proceso descrito.

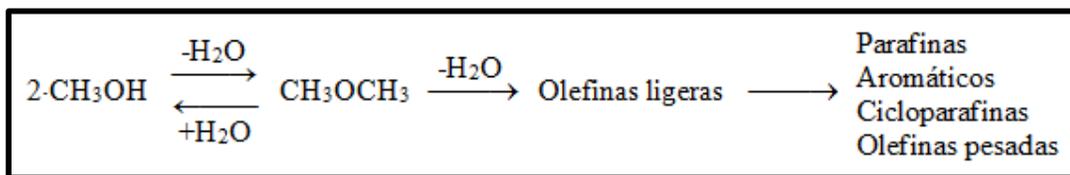


Figura 1.6 Esquema general del proceso de conversión de metanol a hidrocarburos [33].

La síntesis de dimetil éter a partir de metanol es una reacción catalizada por acidez. Sin embargo, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes, la mayoría de los catalizadores sólidos ácidos generan productos no deseados, tales como hidrocarburos. Además, la deshidratación de metanol produce una rápida desactivación de los catalizadores por la deposición de coque. Para evitar este problema e incrementar la selectividad a DME, debe disminuirse la fuerza de los sitios ácidos del catalizador [33]. Por otro lado, los catalizadores ácidos muestran una alta actividad en la deshidratación de etanol hacia DEE y etileno, mientras que los catalizadores básicos actúan para deshidrogenar etanol produciendo acetaldehído [32]; todos éstos, productos de interés comercial.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Metodología Sol-Gel

La síntesis de los materiales se realizó a partir del precursor amorfo de hidróxido de circonio obtenido vía sol-gel, motivo por el cual en las siguientes líneas se describe brevemente dicho método.

La ruta de gelación 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 pasos principales: la formación de un hidrogel, su añejamiento, la remoción del solvente y el tratamiento térmico. La versatilidad de este método de preparación reside en el número de parámetros que se pueden manipular en cada uno de estos pasos [34].

La química del proceso global puede ser simplificada por una secuencia de adiciones o sustituciones nucleofílicas: la hidrólisis (1) y la condensación (2), donde M se refiere a un elemento metálico (generalmente de transición), O es oxígeno y X puede ser hidrógeno (H) o un grupo alquilo (R) [34].

Hidrólisis



Condensación



La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. La hidrólisis forma especies M-OH sumamente reactivas, y a continuación ocurre la condensación o polimerización de estas especies para formar el gel [35].

Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ son versátiles precursores moleculares para la síntesis sol-gel de óxidos metálicos. Los electronegativos grupos “alcoxo” (OR) hacen al átomo del metal altamente propenso a ataques nucleofílicos. Los alcóxidos de metales son, por lo tanto, extremadamente reactivos con el agua conduciendo a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados [35].

2.1.1 Químicos

Solución de n-butóxido de circonio (IV) ($Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$; 80% peso en 1-butanol, Aldrich), 1-butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$; 99.8% anhidro, Sigma-Aldrich), agua destilada (Quimicrón), ácido bórico (H_3BO_3 , 99.5%, Técnica Química), acetil acetato hidratado de praseodimio (III) ($Pr(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$, $\geq 99.9\%$, Aldrich) y etanol (CH_3CH_2OH , absoluto anhidro, J.T. Baker) se usaron para la preparación de los catalizadores.

2.1.2 Preparación de hidróxido de circonio

El hidróxido de circonio [$Zr(OH)_4$] se sintetizó por el método sol-gel, usando las relaciones molares establecidas en alcohol/alcóxido = 12 y agua/alcóxido = 8. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte con la finalidad de mantener al sistema libre de humedad. Las cantidades requeridas de n-butóxido de circonio IV (precursor) y de 1-butanol (solvente) se adicionaron a un reactor de tres bocas.

Una vez homogenizada la solución contenida en el reactor, se efectuó la hidrólisis y condensación adicionando agua destilada mediante goteo lento, permaneciendo el medio de síntesis en agitación constante y a $70^\circ C$ de temperatura. El gel obtenido se añejó por 72 h a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó a $100^\circ C$ en una estufa. La figura 2.1 resume el proceso expuesto para la preparación del hidróxido de circonio, precursor de los materiales catalíticos.

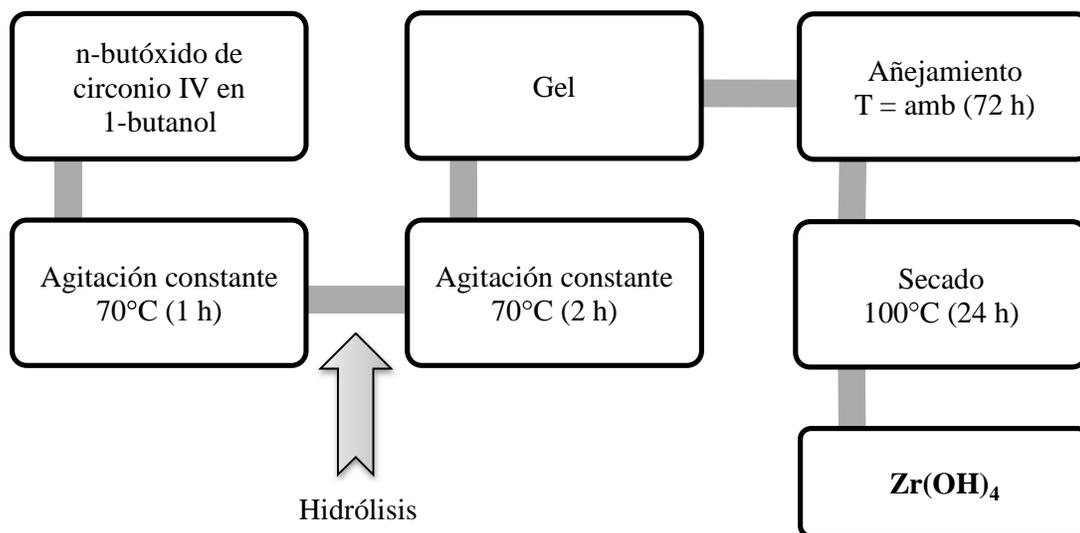


Figura 2.1 Síntesis sol-gel de hidróxido de circonio.

A continuación se detalla la preparación de los óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, involucrando diferentes variables de síntesis. Consecuentemente, se obtuvieron diversos materiales modificados, los cuales se analizaron como se expone más adelante.

2.1.3 Primera etapa

Óxidos de circonio modificados con boro usando dos métodos de impregnación

En esta etapa inicial se ensayaron dos formas de impregnación. El polvo de hidróxido de circonio se añadió a una solución acuosa de ácido bórico para depositar 3.7% peso teórico de boro en el soporte; esta suspensión se agitó en periodos de 1, 2 o 4 h mediante agitación con una barra magnética, o bien usando la vibración generada en un baño de ultrasonido Crest Ultrasonics modelo CP1200D (45 kHz, potencia sónica: paso 3).

Los hidróxidos modificados se secaron a 110°C y se calcinaron por 3 h a 600°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y atmósfera dinámica de aire. Además, una porción de hidróxido de circonio sin modificar se calcinó bajo las mismas condiciones para obtener al óxido de circonio puro, ZrO₂ (ver figura 2.2).

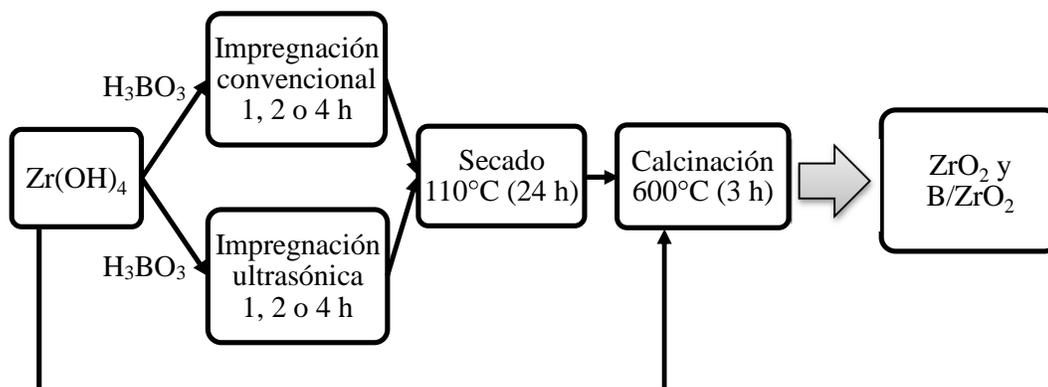


Figura 2.2 Síntesis de óxidos de circonio: puro y modificados con boro (primera etapa).

La nomenclatura, mostrada en la tabla 2.1, identifica a los materiales sintetizados en función del método (C = convencional o U = ultrasónico) y del tiempo de impregnación, incluyendo también la temperatura de calcinación.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los materiales obtenidos en la primera etapa del proyecto.

Material*	Método de impregnación	Tiempo de impregnación (h)
Z600(1)	—	—
ZB600-1hC(1)	Convencional	1
ZB600-2hC(1)		2
ZB600-4hC(1)		4
ZB600-1hU(1)	Ultrasónico	1
ZB600-2hU(1)		2
ZB600-4hU(1)		4

*El número 1 entre paréntesis denota la etapa del proyecto.

2.1.4 Segunda etapa

A) *Óxidos de circonio modificados con boro calcinados a diferentes temperaturas*

Los hidróxidos de circonio puro y modificados con boro mediante agitación ultrasónica (depositando 3.7% peso teórico de boro en el óxido de circonio) se sometieron a diferentes tratamientos térmicos calcinando a las temperaturas de 550, 650 y 750°C, con el objetivo de estudiar la influencia de este parámetro de síntesis sobre la actividad catalítica de los materiales en la descomposición del 2-propanol.

Cada una de las calcinaciones se realizó durante 3 h con una rampa de calentamiento de 5°C/min y atmósfera dinámica de aire. En la figura 2.3 se describe la metodología usada para la síntesis de esta nueva serie de catalizadores y en la tabla 2.2 se denominan con base en la temperatura de calcinación (el hidróxido de circonio se obtuvo como antes se indicó en la figura 2.1).

B) *Óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio*

El hidróxido de circonio modificado con boro se dopó con tres diferentes cantidades de praseodimio (0.3, 0.7 y 1.1% en peso teórico, con respecto al óxido boratado). Cabe señalar que para las impregnaciones se utilizó una fuente orgánica de praseodimio (acetil acetato de praseodimio (III)), la cual se disolvió en etanol.

En esta preparación también se utilizó el baño de ultrasonido. Después del secado, el polvo se calcinó a 650°C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 5°C/min y atmósfera dinámica de aire (ver figura 2.3). Estos materiales se sintetizaron con la finalidad de explorar cambios en sus propiedades fisicoquímicas en función del contenido del lantánido (ver nomenclatura en tabla 2.2).

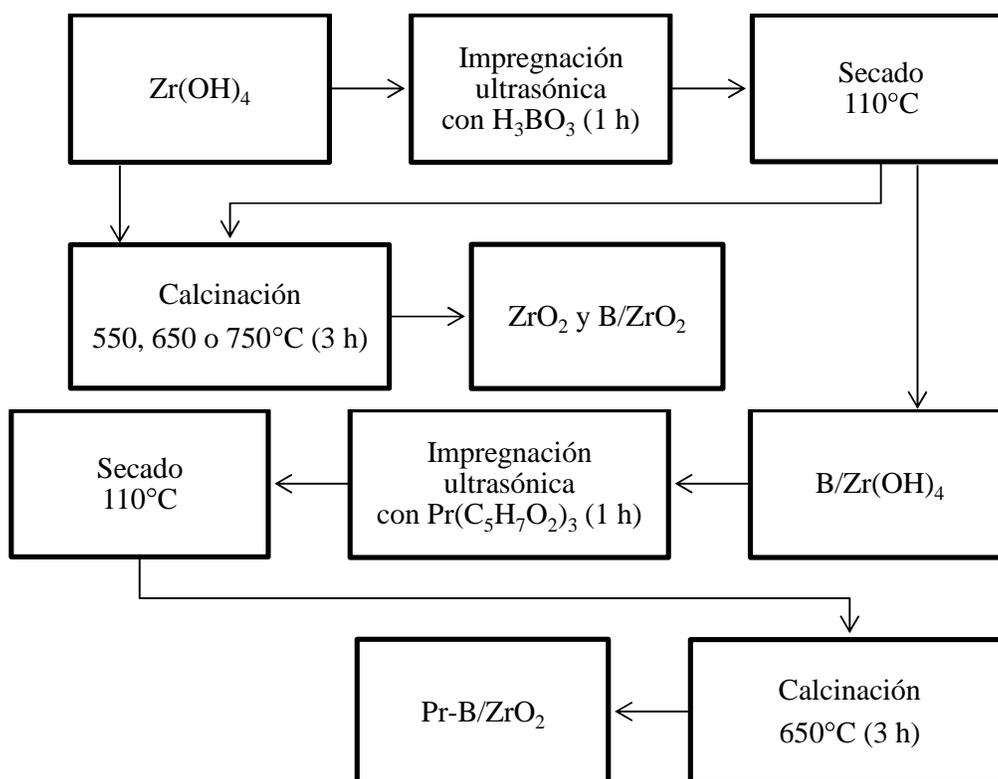


Figura 2.3 Síntesis de óxidos de circonio: puros y modificados con boro y praseodimio (segunda etapa).

Tabla 2.2 Nomenclatura de los materiales obtenidos en la segunda etapa del proyecto.

Material*	Temperatura de calcinación (°C)	Contenido de praseodimio (% peso teórico)
Z550(2)	550	—
ZB550-1hU(2)		—
Z650(2)	650	—
ZB650-1hU(2)		—
0.3Pr/ZB650-1hU(2)		0.3
0.7Pr/ZB650-1hU(2)		0.7
1.1Pr/ZB650-1hU(2)	750	1.1
Z750(2)		—
ZB750-1hU(2)		—

*El número 2 entre paréntesis denota la etapa del proyecto.

2.1.5 Tercera etapa

En esta etapa se prepararon óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, por lo cual se realizó nuevamente la síntesis del hidróxido precursor, tal como fue descrito anteriormente en la figura 2.1.

Posteriormente, se efectuaron las impregnaciones pertinentes usando primero ácido bórico y después acetyl acetato de praseodimio. Estas impregnaciones sucesivas se realizaron durante un periodo de tiempo de 1 h cada una, empleando el baño de ultrasonido bajo las condiciones antes mencionadas.

La calcinación de los materiales se realizó en atmósfera estática de aire. La temperatura elegida fue nuevamente 650°C y se realizaron 2 tratamientos consecutivos, cada uno durante 3 h y con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La figura 2.4 presenta el proceso descrito para la síntesis de esta última serie de materiales catalíticos (ver nomenclatura en tabla 2.3).

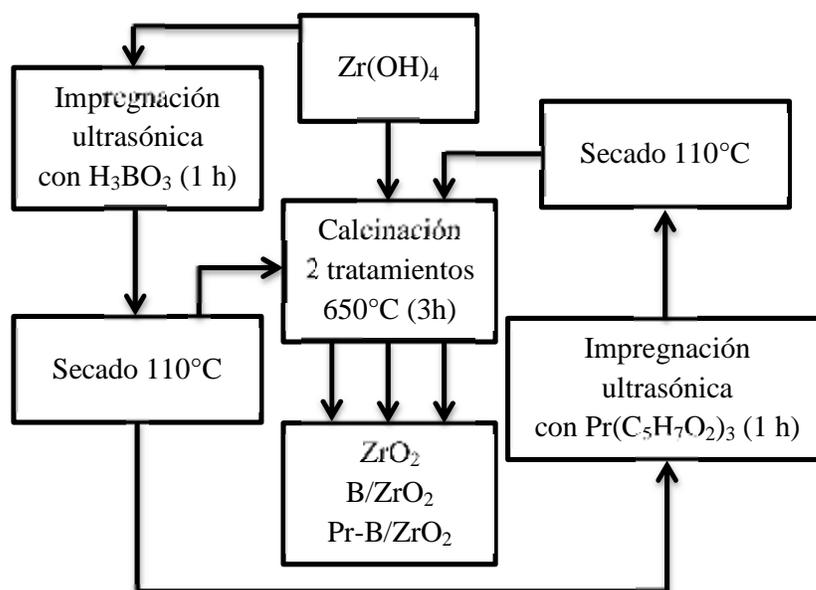


Figura 2.4 Síntesis de óxidos de circonio: puro y modificados con boro y praseodimio (tercera etapa).

Tabla 2.3 Nomenclatura de los materiales obtenidos en la tercera etapa del proyecto.

Material*	Descripción
Z650(3)	Óxido de circonio puro
ZB650-1hU(3)	Óxido de circonio boratado
0.3Pr/ZB650-1hU(3)	Óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio
0.7Pr/ZB650-1hU(3)	
1.1Pr/ZB650-1hU(3)	

*El número 3 entre paréntesis denota la etapa del proyecto.

2.2 Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados se estudiaron mediante diferentes métodos de análisis con el objetivo de conocer sus propiedades ácido-base, cristalinas y texturales; así como su morfología y composición química. A continuación se describen brevemente cada una de las técnicas realizadas, y se indican las condiciones aplicadas en cada caso. En el anexo A se detalla el fundamento de estas técnicas de caracterización.

2.2.1 Análisis térmicos

La termogravimetría (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son algunas de las técnicas más utilizadas en el campo de la catálisis. En particular, estos análisis son adaptados para estudiar la descomposición de los precursores catalíticos, los cuales son examinados mientras se someten a calentamiento (por lo general a una velocidad de calentamiento lineal).

En este trabajo se emplearon las técnicas de análisis, TGA y DTA, usando un equipo analizador térmico simultáneo TA Instruments STD 2960 DSC-TGA. Las muestras de los precursores catalíticos de la primera etapa del proyecto (hidróxido de circonio puro y modificado con boro) se analizaron bajo flujo de aire (30 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900°C.

Adicionalmente, el comportamiento térmico de muestras preparadas en la tercera etapa (precursor puro y modificado con boro y praseodimio), se examinó hasta 580°C usando un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC 8000. El calentamiento se efectuó en flujo de oxígeno (20 mL/min), con un incremento de temperatura de 5°C/min y una masa de muestra de aproximadamente 10 mg.

2.2.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una poderosa herramienta ampliamente usada en la caracterización de materiales que poseen una estructura cristalográfica definida. El fenómeno de difracción se basa en la interacción entre los rayos X y el conjunto de átomos dispuestos en un arreglo ordenado (cristales).

Para obtener los patrones de difracción de los materiales sintetizados en este trabajo se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance. Las mediciones se realizaron en el rango de escaneo (2θ) desde 10 hasta 80°, aplicando radiación Cu K α con una longitud de onda, λ , de 0.15406 nm.

2.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Un espectro de infrarrojo es obtenido determinando la fracción absorbida de la radiación infrarroja que incide a través de una muestra. Puesto que los distintos enlaces y grupos funcionales absorben energía a frecuencias diferentes, los espectros de infrarrojo se aplican en el análisis cualitativo.

En la presente investigación, esta técnica se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum 100. Las muestras se analizaron en el infrarrojo medio, 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, un espectro background se registró usando una pastilla de KBr con el mismo espesor que aquellas conteniendo muestra.

2.2.4 Fisisorción de nitrógeno

El estudio de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno no sólo permite conocer información respecto a la porosidad de los sólidos desde un punto de vista cualitativo; sino que también es posible obtener información textural de interés de manera cuantitativa: área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

En el presente trabajo, los experimentos de fisisorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb-1. Las muestras se desgasificaron previamente a 250°C, con el objetivo de eliminar la humedad retenida físicamente sobre la superficie de los sólidos. Las propiedades texturales de los materiales se determinaron como se indica a continuación:

- a) Las áreas específicas se calcularon aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), usando los datos de adsorción adquiridos en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.30.
- b) El volumen total de poros se estimó a partir de la cantidad adsorbida a la presión relativa de 0.99.
- c) El diámetro de poro y distribución de tamaño de poros se determinaron por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), usando la rama de desorción de las isothermas.

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido

La obtención de una imagen mediante microscopía electrónica de barrido se basa en la emisión e incidencia de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, generando una variedad de señales debido a la interacción entre los electrones incidentes y el sólido.

En este proyecto, muestras preparadas en la primera etapa se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5800LV, con un voltaje de aceleración de 2.0 kV; mientras que las micrografías de materiales sintetizados en la tercera etapa se obtuvieron en un microscopio JEOL JSM-6390LV, con un voltaje de aceleración de 20 kV. Estas imágenes permitieron conocer la morfología de los óxidos sintetizados.

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

La acidez superficial en materiales sólidos puede ser determinada mediante titulación potenciométrica con solución de n-butilamina en acetonitrilo. El fundamento de esta técnica establece que la diferencia de potencial es provocada por el ambiente ácido alrededor de la membrana del electrodo; por lo tanto, el potencial medido es un indicador de las propiedades ácidas de las partículas sólidas dispersas.

En el presente trabajo, cada análisis se realizó con 100 mg de muestra previamente seca a 100°C durante 24 h. El material se colocó en un vaso de precipitado y se le adicionaron 50 ml de acetonitrilo. Esta suspensión se agitó usando una barra magnética y simultáneamente se adicionó una dosis 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 la lectura del potencial eléctrico que corresponde a la máxima fuerza ácida de la muestra, para lo cual se usó un potenciómetro Cole Parmer Chemcadet. La titulación continuó con dosis de agente titulante hasta que la solución alcanzó el equilibrio.

2.2.7 Termodesorción de piridina

Una poderosa técnica analítica para la caracterización de la naturaleza de los sitios ácidos, presentes en la superficie de óxidos metálicos, es la espectroscopia FT-IR in situ de moléculas básicas adsorbidas. La piridina es frecuentemente elegida como la molécula de prueba para llevar a cabo este análisis, a temperatura ambiente y temperaturas superiores.

En este trabajo, los estudios de adsorción-desorción de piridina se realizaron en un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker Vector 22, equipado con una celda de reflectancia difusa, la cual es acoplada a una celda tipo Praying Mantis. Los espectros de infrarrojo se colectaron con una resolución de 4 cm⁻¹ y 128 escaneos.

2.2.8 Descomposición de alcoholes

En este trabajo, las reacciones se llevaron a cabo en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo. Este sistema consta básicamente de tres secciones: saturación del reactivo, reacción y análisis de productos. Para cada prueba se utilizó un reactor de lecho fijo en forma de “U” conteniendo 0.1 g de catalizador. Después del pretratamiento de la muestra, el reactor se alimentó con un flujo de nitrógeno (40 mL/min) saturado a una temperatura de 10°C con el alcohol seleccionado, puesto que en cada etapa del proyecto se usaron diferentes moléculas de alcohol, tal como se indica a continuación:

- a) Los materiales preparados en la primera etapa se evaluaron en la descomposición de etanol en el intervalo de temperaturas de 275-400°C.
- b) Los sólidos sintetizados en la segunda etapa se probaron en la descomposición de 2-propanol a 150-220°C.
- c) Finalmente, los materiales sintetizados en la última etapa se evaluaron a 350°C en la conversión de metanol.

La distribución de los productos de reacción se analizó en línea acoplando a la instalación de microactividad catalítica un cromatógrafo de gases.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Primera etapa

3.1.1 Análisis térmicos (Perfiles TG-TD)

El comportamiento térmico de los precursores de los óxidos sintetizados se analizó desde temperatura ambiente hasta 900°C. Las muestras analizadas corresponden al hidróxido de circonio puro y a los hidróxidos modificados con boro mediante diferente método y tiempos de impregnación, todos obtenidos en la primera etapa del proyecto.

En la figura 3.1 se muestran los perfiles termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (TD) desarrollados por el $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Los cambios localizados en el perfil TD están relacionados con diferentes procesos endotérmicos o exotérmicos.

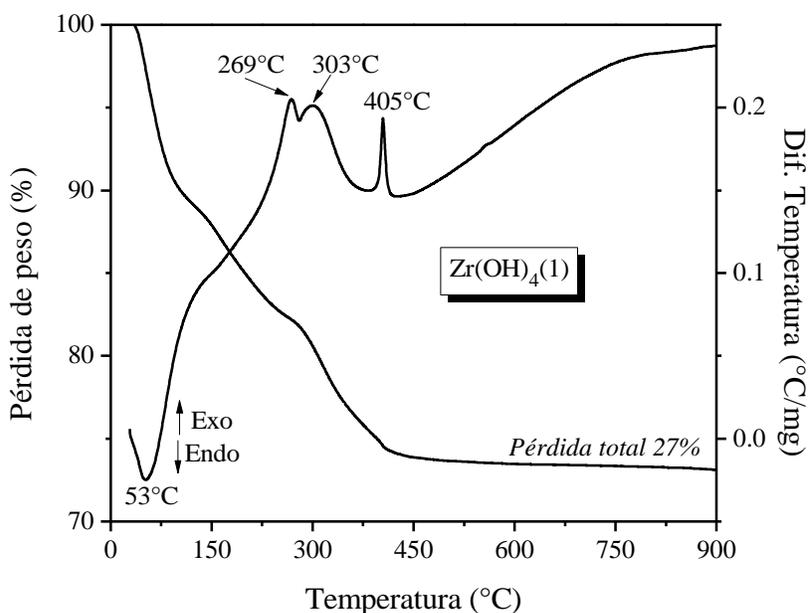


Figura 3.1 Perfil TG-TD del hidróxido de circonio puro.

La eliminación de humedad físicamente adsorbida originó una señal endotérmica centrada a 53°C [10, 36]. Los cambios exotérmicos con máximos ubicados a 269°C y 303°C son atribuidos a la combustión de los grupos orgánicos residuales, puesto que el hidróxido de circonio se obtuvo a partir de la hidrólisis de un alcóxido [36, 37]. Finalmente, la señal exotérmica observada a 405°C es asignada a la transformación de un estado amorfo del óxido de circonio a un ordenamiento cristalino [10, 36]. Posterior a este cambio no se registraron relevantes pérdidas de peso en el perfil TG. Esta serie de transformaciones provocaron una pérdida total de peso del 26.9% (ver tabla 3.1).

Tabla 3.1 Porcentajes de pérdida de peso en diferentes rangos de temperatura.

Material	Pérdida de peso (%)			
	T _{amb} -100°C	100-500°C	100-900°C	T _{amb} -900°C
Zr(OH) ₄	9.8	16.5	17.1	26.9
HB-1hC(1)	8.4	9.6	10.8	19.2
HB-2hC(1)	10.0	9.9	11.5	21.5
HB-4hC(1)	6.6	9.9	10.9	17.5
HB-1hU(1)	6.3	9.3	10.1	16.4
HB-2hU(1)	6.0	9.4	10.3	16.3
HB-4hU(1)	5.4	9.3	10.0	15.4

Las figuras 3.2 a 3.4 exhiben los cambios experimentados por los hidróxidos modificados con boro, en función de la temperatura de calentamiento. En comparación con su homólogo puro se observó una menor pérdida de peso, consecuencia de la presencia de boro. En todos los perfiles TD se presentó un comportamiento similar a baja temperatura (50-100°C), el cual corresponde a la eliminación de humedad físicamente adsorbida [10, 36]. Después de dicho proceso endotérmico, los materiales modificados presentaron similares porcentajes en pérdida de peso en el intervalo de 100-900°C (ver tabla 3.1). Por consiguiente, las diferencias observadas en los valores de pérdida de peso total no están relacionadas con el método o tiempo de impregnación, más bien se deben al grado de humedad presente en cada muestra.

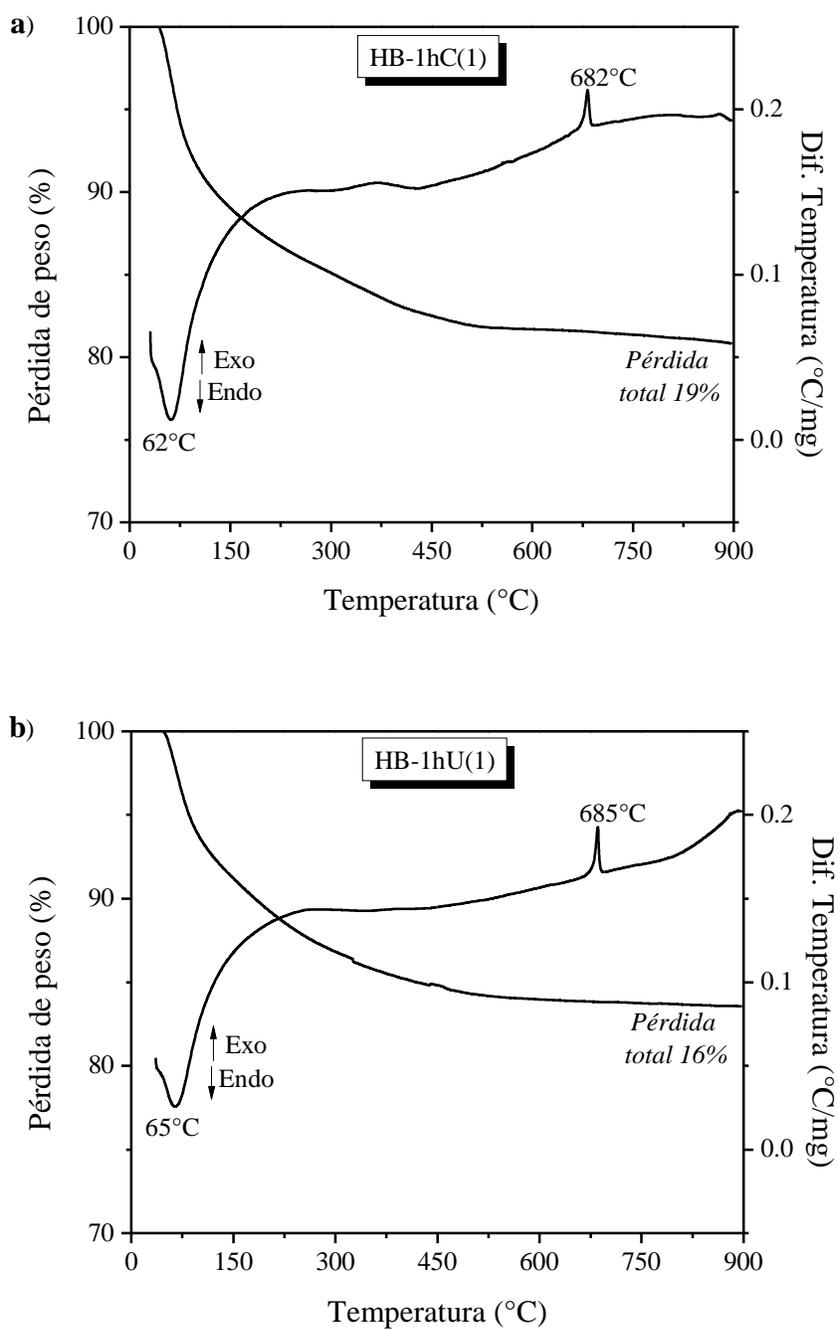


Figura 3.2 Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

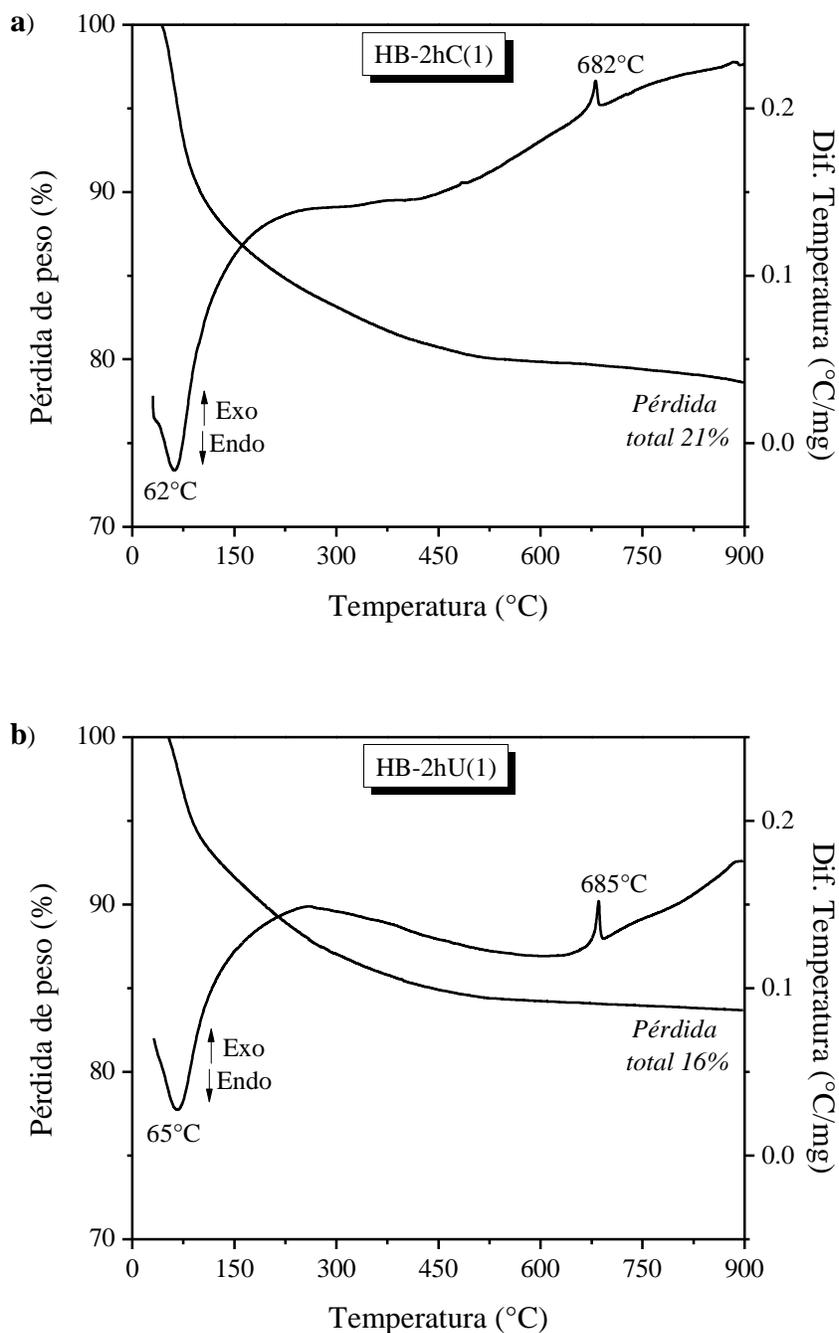


Figura 3.3 Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

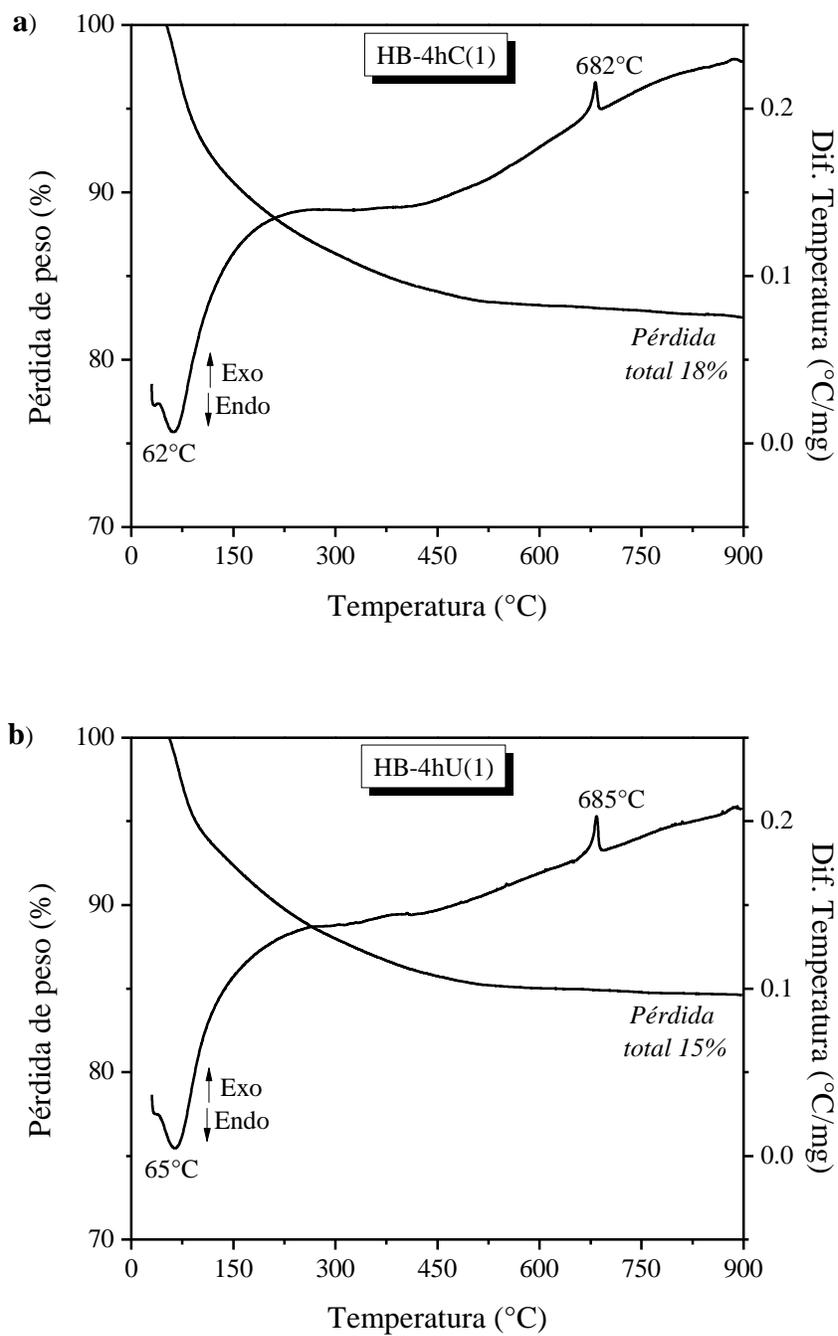


Figura 3.4 Perfiles TG-TD de los hidróxidos de circonio modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

En los perfiles TG de xerogeles de circonia sulfatados, la pérdida de peso registrada en el rango de 150-350°C se debe a la deshidratación y procesos de deshidroxilación, así como también a la eliminación de especies carbonosas de la superficie, según Melada y col. [37]. En este trabajo, los precursores de los óxidos modificados con boro exhibieron una pérdida gradual de peso en el rango de 100 a 500°C, lo que englobaría los cambios mencionados. Además, por efecto de la adición de boro la transformación del estado amorfo a un orden cristalino ocurrió a una temperatura superior a los 405°C del hidróxido puro, observándose una señal exotérmica con un máximo alrededor de 680°C. Esto permite inferir que la presencia de boro retarda el proceso de cristalización del material [10].

La introducción de iones sulfato resulta en un comportamiento análogo, debido a que favorece la estabilización del óxido de circonio amorfo y retrasa el proceso de cristalización. Ivanov y col., [3] obtuvieron circonia sulfatada hidratada por precipitación a diferentes valores de pH. Estos sólidos sulfatados se sometieron a 5 h de calcinación a 500-700°C y se analizaron mediante difracción de rayos X. Las muestras precipitadas a pH = 4 o 7 resultaron completa o casi completamente amorfas cuando se calcinaron a 500°C. A medida que se incrementó la temperatura de calcinación, decreció la cantidad de fase amorfa y ocurrió la formación de ZrO₂ cristalino. Los materiales cristalizaron completamente sólo después de 5 h de tratamiento a 700°C.

Por otra parte, soportes de óxido de circonio, obtenidos por Osiglio y col., [10] empleando el método micelar, cristalizaron a 440-449°C. No obstante, con la presencia de boro esta señal se presentó en la curva TD con máximos en el rango de 617-732°C, dependiendo del contenido de boro.

Los materiales analizados en el presente estudio se modificaron con el mismo contenido teórico de boro (3.7% peso); por ello, la señal atribuida al proceso de cristalización aparece con un máximo alrededor de 680°C en todos los perfiles TD correspondientes a los sólidos modificados, siendo indistinto el método o tiempo de impregnación.

Otro aspecto importante a resaltar es que no existe evidencia de que haya evacuación de especies de boro, puesto que posteriormente a 500°C no se presentaron cambios de peso significativos en los perfiles TG de los materiales modificados. Esto permite inferir una fuerte interacción entre el boro y la matriz de óxido de circonio, y puede representar una conveniente característica en comparación con su homólogo sulfatado. En el caso particular de xerogeles de circonia sulfatada es bien conocido que los iones sulfato comienzan a descomponerse a partir de 600°C, generando una señal endotérmica en el perfil TD y una marcada pérdida de peso en la curva TG [3, 37]. Incluso en muestras calcinadas de óxido de circonio sulfatado se presenta la pérdida de grupos sulfato desde los 600°C [38], lo cual supone una desventaja para procesos de regeneración de este material que impliquen temperaturas elevadas. Adicionalmente, el ácido bórico empleado para la modificación del óxido de circonio se analizó térmicamente bajo las mismas condiciones que los precursores catalíticos. En el perfil TD (ver figura 3.5) se presentaron mínimos a 118 y 161°C. Estos cambios endotérmicos están asociados a la deshidratación del H_3BO_3 , generando la formación de óxido de boro (B_2O_3) [39, 40]. A temperaturas superiores a 400°C no se observaron cambios significativos con relación a la pérdida de peso.

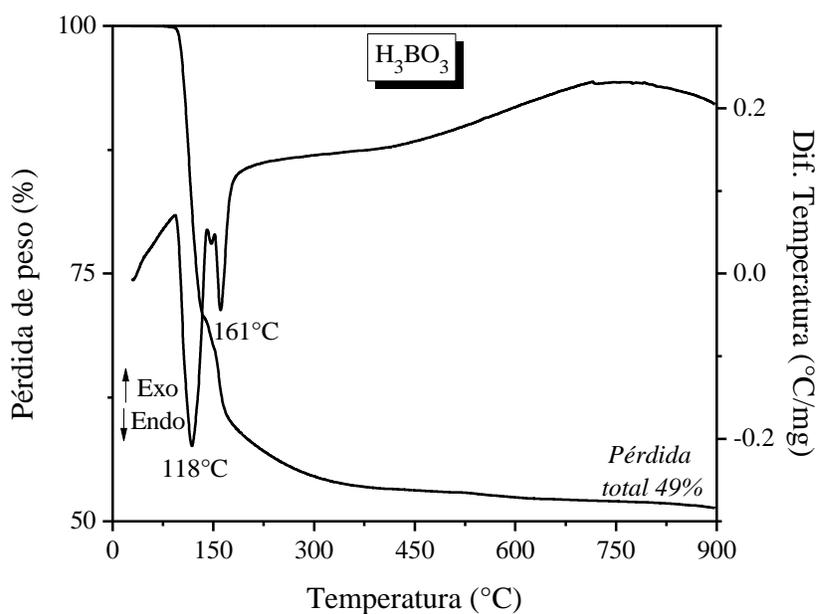


Figura 3.5 Perfil TG-TD del ácido bórico.

3.1.2 Difracción de rayos X

En la figura 3.6 se presenta el patrón de difracción de rayos X del polvo de ZrO_2 calcinado a $600^\circ C$, denominado Z600(1). Las líneas de difracción observadas corresponden principalmente a la fase tetragonal en $2\theta = 30.210, 34.570, 35.248, 42.966, 50.201, 50.705, 59.266, 60.165, 62.823, 72.919$ y 74.536° (con la tarjeta PDF 01-072-7115). Además, la presencia de la fase monoclinica se identificó en baja proporción con señales muy débiles en $2\theta = 28.182$ y 31.472° (con la tarjeta PDF 01-081-1314). Esto concuerda con el perfil térmico diferencial correspondiente al precursor del material Z600(1) (ver figura 3.1). La transición de la fase amorfa hacia una estructura cristalina se presentó con un máximo a $405^\circ C$; por lo tanto, el calentamiento a $600^\circ C$ generó óxido de circonio cristalino.

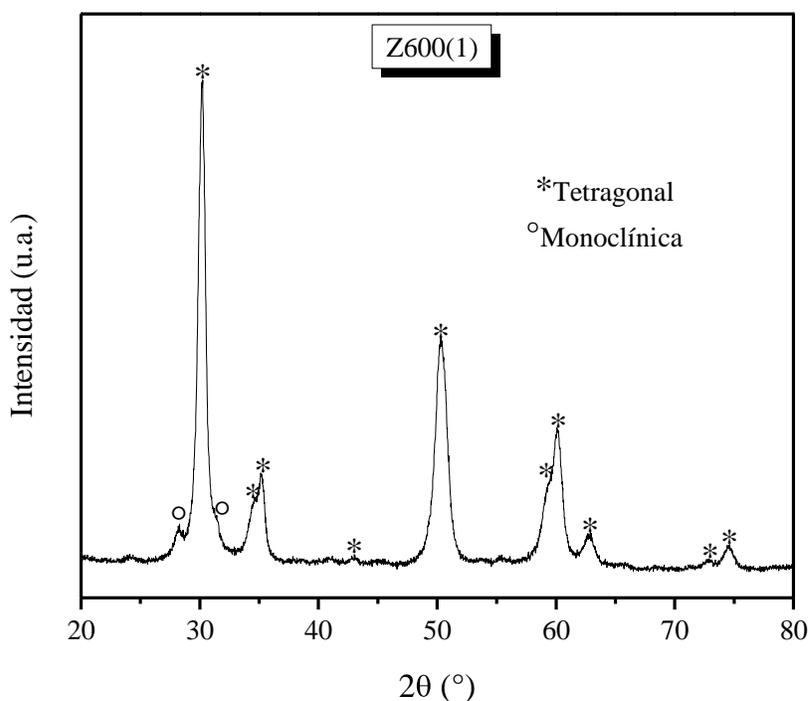


Figura 3.6 Patrón de difracción de rayos X del material Z600(1).

Con base en la literatura [6, 20, 41], se puede señalar que el precursor del ZrO_2 es un material amorfo, independientemente del método de síntesis (precipitación o sol-gel).

La calcinación de este precursor a temperaturas cada vez más elevadas conduce a la conversión del estado amorfo a óxido de circonio tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), y a más altas temperaturas a la transformación del $t\text{-ZrO}_2$ a óxido de circonio monoclinico ($m\text{-ZrO}_2$). Las variantes que pueden existir en cuanto a la concentración de cada fase están en función de las condiciones particulares de cada síntesis, siendo variables de suma importancia los parámetros concernientes a la calcinación (temperatura, tiempo, atmósfera, entre otros).

Por otra parte, en los patrones de difracción de rayos X de los sólidos modificados se observó un menor grado de cristalinidad, por efecto de la incorporación del boro (ver figuras 3.7 a 3.9). La intensidad de las señales de difracción disminuyó notablemente, observándose una tendencia amorfa; no obstante, el pico amplio centrado alrededor de 30° en la escala 2θ sugiere la formación de una incipiente fase cristalina (tetragonal). Este comportamiento es acorde a lo indicado anteriormente, respecto a un retraso en la cristalización de estos materiales debido a la presencia de boro. En las curvas TD de las figuras 3.2 a 3.4, el proceso de cristalización se identificó con un máximo exotérmico alrededor de 680°C .

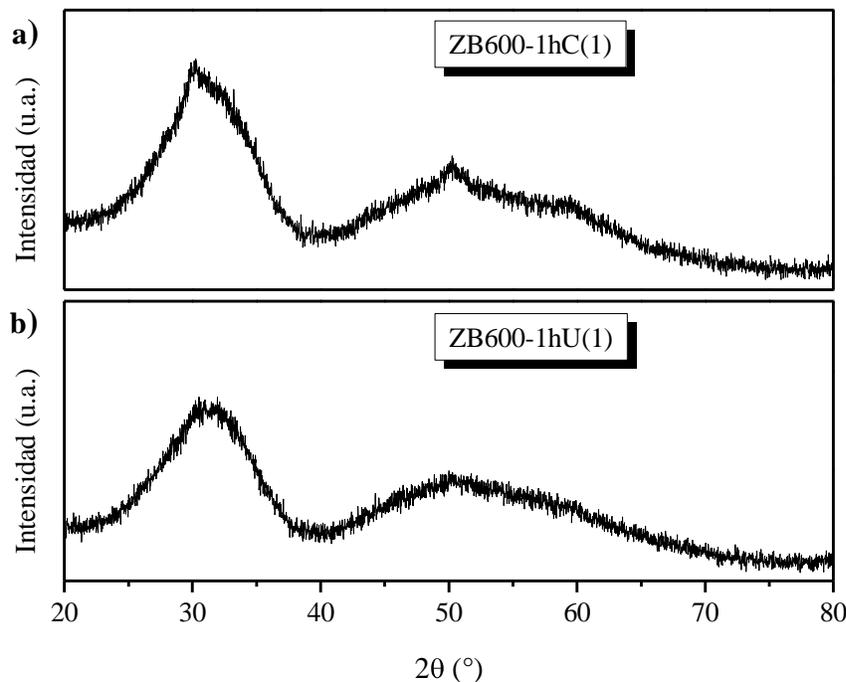


Figura 3.7 Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

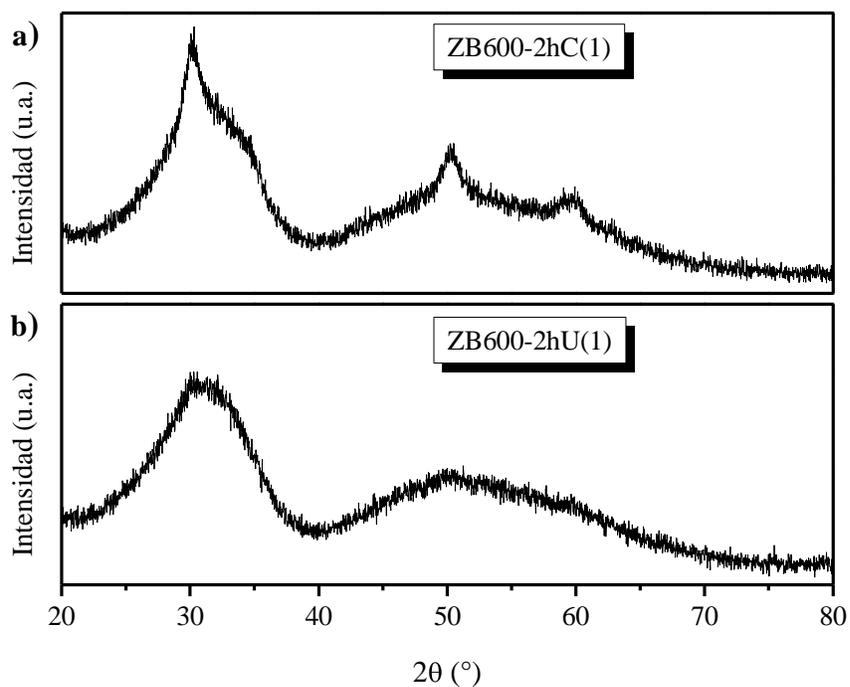


Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

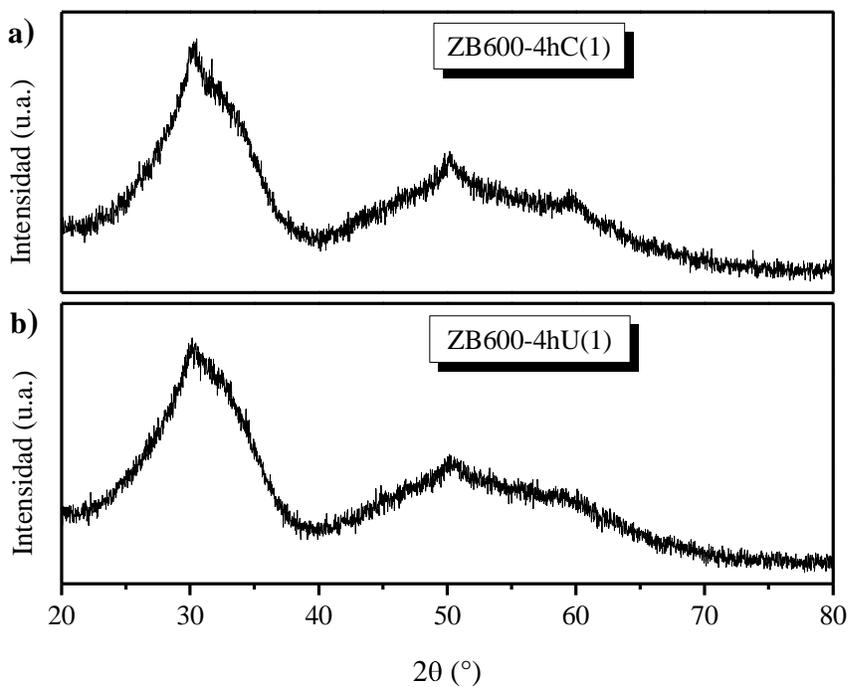


Figura 3.9 Patrones de difracción de rayos X de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

Similares resultados obtuvieron Zaleska y col., [42] quienes sintetizaron dióxido de titanio puro (TiO_2) y modificado con boro empleando el método sol-gel. El TiO_2 desarrolló la fase cristalina anatasa; sin embargo, la adición de H_3BO_3 inhibió el crecimiento del cristalito y la transformación desde el estado amorfo hacia la estructura anatasa. El patrón de difracción de rayos X del TiO_2 con 0.5% peso de boro presentó únicamente una muy débil señal atribuida a la fase anatasa; por otro lado, se obtuvo un material amorfo cuando se incrementó el contenido de boro a 10% peso.

Con la finalidad de identificar la presencia de señales de difracción correspondientes al óxido de boro en los materiales modificados, también se analizó una muestra de ácido bórico calcinado (ver figura 3.10). De acuerdo con los análisis térmicos, el H_3BO_3 sufre una transformación a medida que se incrementa la temperatura de calentamiento, deshidratándose y formando B_2O_3 (ver figura 3.5).

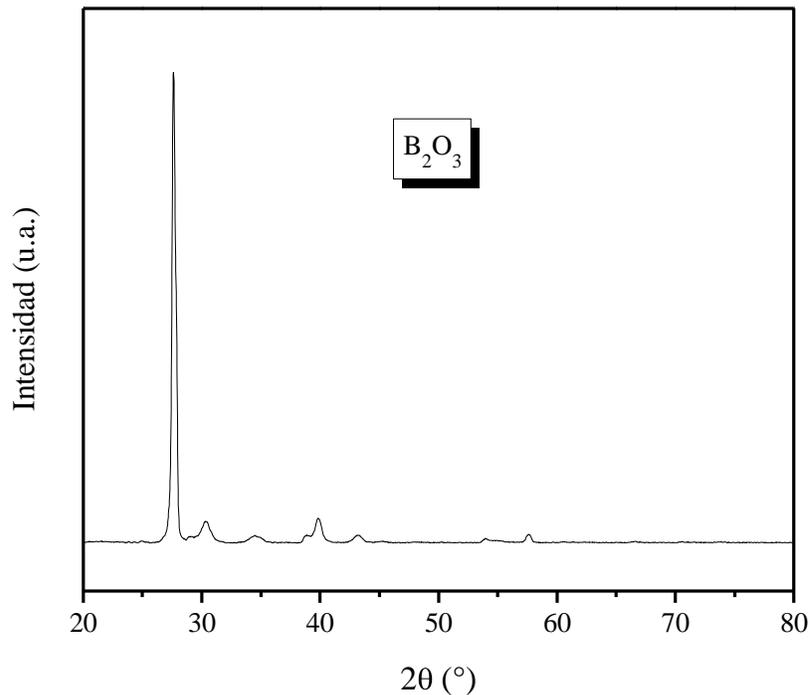


Figura 3.10 Patrón de difracción de rayos X del H_3BO_3 calcinado (B_2O_3).

En el patrón de difracción del óxido de boro se observa un angosto e intenso pico a $2\theta = 27.6^\circ$ [42, 43] y es importante destacar que dicha señal no se aprecia en los difractogramas de los sólidos modificados (ver figuras 3.7 a 3.9), ya sea debido a una buena dispersión del B_2O_3 en estado amorfo o porque los cristalitas son tan pequeños que no pueden ser detectados por esta técnica [10].

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

El espectro de infrarrojo del sólido Z600(1) se muestra en la figura 3.11. La intensa banda que aparece en la región de $800-400\text{ cm}^{-1}$, con señales alrededor de 580 y 495 cm^{-1} , caracteriza estiramientos Zr-O propios del óxido de circonio. En la región asignada a la frecuencia de estiramientos O-H ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$) sólo se presentó una mínima señal centrada a 3400 cm^{-1} , esta banda poco pronunciada indica que la elevada temperatura de calcinación causó la remoción del agua superficial del material [29].

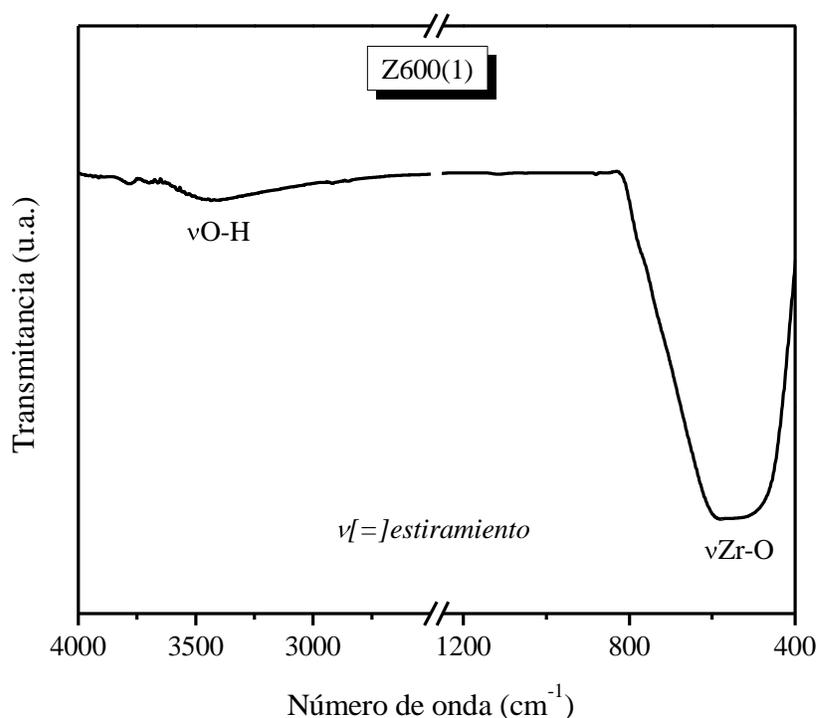


Figura 3.11 Espectro FT-IR del material Z600(1).

En las figuras 3.12 a 3.14 son presentados los espectros de los óxidos modificados con boro, los cuales fueron semejantes indistintamente al método o tiempo de impregnación, exhibiendo las mismas bandas (ver tabla 3.2). En la región de $1500-900\text{ cm}^{-1}$ se observan señales atribuidas a estiramientos B-O, comprobando así la presencia de boro, el cual puede encontrarse en dos unidades estructurales: trigonales y tetraédricas [44, 45]. Los mínimos acentuados alrededor de 1370 y 1010 cm^{-1} corresponden respectivamente a especies BO_3 y BO_4 .

Por otra parte, la banda asignada a estiramientos Zr-O mostró un desplazamiento de las señales alrededor de 686 y 507 cm^{-1} , debido a la interacción del boro con el óxido de circonio como consecuencia de la impregnación del hidróxido precursor con ácido bórico y su posterior tratamiento térmico. Además, estos espectros también presentaron una señal a 1630 cm^{-1} , lo cual es atribuido a vibraciones de flexión del tipo - (H-O-H) - y una banda con mínimos en la región de $3400-3200\text{ cm}^{-1}$, debido a estiramientos de los enlaces O-H [29].

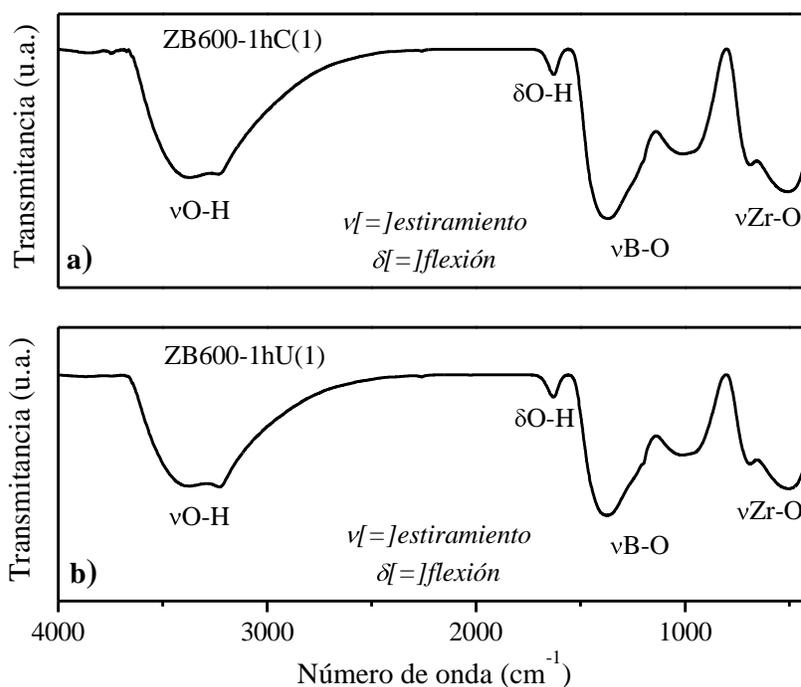


Figura 3.12 Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

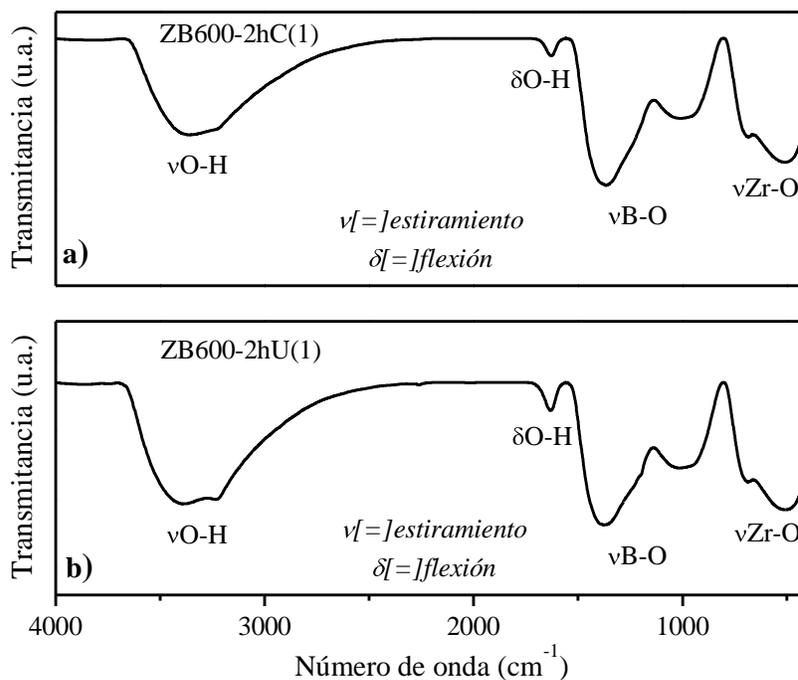


Figura 3.13 Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

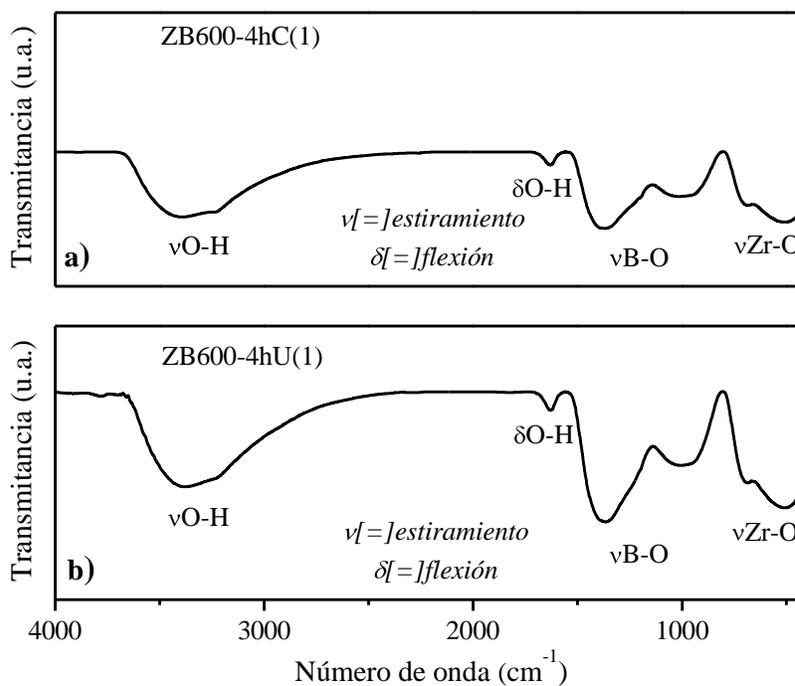


Figura 3.14 Espectros FT-IR de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

Tabla 3.2 Bandas infrarrojas encontradas en los espectros de los óxidos modificados con boro.

Material	Número de onda (cm ⁻¹)				
	3370, 3234	1629	1370	1012	686, 507
ZB600-1hC(1)	3370, 3234	1629	1370	1012	686, 507
ZB600-1hU(1)	3370, 3230	1631	1374	1013	688, 504
ZB600-2hC(1)	3360, 3234	1628	1366	1009	686, 509
ZB600-2hU(1)	3382, 3234	1631	1374	1014	685, 507
ZB600-4hC(1)	3395, 3222	1631	1370	1012	686, 509
ZB600-4hU(1)	3377, 3228	1630	1366	1004	686, 507
Asignación	vO-H	δO-H	vO-B (BO ₃)	vO-B (BO ₄)	vZr-O

En la figura 3.15a se compara el espectro del ácido bórico con el correspondiente al óxido de boro (ácido bórico calcinado). Las bandas indicadas, cercanas a 1460, 1190 y 885 cm⁻¹, representan la formación de unidades BO₃ [10, 23].

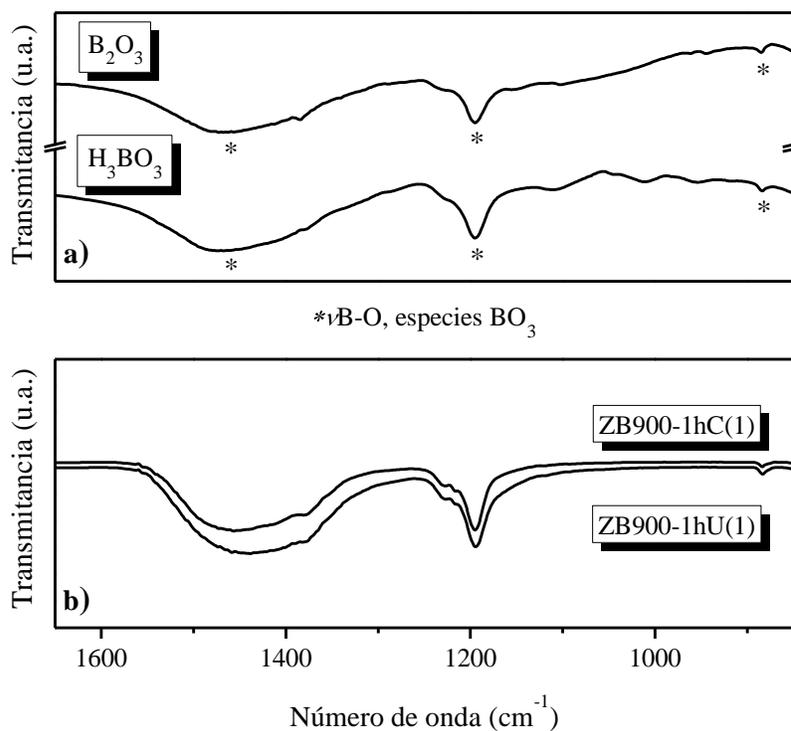


Figura 3.15 Espectros FT-IR: a) ácido bórico y óxido de boro, b) materiales recuperados después del análisis térmico.

Por otro lado, en la figura 3.15b se exponen los espectros de las muestras ZB900-1hC(1) y ZB900-1hU(1), las cuales corresponden a los sólidos recuperados después de analizar térmicamente a los hidróxidos precursores desde temperatura ambiente hasta 900°C. Las señales en la región observada confirmaron la presencia de boro incluso a elevadas temperaturas de tratamiento, puesto que fueron similares a las bandas de los espectros del H_3BO_3 y B_2O_3 .

3.1.4 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados en la primera etapa se muestran en las figuras 3.16 a 3.19. El óxido de circonio puro, Z600(1), presentó una isoterma del tipo III (ver figura 3.16a), caracterizada por ser convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa.

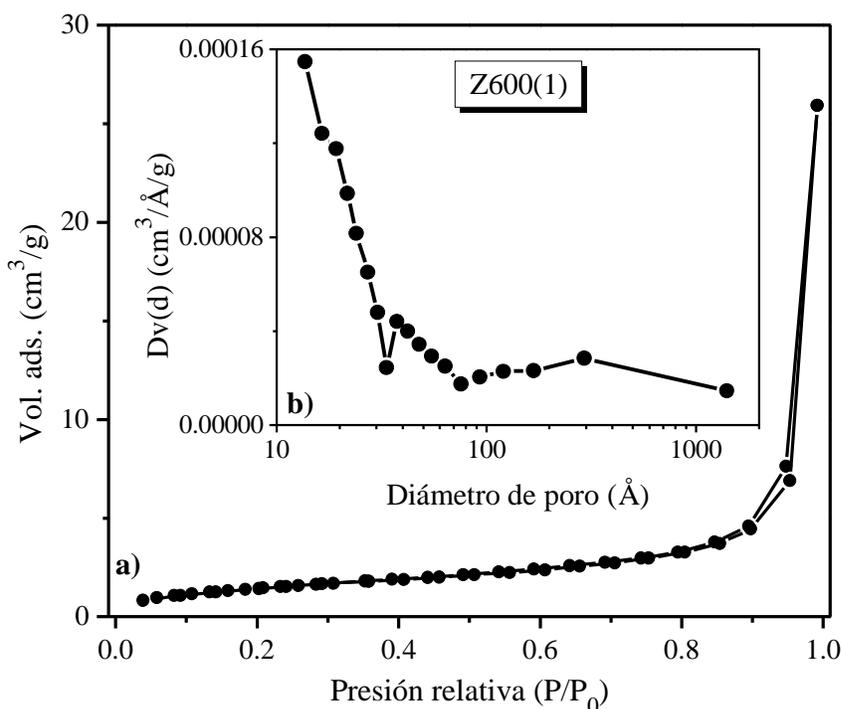


Figura 3.16 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poro (b) del material Z600(1).

Este tipo de isoterma se presenta en sólidos no porosos, o posiblemente macroporosos, y que poseen una baja energía de adsorción [29, 42]. Esto es acorde con el bajo volumen de nitrógeno adsorbido por este material.

El análisis de fisisorción de nitrógeno realizado a las muestras de los sólidos modificados reveló isothermas de forma híbrida tipo I-IV (ver figuras 3.17-19a, c), indicando la existencia de una combinación de micro-mesoporosidad, que es confirmada por la distribución de tamaño de poro (ver figuras 3.17-19b, d).

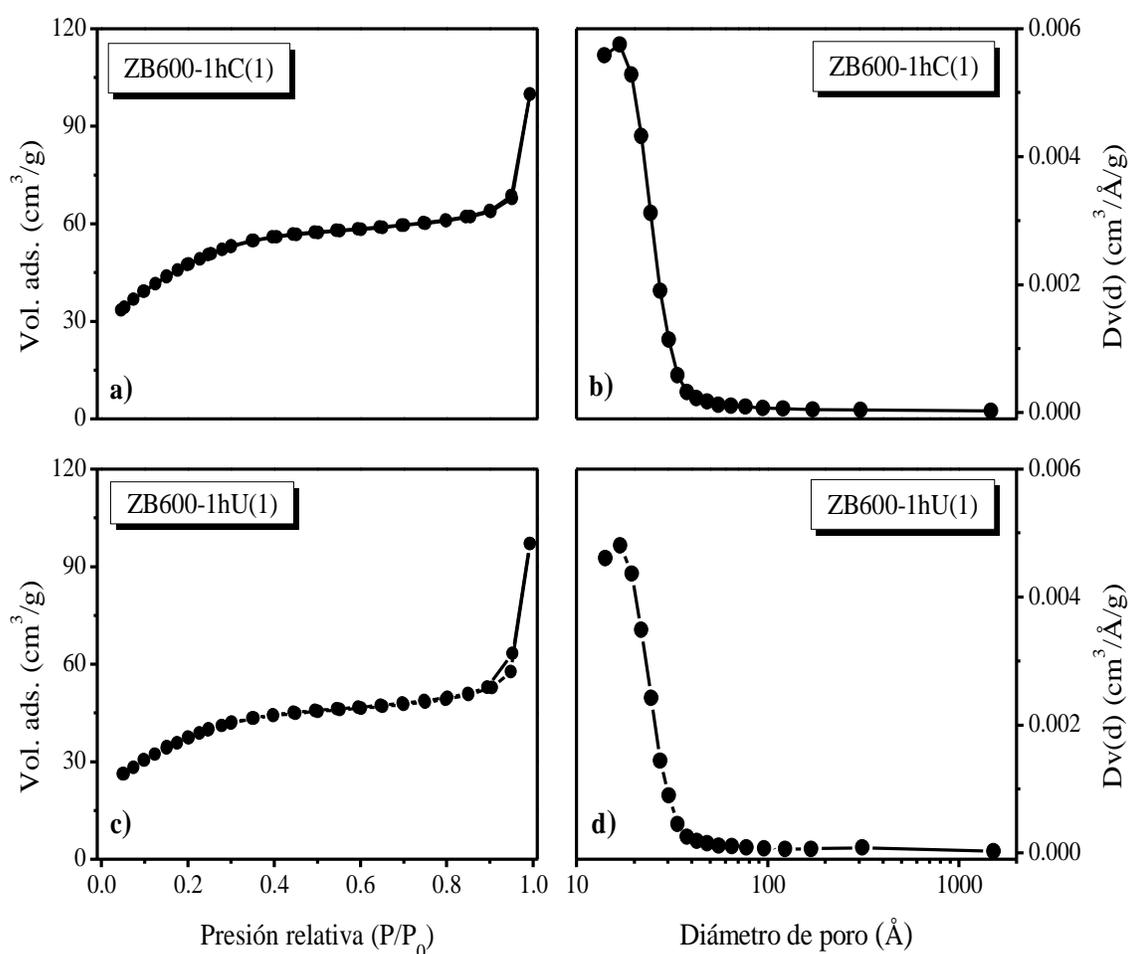


Figura 3.17 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 1 h de impregnación.

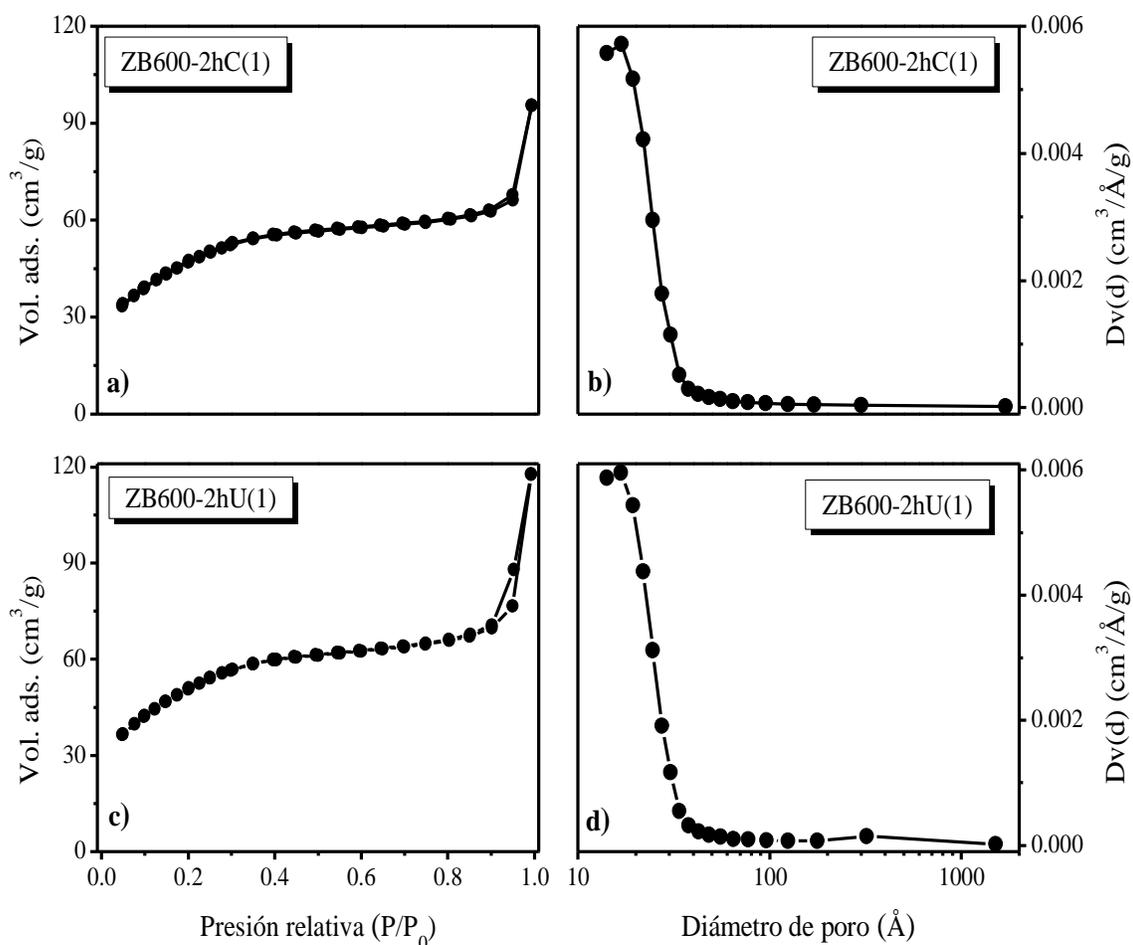


Figura 3.18 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 2 h de impregnación.

Una estrecha histéresis en el rango de presiones relativas de 0.9 a 1.0 es apreciable en los materiales modificados por el método ultrasónico. Sinhamahapatra y col., [46, 47] observaron un comportamiento similar en las isothermas de adsorción-desorción de N₂ desarrolladas por muestras de óxido de circonio sulfatado y boratado, presentando distribuciones de tamaño promedio de poro situadas en la región mesoporosa, pero en la frontera con la región microporosa (2-2.7 nm).

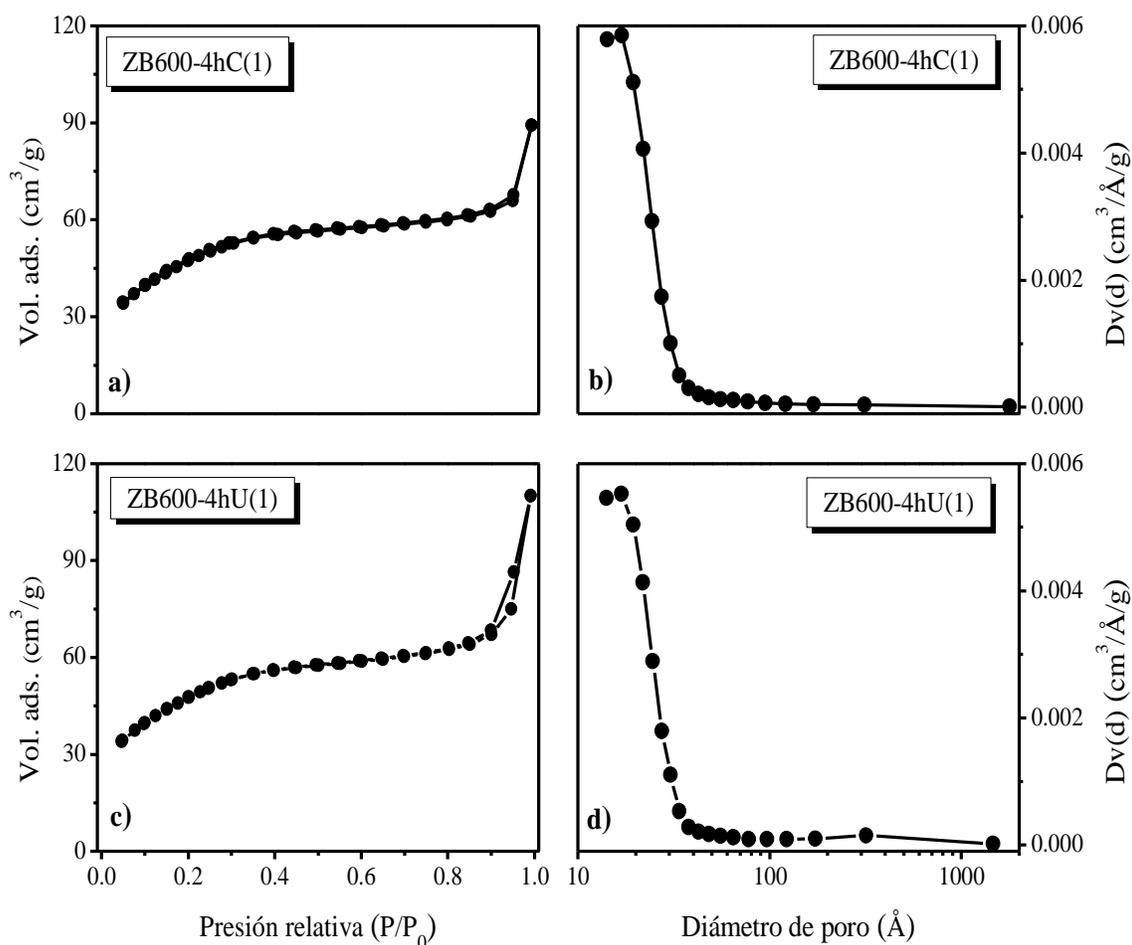


Figura 3.19 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de los materiales modificados con boro durante 4 h de impregnación.

La incorporación de boro promovió un aumento en el área específica de los materiales en comparación con el óxido de circonio puro, lo cual se reporta en la tabla 3.3; por tanto, el boro tuvo un efecto estabilizador evitando la sinterización de los óxidos durante la etapa de calcinación. En correlación con los análisis de difracción de rayos X, únicamente el material puro desarrolló una estructura cristalina, mientras que los sólidos modificados presentaron menor grado de cristalinidad (siendo principalmente amorfos); por ende, es congruente que los materiales conteniendo boro posean áreas específicas del orden de magnitud de 130-180 m²/g. En general, los sólidos mostraron similares propiedades texturales, independientemente al método o tiempo de modificación con ácido bórico.

Tabla 3.3 Propiedades texturales de los materiales preparados en la primera etapa.

Material	Área (m ² /g) ^a	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b	Diámetro de poro (Å) ^c
Z600(1)	5	0.04	14
ZB600-1hC(1)	168	0.15	17
ZB600-2hC(1)	166	0.15	17
ZB600-4hC(1)	166	0.14	17
ZB600-1hU(1)	134	0.15	17
ZB600-2hU(1)	179	0.18	17
ZB600-4hU(1)	168	0.17	17

^aDeterminada usando la ecuación BET.

^bVolumen total medido cerca de la presión de saturación.

^cObtenido mediante el método BJH.

El incremento en el área específica debido al tratamiento con ácido bórico también se observó en los óxidos de circonio preparados por Osiglio y Blanco [48], quienes emplearon agentes formadores de poros. Los sólidos que no se modificaron con el H₃BO₃ presentaron áreas específicas en el rango de 117-167 m²/g, usando polietilenglicol de diferentes pesos moleculares como formador de poros; sin embargo, una vez que los soportes se modificaron con el ácido, los valores de área aumentaron a 207-214 m²/g. Por otra parte, el volumen de poros también sufrió un ligero incremento, del mismo modo que en los materiales sintetizados en este trabajo, tal como se indica en la tabla 3.3.

3.1.5 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de las figuras 3.20 a 3.22 exhiben la morfología de muestras de óxido de circonio puro y modificado con boro. El material Z600(1) mostró partículas esféricas con heterogeneidad en su tamaño, observándose partículas hasta de 1 μ y tendencia a la formación de agregados (ver figura 3.20).

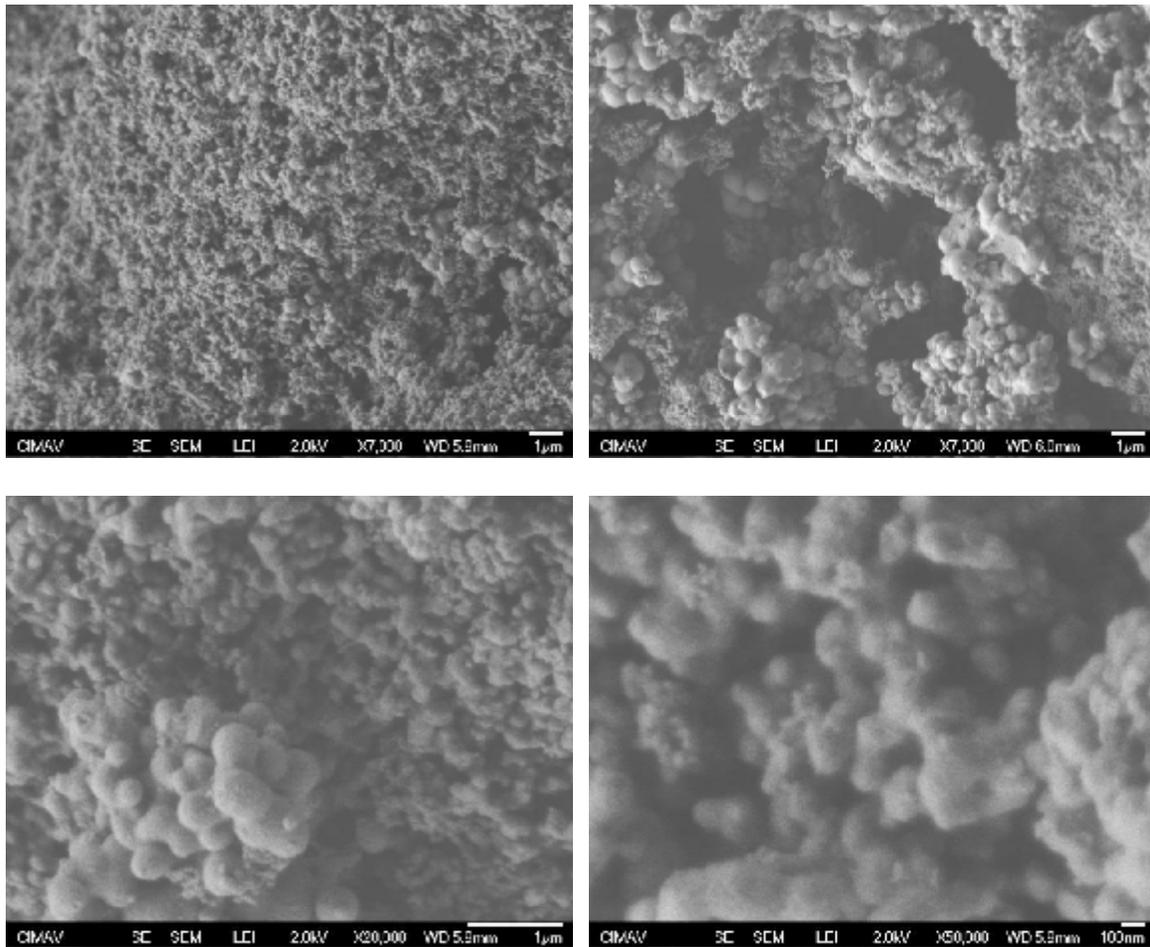


Figura 3.20 Micrografías a diferentes magnificaciones del material Z600(1).

En las micrografías del material ZB600-1hC(1) (ver figura 3.21) se observa la huella del proceso sol-gel, puesto que también están presentes partículas con similar morfología al material puro, prevaleciendo la tendencia esférica y la formación de aglomerados. El tamaño de las partículas que exhibe el sólido ZB600-1hC(1) comprende un rango de $0.5\text{--}1\ \mu$ y se observan pequeños agregados de partículas sobre la superficie de los agregados consolidados. Finalmente, las imágenes correspondientes al material modificado usando ultrasonido, ZB600-1hU(1), tienen similitud con su homólogo boratado, aunque los aglomerados van perdiendo su forma esferoidal transformándose en partículas alargadas de hasta $1\ \mu$ (ver figura 3.22), además de presentar un crecimiento de partículas más finas.

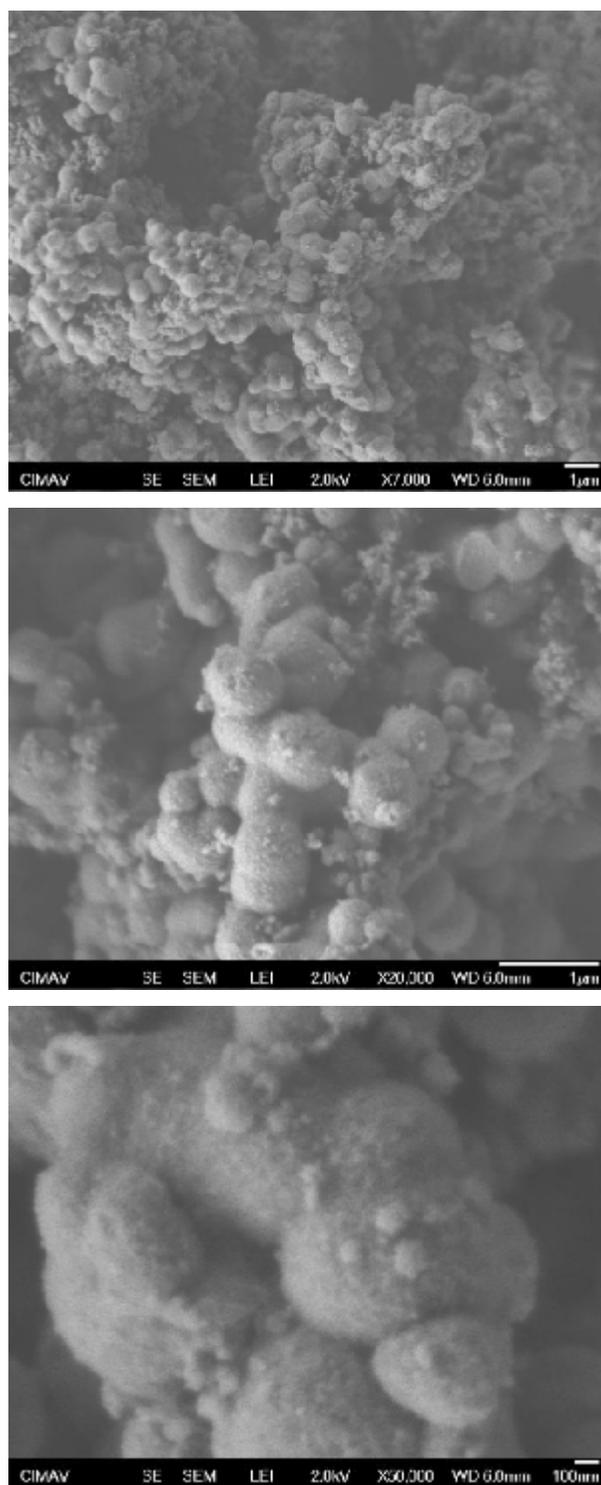


Figura 3.21 Micrografías a diferentes magnificaciones del material ZB600-1hC(1).

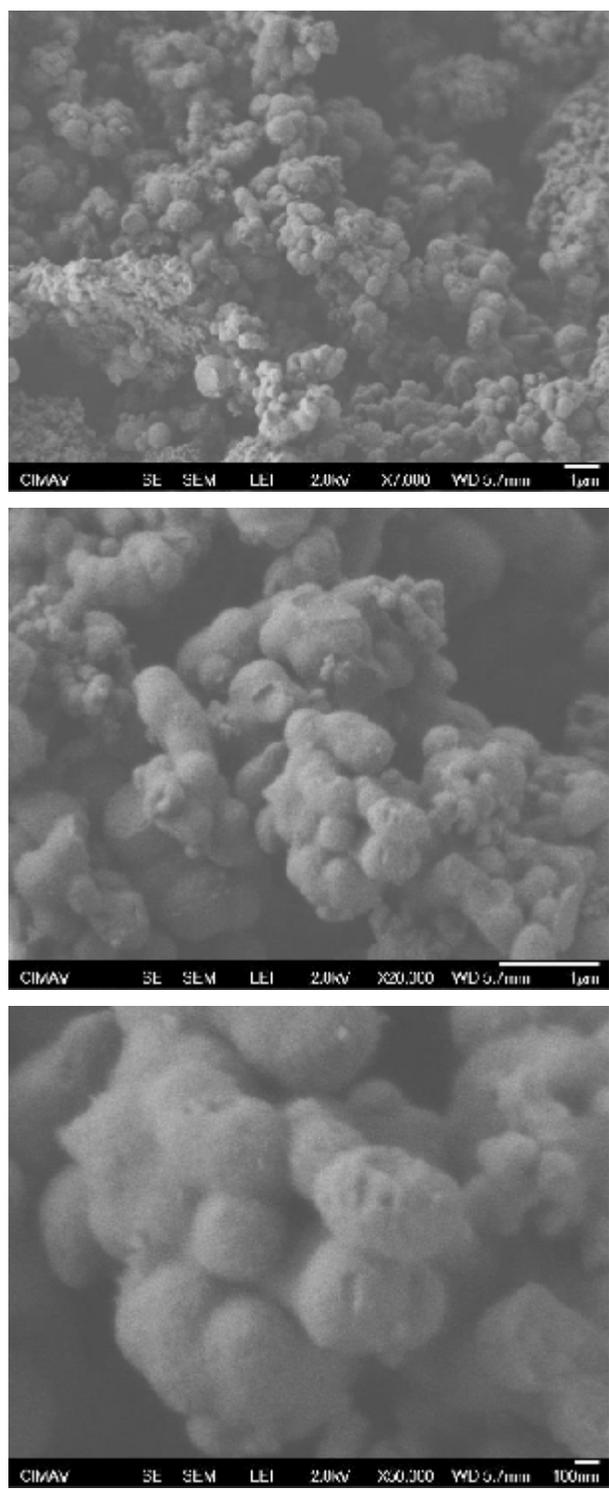


Figura 3.22 Micrografías a diferentes magnificaciones del material ZB600-1hU(1).

En las figuras 3.23 a 3.26 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Este análisis permitió corroborar la presencia de boro en los materiales modificados ZB600-1hC(1) y ZB600-1hU(1).

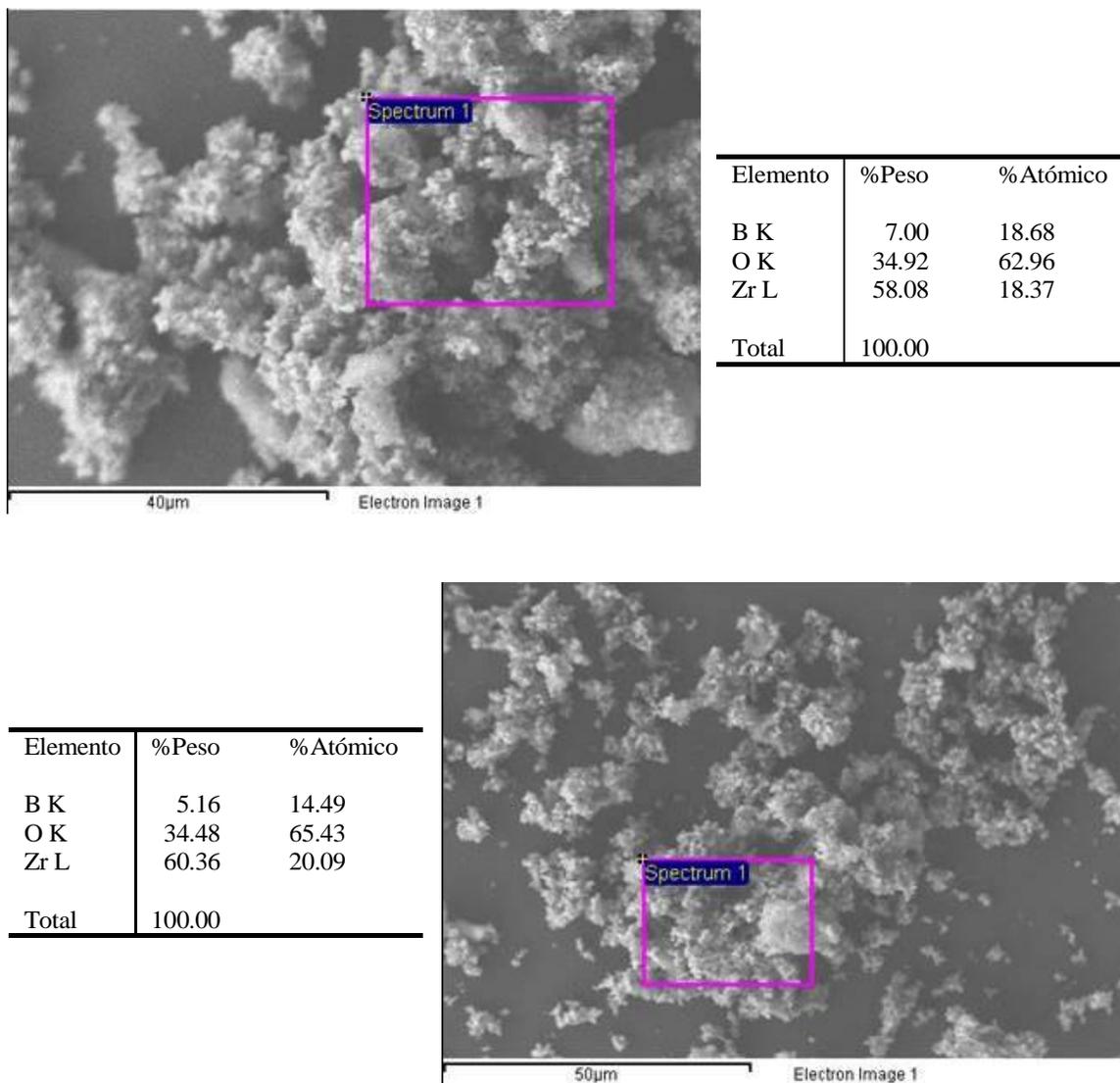


Figura 3.23 Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hC(1).

La impregnación del precursor del óxido de circonio con el ácido bórico se realizó con la finalidad de depositar 3.7% peso teórico de boro. En el caso del material ZB600-1hC(1), este análisis reveló una mayor cantidad de boro en las zonas analizadas, por lo cual puede indicarse que el método de impregnación convencional resultó menos efectivo para la dispersión de boro.

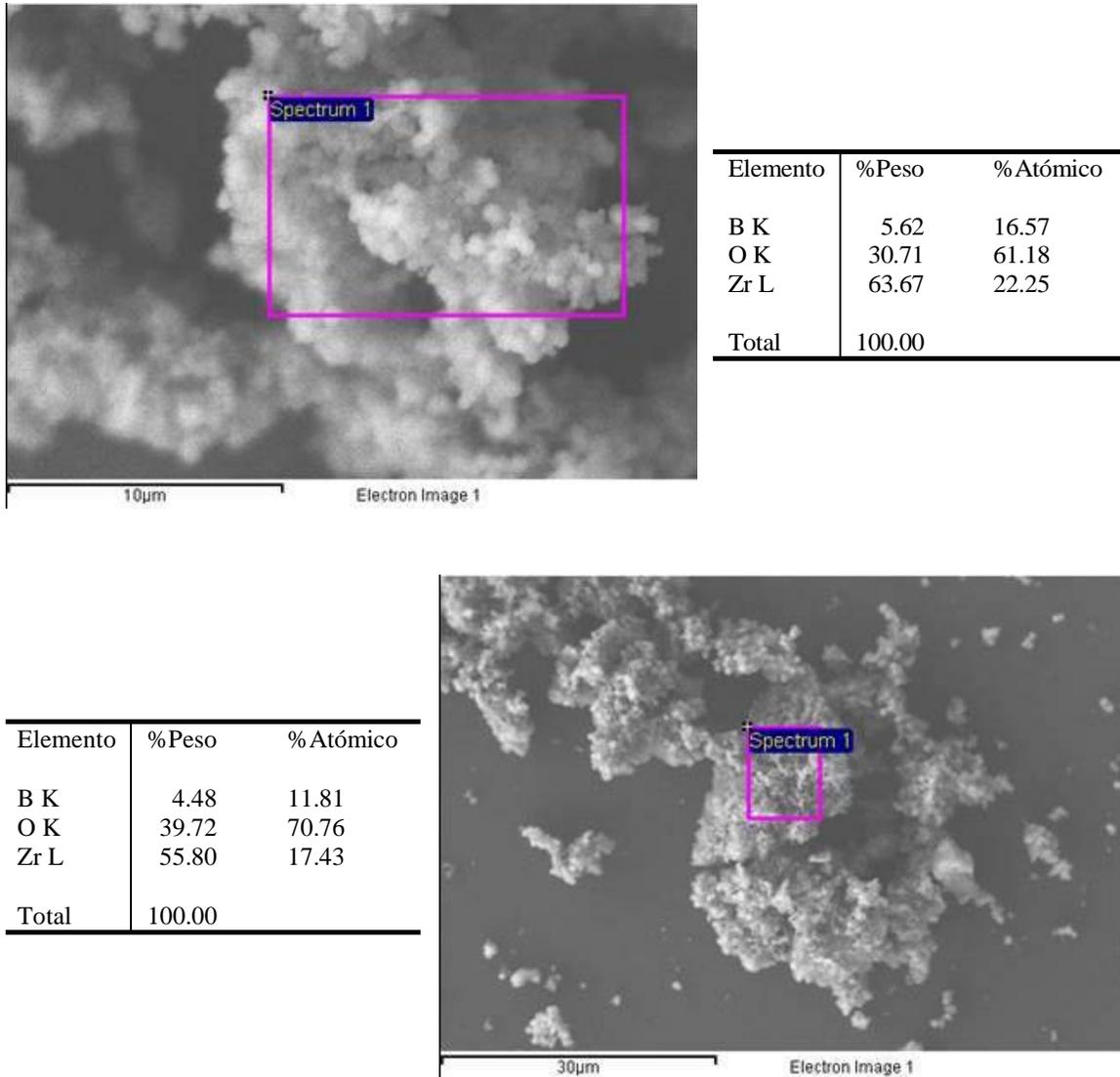


Figura 3.24 Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hC(1).

Los resultados correspondientes al material ZB600-1hU(1) indicaron una cantidad cercana al porcentaje teórico deseado, con lo cual se infiere que en las zonas analizadas existe una buena dispersión del boro. Esto puede ser atribuido al uso de ultrasonido como medio de agitación para la preparación de este material.

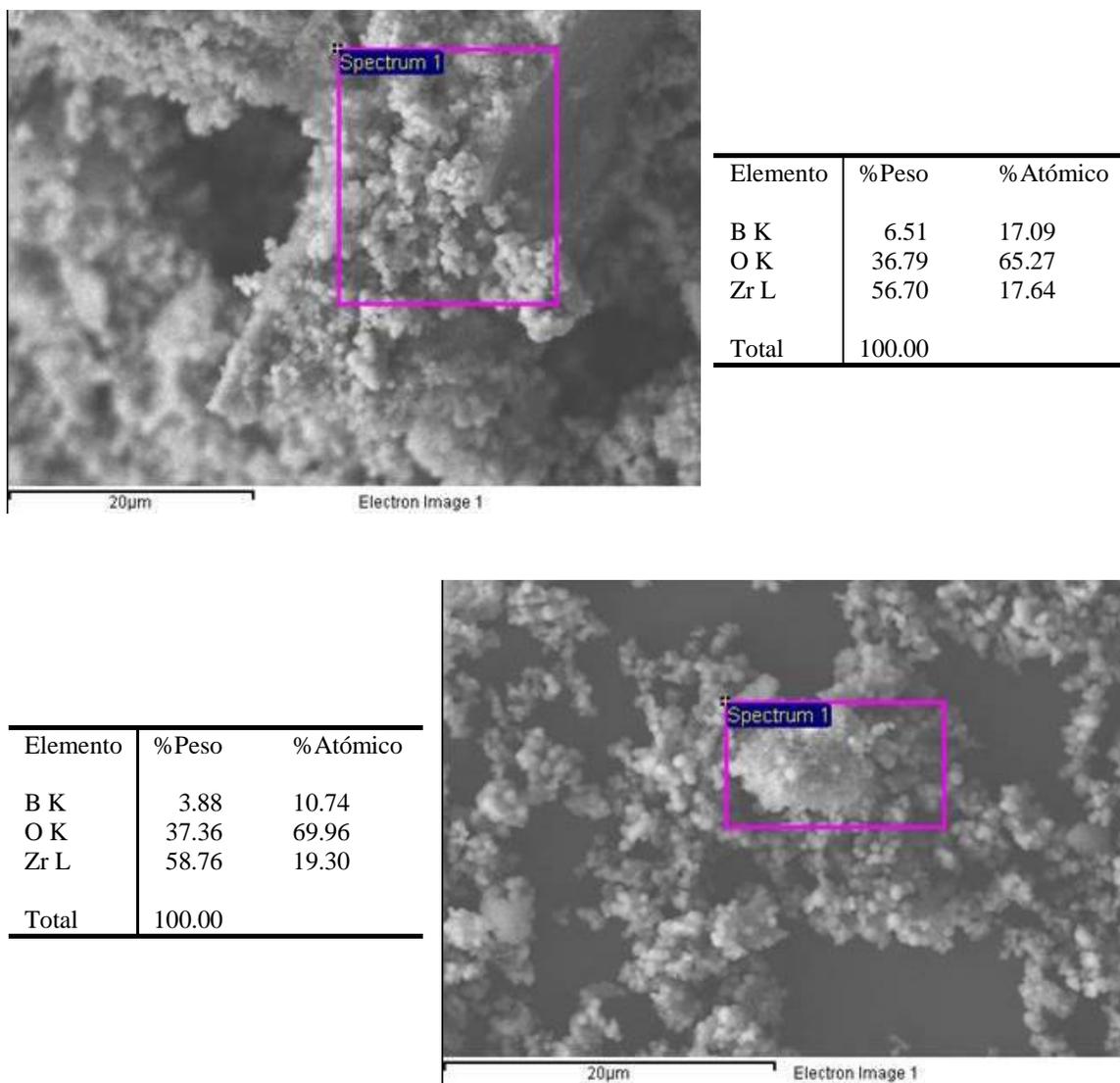


Figura 3.25 Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hU(1).

La utilización de ultrasonido conduce a la formación de burbujas que colapsan de forma implosiva (cavitación) creando condiciones extremas de intenso calor local que se disipa rápidamente. Estos fenómenos ocasionan el rompimiento de enlaces y mejoran los procesos de difusión debido a la turbulencia generada.

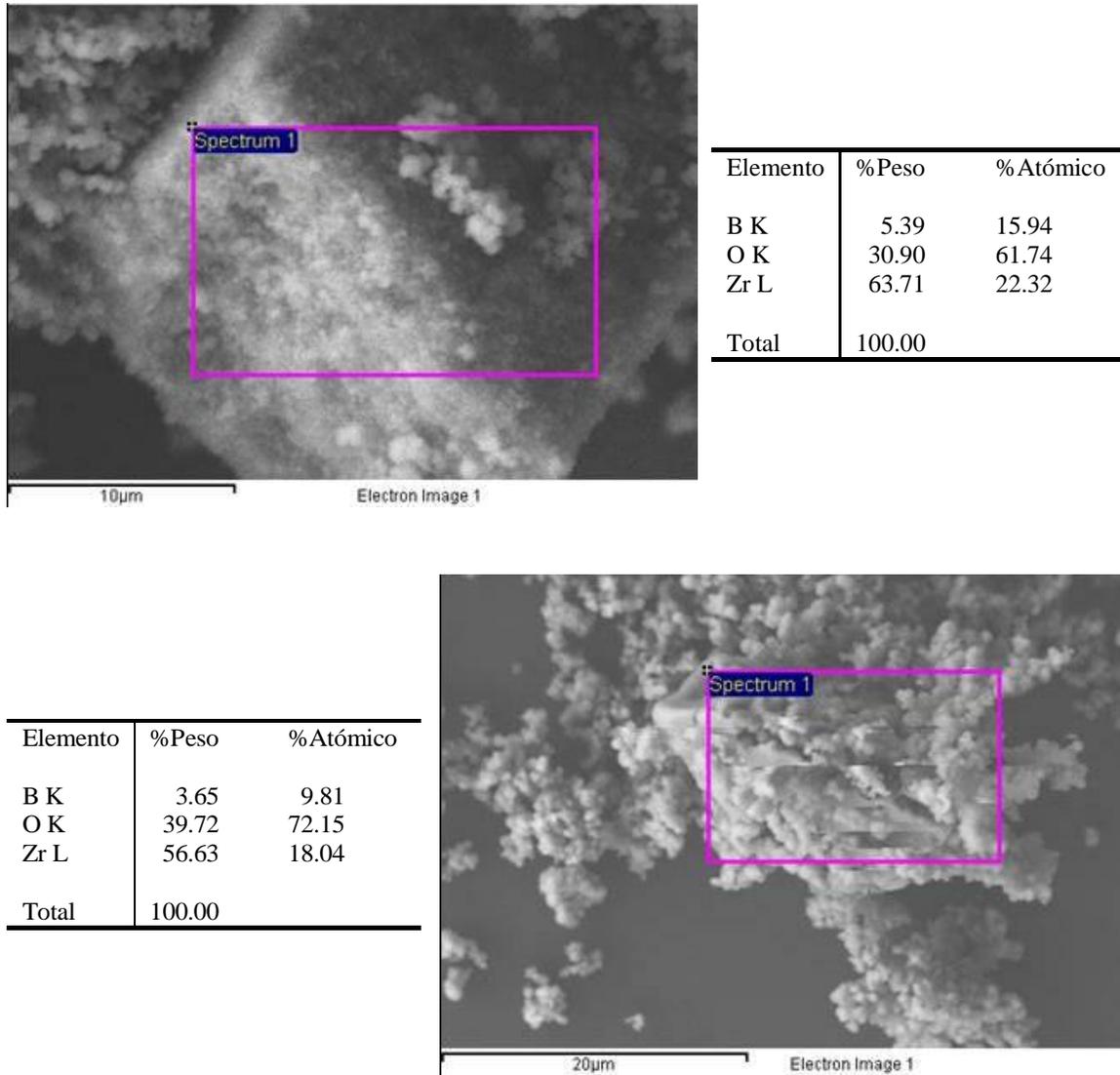


Figura 3.26 Espectroscopia de energía dispersiva del material ZB600-1hU(1).

Aboul-Fotouh [49] señaló que la energía ultrasónica afectó la morfología superficial de la alúmina halogenada. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observaron cristales más pequeños en los sólidos halogenados empleando irradiación ultrasónica, en comparación con la alúmina halogenada mediante un método convencional. Los materiales ultrasonificados presentaron partículas altamente dispersas.

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

La acidez superficial de los materiales sintetizados se determinó mediante titulación potenciométrica con solución de n-butilamina en acetonitrilo [50, 51]. En la tabla 3.4 se observa que la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sólidos modificados con boro fue superior a 200 mV, mostrando una ligera diferencia en los valores de M.F.A. por efecto del tratamiento o tiempo de modificación; mientras que el óxido de circonio alcanzó únicamente -28 mV como valor de M.F.A.

Tabla 3.4 Propiedades ácidas de los materiales preparados en la primera etapa.

Material	M.F.A. (mV)	Acidez total (meq de n-BTA/g)
Z600(1)	-28	0.28
ZB600-1hC(1)	244	0.52
ZB600-2hC(1)	266	0.54
ZB600-4hC(1)	237	0.52
ZB600-1hU(1)	277	0.62
ZB600-2hU(1)	235	0.44
ZB600-4hU(1)	225	0.45

Por otra parte, el número total de miliequivalentes de n-butilamina, necesarios para la neutralización, confirmó también una mayor concentración de sitios ácidos en estos materiales respecto a su homólogo puro Z600(1).

En la figura 3.27 se presenta la curva de neutralización del material Z600(1), el cual exhibió únicamente sitios ácidos débiles ($-100 < E < 0$ mV). En dicho perfil se observa una rápida neutralización de los sitios ácidos, alcanzándose el equilibrio a -66 mV. Esto refleja la débil acidez del sólido que no fue tratado con ácido bórico.

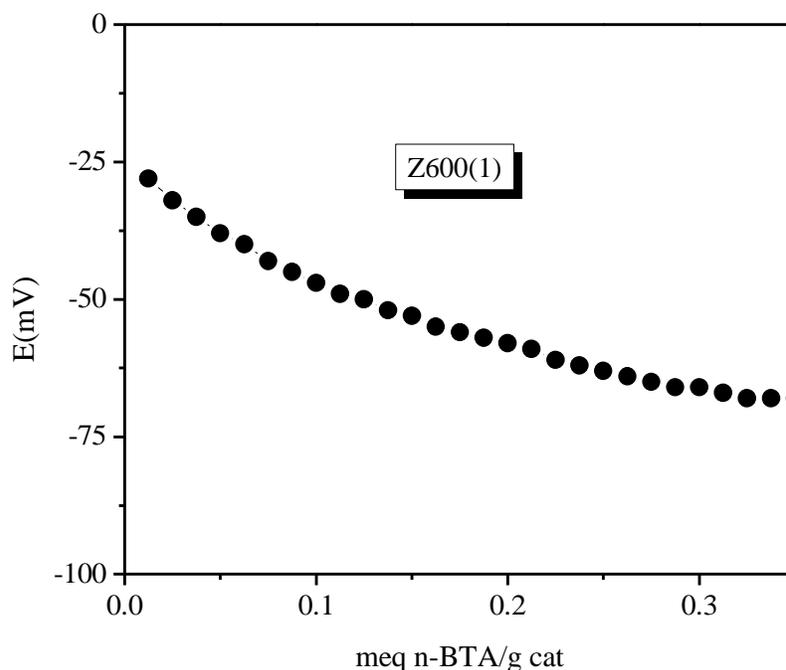


Figura 3.27 Perfil de neutralización del sólido Z600(1).

En cambio, en las figuras 3.28 a 3.30 se puede apreciar una tendencia diferente en las curvas de neutralización con respecto al perfil del óxido puro. El marcado efecto que tuvo la incorporación del boro en los óxidos modificados generó catalizadores con mayor acidez superficial en comparación con el sólido sin modificar.

La impregnación de los precursores catalíticos usando ácido bórico originó sitios ácidos fuertes ($0 < E < 100$ mV) y muy fuertes ($E > 100$ mV) en todas las muestras. No obstante, entre estos materiales es evidente que la curva del ZB600-1hU(1) engloba una mayor concentración total de sitios ácidos, siendo incluso superior a su homólogo modificado ZB600-1hC(1).

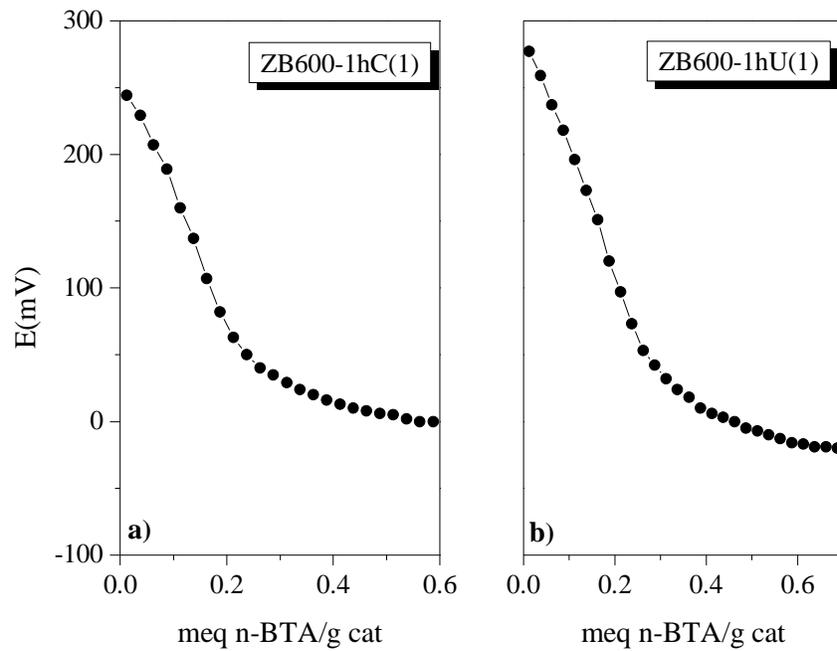


Figura 3.28 Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 1 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

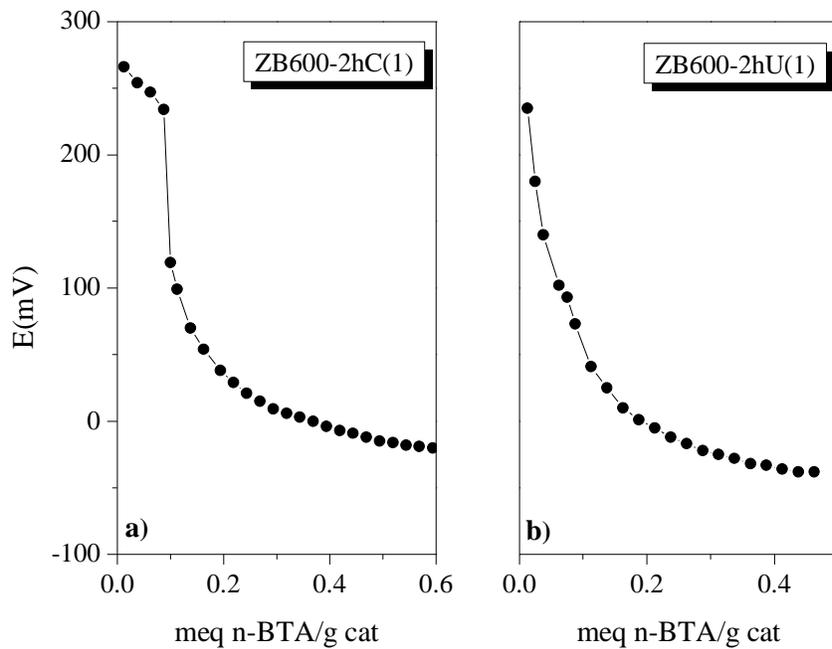


Figura 3.29 Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 2 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

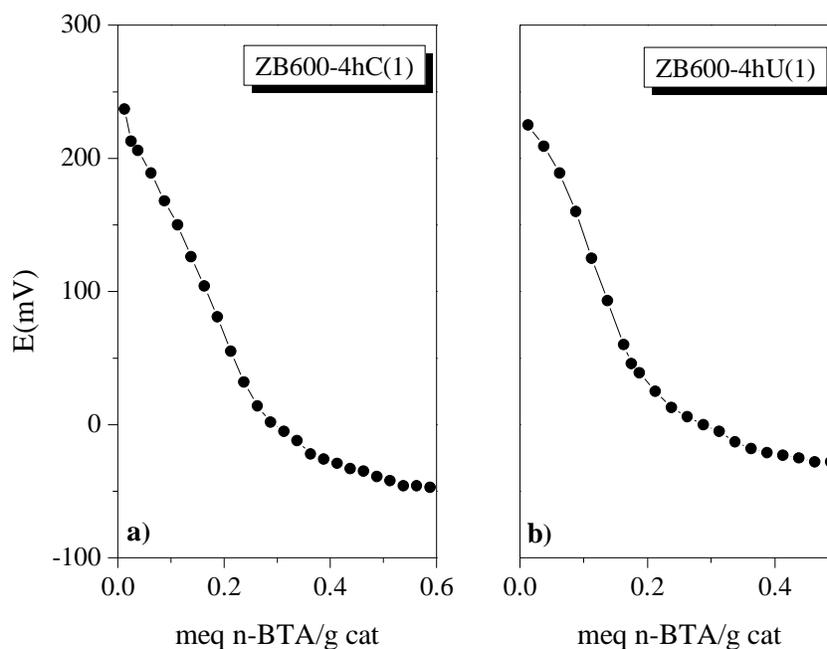


Figura 3.30 Perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro durante 4 h de impregnación: a) método convencional, b) método ultrasónico.

El incremento en la acidez superficial de los sólidos modificados con boro concuerda con lo reportado por Osiglio y Blanco [48], quienes analizaron muestras de óxido de circonio boratado mediante titulación potenciométrica con n-BTA. Las muestras mencionadas se sintetizaron por el método micelar y empleando polietilenglicol como agente formador de poros. En los perfiles de neutralización de los sólidos modificados con boro se observaron valores de M.F.A. en el rango de 145-205 mV, mientras que en los sólidos sin modificar los valores comprendieron el rango de 95-160 mV. Esto evidenció el efecto de la adición de boro sobre las propiedades ácidas de los materiales.

3.1.7 Descomposición de etanol

En la figura 3.31 se presentan los resultados obtenidos empleando el óxido de circonio puro, Z600(1), como catalizador de la reacción de descomposición de etanol. Cabe señalar que este material fue prácticamente inactivo a 275°C, logrando apenas un 0.5% de conversión.

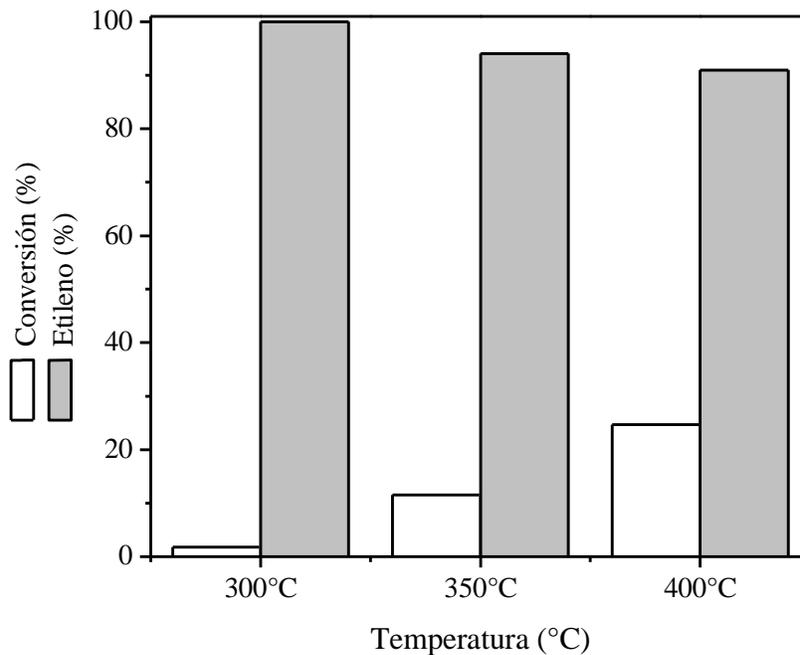


Figura 3.31 Descomposición de etanol a distintas temperaturas usando el catalizador Z600(1).

Como puede observarse en la figura 3.31, al incrementar la temperatura de reacción se obtuvieron conversiones del 2, 12 y 25%, respectivamente para las temperaturas de 300, 350 y 400°C; al mismo tiempo, la selectividad hacia etileno disminuyó del 100 al 91%, sin haberse formado dietil éter. Sin embargo, la reacción procedió principalmente vía deshidratación. Los valores de conversión y selectividad corresponden al promedio de 60 minutos de reacción monitoreada.

El desempeño catalítico del material Z600(1) está en concordancia con su débil acidez, pues los resultados de la titulación potenciométrica con n-BTA indicaron que los sitios ácidos presentes en este sólido son de carácter débil, alcanzando un valor de M.F.A. de -28 mV. Además, este material presentó un muy bajo valor de área específica ($5 \text{ m}^2/\text{g}$).

En las figuras 3.32 a 3.35 se presentan los resultados de la descomposición de etanol usando los catalizadores modificados con boro, observándose un notable aumento en los valores de conversión coincidiendo con el incremento en la acidez de estos materiales.

En efecto, en todos los casos se obtuvieron productos de deshidratación, confirmando el carácter predominantemente ácido de los sólidos sintetizados.

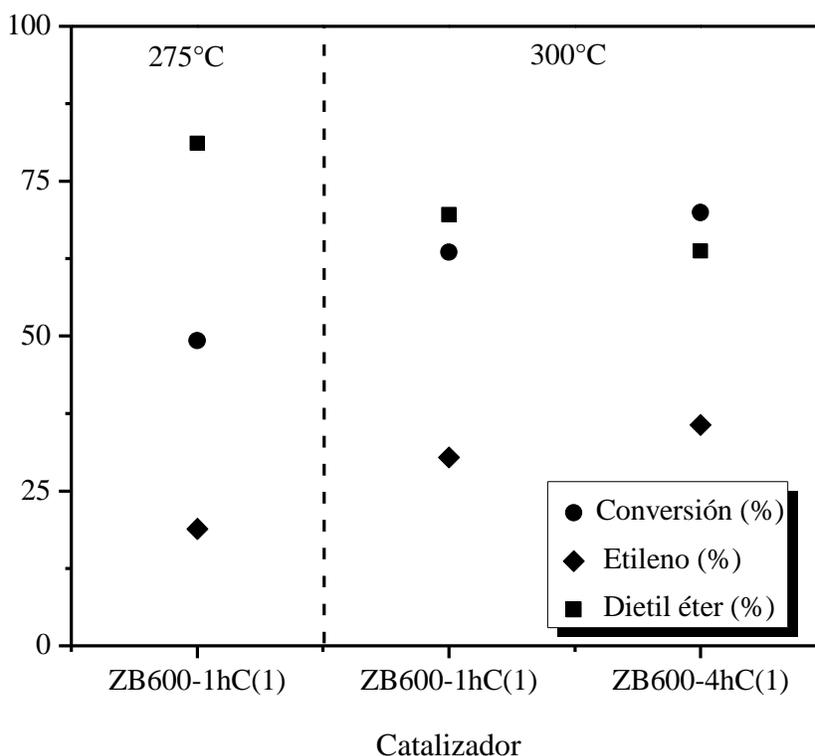


Figura 3.32 Descomposición de etanol a 275°C y 300°C usando los catalizadores modificados con boro por el método convencional.

Cuando se evaluó el sólido ZB600-1hC(1) se obtuvo alrededor del 50% de conversión a 275°C, temperatura a la cual el óxido de circonio puro resultó inactivo, y con el aumento en la temperatura de reacción la conversión se incrementó a cerca del 65%. Se debe agregar también que el catalizador ZB600-4hC(1) fue ligeramente más activo, obteniéndose una conversión del 70% a 300°C (ver figura 3.32). Además, los tres materiales impregnados con H_3BO_3 mediante el método convencional fueron evaluados a 350°C (ver figura 3.33). Es preciso señalar que estos sólidos presentaron un desempeño similar en reacción. A esta temperatura se alcanzó el 100% de conversión, y se obtuvo una mayor selectividad hacia la producción de la olefina.

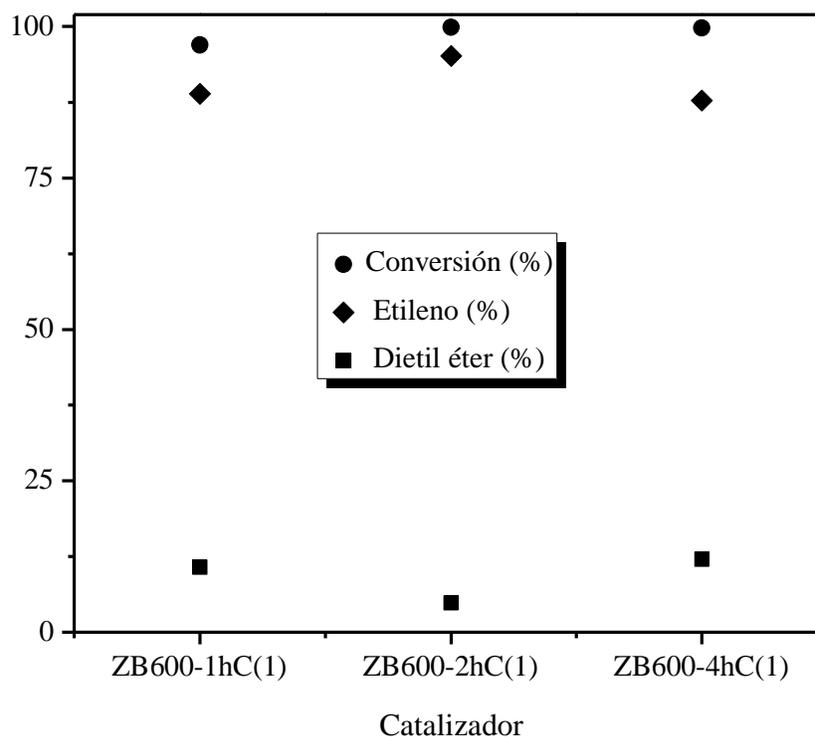


Figura 3.33 Descomposición de etanol a 350°C usando los catalizadores modificados con boro por el método convencional.

En particular, la deshidratación del etanol produce etileno vía reacción intramolecular y dietil éter vía reacción intermolecular. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la deshidratación de etanol a etileno se incrementa con el aumento de la temperatura de reacción, mientras que la formación de dietil éter se reduce [52-55]. Esto último concuerda con la distribución de productos mostrada en las figuras 3.32 y 3.33.

Por otro lado, los materiales impregnados por el método ultrasónico mostraron un mejor desempeño en reacción, obteniéndose hasta un 100% de conversión cuando se evaluó a 300°C el catalizador modificado durante 1 h, ZB600-1hU(1) (ver figura 3.34). Esto concuerda con los resultados de titulación potenciométrica con n-BTA, puesto que el sólido más activo presentó mayor acidez total (0.62 meq de n-BTA/g) y superior M.F.A (277 mV).

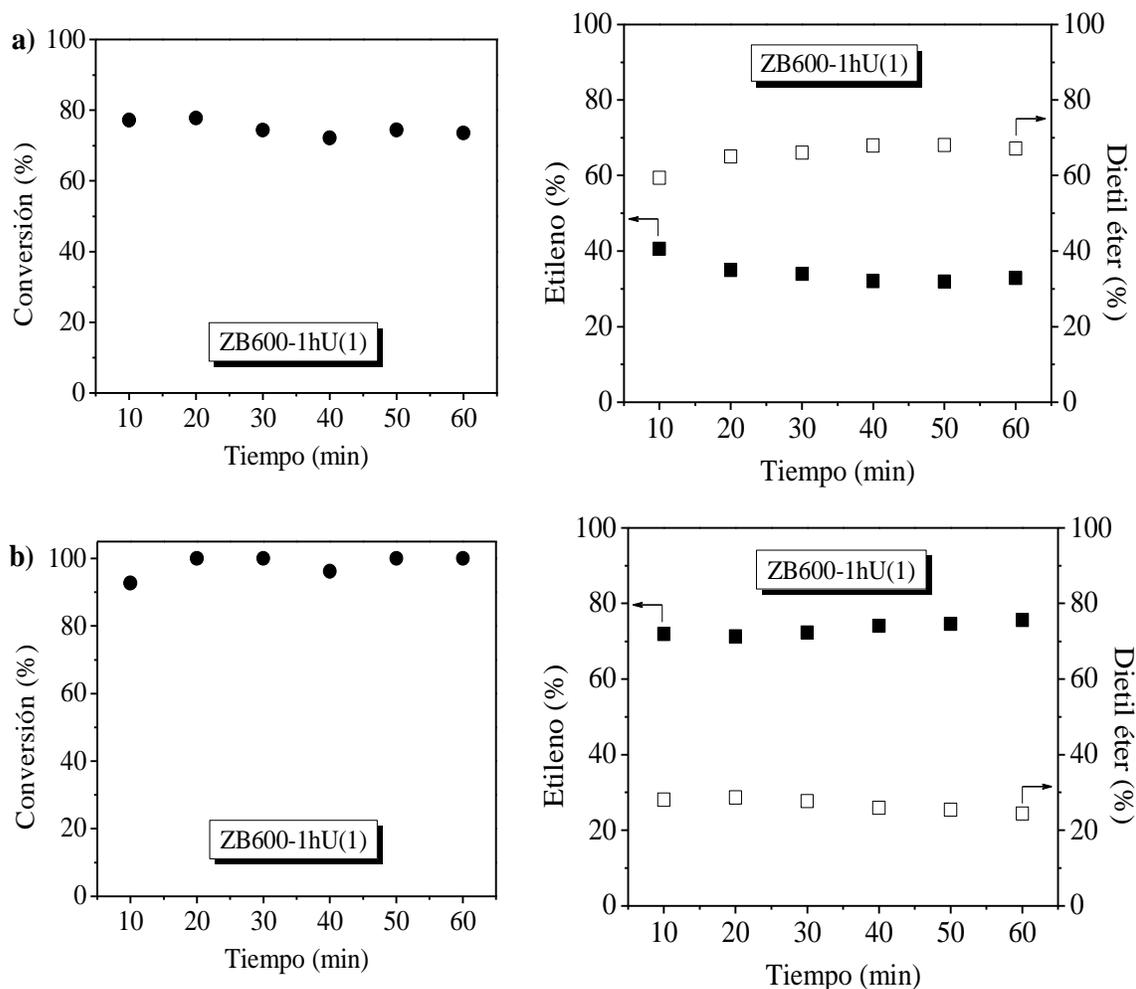


Figura 3.34 Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-1hU(1).

Recientemente, Aboul-Fotouh [49] concluyó que la irradiación ultrasónica mejoró el desempeño de la alúmina halogenada. Aunque es importante aclarar que en dicho estudio el proceso de impregnación fue llevado a cabo durante 1 h usando un sonotrodo de titanio como medio de irradiación ultrasónica. Los catalizadores de γ -Al₂O₃, halogenados con cloro o flúor, incrementaron su acidez en comparación con los catalizadores halogenados por medio de agitación convencional.

No obstante, los catalizadores ZB600-2hU(1) y ZB600-4hU(1), aunque fueron ligeramente menos ácidos, también presentaron mayores valores de conversión en comparación con catalizadores de la otra serie (ver figuras 3.35 y 3.36).

Por lo tanto, es posible sugerir un efecto sinérgico entre la incorporación del boro y su dispersión en el soporte influenciada por el método de impregnación, conduciendo así a la obtención de catalizadores más activos comparados con los modificados mediante un método convencional.

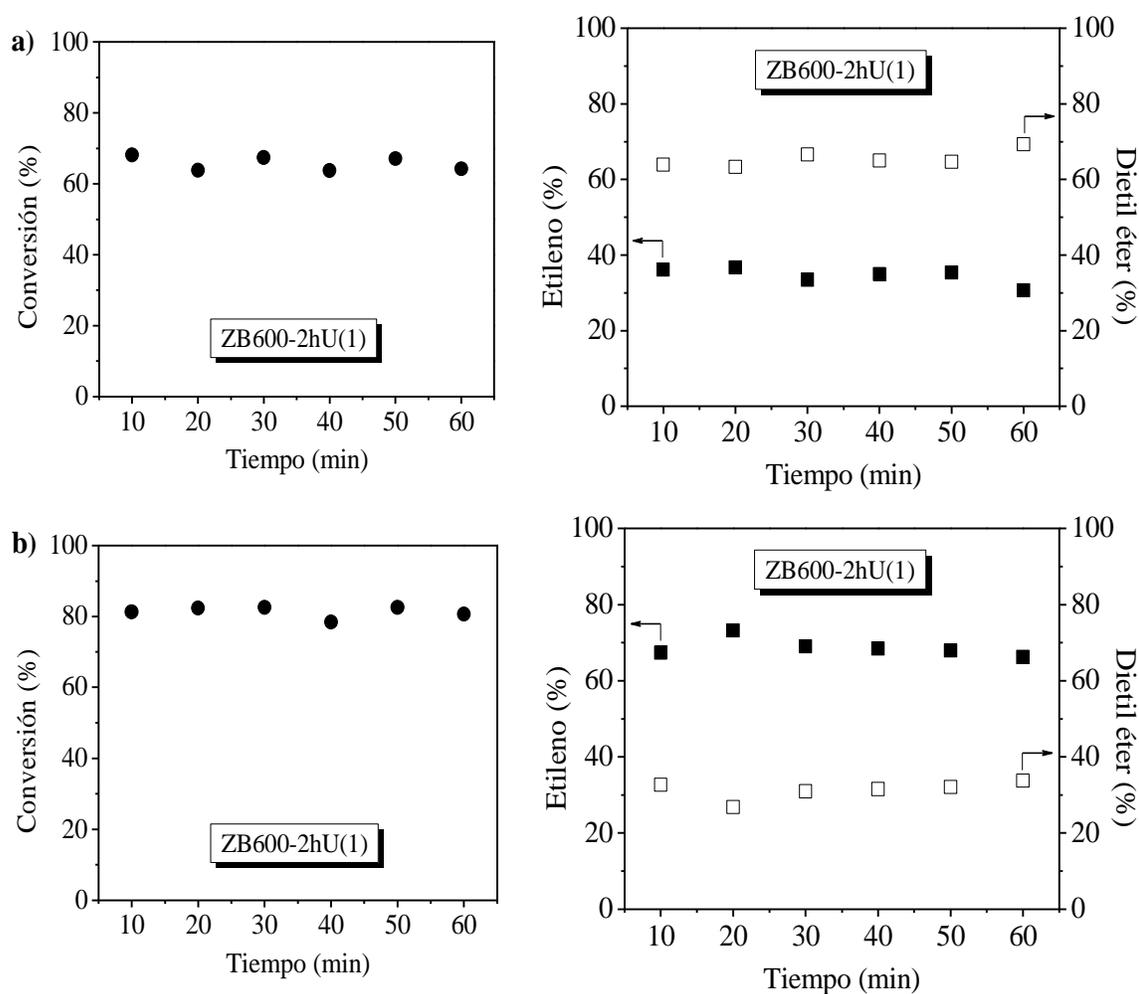


Figura 3.35 Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-2hU(1).

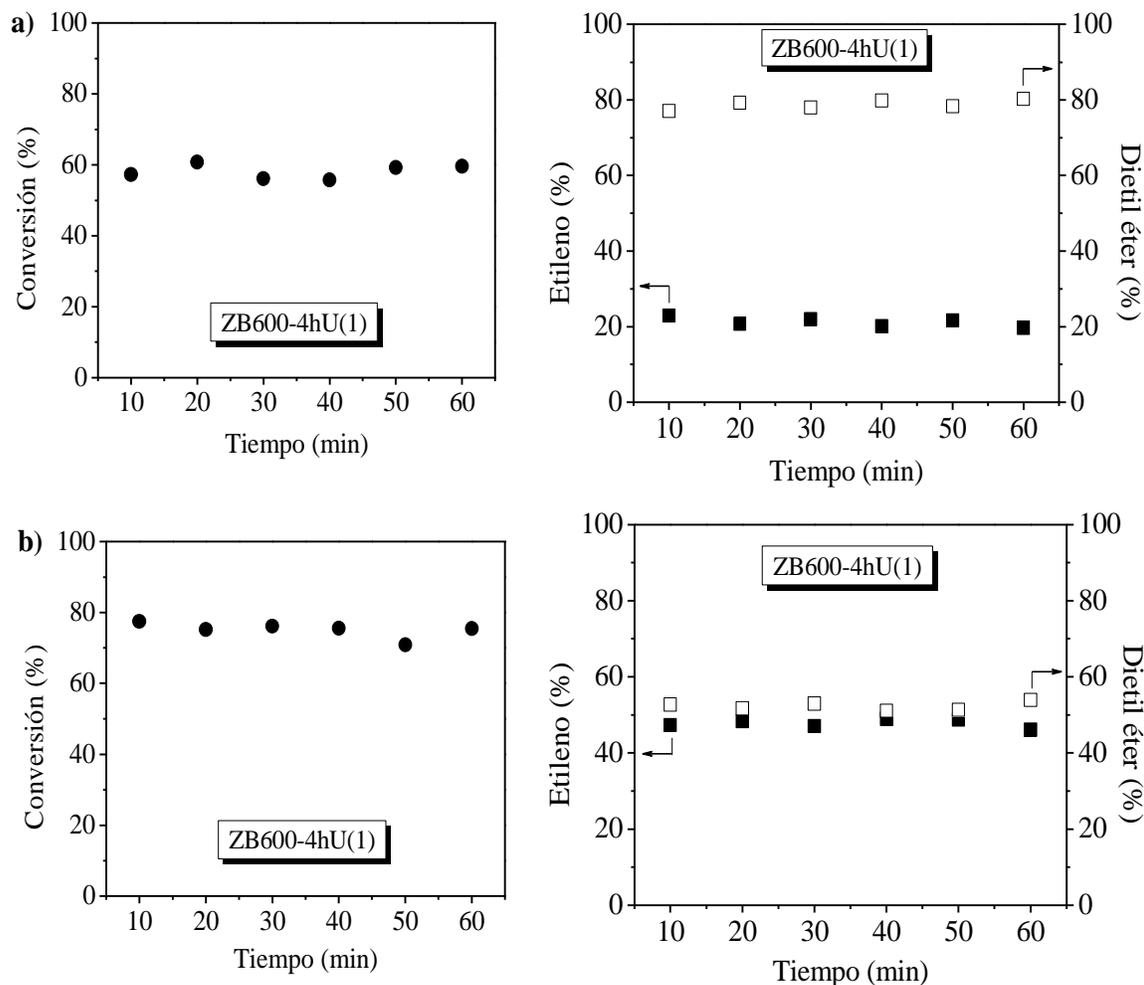


Figura 3.36 Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 275°C (a) y 300°C (b) usando el catalizador ZB600-4hU(1).

En la figura 3.37 se exponen los valores de conversión de los sólidos en función de su M.F.A. Los resultados de la reacción llevada a cabo a 300°C indican que los sólidos modificados mediante agitación convencional presentaron un comportamiento semejante; sin embargo, se obtuvieron mayores niveles de conversión con los catalizadores modificados mediante agitación asistida por ultrasonido, siguiendo la tendencia acorde con los valores de máxima fuerza ácida: ZB600-1hU(1) > ZB600-2hU(1) > ZB600-4hU(1).

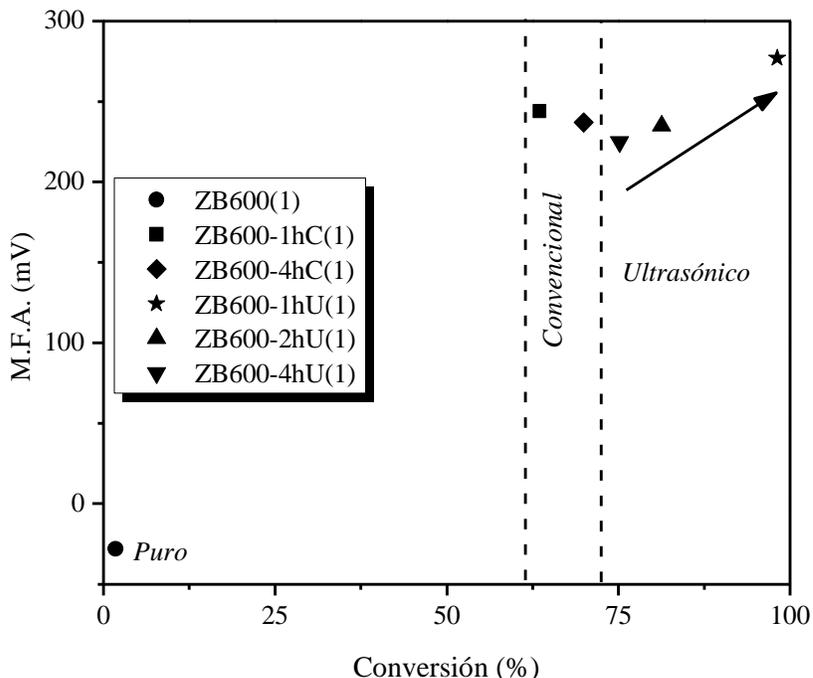


Figura 3.37 Conversión de etanol a 300°C como función de la M.F.A. de los catalizadores.

En relación con la selectividad, la distribución de los productos de reacción indica también influencia debido al método de impregnación. A 300°C, los catalizadores ZB600-1hC(1) y ZB600-4hC(1) fueron preferentemente selectivos hacia la formación de dietil éter (64-70%), mientras que la generación de etileno se incrementó (48-73%) al evaluar a los sólidos de la serie modificada por ultrasonido. De hecho, puede destacarse que la distribución de productos es inversa para los catalizadores impregnados durante 1 h, lo cual sugiere que la superficie de los sólidos favorece ya sea un mecanismo de eliminación para producir la olefina o bien un mecanismo de sustitución que conduce a la formación del éter.

3.1.7.1 Prueba de reacción con material fresco y usado

Una característica deseada en catalizadores sólidos ácidos es su reutilización en reacción. La literatura sobre la reciclabilidad de circonia modificada con boro es escasa, y tales estudios implican el uso de este catalizador en reacciones realizadas en fase líquida y a bajas temperaturas (90-150°C).

En general, después de al menos tres ciclos de reacción, sólo se observó una ligera disminución en el rendimiento del producto deseado en las reacciones de benzoilación de anisol [7], transesterificación de β -cetoésteres [9] y acetilación de 2-fenoxietanol [10].

En este trabajo se optó por probar la reutilización del catalizador ZB600-1hU(1), el cual presentó un mejor desempeño en la descomposición del etanol. En este caso, la reacción se llevó a cabo a 250°C y la conversión fue estable alrededor del 28%, tanto con el catalizador fresco como con el material usado (ver figura 3.38). Por otra parte, la selectividad se orientó principalmente hacia la formación de dietil éter, como consecuencia de una temperatura de reacción más baja en comparación con los resultados a 275°C y 300°C. La distribución de productos no presentó cambios relevantes cuando el catalizador se reutilizó.

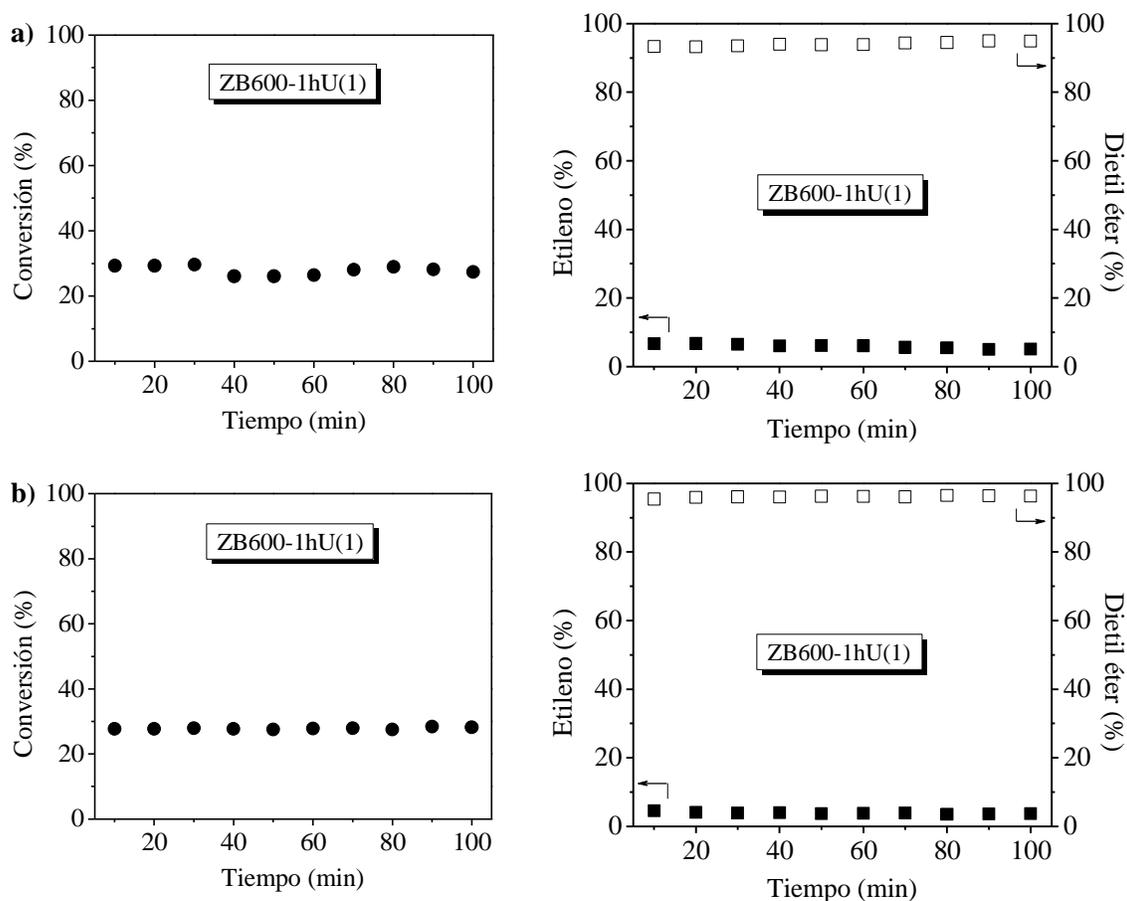


Figura 3.38 Conversión y selectividad en la descomposición de etanol a 250°C usando el catalizador ZB600-1hU(1): a) Fresco, b) Usado.

Después de monitorear durante 100 minutos la reacción llevada a cabo empleando el catalizador usado, se realizó un experimento para determinar su estabilidad hidrotérmica, inyectando agua directamente en la sección de reacción. Los resultados de la actividad catalítica después de la inyección se presentan en la figura 3.39, en la cual también se incluyen los datos obtenidos durante la evaluación catalítica (antes de introducir agua).

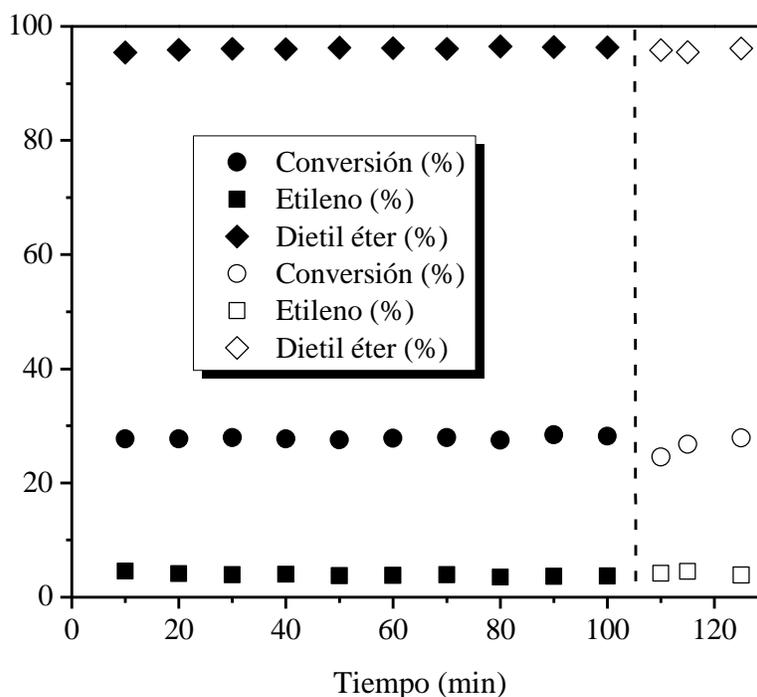


Figura 3.39 Prueba de estabilidad hidrotérmica (símbolos claros) en la descomposición de etanol a 250°C empleando el catalizador usado ZB600-1hU(1).

Los valores de conversión del alcohol y selectividad a dietil éter y etileno, posteriores a los 100 minutos de reacción, se obtuvieron después de realizar inyecciones de 2 μL de agua cada una. En principio, la conversión disminuyó ligeramente (3%); sin embargo, a 115 y 125 minutos el catalizador recupera la actividad promedio obtenida antes de la inyección de agua. La distribución de los productos de reacción tampoco presentó cambios significativos.

Esta prueba asienta un precedente, puesto que el agua es considerada un veneno catalítico. Por ejemplo, la adsorción de agua sobre el catalizador inhibe fuertemente la reacción de deshidratación de metanol, puesto que el agua compite con la molécula de alcohol

para adsorberse sobre los sitios ácidos. Además, el incremento del contenido de agua local debilita la fuerza ácida del catalizador [56].

En el estudio realizado por Vanoye y col., [56] se reportó que la presencia de agua (20% mol) presentó un efecto negativo sobre la actividad catalítica de una zeolita comercial en la deshidratación de metanol efectuada en el rango de 150-200°C. La conversión de metanol disminuyó hasta un 22% respecto a la conversión obtenida sin la presencia de agua.

El sólido ZB650-1hU(1) usado después del primer ciclo de reacción a 250°C, así como una muestra de este catalizador posterior a su evaluación hidrotérmica, se analizaron mediante espectroscopia infrarroja con el objeto de comprobar la presencia de boro (ver figura 3.40).

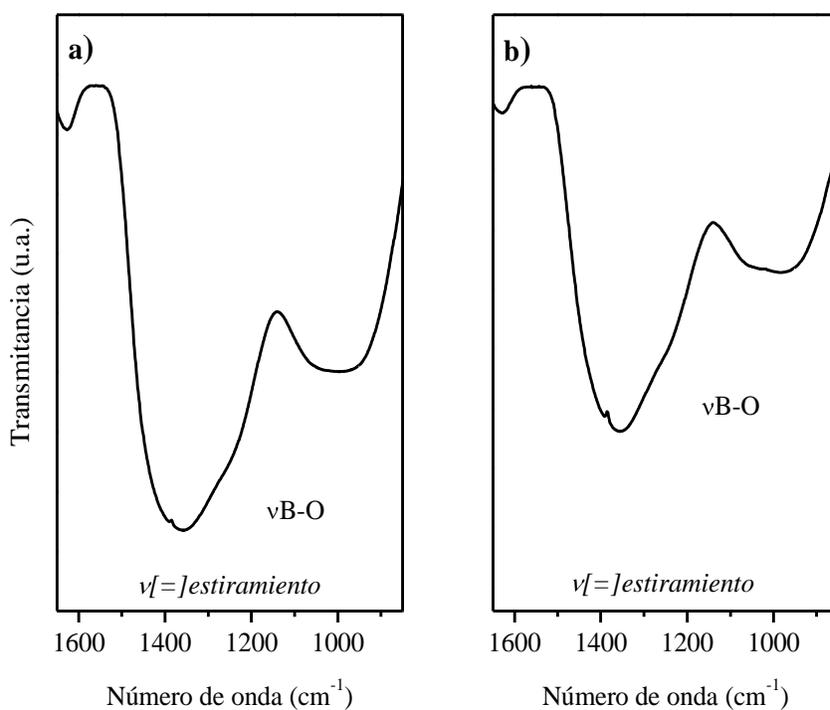


Figura 3.40 Espectros FT-IR del material ZB600-1hU(1): a) después del primer ciclo de reacción, b) después de la prueba hidrotérmica.

En los espectros correspondientes se observa que prevalecen las bandas atribuidas a estiramientos de enlaces B-O en la región de 1500-900 cm^{-1} . Por tanto, se puede señalar que el boro interactúa fuertemente con la matriz del óxido de circonio.

3.2 Segunda etapa

En la segunda etapa del proyecto se prepararon óxidos de circonio calcinados a 550, 650 y 750°C. Estos sólidos se evaluaron en una reacción modelo, comparando su desempeño contra óxidos de circonio modificados con boro calcinados bajo las mismas condiciones. Una vez determinada la temperatura de calcinación que generó los materiales más activos, se sintetizaron también óxidos de circonio modificados con boro y distintas cantidades de praseodimio (calcinados a 650°C).

3.2.1 Difracción de rayos X

En esta sección se exponen los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados. En la figura 3.41 se presentan los difractogramas de los sólidos puros, observándose que coexisten dos estructuras cristalinas características del ZrO_2 : monoclinica y tetragonal. Anteriormente se indicó que el tratamiento térmico presenta una marcada influencia con relación a la evolución estructural del material y las fases cristalográficas desarrolladas [6, 20, 41].

Con base en la intensidad de los picos de difracción, puede señalarse que en el material calcinado a 550°C la fase predominante corresponde a la tetragonal ($2\theta = 30^\circ$). El aumento en la temperatura de calcinación favorece una mayor presencia de la fase monoclinica ($2\theta = 28$ y 31°) en los materiales ZB650-1hU(2) y ZB750-1hU(2). Por consiguiente, estos patrones de difracción permiten comprobar la tendencia del óxido de circonio hacia la estabilización de la estructura monoclinica, a medida que incrementa la temperatura de tratamiento.

A partir de la calcinación a distintas temperaturas (350-750°C) de hidróxido de circonio sintetizado vía precipitación, Vishwanathan y col., [6] observaron que a 450°C se obtuvo óxido de circonio con presencia de las fases monoclinica y tetragonal. La calcinación a más de 650°C ocasionó la desaparición de la fase tetragonal con la simultánea formación de la fase monoclinica. Esto resulta acorde con lo observado en este trabajo.

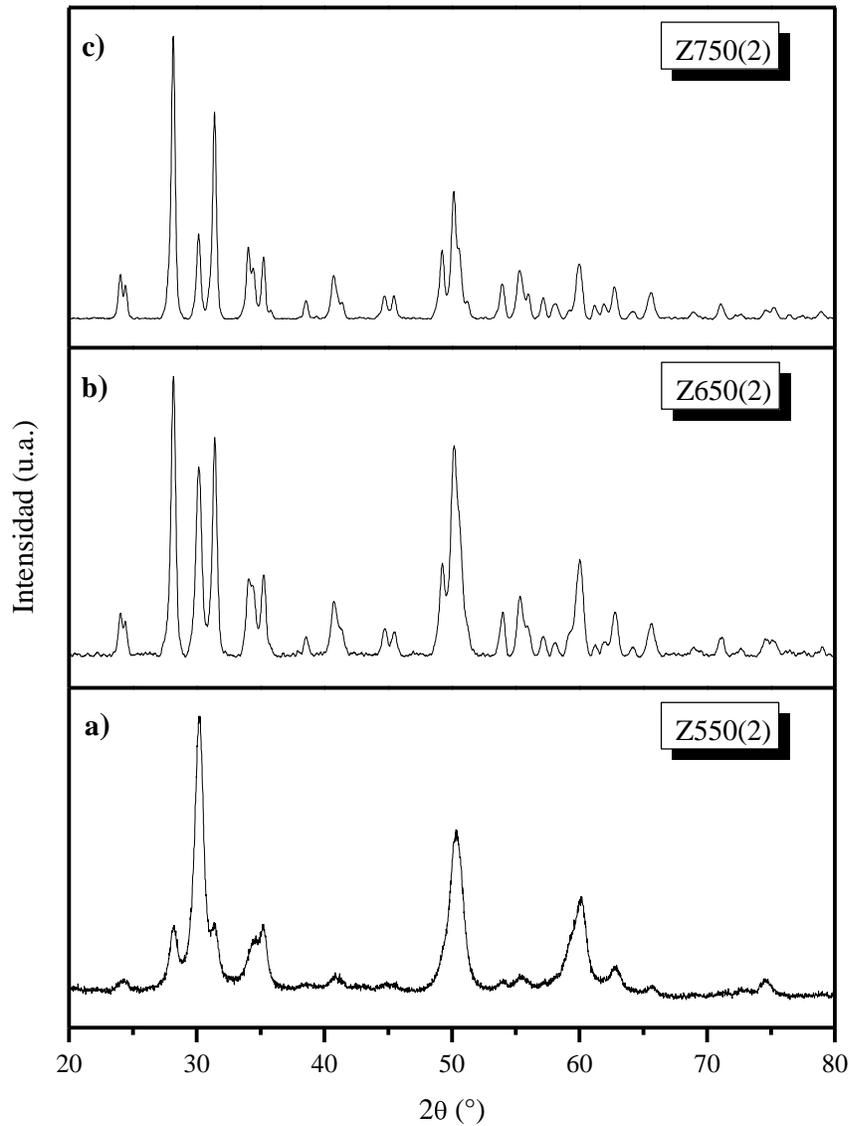


Figura 3.41 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.

En la serie de difractogramas de los materiales modificados con boro y praseodimio, calcinados a 650°C, se observa principalmente el desarrollo de la estructura tetragonal con el ángulo de difracción característico a $2\theta = 30^\circ$ (ver figura 3.42). La modificación del óxido de circonio favoreció la preservación de la fase tetragonal retardando la aparición de la fase monoclinica.

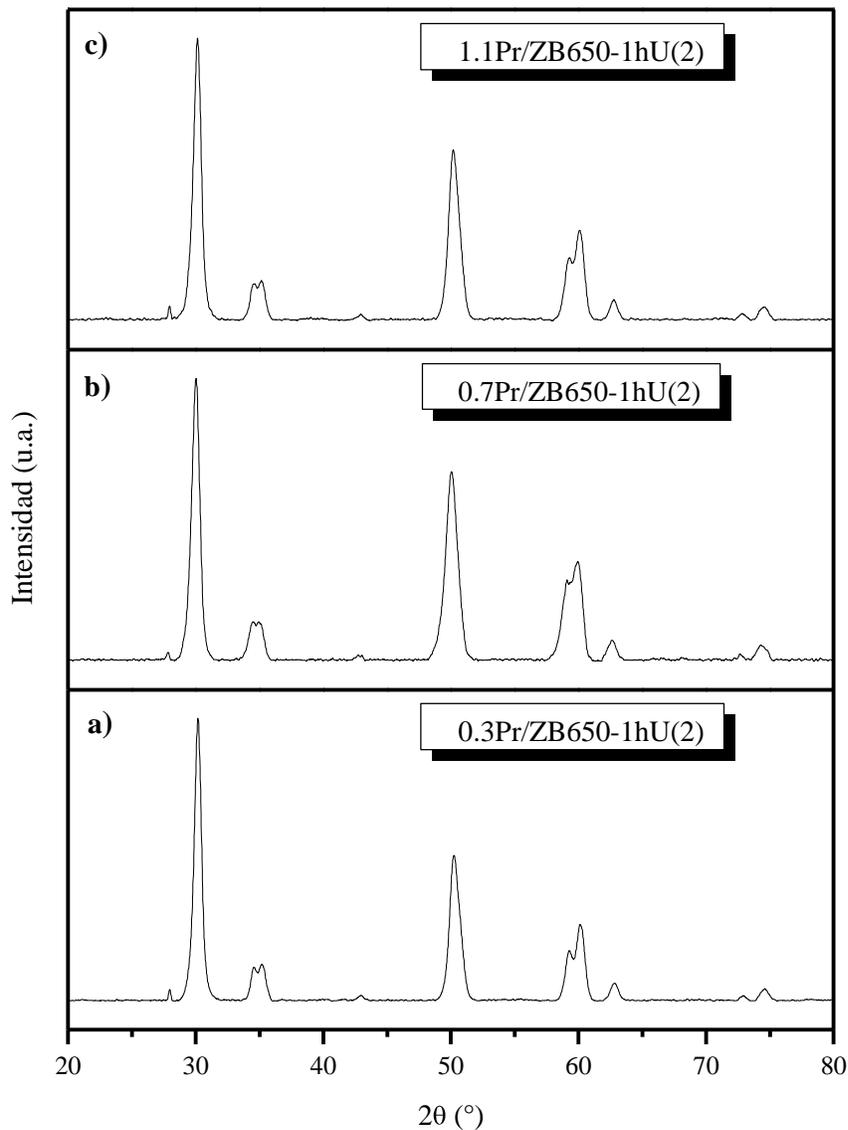


Figura 3.42 Patrones de difracción de rayos X de óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, calcinados a 650°C.

No obstante, en el difractograma del material modificado únicamente con boro y calcinado a una temperatura superior, ZB750-1hU(2), están presentes señales atribuidas a la fase monoclinica (ver figura 3.43), por ejemplo a $2\theta = 28^\circ$, aunque continúa prevaleciendo la fase tetragonal por efecto de la adición de boro (la señal a $2\theta = 30^\circ$ es más intensa). Cabe destacar que la estructura tetragonal del óxido de circonio es asociada a una mayor actividad catalítica [18, 21].

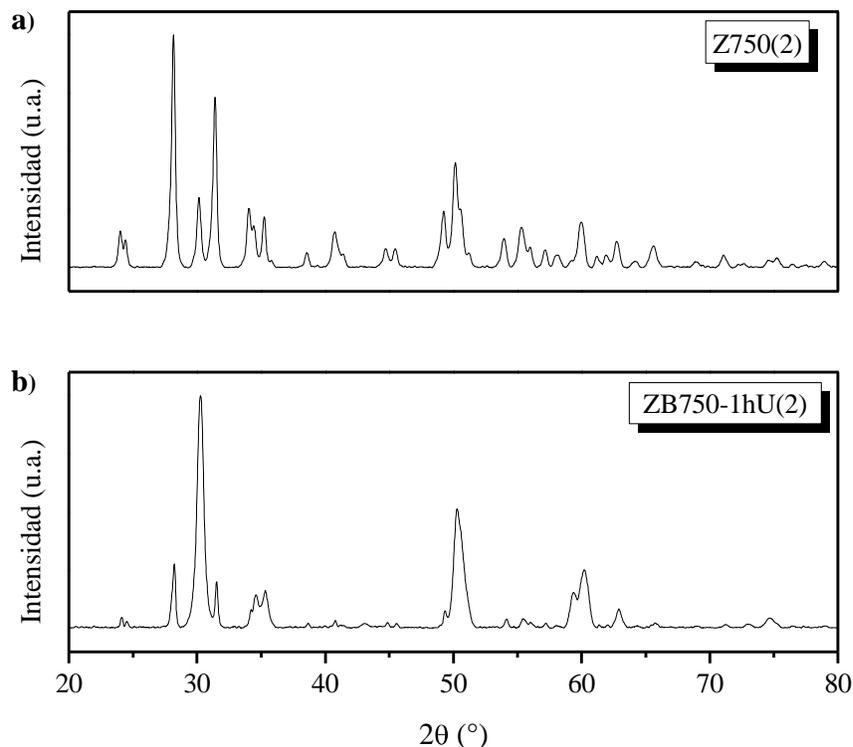


Figura 3.43 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio puro (a) y modificado con boro (b), calcinados a 750°C.

3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo obtenidos en esta etapa permitieron seguir la evolución de las bandas en muestras de óxidos de circonio puros y modificados con boro, los cuales se calcinaron a diferentes temperaturas.

En la figura 3.44 pueden observarse cambios en los espectros de los óxidos de circonio en función de la temperatura de tratamiento. Al incrementarse la temperatura de calcinación, las bandas situadas en la región de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se redefinieron en nuevos mínimos, estas bandas caracterizan al óxido de circonio cristalino [29]. El espectro del material Z550(2) presentó mínimos a 581 y 525 cm^{-1} ; mientras que en los espectros de los materiales Z650(2) y Z750(2) se localizaron mínimos alrededor de 730 , 590 , 522 y 440 cm^{-1} , acentuándose más las bandas a una mayor temperatura de calcinación.

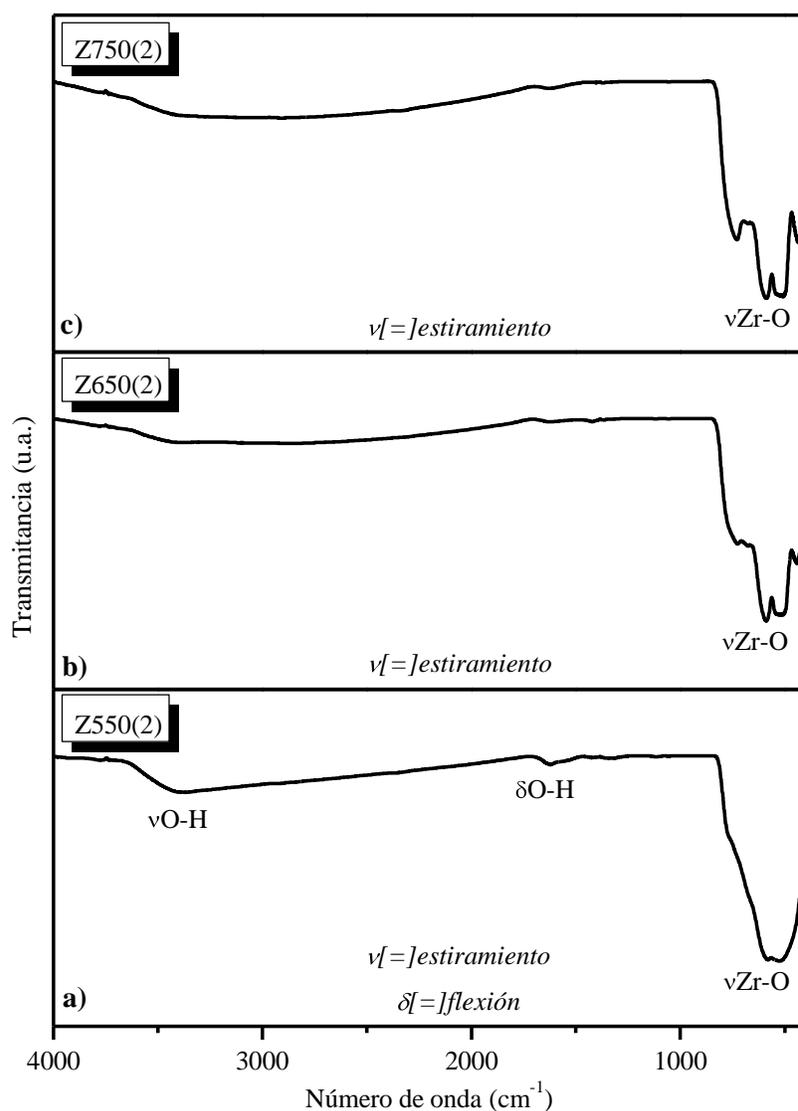


Figura 3.44 Espectros FT-IR de óxido de circonio calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.

Los espectros correspondientes a los óxidos modificados con boro (ver figura 3.45) exhibieron bandas en la región de 1500 a 900 cm^{-1} , las cuales son señales atribuidas a estiramientos de enlaces boro-oxígeno [44]. En el caso del material ZB550-1hU(2) se observan mínimos ubicados a 1364 y 1002 cm^{-1} [45], lo cual indica la presencia de especies trigonales y tetraédricas, respectivamente. En cambio, en los materiales ZB650-1hU(2) y ZB750-1hU(2) aparecen señales en 1455, 1195 y 885 cm^{-1} .

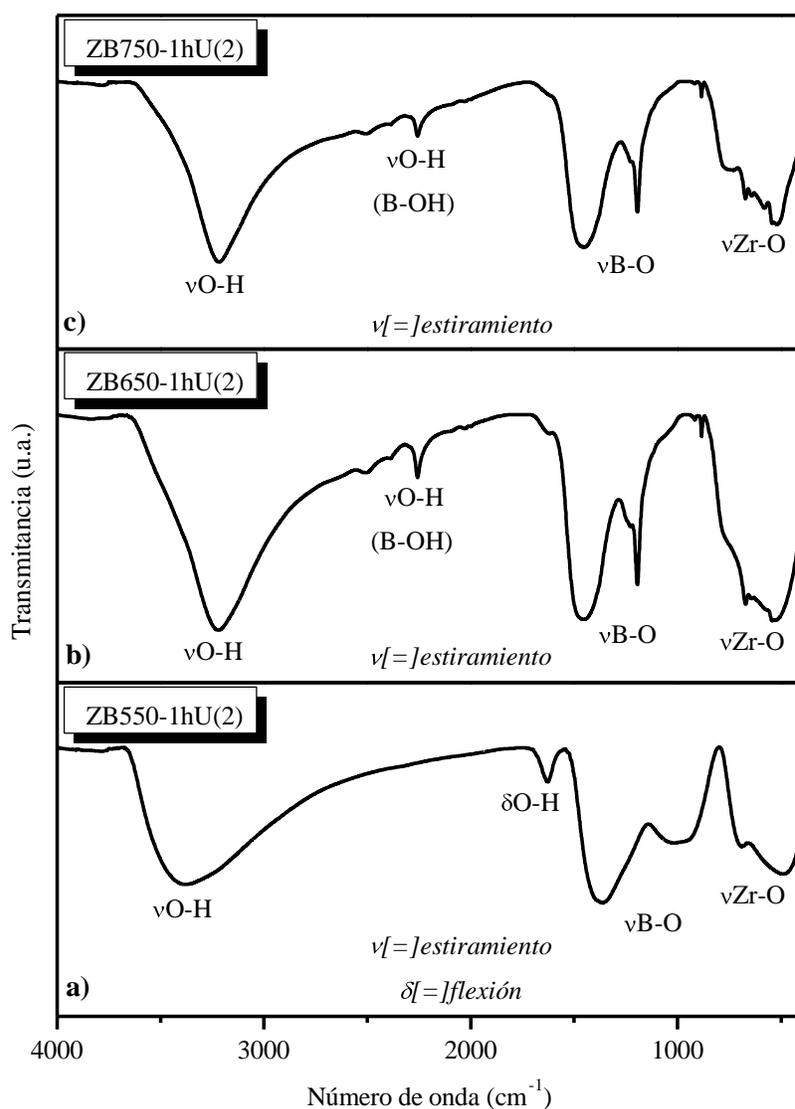


Figura 3.45 Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro calcinado a diferentes temperaturas: a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C.

Como anteriormente se indicó, dichas bandas están presentes en los espectros del ácido bórico y del óxido de boro (ver figura 3.15) y corresponden a unidades trigonales [10, 23]. Por tanto, esto sugiere que el incremento en la temperatura de calcinación ocasiona un efecto con relación a la interacción entre el boro y la matriz de óxido de circonio. En estos espectros también se encontraron bandas en la región asignada a la frecuencia de estiramientos O-H, presentando mínimos a 3376, 33219 y 3218 cm^{-1} , respectivamente para los materiales ZB550-1hU(2), ZB650-1hU(2) y ZB750-1hU(2).

Los sólidos modificados con boro y distintas cargas de praseodimio también se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, los resultados se muestran en la figura 3.46.

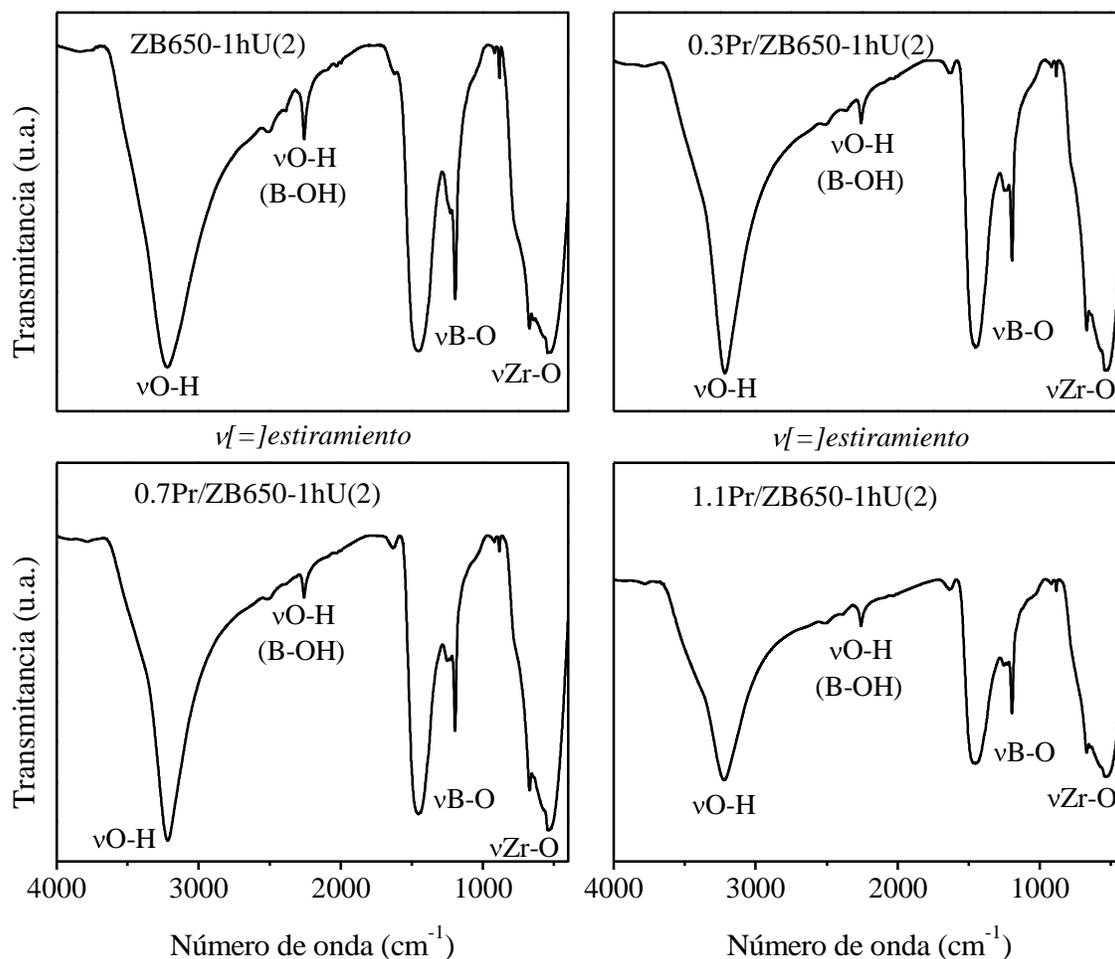


Figura 3.46 Espectros FT-IR de óxidos de circonio modificados con boro y distintas cargas de praseodimio, calcinados a 650°C.

Todos estos materiales exhibieron las mismas bandas que el catalizador boratado ZB650-1hU(2), independientemente del contenido de praseodimio. Además, no se observaron bandas atribuidas a materia orgánica remanente del precursor de praseodimio. Esto indica que ocurrió la combustión de los grupos orgánicos residuales durante el proceso de calcinación, el cual se llevó a cabo a 650°C bajo atmósfera dinámica de aire.

3.2.3 Descomposición de 2-propanol

En las figuras 3.47 a 3.49 se muestran los resultados obtenidos mediante la descomposición de 2-propanol, usando los óxidos de circonio puros y modificados con boro calcinados a diferentes temperaturas.

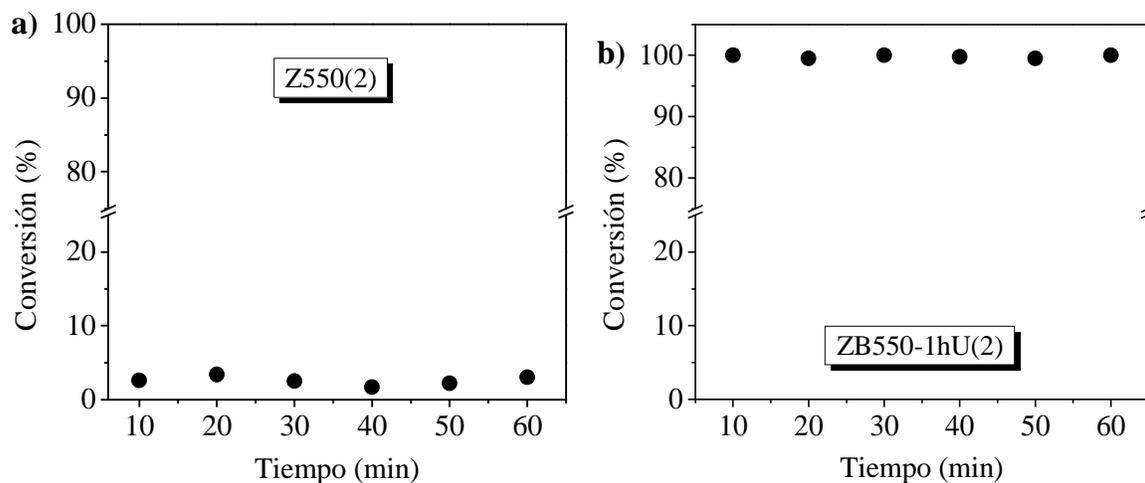


Figura 3.47 Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z550(2), b) ZB550-1hU(2).

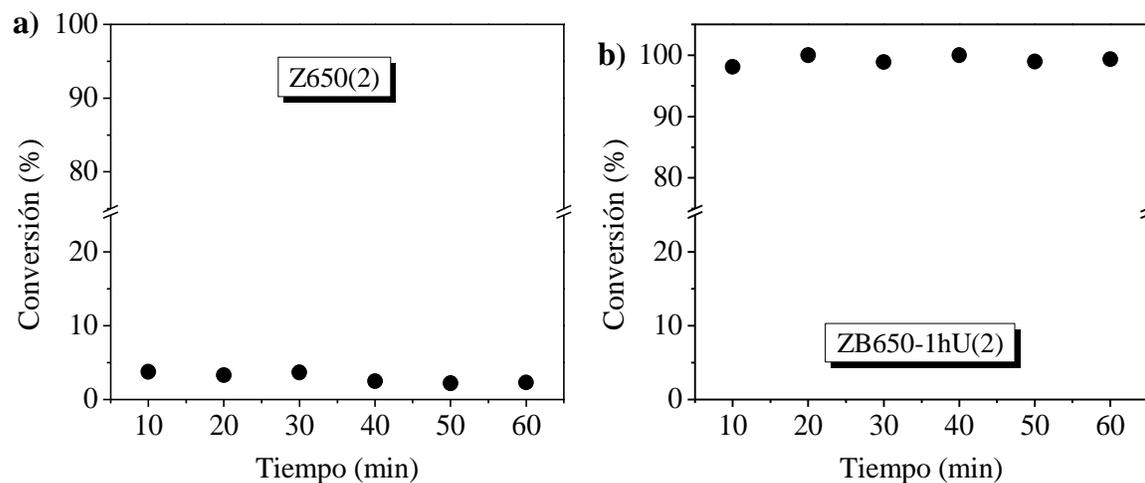


Figura 3.48 Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z650(2), b) ZB650-1hU(2).

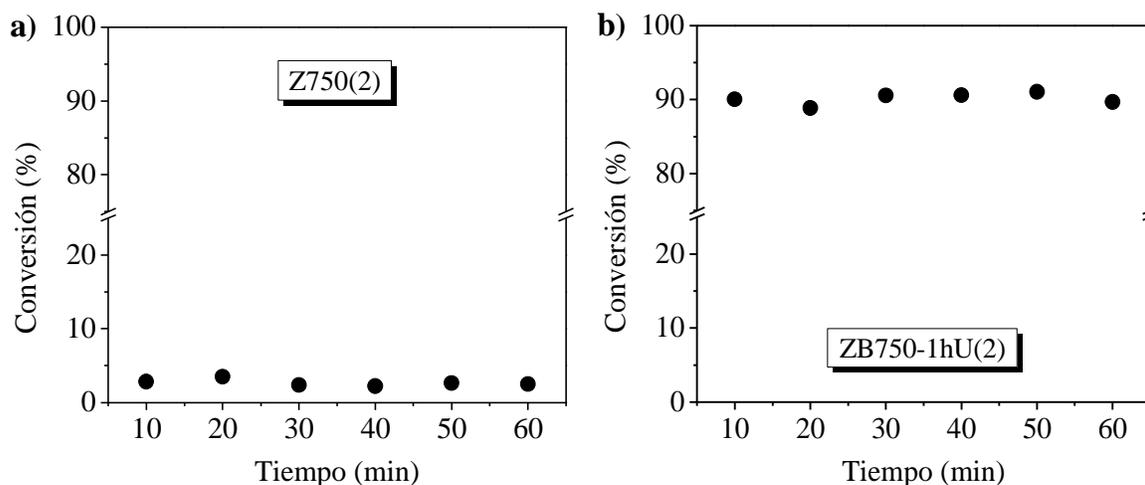


Figura 3.49 Descomposición de 2-propanol a 220°C usando los catalizadores: a) Z750(2), b) ZB750-1hU(2).

Los valores de conversión obtenidos con los sólidos Z550(2), Z650(2) y Z750(2) oscilaron alrededor del 3%, no encontrándose influencia sobre la actividad catalítica debido a la temperatura de calcinación de los materiales. La selectividad de la reacción se orientó hacia la formación de propileno, lo cual indica que estos materiales poseen propiedades ácidas; aunque su acidez es débil como lo refleja la baja conversión.

En cambio, los sólidos ZB550-1hU(2), ZB650-1hU(2) y ZB750-1hU(2) catalizaron la conversión de 2-propanol vía deshidratación obteniéndose únicamente propileno, pero con un desempeño muy superior comparados con sus homólogos puros. Estos resultados confirmaron el carácter predominantemente ácido de los materiales modificados con boro.

Por otra parte, fue necesario realizar pruebas de reacción a temperaturas inferiores con el objetivo de establecer una comparación más clara entre los catalizadores ZB550-1hU(2) y ZB650-1hU(2), puesto que a 220°C se obtuvo 100% de conversión con ambos materiales. En la figura 3.50 se muestran los resultados de estas reacciones, efectuadas a 150°C y 180°C, usando los materiales mencionados, observándose un mejor desempeño catalítico con el sólido calcinado a 650°C, ZB650-1hU(2).

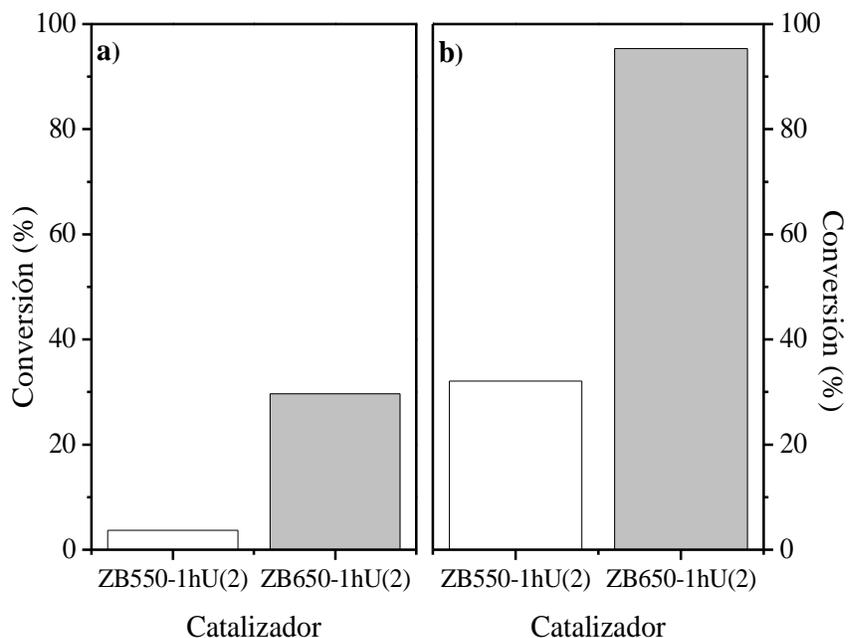


Figura 3.50 Descomposición de 2-propanol: a) 150°C, b) 180°C.

Finalmente, los materiales sintetizados impregnados con boro y distintas cargas de praseodimio, calcinados a 650°C, también se evaluaron en la descomposición de 2-propanol. En las figuras 3.51 a 3.53 se presentan los resultados correspondientes.

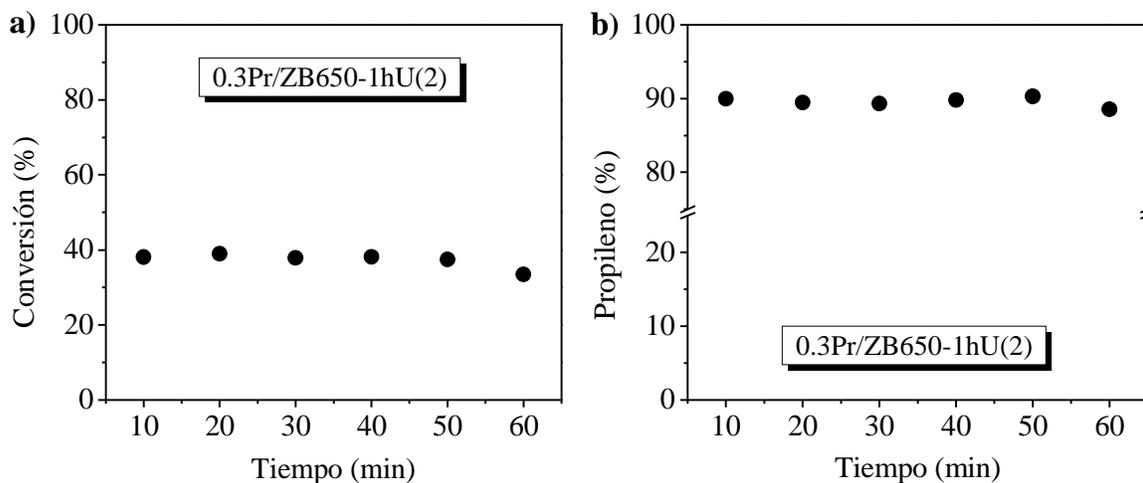


Figura 3.51 Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 0.3Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.

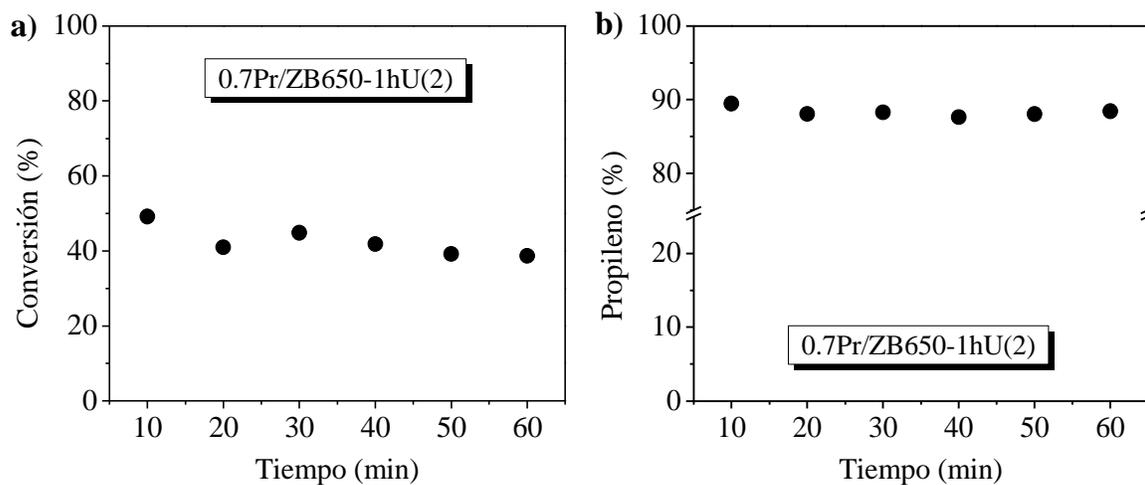


Figura 3.52 Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 0.7Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.

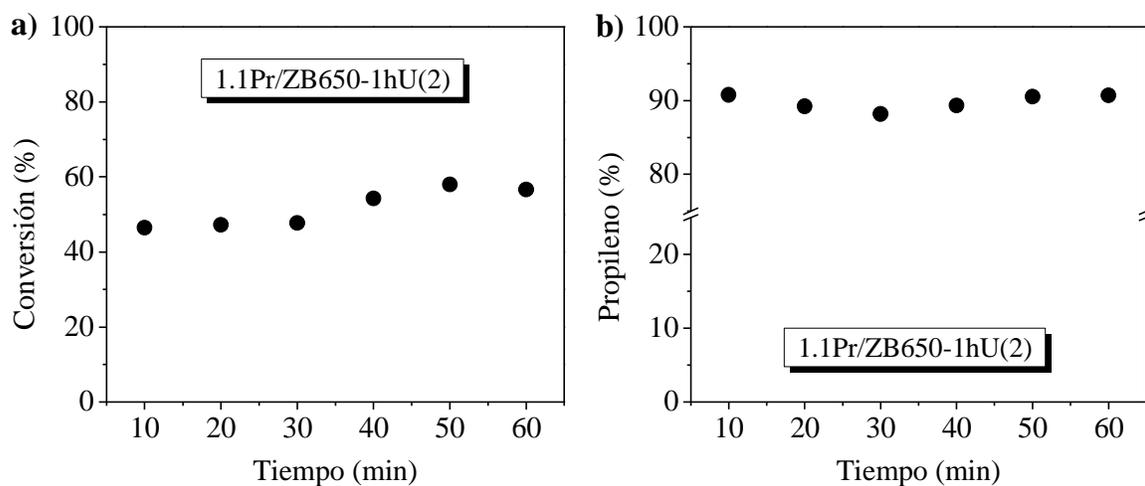


Figura 3.53 Descomposición de 2-propanol a 150°C usando el catalizador 1.1Pr/ZB650-1hU(2): a) Conversión, b) Selectividad.

Como recién se mencionó, los catalizadores modificados únicamente con boro fueron activos a 150°C, por lo cual esta nueva serie de reacciones se llevó a cabo a esta temperatura para observar algún efecto promovido por el metal. Al cabo de 1 hora de reacción, los valores de conversión oscilaron alrededor del 37, 42 y 52%, respectivamente para los materiales 0.3Pr/ZB650-1hU(2), 0.7Pr/ZB650-1hU(2) y 1.1Pr/ZB650-1hU(2).

Es evidente que el metal tiene un efecto en la actividad catalítica de estos sólidos, ya que el incremento en el contenido de praseodimio conduce a una mayor conversión de la molécula de 2-propanol. Cabe hacer notar que con el material ZB650-1hU(2), la conversión osciló alrededor del 30% a la misma temperatura de reacción. En las reacciones efectuadas con los catalizadores modificados con boro y praseodimio, la selectividad se orientó hacia la formación de propileno en un 90%, obteniéndose también diisopropil éter, ambos productos de sitios ácidos [14].

Por otro lado, con base en lo reportado por Hussein [57] se sabe que los óxidos de praseodimio son activos en la descomposición de 2-propanol. En dicho estudio, el Pr_2O_3 se obtuvo a partir de oxalato de praseodimio y resultó un catalizador selectivo hacia la deshidratación del 2-propanol para formar propileno (alrededor de 80%, maximizado a 300°C). Además, el Pr_2O_3 también favoreció la formación de acetona (cerca de 20%, maximizado a 275°C). No obstante, la deshidratación ocurrió en mayor grado. En el presente trabajo, los materiales modificados con praseodimio también generaron preferentemente propileno como principal producto de la deshidratación del alcohol.

3.2.3.1 Prueba de envenenamiento con n-butilamina (n-BTA)

Entre los materiales preparados en esta segunda etapa, se seleccionaron los sólidos modificados con boro para llevar a cabo una prueba de envenenamiento durante el curso de la deshidratación de 2-propanol. Con la finalidad de desactivar los sitios ácidos de los materiales ZB650-1hU(2) y ZB750-1hU(2) se usó una molécula básica. Para lograr dicho objetivo, una cantidad conocida de n-butilamina se suministró al sistema, específicamente en la sección de reacción, utilizando una jeringa cromatográfica. De acuerdo con los resultados previamente obtenidos, se determinó que el catalizador ZB650-1hU(2) es más ácido que el material ZB750-1hU(2). Por tal motivo, fue necesario establecer temperaturas de reacción con las que se alcanzaran conversiones similares y cercanas al 100% para ambos sólidos. En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos, los cuales confirman la mayor acidez relativa del material ZB650-1hU(2), puesto que requirió una mayor cantidad de n-butilamina para su desactivación.

Tabla 3.5 Resultados del envenenamiento de catalizadores durante la deshidratación de 2-propanol.*

Material	ZB650-1hU(2)	ZB750-1hU(2)
Temperatura (°C)	190	220
Conversión inicial (%)	88	86
Conversión final (%)	1.4	0
n-BTA (μmol)	0.012	0.004

*Masa de catalizador: 50 mg, flujo de N₂: 20 mL/min.

3.3 Tercera etapa

En esta última se etapa se prepararon óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, calcinados a 650°C durante dos tratamientos térmicos consecutivos.

3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido

Este análisis se realizó a precursores de materiales sintetizados en esta tercera etapa. El termograma del hidróxido de circonio puro exhibió un pico exotérmico a 437°C, el cual es atribuido al proceso de cristalización del material (ver figura 3.54).

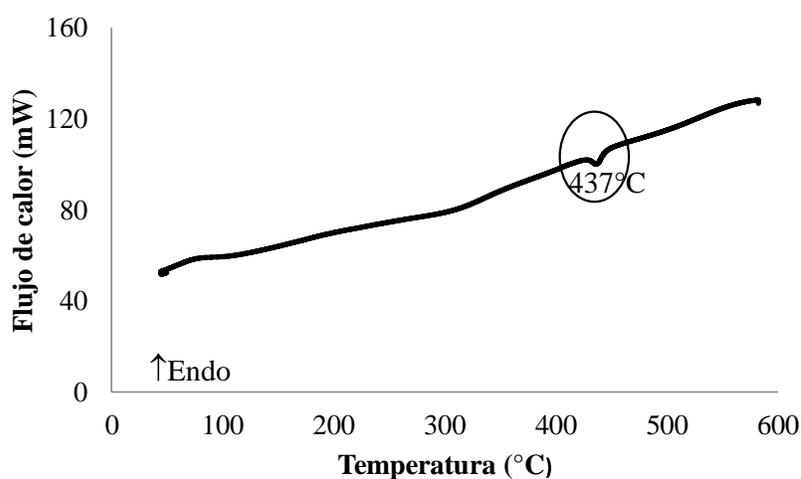


Figura 3.54 Curva DSC del precursor del material Z650(3).

En el estudio de Sohn y col., [41], el precursor del ZrO_2 también presentó una aguda señal exotérmica a $438^\circ C$, la cual asociaron a la transición del estado amorfo hacia la estructura tetragonal. Por otra parte, dicha señal se desplazó hacia temperaturas superiores a medida que adicionaron diferentes porcentajes en peso de sulfato de circonio (520 , 577 y $618^\circ C$, para contenidos de 5 , 10 y 15% peso de $Zr(SO_4)_2$).

Ahora bien, en las figuras 3.55 y 3.56 se muestran los termogramas obtenidos al analizar muestras de precursores modificados con boro y praseodimio.

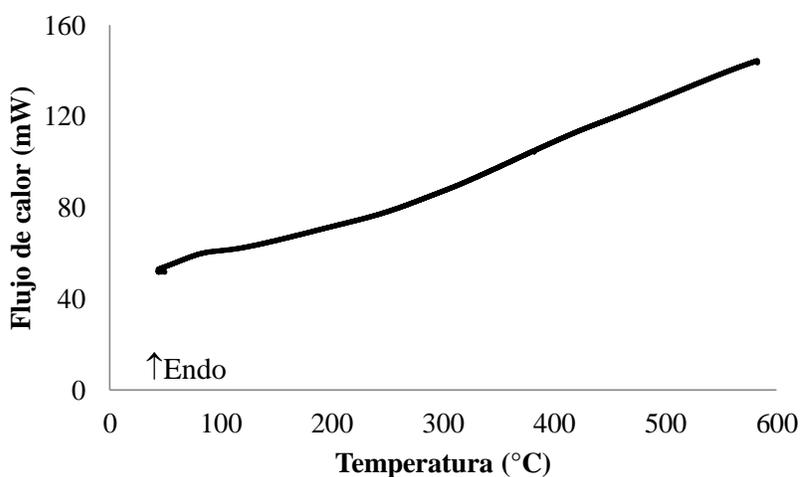


Figura 3.55 Curva DSC del precursor del material ZB650-1hU(3).

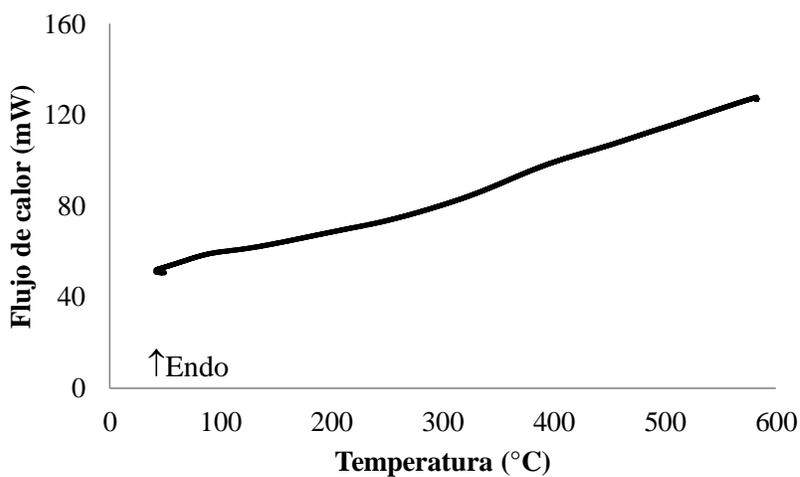


Figura 3.56 Curva DSC del precursor del material 1.1Pr/ZB650-1hU(3).

En este caso, sólo fue posible analizar las muestras hasta 580°C; sin embargo, al no aparecer ninguna señal exotérmica en las curvas, se puede argumentar un desplazamiento del pico exotérmico hacia mayores temperaturas por efecto de la adición de boro y praseodimio. Este retraso en la cristalización del material es análogo a lo observado en los perfiles TD obtenidos en la primera etapa.

3.3.2 Difracción de rayos X

En esta etapa, los materiales bajo estudio se calcinaron a 650°C; no obstante, en la figura 3.57 es incluido el patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio tratado térmicamente a 450°C, el cual cristalizó principalmente en la estructura tetragonal con mínima presencia de la fase monoclinica. Debido al incremento en la temperatura de calcinación, en el material Z650(3) las líneas de difracción atribuidas a la fase monoclinica resultaron más definidas, aunque continua predominando la fase tetragonal.

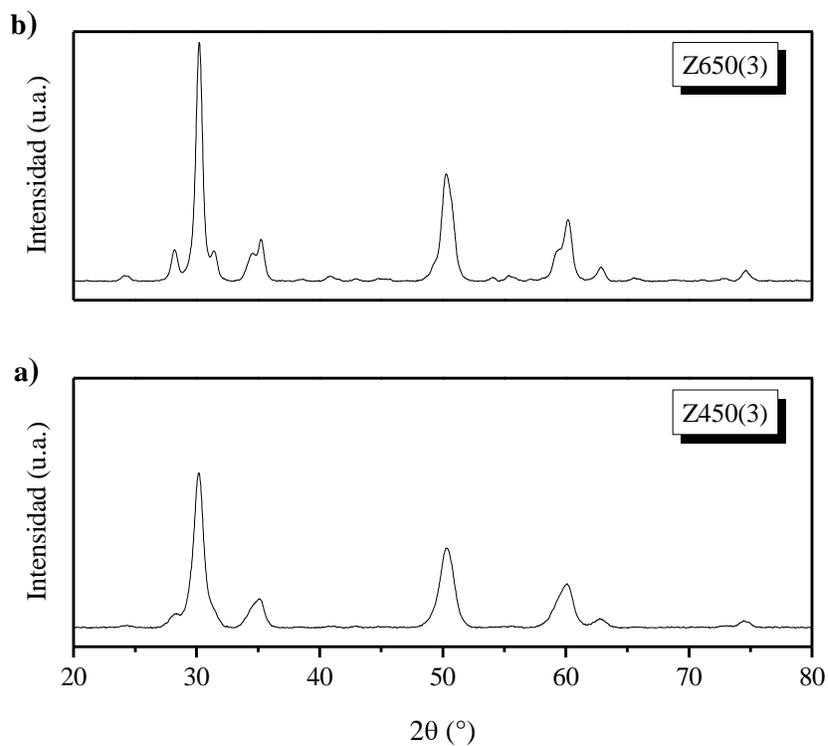


Figura 3.57 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

Este es un comportamiento acorde con lo observado en la curva de calorimetría diferencial de barrido correspondiente al precursor del óxido puro, en el cual se presentó un cambio exotérmico con un mínimo a 438°C, asociado a la cristalización del material. Por otra parte, también existe influencia debido al método de calcinación. En este caso, el material se calcinó en atmósfera estática de aire, siendo la velocidad de calentamiento de 5°C/min y un total de 6 horas a 650°C. En la etapa anterior, el material ZB50(2) desarrolló principalmente la fase monoclinica, con base en la intensidad de las líneas de difracción. Dicho sólido fue tratado térmicamente en atmósfera dinámica de aire y con la misma velocidad de calentamiento, pero permaneciendo 3 horas a 650°C.

En cambio, el material modificado con boro presentó un comportamiento diferente, puesto que a una temperatura de calcinación de 450°C el patrón de difracción de rayos X exhibió un material con tendencia amorfa; mientras que a una temperatura superior, 650°C, el material cristalizó principalmente en el sistema tetragonal (ver figura 3.58).

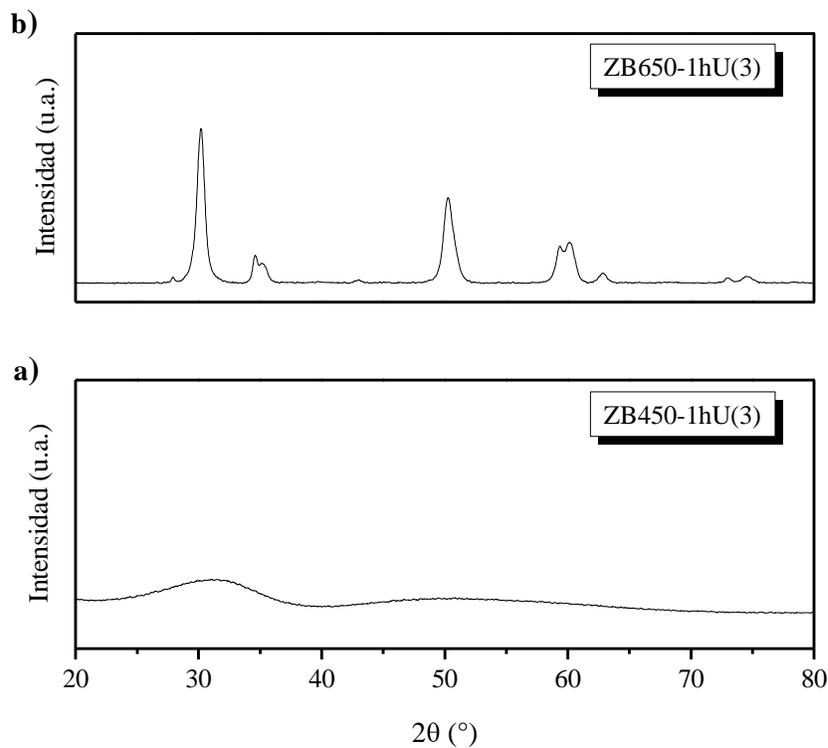


Figura 3.58 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

En el perfil térmico diferencial (mostrado en la etapa 1) se observó un retraso en la cristalización de los materiales modificados con boro. Además, el difractograma del material ZB650-1hU(3) exhibe líneas de difracción menos intensas en comparación con el Z650(3). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura. Por ejemplo, Urbano y col., [58] sintetizaron circonia modificada con boro a partir de propóxido de circonio y calcinaron a 400°C; el sólido obtenido resultó amorfo (1% peso de boro). Por su parte, Osiglio y col., [10] también prepararon circonia boratada (35 g de B_2O_3 / 100 g de soporte), mediante el método micelar, e indicaron que cuando la temperatura de calcinación es baja o moderada (320°C o 500°C) el sólido obtenido es esencialmente amorfo; no obstante, a una elevada temperatura de tratamiento térmico (750°C) la muestra cristalizada presenta intensas líneas de difracción asignadas a la fase monoclinica, con una débil señal correspondiente a la estructura tetragonal.

En la figura 3.59 se muestran los patrones de difracción de rayos X de materiales modificados con boro y dopados con praseodimio (1.1% peso teórico).

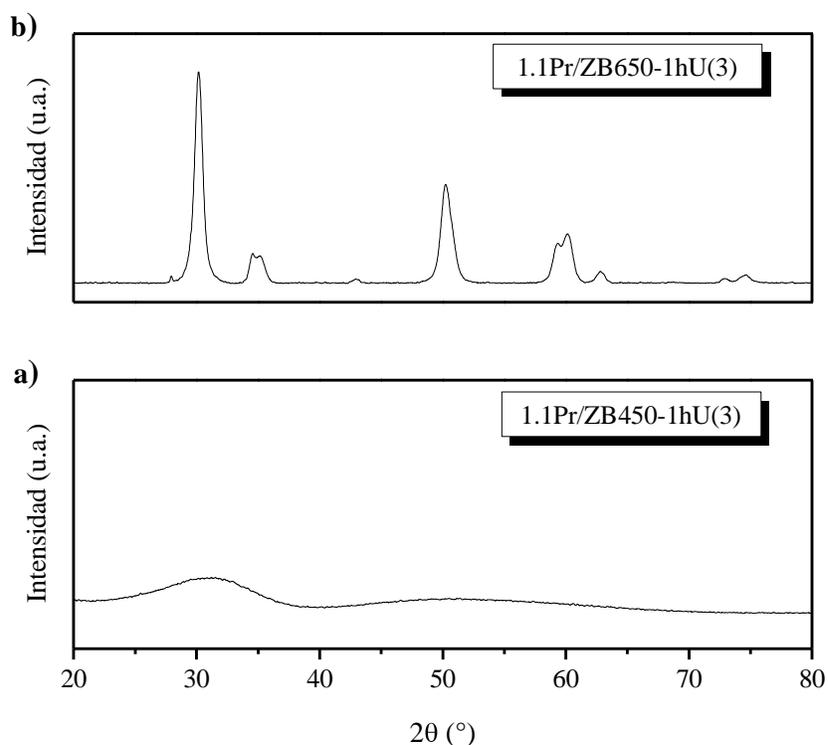


Figura 3.59 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

En estos materiales se observó un comportamiento similar al presentado por el óxido de circonio modificado únicamente con boro. El sólido calcinado a 450°C resultó amorfo, y una vez calcinado a 650°C presentó una estructura cristalina perteneciente primordialmente al sistema tetragonal. Esto último confirma lo analizado previamente mediante calorimetría diferencial de barrido, puesto que no se observó ninguna señal atribuida a la cristalización del material en el rango de 50-580°C.

Adicionalmente, en la figura 3.60 son presentados los difractogramas de los sólidos modificados con boro y dopados con praseodimio en concentraciones menores (0.3 y 0.7% peso teórico). Estos materiales también cristalizaron desarrollando principalmente la fase tetragonal. En comparación con los sólidos homólogos preparados en la segunda etapa del proyecto, puede señalarse que con ambos métodos de calcinación se obtuvo primordialmente la estructura cristalina tetragonal cuando los sólidos se calcinaron a 650°C.

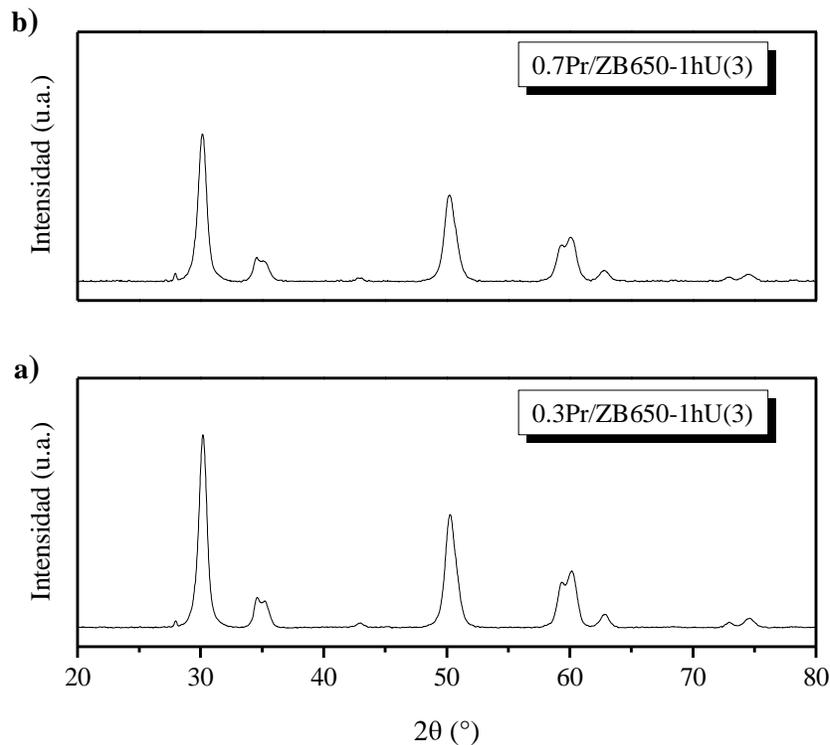


Figura 3.60 Patrones de difracción de rayos X de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio: a) 0.3% peso, b) 0.7% peso.

3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo mostrados en esta sección permiten comprobar la presencia de boro en los materiales sintetizados en la tercera etapa, los cuales se calcinaron mediante una metodología diferente en comparación con los sólidos preparados en la segunda etapa. Análogamente, se observaron cambios en las bandas debido al incremento en la temperatura de calcinación. En el espectro del óxido de circonio puro están presentes bandas atribuidas a estiramientos Zr-O, siendo las señales más definidas cuando el material se calcinó a 650°C (ver figura 3.61).

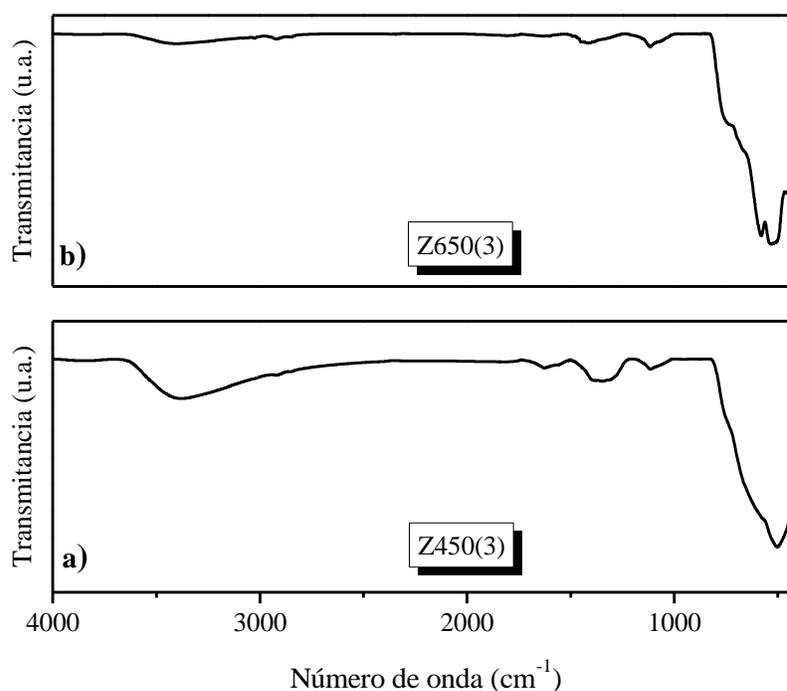


Figura 3.61 Espectros FT-IR de óxido de circonio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

En el caso de los materiales modificados con boro y el mayor porcentaje de praseodimio (ver figuras 3.62 y 3.63) pueden observarse señales en la región de 1500-900 cm^{-1} , las cuales corresponden a estiramientos B-O.

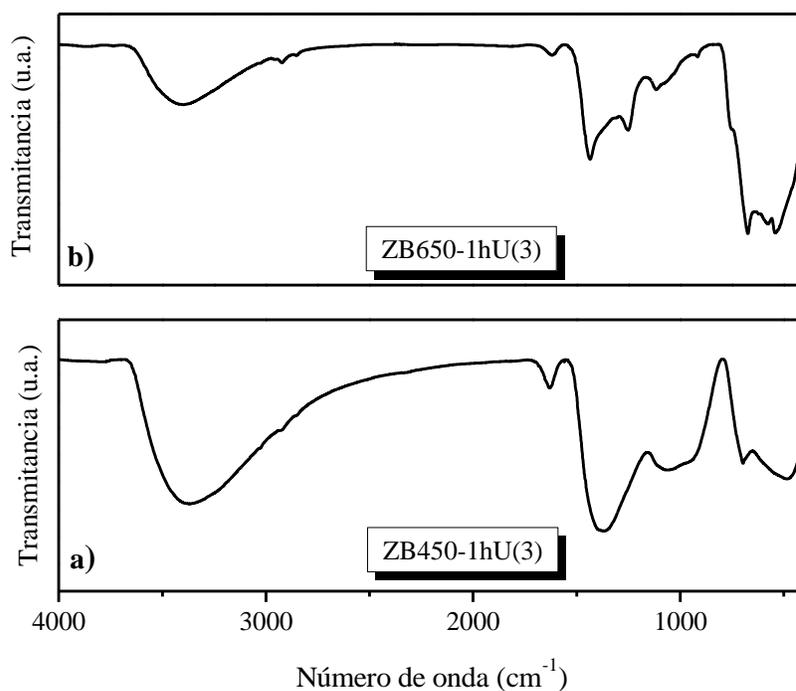


Figura 3.62 Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

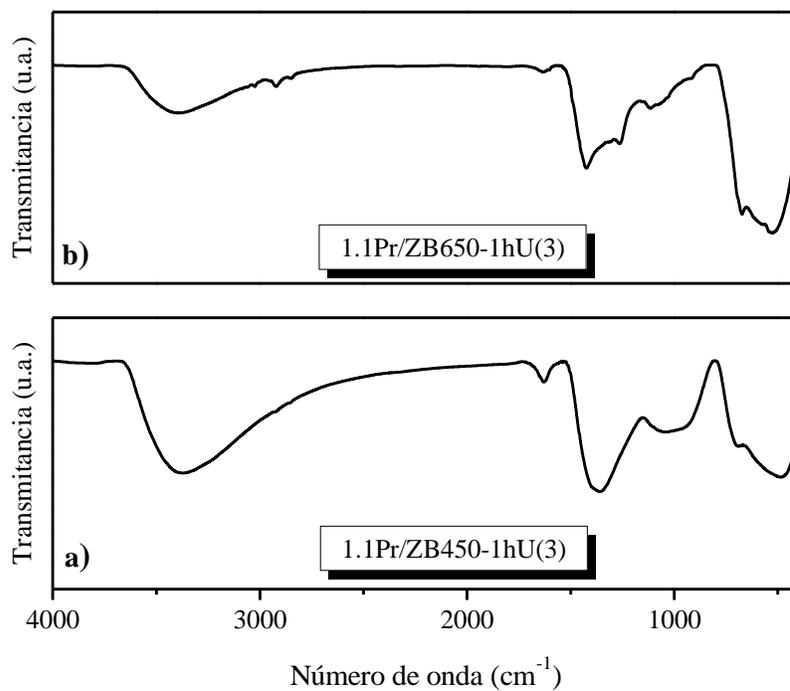


Figura 3.63 Espectros FT-IR de óxido de circonio modificado con boro y praseodimio calcinado a 450°C (a) y 650°C (b).

En la figura 3.64 se presentan los espectros de los sólidos modificados con menores cargas de praseodimio, siendo similares a los espectros de los sólidos calcinados a 650°C observados en las figuras 3.62 y 3.63. Cabe señalar que la nomenclatura 0.3Pr/ZB900-1hU(3) corresponde al polvo remanente obtenido después de someter al hidróxido modificado con boro y praseodimio a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 900°C, usando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Como puede observarse, y anteriormente también se indicó, las señales atribuidas a la presencia de boro continúan observándose en materiales tratados térmicamente a elevadas temperaturas.

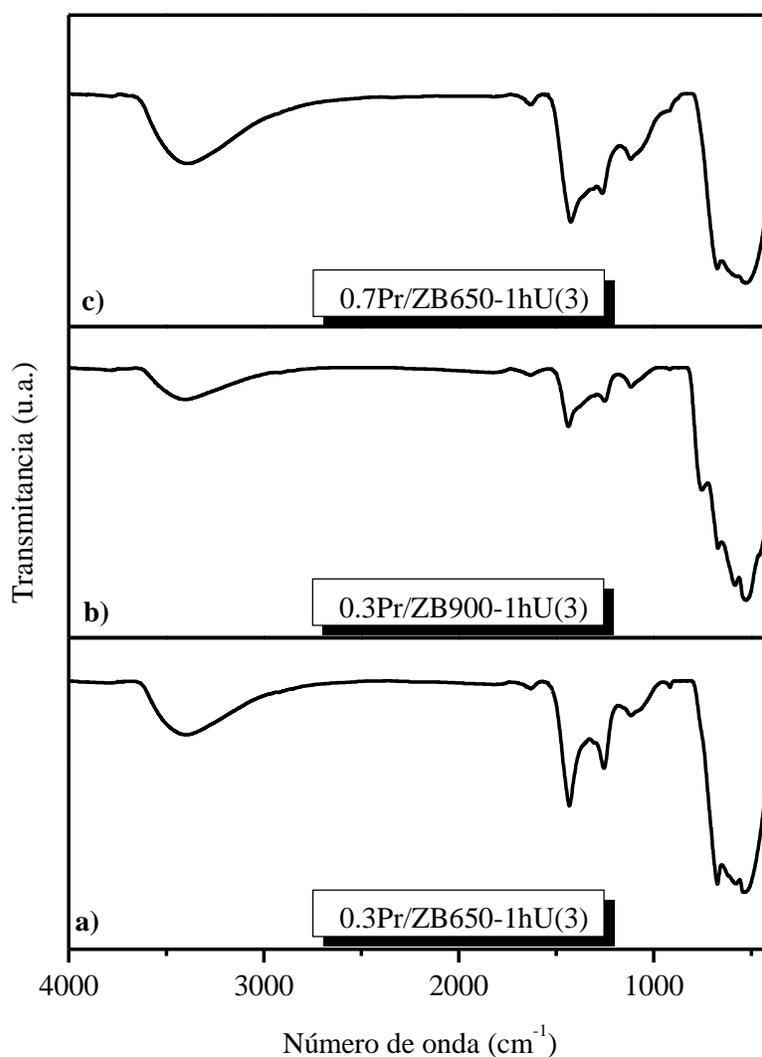


Figura 3.64 Espectros FT-IR de óxidos de circonio modificados con boro y distintas cargas de praseodimio, tratados térmicamente a 650°C (a, c) y 900°C (b).

3.3.4 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados en la tercera etapa se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las cuales son presentadas en las figuras 3.65 y 3.66.

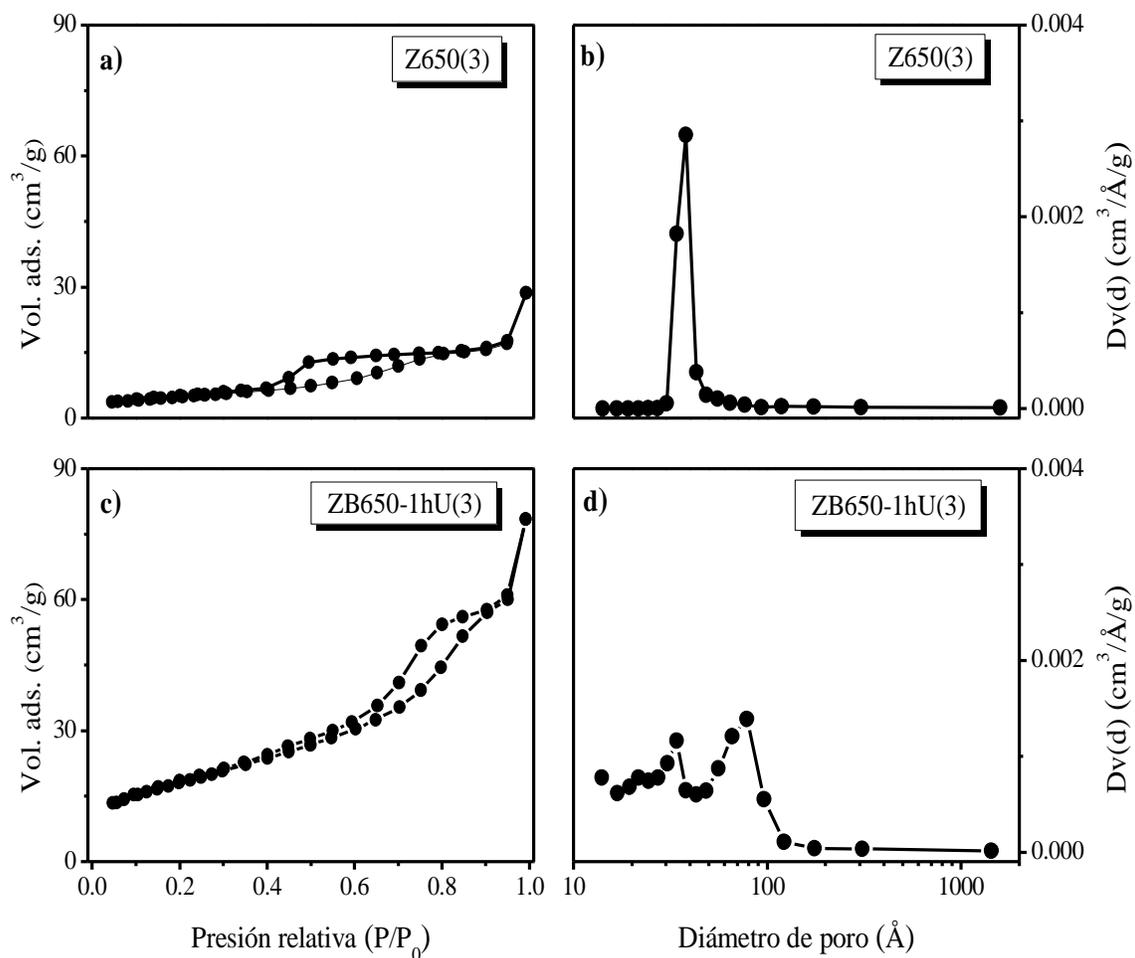


Figura 3.65 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a, c) y distribución de tamaño de poro (b, d) de óxido de circonio puro y modificado con boro (calcinaados a 650°C).

Todas las muestras exhiben isothermas tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC [59]. Éste es un comportamiento característico de sólidos mesoporosos, lo cual es también confirmado por las distribuciones de tamaño de poro que se muestran en las figuras mencionadas.

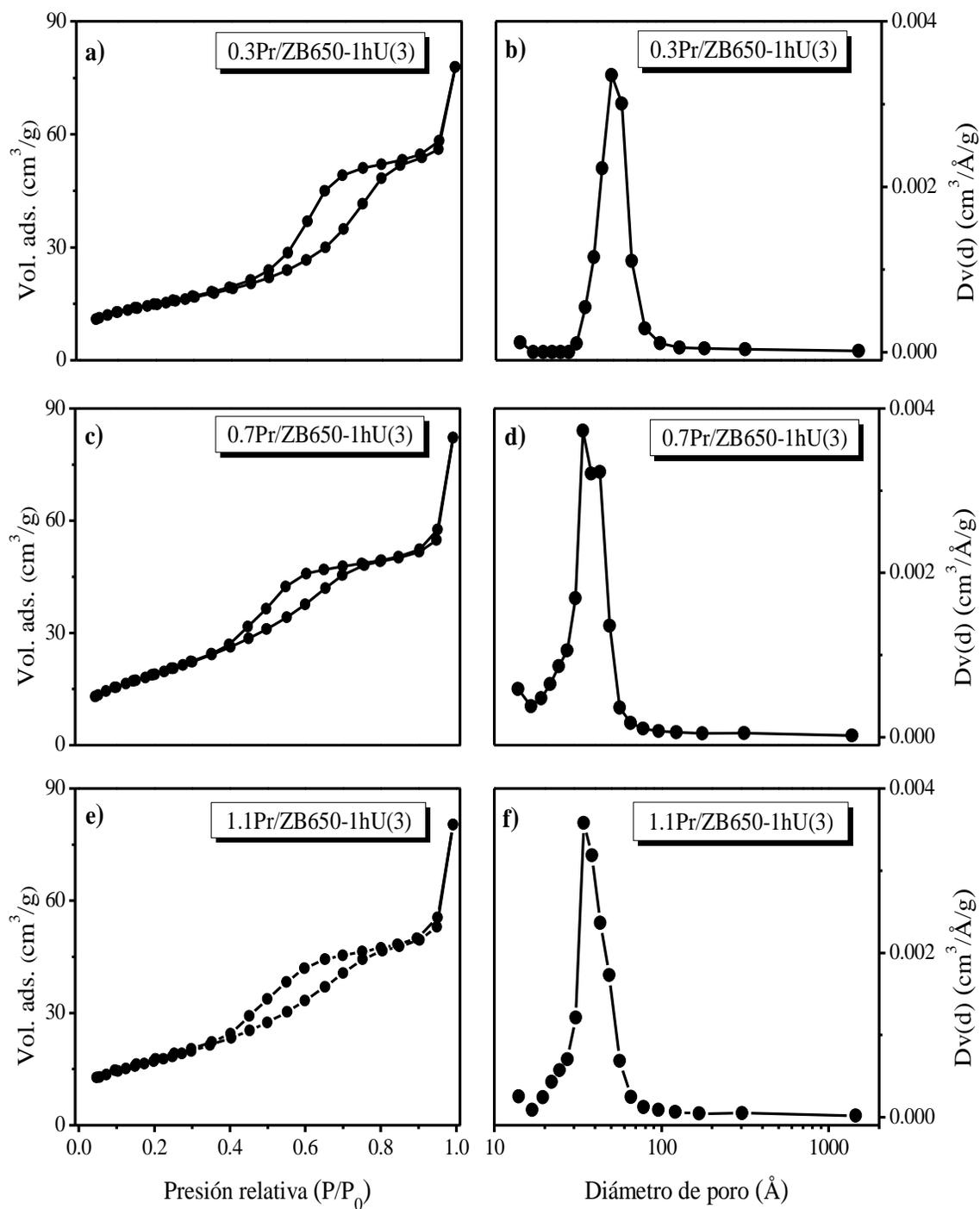


Figura 3.66 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a, c, e) y distribución de tamaño de poro (b, d, f) de los materiales modificados con boro y praseodimio (calcinaados a 650°C).

El ciclo de histéresis desarrollado por el material Z650(3) corresponde al tipo H2 (ver figura 3.65a). Los sólidos que presentan este tipo de histéresis tienen una estructura porosa compleja formada por redes interconectadas de poros. En el caso de los materiales modificados, los bucles de histéresis se desvían más de la idealidad.

El área específica de los materiales aumentó en relación al óxido de circonio puro, habiéndose obtenido este incremento debido a la presencia de boro en una primera instancia [8], como se observa en el material ZB650-1h(U) (ver tabla 3.6).

Tabla 3.6 Propiedades texturales de los materiales preparados en la tercera etapa.

Material	Área (m ² /g) ^a	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b	Diámetro de poro (Å) ^c
Z650	17	0.04	38
ZB650	65	0.12	79
0.3Pr/ZB650	52	0.12	49
0.7Pr/ZB650	70	0.13	34
1.1Pr/ZB650	62	0.12	34

^aDeterminada usando la ecuación BET.

^bVolumen total medido cerca de la presión de saturación.

^cObtenido mediante el método BJH.

Aunque durante la cristalización la alta movilidad iónica conduce a la sinterización y en consecuencia a la pérdida de área, la incorporación de boro inhibió en cierto grado la sinterización de la circonia, siendo promotor del aumento en el área específica. Este hecho puede ser interpretado de manera análoga a lo reportado por Osiglio y col., [10], quienes explicaron que el boro, disperso sobre la superficie del soporte, separa las partículas e inhibe su posterior crecimiento.

Yao y col., [12] prepararon por el método de coprecipitación óxidos mixtos del tipo PrO_y-ZrO₂, obteniendo materiales mesoporosos en un rango de temperatura de calcinación de 500-950°C. El área específica y diámetro de poro fueron de 22 m²/g y 38 Å, respectivamente, para el sólido calcinado a 650°C.

Por tanto, en el presente trabajo, puede sugerirse que debido a la previa introducción de boro en el precursor del óxido de circonio, la incorporación de praseodimio no contribuyó a que se produjera la sinterización del material. En todos los casos fueron obtenidas áreas superiores al menos tres veces respecto al valor del material puro; no obstante, existe una disminución en el diámetro promedio de poro cuando los materiales son dopados con praseodimio respecto a su homólogo boratado.

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido

En las figuras 3.67 a 3.69 son presentadas las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de observar la morfología de los sólidos sintetizados en esta última etapa. Las micrografías del material Z650(3) exhiben partículas de tamaño variado, las cuales tienden a la formación de conjuntos que asemejan “racimos” de aglomerados.

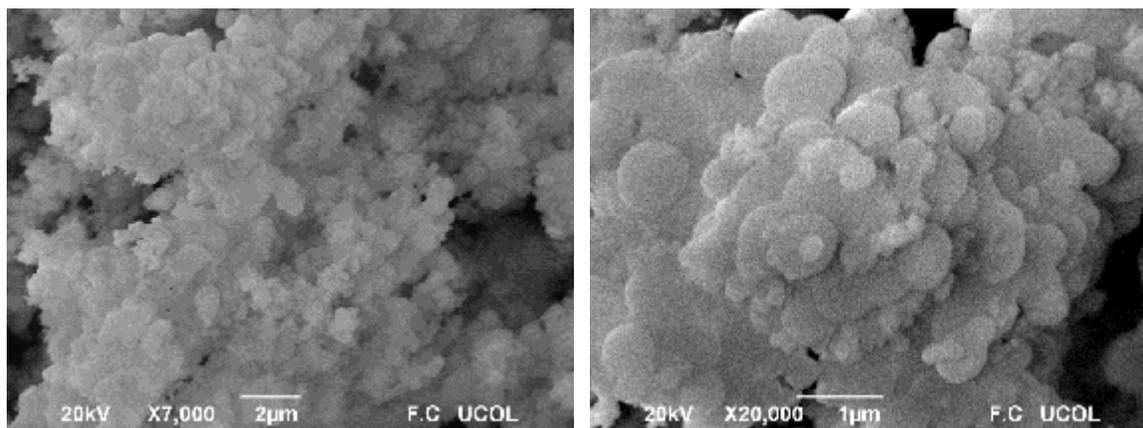


Figura 3.67 Micrografías a diferentes magnificaciones del material Z650(3).

En el caso de los materiales modificados, ZB650-1hU(3) y 1.1Pr/ZB650-1hU(3), se observa una mejor distribución de partículas con morfología de tendencia esférica. Esto es acorde con los análisis texturales, puesto que los ciclos de histéresis desarrollados por estos sólidos pueden ser debido a la presencia de partículas esferoidales, formando agregados o aglomerados.

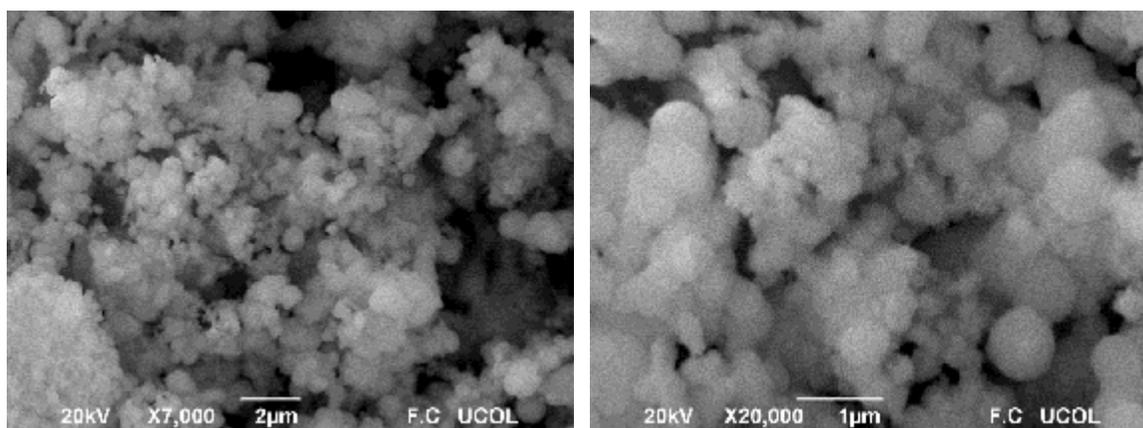


Figura 3.68 Micrográficas a diferentes magnificaciones del material ZB650-1hU(3).

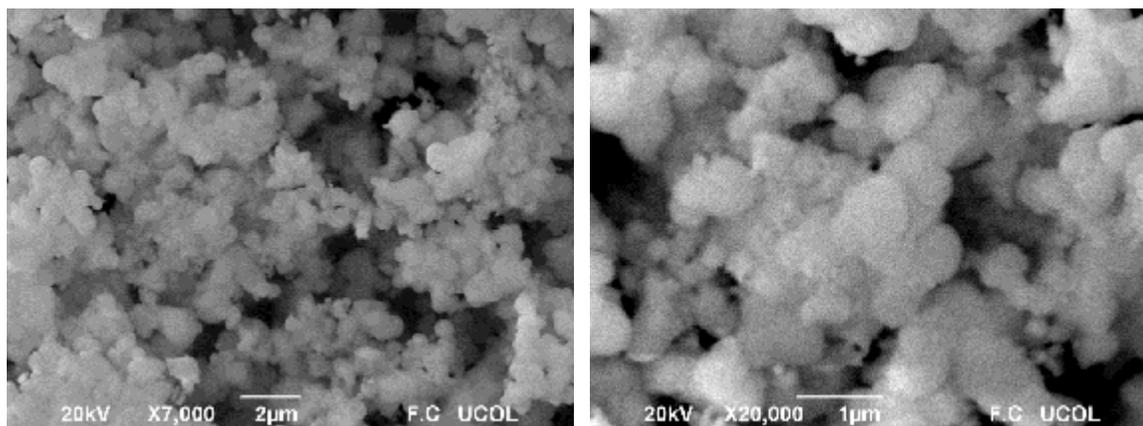


Figura 3.69 Micrográficas a diferentes magnificaciones del material 1.1Pr/ZB650-1hU(3).

3.3.6 Termodesorción de piridina

Los resultados de esta técnica son presentados en la tabla 3.7. Como puede observarse, fue posible identificar dos especies asociadas a la presencia de piridina. La coordinación de moléculas de piridina a la superficie del sólido es indicativa de la presencia de sitios ácidos de Lewis (especies *LPy*), y se caracteriza por la aparición de bandas a $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que son estables a altas temperaturas de desgasificación. La formación de especies *HPy*, moléculas de piridina enlazadas a hidrógeno, explora la disponibilidad de sitios donantes de enlaces-H (grupos OH superficiales). Estas especies son en su mayoría inestables a temperaturas de desgasificación tan bajas como 100°C [60].

Tabla 3.7 Resultados de la termodesorción de piridina.

Temperatura (°C)	Material				
	Z650(3)	ZB650-1hU(3)		1.1Pr/ZB650-1hU(3)	
	HPy	LPy	HPy	LPy	HPy
25	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>
100	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>
200	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>
300	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>
400	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>a</i>

a, ausente; p, presente

Los materiales modificados presentaron señales alrededor de 1626 cm^{-1} , las cuales prevalecieron incluso a altas temperaturas. Esto sugiere la generación de acidez tipo Lewis de intensidad fuerte debido a la introducción del boro, el cual puede incrementar la acidez Lewis de los iones de circonio por un efecto inductivo [10].

Zhou y col., [61] reportaron la aparición de nuevas bandas a altas frecuencias (1626 y 1460 cm^{-1}) en los espectros de muestras de óxido de circonio dopado con boro (relaciones molares de $\text{B/Zr} = 1/20, 1/15$ y $1/10$), las cuales se analizaron a una temperatura de desorción de piridina de 100°C . Cabe mencionar que estos sólidos se calcinaron a 800°C , y se obtuvieron por precipitación de una solución acuosa de oxiclорuro de circonio y ácido bórico. Los autores indicaron que en la literatura no hay evidencia de interacción directa piridina/boro a partir de análisis FT-IR. Más bien, la modificación de los sitios ácidos de Lewis del ZrO_2 por causa del B es una alternativa más razonable. Con base en un estudio precedente [62], se postuló que la presencia del boro deficiente en electrones aumenta la acidez Lewis del Si debido a un efecto inductivo. En el sólido SiO_2 con 5% peso de B_2O_3 también se detectó la aparición de una señal a 1626 cm^{-1} debido a piridina enlazada a sitios ácidos Lewis. Por lo tanto, un efecto análogo puede ser esperado sobre la acidez Lewis del Zr^{4+} para las muestras de óxido de circonio modificadas con boro.

3.3.7 Conversión de metanol

En la figura 3.70 se muestran los resultados de la prueba de deshidratación de metanol realizada a 350°C usando el catalizador Z650(3), el cual presentó un muy bajo nivel de conversión, puesto que apenas logró alrededor del 4% durante las 2 h de reacción en que se efectuó el análisis, reflejando que este material posee débil acidez.

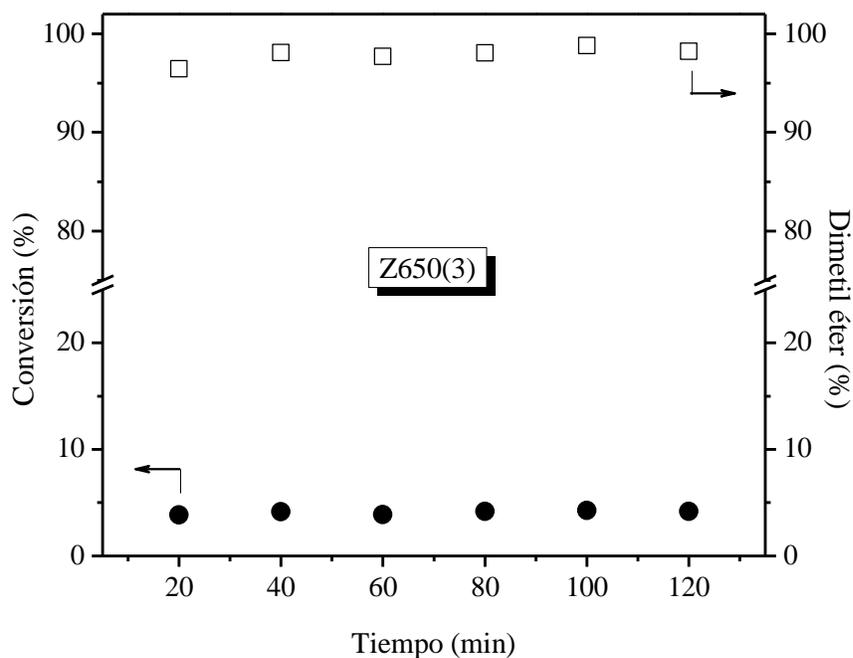


Figura 3.70 Conversión de metanol a 350°C usando el material Z650(3).

Un comportamiento notablemente diferente ocurrió cuando se utilizaron los catalizadores modificados (ver figura 3.71). En el caso del material 0.3Pr/ZB650-1hU(3) se obtuvo alrededor del 18% de conversión a los 20 minutos de reacción; sin embargo, este valor fue disminuyendo gradualmente durante el transcurso de la reacción hasta el 9%.

Los demás catalizadores presentaron mayor actividad catalítica y fueron más estables durante las 2 h de reacción monitoreada. En el caso del material únicamente modificado con boro, ZB650-1hU(3), la conversión se incrementó 10 veces respecto al material puro, lo cual está relacionado con el incremento en la acidez relativa de este catalizador.

La modificación posterior con praseodimio afectó las propiedades del material boratado, de tal modo que dichos sólidos fueron menos activos y con tendencia hacia la desactivación. En todos los casos los catalizadores fueron selectivos hacia la formación de dimetil éter.

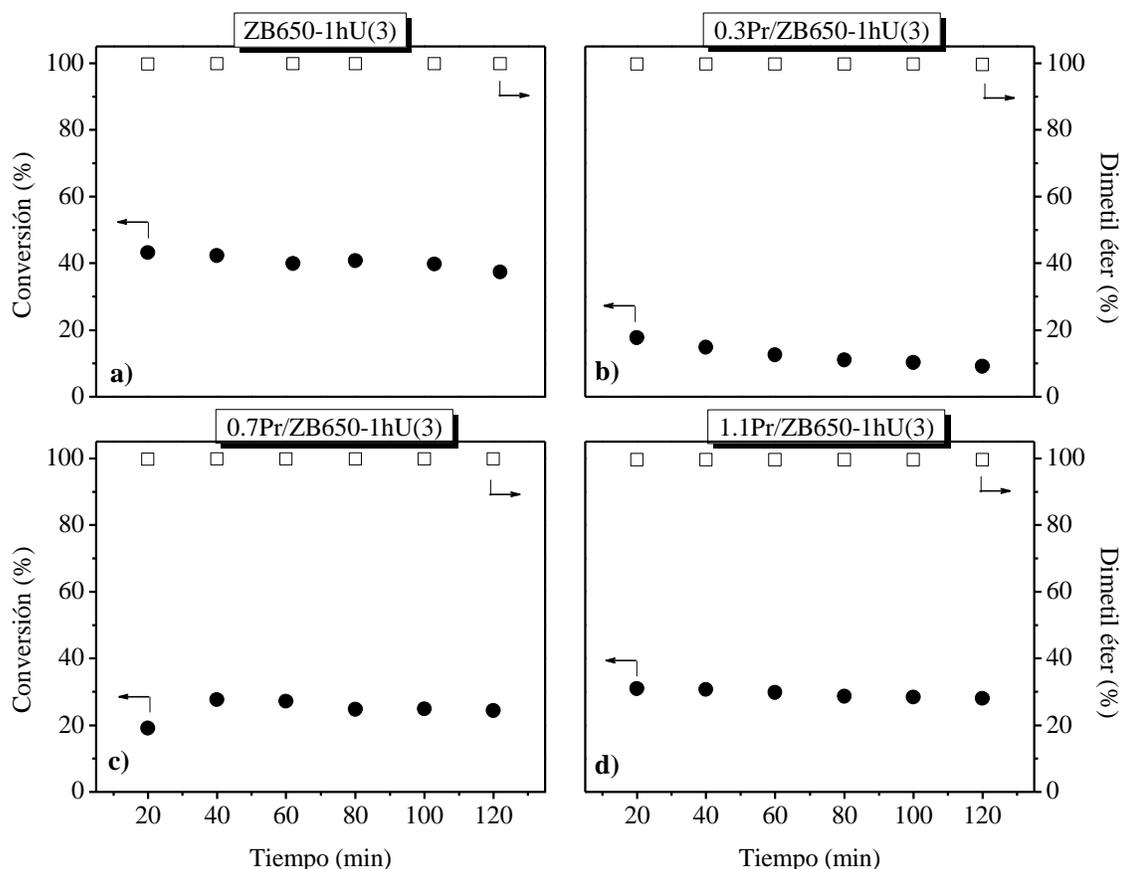


Figura 3.71 Conversión de metanol a 350°C usando óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio.

Por otra parte, una característica importante en reacción es la estabilidad del catalizador utilizado. Al respecto, el óxido de circonio modificado con boro ya ha demostrado ser estable en la metilación de fenol, pues no mostró desactivación en un periodo prolongado de reacción (150 h) [8]. En este trabajo resultó de interés evaluar al material ZB650-1hU(3) en la conversión de metanol durante 25 h, con la finalidad de observar el comportamiento de este catalizador en un periodo de tiempo más prolongado (ver figura 3.72).

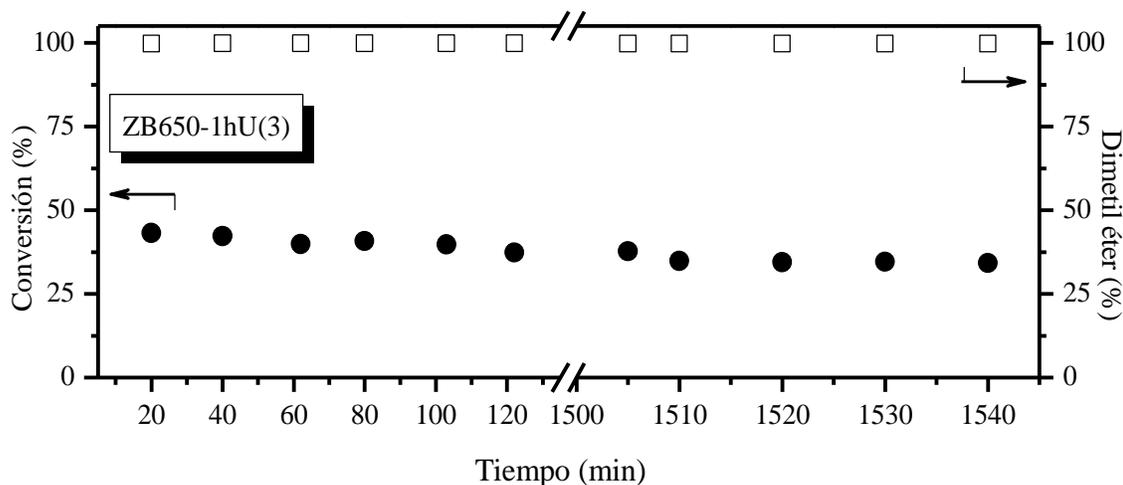


Figura 3.72 Conversión de metanol a 350°C usando el catalizador ZB650-1hU(3) durante 25 h de reacción.

Los resultados indicaron que, aunque ocurrió una disminución en la conversión ($\approx 20\%$), en términos generales el material ZB650-1hU(3) resultó estable, ya que no exhibió una marcada desactivación. Por otro lado, el sólido con mayor contenido de praseodimio también se evaluó durante 25 h de reacción (ver figura 3.73).

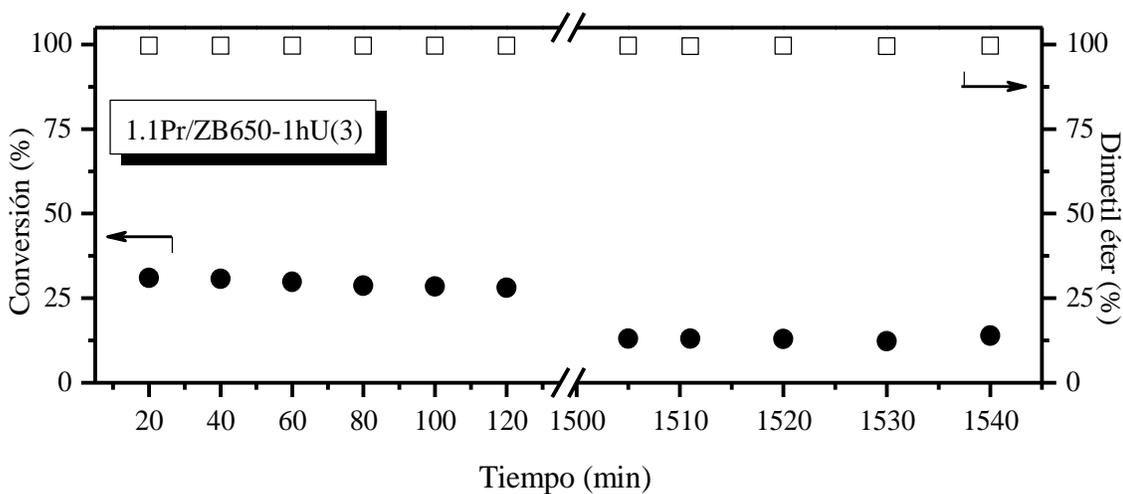


Figura 3.73 Conversión de metanol a 350°C usando el catalizador 1.1Pr/ZB650-1hU(3) durante 25 h de reacción.

En este caso, el material 1.1Pr/ZB650-1hU(3) presentó una desactivación más evidente ($\approx 60\%$) con respecto a los valores iniciales de conversión, lo cual sugiere que el dopaje con praseodimio no contribuyó a un mejor desempeño del catalizador para esta reacción en particular.

Una vez concluida su evaluación catalítica, las muestras de los sólidos ZB650-1hU(3) y 1.1Pr/ZB650-1hU(3) se recuperaron y analizaron mediante difracción de rayos X. Esta caracterización se realizó con la finalidad de observar si habían ocurrido cambios estructurales en estos materiales. En la figura 3.74 se presentan los difractogramas obtenidos.

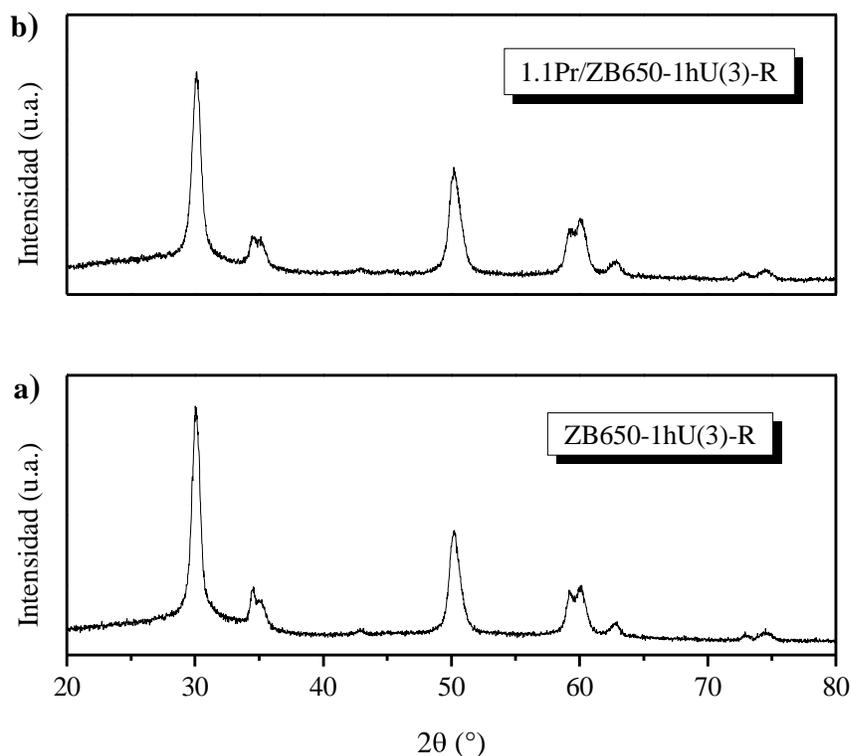


Figura 3.74 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores recuperados después de evaluarse durante 25 h de reacción.

Con base en los patrones de difracción puede señalarse que la estructura cristalina corresponde a la fase tetragonal, observándose que estos catalizadores continúan preservando dicha fase cristalina después de ser usados en un periodo prolongado de reacción, de tal manera que es posible inferir estabilidad estructural de los sólidos modificados.

CONCLUSIONES

El desarrollo de este trabajo de investigación permitió explorar el efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido de circonio modificado con boro y praseodimio en función de diferentes parámetros de preparación.

La incorporación de boro retrasa la cristalización del ZrO_2 , estabiliza su estructura tetragonal y promueve el aumento en el área específica hasta 36 veces respecto al sólido no modificado.

El boro confiere propiedades ácidas al óxido de circonio, de tal manera que los catalizadores preparados fueron activos en la descomposición de alcoholes vía deshidratación, dando lugar a la producción de olefinas y éteres.

El método de impregnación ultrasónico genera sólidos catalíticamente más activos, respecto al método de impregnación convencional.

Con el catalizador ZB600-1hU(1), preparado en la primera etapa, se obtuvo 100% de conversión en la descomposición de etanol efectuada a 300°C . Además, la distribución de los productos de reacción, etileno y dietil éter, resulta influenciada por el método y tiempo de impregnación.

La temperatura de calcinación de los óxidos boratados influye en su desempeño catalítico en la descomposición de 2-propanol.

Independientemente de las variantes en el proceso de calcinación, la presencia de boro estabiliza la fase tetragonal.

La posterior adición de praseodimio no causa la aparición de otra estructura cristalina, ni provoca un efecto negativo con relación a las propiedades texturales, obteniéndose materiales mesoporosos.

En el óxido boratado ZB650-1hU(3) sintetizado en la tercera etapa, así como en el dopado con mayor contenido de praseodimio 1.1Pr/ZB650-1hU(3), se observó la generación de sitios ácidos de Lewis.

Durante la evaluación de estos catalizadores en la conversión de metanol a dimetil éter, efectuada a 350°C, se determinó que el óxido boratado ZB650-1hU(3) resultó más estable incluso en 25 h de reacción (conversión del 34%); mientras que los materiales dopados con praseodimio presentan tendencia hacia la desactivación.

El dopaje con praseodimio promueve la obtención de mayores niveles de conversión en la descomposición del alcohol 2-propanol; sin embargo, la fuerza de los sitios ácidos en los sólidos modificados con este lantánido no es adecuada para llevar a cabo la deshidratación del metanol.

ANEXO A

Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos

Análisis térmicos

La Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés) da la siguiente definición [63], la cual se representa en la figura 1.

“Análisis térmico es el estudio de la relación entre una propiedad de la muestra y su temperatura, mientras la muestra se calienta o se enfría de una manera controlada”.

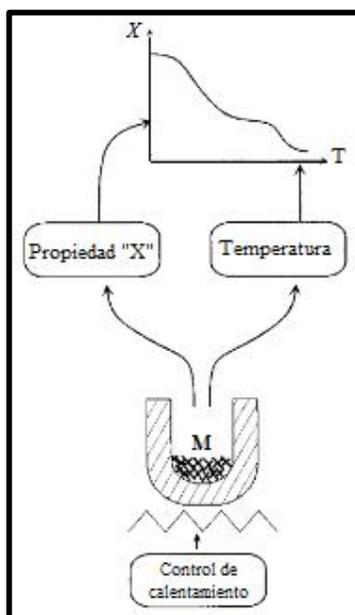


Figura 1 Principio del análisis térmico en forma general [63].

La definición anterior es demasiado amplia, puesto que comprende diversas técnicas experimentales. En la tabla 1 se expone el fundamento de las técnicas empleadas en este trabajo de investigación.

Tabla 1 Análisis térmicos, algunas técnicas y su definición de acuerdo con la ICTAC [64].

Propiedad física	Técnica	Principio
Masa	Análisis termogravimétrico (TGA)	“Una técnica en la cual la masa de la muestra es registrada contra el tiempo o la temperatura, mientras la temperatura de la muestra es programada, en una atmósfera controlada. El instrumento es llamado un analizador termogravimétrico o una termobalanza”.
Temperatura	Análisis térmico diferencial (DTA)	“Una técnica donde la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia es medida, mientras se someten a la misma variación de temperatura (calentando o enfriando) en una atmósfera controlada”.
Flujo de calor	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	“Una técnica en la que el flujo de calor a una muestra se mide en función del tiempo o de la temperatura mientras la temperatura de la muestra es programada, en una atmósfera controlada. La diferencia de flujo de calor entre un crisol que contiene la muestra y un crisol de referencia (vacío o no) es medida”.

La pérdida de masa, registrada durante el análisis termogravimétrico, puede estar asociada a transformaciones debido a procesos de deshidratación, deshidroxilación, evaporación, descomposición, desorción, etc. Por otro lado, mediante el análisis térmico diferencial pueden explorarse procesos de cristalización, transiciones de fase y preparación de catalizadores (deshidratación y deshidroxilación). Además, es posible la detección rápida de catalizadores potenciales y la evaluación de los efectos de diferentes pretratamientos. Por su parte, el análisis por calorimetría diferencial de barrido muestra efectos endotérmicos y/o exotérmicos determinando cuantitativamente el calor relacionado con las transformaciones [64]. La figura 2 muestra las curvas representativas obtenidas mediante estas técnicas.

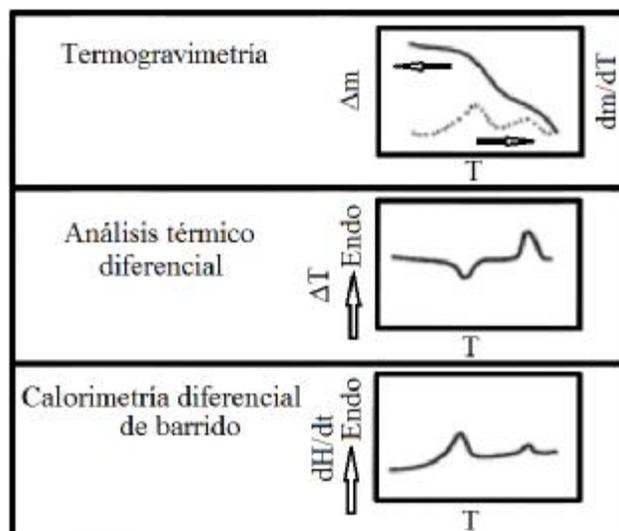


Figura 2 Curvas representativas de algunos análisis térmicos [65].

Entre las características generales de los análisis térmicos destacan las siguientes:

- a) La muestra puede ser estudiada en un amplio rango de temperatura.
- b) Pueden analizarse muestras en diferentes formas físicas (sólidos, líquidos o geles) usando los accesorios y crisoles adecuados.
- c) Se requiere sólo una pequeña cantidad de muestra.
- d) La atmósfera de análisis puede ser estandarizada.
- e) El tiempo requerido para completar un experimento puede comprender desde varios minutos hasta varias horas [65].

Difracción de rayos X

En un equipo de difracción (ver figura 3) un haz de rayos X es inducido sobre una muestra y un detector compila los rayos difractados. La fuente y el detector se mueven juntos a través de diferentes ángulos manteniendo la misma relación entre sí: “ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión”. La mayoría de las ondas se cancelan y la interferencia constructiva neta resulta sólo cuando la ecuación de Bragg se satisface: $n\lambda = 2d \sin\theta$, donde n es el orden de las reflexiones (siendo n un número entero), λ es la longitud de onda de la radiación X, d es la distancia entre planos adyacentes y θ es el ángulo de incidencia [66].

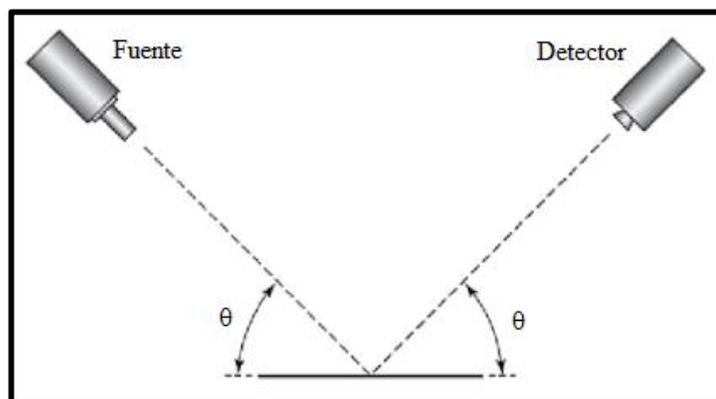


Figura 3 Esquema ilustrativo de la operación del equipo de difracción de rayos X [66].

La información generada por un experimento de difracción de rayos X consiste en una medición de las lecturas de intensidad en el detector como una función del ángulo de incidencia (reportado como 2θ debido a que la fuente y el detector están en un ángulo θ). Si no hay interferencia constructiva sólo se detecta dispersión de fondo; cuando ocurre la interferencia constructiva se detecta un nivel de radiación incrementado [66].

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Esta técnica analítica es una de las más importantes en la actualidad, y se fundamenta en las vibraciones de los átomos de una molécula. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace (estiramiento) o en el ángulo del enlace (flexión). Esto último se ejemplifica en la figura 4.

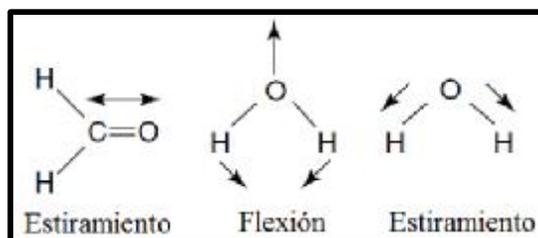


Figura 4 Ejemplo de vibraciones de estiramiento y flexión, las cuales pueden identificarse mediante IR [67].

Una molécula sólo puede absorber radiación cuando la radiación infrarroja entrante es de la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración de la molécula. Esto significa que el movimiento vibracional de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras que el resto de la molécula no es afectada, generándose así las bandas en el espectro de absorción.

En la figura 5 se presentan esquemáticamente los componentes de un espectrómetro FT-IR. La radiación que emerge desde la fuente pasa a través de un interferómetro hacia la muestra, antes de llegar a un detector. Tras la amplificación de la señal, los datos se convierten a forma digital por un convertidor analógico-digital y se transfieren a la computadora por transformada de Fourier [67].

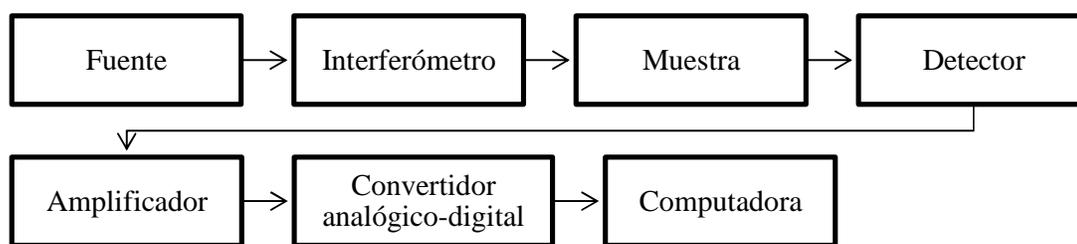


Figura 5 Componentes básicos de un espectrómetro FT-IR.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones principales: lejano ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), medio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) y cercano ($13000-4000 \text{ cm}^{-1}$). La mayoría de los instrumentos infrarrojos comerciales presentan un espectro con el número de onda decreciente de izquierda a derecha (eje X). La escala de ordenadas puede ser presentada en porcentaje de transmitancia, con 100% en la parte superior del espectro. Es común poder elegir entre absorbancia o transmitancia como medida de la intensidad de la banda. Generalmente, la transmitancia se utiliza tradicionalmente para la interpretación espectral.

Uno de los métodos usados para examinar muestras sólidas en espectroscopia infrarroja de transmisión involucra la preparación de discos de halogenuros alcalinos, siendo el bromuro de potasio (KBr) el más comúnmente usado.

La muestra (2-3 mg) es mezclada con polvo seco de KBr (200 mg), y esta mezcla es molida en un mortero de ágata para después ser sometida a una presión cercana a 10 ton/in^2 ($1.575 \times 10^5 \text{ kg/m}^2$) en un troquel, produciéndose así un disco transparente. La relación de la muestra a halogenuro es importante, debido a que el disco no debe ser demasiado grueso o demasiado fino. Los discos delgados son frágiles y difíciles de manejar, mientras que los discos gruesos transmiten muy poca radiación [67].

Fisisorción de nitrógeno

Los catalizadores heterogéneos son generalmente sólidos porosos. Por ejemplo, en muchos sólidos obtenidos a partir de geles existen huecos entre las esferas sólidas conectadas, tal como se ilustra en la figura 6. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) [59, 68] clasifica a los poros con base en su tamaño de la siguiente manera: microporos (diámetro $< 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < \text{diámetro} < 50 \text{ nm}$) y macroporos (diámetro $> 50 \text{ nm}$).

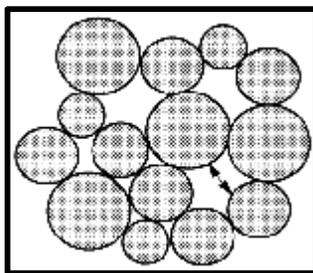
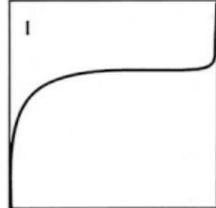
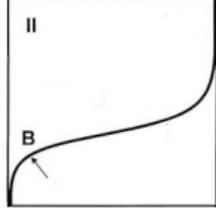
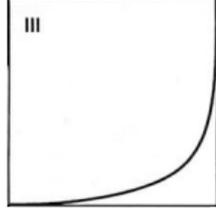
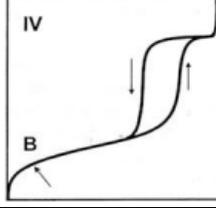
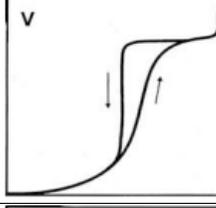
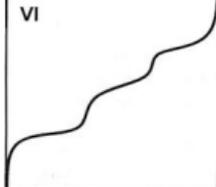


Figura 6 Modelo común de poros entre esferas sólidas [59].

El fenómeno denominado “adsorción física” o “fisisorción” se refiere a la adherencia de moléculas de gas sobre una superficie sólida, a una presión menor que la presión de vapor. Este fenómeno es la base de la técnica más utilizada para determinar el área específica del catalizador y caracterizar su textura porosa: la adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196°C , 77 K). La obtención de la isoterma de adsorción, volumen de nitrógeno adsorbido contra su presión relativa, es el punto de partida de esta técnica. En la tabla 2 se describen brevemente los seis tipos de isotermas de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

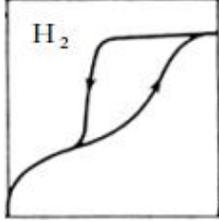
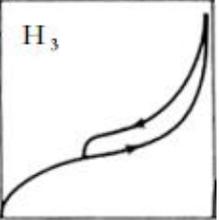
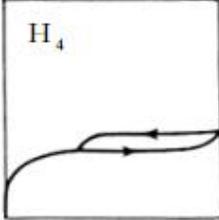
Tabla 2 Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [59, 68].

Isoterma	Descripción
	<p>Tipo I <i>Sólidos microporosos</i> La adsorción ocurre a muy bajas presiones relativas (< 0.3) debido a una fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Una vez llenos los microporos, la adsorción continúa sobre la superficie externa.</p>
	<p>Tipo II <i>Sólidos no porosos o macroporosos</i> La formación de una monocapa de moléculas adsorbidas es el proceso predominante a baja presión relativa, mientras que la adsorción en multicapas ocurre a altas presiones relativas.</p>
	<p>Tipo III <i>Sólidos no porosos o macroporosos</i> Las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, razón por la cual esta isoterma es convexa respecto al eje de la presión relativa (eje x) en todo el rango de presión.</p>
	<p>Tipo IV <i>Sólidos mesoporosos</i> A bajas presiones relativas, el proceso es similar al que ocurre en sólidos macroporosos (isoterma del Tipo II). El ciclo de histéresis, atribuido a la mesoporosidad, es la característica distintiva de esta isoterma.</p>
	<p>Tipo V <i>Sólidos mesoporosos</i> Al igual que en el caso de la isoterma del Tipo III, existe una baja energía de adsorción. También se presenta el ciclo de histéresis atribuido a la mesoporosidad.</p>
	<p>Tipo VI Una isoterma escalonada se presenta si la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes. Cada etapa corresponde a la adsorción sobre un tipo de sitios.</p>

Cabe señalar que en la práctica las isotermas pueden desviarse de la idealidad y ser difíciles de clasificar. No obstante, la mayoría de los catalizadores son sólidos mesoporosos que desarrollan isotermas del Tipo IV [59].

Por otro lado, el lazo de histéresis está relacionado con el proceso de llenado y vaciado de los poros, lo cual depende de la forma y el tamaño de los mismos. Los ciclos de histéresis también han sido clasificados por la IUPAC (Tabla 3) [59, 68], englobándolos en cuatro posibles casos.

Tabla 3 Ciclos de histéresis según la clasificación de la IUPAC [59, 68].

Tipo de histéresis		Interpretación
		Son características de sólidos constituidos de partículas atravesadas por canales cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas.
		Corresponden a sólidos constituidos por agregados o aglomerados de partículas que producen poros con forma de hendidura.

Los catalizadores mesoporosos frecuentemente exhiben lazos de histéresis de los tipos: H_1 , que corresponde a poros uniformes y regulares sin canales de interconexión; y H_2 , que corresponde a poros con secciones estrechas y anchas, con posibles canales de interconexión. Sin embargo, también aquí es importante indicar que la porosidad en un sólido puede resultar bastante compleja, de tal manera que los ciclos de histéresis suelen igualmente desviarse de la idealidad.

Microscopía electrónica de barrido

Para ser analizadas empleando esta técnica, las muestras son previamente tratadas para hacerlas conductoras (en caso de ser necesario). Además, se requieren condiciones de vacío en el interior del microscopio con la finalidad de que los electrones no sean dispersados en el ambiente y, efectivamente, interactúen con la muestra.

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra durante las colisiones inelásticas. La cantidad de estos electrones varía en función del ángulo de incidencia del haz sobre la muestra [69]. Por ejemplo, una muestra rugosa enviará una cantidad diferente de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector. Por ende, las zonas iluminadas corresponden a zonas que producen muchos electrones secundarios; mientras que las zonas de sombra son aquellas que producen pocos electrones secundarios. La asociación de zonas iluminadas, oscuras y claroscuras originan una sensación de relieve; por esta razón, los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras.

Por otra parte, en los microscopios electrónicos de barrido puede estar incorporado un detector de rayos X de energía dispersiva, el cual permite identificar los elementos químicos presentes en la muestra mediante análisis cualitativos puntuales. El espectro de los rayos X emitidos (intensidad vs energía) proporciona información en dos vertientes: 1) la posición de cada pico indica la energía de una radiación X característica de un elemento, 2) la intensidad de cada pico es directamente proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra. Por lo tanto, si se dispone de los patrones adecuados con composición conocida, este análisis puede ser también cuantitativo [69].

Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)

El criterio adoptado para la interpretación de los resultados obtenidos mediante esta técnica indica que la máxima fuerza ácida (M.F.A.) de los sitios es determinada por el potencial inicial del electrodo (E_i); además, el número total de sitios ácidos corresponde al valor de meq de amina/ g de sólido donde ya no son observados cambios en el potencial [50]. La fuerza ácida de estos sitios se clasifica de acuerdo con la escala reportada en la tabla 4.

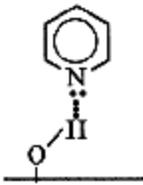
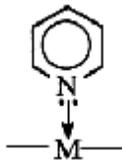
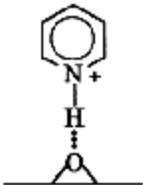
Tabla 4 Clasificación de la fuerza ácida por titulación potenciométrica con n-BTA [51].

Potencial (mV)	Tipo de sitios	Potencial (mV)	Tipo de sitios
$E > 100$	muy fuertes	$-100 < E < 0$	débiles
$0 < E < 100$	Fuertes	$E < -100$	muy débiles

Termodesorción de piridina

La piridina (*Py*) interactúa con los sitios ácidos debido a que posee un par de electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno que pueden ser donados a un sitio ácido de Lewis, aunque también puede aceptar un protón de un sitio ácido de Bronsted. La interacción de la *Py* con los sitios ácidos, a través de su par de electrones desapareados, se puede analizar siguiendo los modos de vibración *8a* y *19b* del anillo aromático (ver tabla 5).

Tabla 5 Configuración y características IR de especies de piridina adsorbidas sobre superficies de óxido metálico a 27°C [60].

Descripción	Configuración	$\nu_{CCN}(cm^{-1})$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
La formación de moléculas <i>Py</i> enlazadas a H (especies <i>HPy</i>) indica la disponibilidad de sitios donantes de enlaces H (grupos OH superficiales). Estas especies son inestables a temperaturas de desgasificación tan bajas como 100°C.		1600-1580	1447-1440
La coordinación de moléculas <i>Py</i> a la superficie, y consecuente formación de especies <i>LPy</i> , es indicativa de la exposición sobre la superficie de sitios ácidos de Lewis. Estas especies son estables a altas temperaturas de desgasificación. Cuanto mayor sea la frecuencia asumida por el modo de vibración <i>8a</i> , mayor será la fuerza ácida del sitio de coordinación de Lewis.		1633-1600	1460-1445
La protonación de moléculas <i>Py</i> en iones piridinio resulta en la formación de especies de <i>BPy</i> , que son indicativas de la disponibilidad de sitios ácidos de Bronsted (grupos OH superficiales y moléculas de H ₂ O coordinadas). Las especies <i>BPy</i> son relativamente menos estables térmicamente que las especies <i>LPy</i> .		1640-1630	1540-1500

Descomposición de alcoholes

La caracterización de las propiedades ácido-base de la superficie de óxidos metálicos se puede realizar mediante la evaluación de su desempeño catalítico utilizando reacciones modelo, entre las cuales es común el uso de reacciones de descomposición de alcoholes. En general, la formación de aldehídos y cetonas ocurre vía deshidrogenación sobre catalizadores preferentemente básicos, mientras que la deshidratación del alcohol conduce a la obtención de olefinas y éteres cuando están presentes sitios ácidos.

Por otra parte, desde la perspectiva de una nueva química orgánica industrial basada en recursos alternos al petróleo (biomasa), la descomposición de alcoholes (vía deshidratación) ha adquirido un renovado interés enfocado a la obtención de productos que puedan ser usados como aditivos para combustibles (éteres) o ser intermediarios de la industria petroquímica (olefinas).

ANEXO B

Publicaciones derivadas del presente trabajo de tesis

Effect of the method and impregnation time on the surface acidity of zirconia modified with boron

María Isabel Arregoitia-Quezada, Ricardo García-Alamilla, Juan Manuel Hernández-Enríquez, Francisco Paraguay-Delgado, Luz Arcelia Garcia-Serrano, José Luis Rivera-Armenta

Journal of Sol-Gel Science and Technology (2017) 82:28-39

Conversión catalítica de metanol usando óxido de circonio modificado con boro y dopado con praseodimio

María Isabel Arregoitia Quezada, Ricardo García-Alamilla, Claudia Esmeralda Ramos Galván, José Guillermo Sandoval Robles, Sergio Robles Andrade y Luz Arcelia Garcia Serrano

Compendio de Investigaciones Científicas en México

Memoria del Congreso XIII Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia (ISBN 978-607-95228-7-2)

León, Guanajuato, México (2016)

Descomposición de 2-propanol sobre óxido de circonio modificado con boro y tratado térmicamente a diferentes temperaturas

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

Contribuciones a la Ciencia en México

Memoria del Congreso XII Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia (ISBN 978-607-95228-6-5)

León, Guanajuato, México (2015)

Deshidratación de etanol sobre B/ZrO₂ preparado por ultrasonido

M. I. Arregoitia Quezada, R. García-Alamilla, J. M. Hernández-Enríquez, F. Paraguay Delgado, J. L. Rivera Armenta, L. A. Garcia Serrano, J. G. Sandoval Robles, S. Robles Andrade, C. E. Ramos Galván

XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis (ISBN 978-958-8848-98-3)

Medellín, Colombia (2014)

Seminarios impartidos

“Síntesis y caracterización de circonia dopada con boro”

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
San Luis Potosí, S.L.P., México (2013)

“Efecto del boro y praseodimio sobre la actividad catalítica del ZrO_2 ”

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado y el CA-32 “Ingeniería, Cinética y Catálisis”
San Luis Potosí, S.L.P., México (2014)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cutrufello MG, Diebold U, Gonzalez RD (2005) Optimization of synthesis variables in the preparation of active sulfated zirconia catalysts. *Catalysis Letters*, 101:5-13
- [2] Chen W-H, Ko H-H, Sakthivel A, Huang S-J, Liu S-H, Lo A-Y, Tsai T-C, Liu S-B (2006) A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catalysis Today*, 116:111-120
- [3] 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
- [4] Yadav GD, Nair JJ (1999) Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33:1-48
- [5] Tyagi B, Mishra MK, Jasra RV (2006) Solvent free isomerisation of longifolene with nano-crystalline sulphated zirconia. *Catalysis Communications*, 7:52-57
- [6] Vishwanathan V, Balakrishna G, Rajesh B, Jayasri V, Sikhwithilu 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. *Catalysis Communications*, 9:2422-2427
- [7] Patil PT, Malshe KM, Kumar P, Dongare MK, Kemnitz E (2002) Benzoylation of anisole over borate zirconia solid acid catalyst. *Catalysis Communications*, 3:411-416
- [8] Malshe KM, Patil PT, Umbarkar SB, Dongare MK (2004) Selective C-methylation of phenol with metanol over borate zirconia solid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212:337-344
- [9] Madje BR, Patil PT, Shindalkar SS, Benjamin SB, Shingare MS, Dongare MK (2004) Facile transesterification of b-ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst. *Catalysis Communications*, 5:353-357
- [10] 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

- [11] Barolin S, Martinez Fernandez J, De Sanctis OA (2012) Thermal Evolution and Stability of Pr₂O₃-doped ZrO₂ Powder and Thin Films. *Procedia Materials Science*, 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011, 1:636-643
- [12] Yao Y-Q, Ying Y-F, Luo M-F, Wang Y-J, Ma J-M (2007) Mesoporous structure of praseodymium-stabilized zirconia. *Materials Letters*, 61:192-195
- [13] Moreno AL, Orozco AM, Pérez-Martínez DJ, Giraldo SA, Centeno A (2011) Aplicación de la descomposición del 2-propanol como técnica de caracterización ácido-base de catalizadores CoMo para hidrotratamiento. *Revista ION*, 24:57-65
- [14] Bedia J, Rosas JM, Márquez J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T (2009) Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon*, 47:286-294
- [15] Caillot T, Salama Z, Chanut N, Cadete Santos Aires FJ, Bennici S, Auroux A (2013) Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 203:79-85
- [16] Lee WE, Rainforth WM (1994) *Ceramic microstructures: property control by processing*, Springer Science & Business Media, 322
- [17] Lascalea GE, Lamas DG, Djurado E, Walsøe de Reça NE (2003) Metastable tetragonal phase in nanocrystalline ZrO₂-CeO₂ powders. *Journal of the Argentine Chemical Society*, 91: 135-142
- [18] Vera CR, Pieck CL, Shimizu K, Parera JM (2002) Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for n-butane isomerization. *Applied Catalysis A: General* 230:137-151
- [19] Štefanić G, Štefanić II, Musić S (2000) Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature t-ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 65:197-207
- [20] Wang JA, Valenzuela MA, Salmones J, Vázquez A, García-Ruiz A, Bokhimi X (2001) Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. *Catalysis Today*, 68:21-30
- [21] Busca G (2007) Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. *Chemical Reviews*, 107:5366-5410

- [22] Kim SY, Goodwin Jr. JG, Galloway D (2000) n-Butane isomerization on sulfated zirconia: active site heterogeneity and deactivation. *Catalysis Today*, 63:21-32
- [23] Xu B-Q, Cheng S-B, Jiang S, Zhu Q-M (1999) Gas phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over zirconia-supported boria catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 188:361-368
- [24] Xu B-Q, Cheng S-B, Zhang X, Zhu Q-M (2000) B₂O₃/ZrO₂ for Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime: optimizing of the catalyst and reaction atmosphere. *Catalysis Today*, 63:275-282
- [25] Osiglio L, Sathicq AG, Romanelli GP, Blanco MN (2012) Borated zirconia modified with ammonium metatungstate as catalyst in alcohol acetylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359:97-103
- [26] Silva Rodrigo R, Hernández Enríquez JM, Castillo Mares A, Melo Banda JA, García Alamilla R, Picquart M, López Goerne T (2005) Effect of CeO₂ on the textural and acid properties of ZrO₂-SO₄²⁻. *Catalysis Today*, 107-108:838-843
- [27] Ropot M, Barjega R, Constantinescu F (2005) Skeletal isomerisation on sulfated zirconia modified by Ce^{IV} and Sn^{IV} cations. *Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie, Anul XIV (serie nouă), I-II:103-110*
- [28] Ramos-Brito F, Alejo-Armenta C, García-Hipólito M, Camarillo E, Hernández A J, Murrieta S H, Falcony C (2008) Photoluminescent emission of Pr³⁺ ions in different zirconia crystalline forms. *Optical Materials* 30:1840-1847
- [29] Hernández Enríquez JM, Garcia Serrano LA, García Alamilla R, Cortez Lajas LA, Cueto Hernández A (2009) Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica. *Superficies y Vacío* 22:1-9
- [30] Tankov I, Pawelec B, Arishtirova K, Damyanova S (2011) Structure and surface properties of praseodymium modified alumina. *Applied Surface Science* 258:278-284
- [31] Olah GA, Goepfert A, Prakash GKS (2006) *En: Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH
- [32] Doğu T, Varişli D (2007) Alcohols as Alternatives to Petroleum for Environmentally Clean Fuels and Petrochemicals. *Turkish Journal of Chemistry*, 31:551-567
- [33] Bedia García-Matamoros J (2008) Tesis Doctoral, Universidad de Málaga.

- [34] Campanati M, Fornasari G, Vaccari A (2003) Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77:299-314
- [35] Gonzalez RD, Lopez T, Gomez R (1997) Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 35:293-317
- [36] 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
- [37] 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
- [38] Stichert W, Schüth F, Kuba S, Knözinger H (2001) Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results. *Journal of Catalysis*, 198:277-285
- [39] Chain CY, Quille RA, Pasquevich AF (2010) Ball milling effect on blends M₂O₃-HfO₂. *Anales AFA*, 21:131-134
- [40] Deqing W (2009) Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 29:1485-1492
- [41] Sohn JR, Kwon TD, Kim SB (2001) Characterization of zirconium sulfate supported on zirconia and activity for acid catalysis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22:1309-1315
- [42] Zaleska A, Sobczak JW, Grabowska E, Hupka J (2008) Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78:92-100
- [43] Mao D, Lu G, Chen Q (2005) Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over B₂O₃/TiO₂-ZrO₂: the effect of catalyst calcination temperature and solvent. *Applied Catalysis A: General*, 279:145-153
- [44] Holly S (1976) In: Szabó ZG, Kalló D (ed) *Contact Catalysis*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam
- [45] Gautam C, Yadav AK, Singh AK (2012) A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives. *ISRN Ceramics*, Doi:10.5402/2012/428497
- [46] Sinhamahapatra A, Sutradhar N, Ghosh M, Bajaj HC, Panda AB (2011) Mesoporous sulfated zirconia mediated acetalization reactions. *Applied Catalysis A: General*, 402:87-93

- [47] Sinhamahapatra A, Pal P, Tarafdar A, Bajaj HC, Panda AB (2013) Mesoporous borated zirconia: A solid acid–base bifunctional catalyst. *ChemCatChem*, 5:331-338
- [48] Osiglio L, Blanco M (2012) Effect of the addition of boric acid to zirconia synthesized employing pore-forming agents. *Procedia Materials Science*, 1:491-498
- [49] Aboul-Fotouh SMK (2013) Effect of ultrasonic irradiation and/or halogenation on the catalytic performance of γ -Al₂O₃ for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41:1077-1084
- [50] 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
- [51] Pizzio LR (2006) Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous titania. *Materials Letters*, 60:3931-3935
- [52] Zaki T. (2005) Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:606-613
- [53] Ramesh K, Hui LM, Han Y-F, Borgna A (2009) Structure and reactivity of phosphorous modified HZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. *Catalysis Communications*, 10:567-571
- [54] Sheng Q, Ling K, Li Z, Zhao L (2013) Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. *Fuel Processing Technology*, 110:73-78
- [55] Trakarnpruk W (2013) Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41. *Mendeleev Communications*, 23:168-170
- [56] Vanoye L, Favre-Réguillon A, Munno P, Rodríguez JF, Dupuy S, Pallier S, Pitault I, De Bellefon C (2013) Methanol dehydration over commercially available zeolites: Effect of hydrophobicity. *Catalysis Today*, 215:239-242
- [57] Hussein Gamal AM (1996) Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity. *Thermoanalytical and applied pyrolysis review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37:111-149
- [58] Urbano FJ, Aramendía MA, Marinas A, Marinas JM (2009) An insight into the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds: Tuning the acid–base properties of modified zirconia catalysts. *Journal of Catalysis*, 268:79-88
- [59] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41:207-19

- [60] Zaki MI, Hassan MA, Al-Sagheer FA, Pasupulety L (2001) In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190:261-274
- [61] Zhou G, Pei Y, Jiang Z, Fan K, Qiao M, Sun B, Zong B (2014) Doping effects of B in ZrO_2 on structural and catalytic properties of Ru/B- ZrO_2 catalysts for benzene partial hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 311:393-403
- [62] Ravindra DB, Nie YT, Jaenicke S, Chuah GK (2004) Isomerisation of α -pinene oxide over $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and Al-MSU catalysts. *Catalysis Today*, 96:147-153
- [63] Brown ME, Gallagher PK (2008) En: Brown ME, Gallagher PK (ed) *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, vol. 5, Elsevier.
- [64] Le Parlouër P (2013) En: Auroux A (ed) *Calorimetry and thermal methods in catalysis*, Springer Series in Materials Science 154
- [65] Hatakeyama T, Quinn FX (1999) En: *Thermal analysis, Fundamentals and applications to polymer science*, segunda edición, Wiley
- [66] Newell J (2016) En: *Ciencia de materiales, Aplicaciones en ingeniería*, Alfaomega
- [67] Stuart B (2004) En: *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, Wiley
- [68] Condon JB (2006) En: *Surface area and porosity determinations by physisorption, Measurements and Theory*, Elsevier
- [69] Melgarejo JC, Proenza JA, Galí S, Llovet X (2010) Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62:1-23

Effect of the method and impregnation time on the surface acidity of zirconia modified with boron

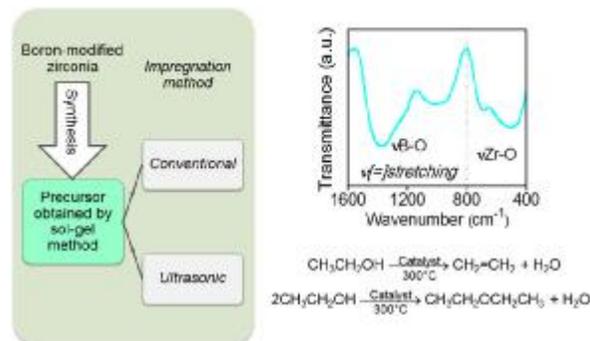
María Isabel Arregoitía-Quezada¹ · Ricardo García-Alamilla¹ ·
Juan Manuel Hernández-Enríquez¹ · Francisco Paraguay-Delgado² ·
Luz Arcelia García-Serrano³ · José Luis Rivera-Armenta¹

Received: 5 June 2016 / Accepted: 9 December 2016 / Published online: 30 December 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract In this paper, the synthesis and characterization of boron-modified zirconia is reported. The zirconium hydroxide obtained by sol-gel was modified with boric acid, in order to increase the surface acidity of the zirconia. For this purpose, two impregnation methods were used: conventional and ultrasonic, and the impregnation time was set at 1 or 4 h. The synthesized materials were characterized by thermal analyses, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, nitrogen physisorption, and scanning electron microscopy. The boron incorporation delayed the crystallization of solids, which were mainly amorphous but with tendency toward the formation of the tetragonal phase. The modified materials were micro-mesoporous and their specific area was improved, while the pure zirconia showed a lower nitrogen adsorption. Units BO_3 and BO_4 were identified, confirming the boron presence. In general, the solids showed spherical particles; however, the ultrasonic treatment originated elongated particles. In addition, the acidic properties were evaluated by potentiometric titration and ethanol decomposition. The maximum acid strength of the zirconia increased from -28 mV to over 200 mV;

consequently, all the boron-modified materials showed strong and very strong acid sites. The influence on the catalytic activity, due to the method and impregnation time, was clearly observed in the ethanol decomposition. The most active catalysts were those obtained by the ultrasonic method and the best was that impregnated during 1 h.

Graphical Abstract



Keywords Zirconia · Boron · Sol-gel · Ultrasound · Surface acidity

✉ Ricardo García-Alamilla
ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx

¹ Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (CIPS-ITCM), Prolongación Bahía de Adair, Av. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tamaulipas, México

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Av. Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chihuahua, México

³ Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo del Instituto Politécnico Nacional (CIEMAD-IPN), 30 de Junio de 1520 S/N, Barrio La Laguna Ticomán, Cd. de México, Distrito Federal, México

1 Introduction

In the field of heterogeneous catalysis, the aim of several studies has been the development of solid catalysts with acidic properties, and metal oxides have been the basis of numerous research works. In this context, zirconium oxide or zirconia (ZrO_2) is notable for its high thermal stability, as well as for its redox and acid–base properties. Furthermore,

the addition of oxoanions (SO_4^{2-} , WO_4^{2-} , and MoO_4^{2-}) leads to increase in its acid strength [1]. Sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) has strong acid sites and crystalline properties that allow it to catalyze the isomerization of light paraffins and other reactions promoted by acidity [2–5]. The preparation method selected as well as the synthesis variables involved have a marked influence on the catalytic activity of sulfated zirconia, and this has generated abundant literature about the effect of different preparation parameters on the final properties of this material [5–8]. Sulfuric acid is used as sulfating agent to obtain $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; nevertheless, the modification of zirconia with other mineral acids (phosphoric or boric) produces materials with acidic properties suitable for catalytic applications, although these have lower acid strength compared to its sulfated counterpart [9–11]. On this matter, we can refer to the modification of ZrO_2 with boric acid in aqueous solution, using the incipient wetness technique. It should be noted that the support was previously calcined at 500 °C, and it was heat-treated at 350 °C after impregnation. This catalyst was highly active and selective for the synthesis of ϵ -caprolactam, being superior in comparison to other supports treated with boric acid (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , and HZSM-5) [12]. In a later work, these researchers suggested that a better method for the preparation of the catalyst may be a direct modification of the hydroxide precursor with boric acid, followed by calcination at a temperature as high as 600 °C [13]. Afterwards, some researchers have generally obtained catalysts from an amorphous precursor of zirconia, impregnated with an aqueous solution of boric acid and, subsequently, heat-treated at different temperatures. Boron-modified zirconia ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) is active in various industrially important organic transformations such as benzylation of anisole [10], methylation of phenol [14], transesterification of β -ketoesters [15], and condensation of Knoevenagel [16, 17], among others. In those studies, hydroxide precursor was prepared from zirconium salt precipitation; the powder obtained was added to an aqueous solution of boric acid, stirring constantly until slurry was obtained. The calcination temperature of the solid, obtained after drying, was within the range of 500–750 °C [10, 14–16]. On the other hand, the synthesis of support by micellar method was reported, varying the zirconium concentration in the starting solution, as well as the boron concentration in the solution used for impregnation. In contrast to the above-mentioned studies, these catalysts were calcined at a relatively low temperature (320 °C); however, they showed activity in the acetylation of 2-phenoxyethanol [18].

In particular, we considered it feasible to continue exploring the influence of different synthesis parameters on the physicochemical properties of boron-modified zirconia. According to literature, ultrasonic waves can enhance and promote the active species dispersion on the support

surface, thereby improving the catalyst performance [19, 20]. Therefore, the aim of this work is to compare and discern whether there are differences between the materials prepared by conventional impregnation and those obtained by ultrasonic impregnation, applying the vibration generated in an ultrasound bath.

2 Experimental

2.1 Chemicals

Zirconium(IV) butoxide solution ($\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$; 80 wt% in 1-butanol, Sigma-Aldrich), 1-butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; 99.8% anhydrous, Sigma-Aldrich), distilled water (Quimicrón), and boric acid (H_3BO_3 , 99.5%, Técnica Química) were used for the preparation of the catalysts.

2.2 Synthesis

Zirconium hydroxide was prepared via sol-gel using molar ratios established in alcohol/alkoxide = 12 and water/alkoxide = 8. Zirconium(IV) butoxide was dissolved in 1-butanol by constant stirring at 70 °C. The homogenized solution was hydrolyzed by slow drip with distilled water and the gel produced was aged 72 h at room temperature. Subsequently, the excess of solvent was evaporated at 100 °C in a muffle furnace. The powder obtained was added to an aqueous solution of boric acid to deposit 3.7% theoretical weight of boron on the support, and this suspension was stirred for 1 or 4 h. Similarly, the impregnation was performed using the vibration generated in an ultrasound bath Crest Ultrasonics model CP1200D (45 kHz, sonic power: step 3). The modified zirconium hydroxides were dried at 110 °C, and then they were calcined for 3 h at 600 °C, at a heating rate of 5 °C/min under air dynamic atmosphere. The nomenclature identifies the synthesized catalysts according to the method (C = conventional or U = ultrasonic) and impregnation time: ZB1hC, ZB4hC, ZB1hU, and ZB4hU. In addition, a portion of unmodified zirconium hydroxide was calcined in the same way to obtain the pure zirconia, ZrO_2 .

2.3 Characterization

Precursors of materials (zirconium hydroxides: pure and boron-modified) were thermally analyzed in airflow (30 mL/min) at a heating rate of 5 °C/min from room temperature to 900 °C (TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA). The X-ray diffraction (XRD) patterns of the oxides were obtained in the 2θ angular range from 20 to 80°, using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) and a scanning rate of 0.2 rad/s (Bruker D8 Advanced). Infrared

spectra were collected using pellets of the sample in KBr, and the measurements were performed in the range of 400–4000 cm^{-1} with 16 scans and a resolution of 4 cm^{-1} (Perkin Elmer Spectrum 100). The textural properties of the solids were determined from the adsorption-desorption isotherms of nitrogen; the samples were degassed previously at 250 °C (Quantachrome Autosorb-1). The surface morphology of the materials was observed by means of electronic images obtained using a scanning microscope with an accelerating voltage of 2.0 kV (Jeol JSM 5800LV). The acidic properties were evaluated by the potentiometric titration technique with *n*-butylamine and by the ethanol decomposition reaction. After 3 h of constant stirring, the solid suspended in acetonitrile was titrated using a solution of *n*-butylamine 0.025 N and the variation of the electrode potential was recorded until the equilibrium was reached (Chemcadet Cole Parmer). The ethanol decomposition was carried out at 300 °C with 100 mg of catalyst placed in a fixed-bed tubular reactor. The microplant of catalytic activity operates at atmospheric pressure and continuous flow. The reaction products were analyzed on-line by a gas chromatograph (Varian 3400 FID).

3 Results and discussion

3.1 Thermal analysis (DTA-TGA)

The thermal behavior of the synthesized hydroxides is shown in Figs. 1 and 2, analyzing from room temperature to 900 °C. Boron-modified solids showed less weight loss compared to their pure counterpart, consequence of the boron presence. All DTA profiles presented a similar behavior at low temperature (50–100 °C), which corresponds to the removal of physically adsorbed moisture [18, 21]. After that endothermic process, in the range of

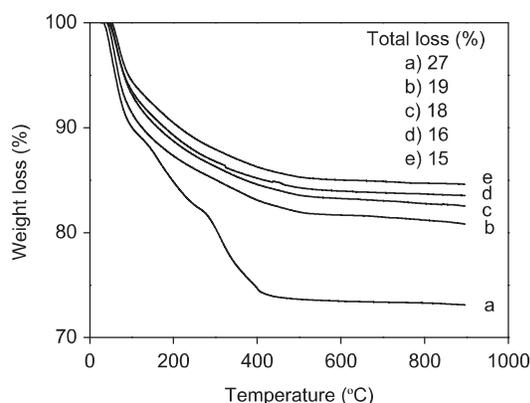


Fig. 1 TGA profiles of the catalytic precursors (zirconium hydroxides: pure and boron-modified): **a** pure, **b** HB1hC, **c** HB4hC, **d** HB1hU, and **e** HB4hU

100–900 °C, the modified materials had similar percentages of weight loss: 10.8, 10.9, 10.1, and 10.0, respectively, for the final oxides ZB1hC, ZB4hC, ZB1hU, and ZB4hU. Therefore, the observed differences in the values of total weight loss are not related to time or impregnation method, rather it is a result of the moisture present in each sample. Melada et al. [6] analyzed TGA profiles of sulfated zirconia xerogels and indicated that the weight loss recorded in the 150–350 °C range was due to dehydration and dehydroxylation processes, as well as the elimination of carbonaceous species from the surface. Accordingly, the maximums located at 269 and 303 °C in the DTA curve of pure precursor (Fig. 2) are attributed to the combustion of residual organic groups, since the zirconium hydroxide was obtained from the hydrolysis of an alkoxide [6, 21]. Precursors of the boron-modified oxides did not present those peaks, but they exhibited a gradual weight loss in the range of 100–500 °C (Fig. 1), which would include the changes reported by Melada et al. [6]. Finally, the exothermic signal observed at 405 °C is assigned to the transformation of an amorphous state to a crystalline zirconia [18, 21]; nevertheless, this change occurred at a higher temperature (682–685 °C) by effect of the addition of boron, so it follows that the boron presence retards the crystallization process of the material. Ivanov et al. [22] observed similar behavior due to the introduction of sulfate ions, which favors the stabilization of the amorphous zirconia and delays the crystallization process. For their part, Osiglio et al. [18] indicated that the crystallization of zirconia, obtained by the micellar method, showed a maximum at 440 °C in the DTA diagram; however, this signal was presented with peaks at 630, 732, and 697 °C, depending on the content boron in the samples. The materials analyzed in this study were modified with the same theoretical content of boron (3.7 wt%); thus, the signal

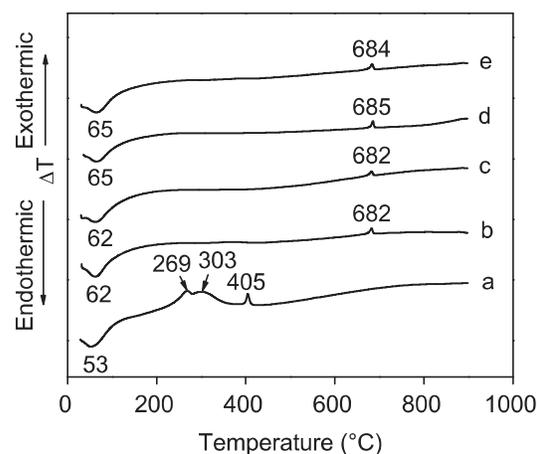


Fig. 2 DTA profiles of the catalytic precursors (zirconium hydroxides: pure and boron-modified): **a** pure, **b** HB1hC, **c** HB4hC, **d** HB1hU, and **e** HB4hU

position attributed to the crystallization is practically the same for all solids, indistinctly of the method or impregnation time. Above 500 °C, there were no significant weight changes in the TGA profiles of the modified materials; hence, it is important to note that there is no evidence of boron species evacuation. This last observation allows us to infer a strong interaction between the boron and zirconia framework, and may represent a convenient feature compared to its sulfated counterpart. It is well known, in the particular case of sulfated zirconia xerogels, that sulfate ions begin to decompose at temperatures above 600 °C, generating both an endothermic signal in the DTA profile and a marked weight loss in the TGA curve [6, 22]. Moreover, the loss of sulfate groups also occurs above 600 °C even in sulfated zirconia previously calcined [2], which is a disadvantage for regeneration processes at high temperatures. Conversely, boric acid was thermally analyzed under the same conditions as the catalytic precursors. The endothermic changes at 118 and 161 °C are associated with the dehydration of boric acid (DTA profile not shown), thereby generating the formation of boron oxide (B₂O₃) [23, 24].

3.2 X-ray diffraction

The XRD pattern of ZrO₂ powder calcined at 600 °C (Fig. 3) mainly presented diffraction lines assigned to the tetragonal phase at $2\theta = 30.210^\circ$, 34.570° , 35.248° , 42.966° , 50.201° , 50.705° , 59.266° , 60.165° , 62.823° ,

72.919° , and 74.536° (PDF 01-072-7115). The presence of the monoclinic phase was identified in low proportion, showing very weak signals at $2\theta = 28.182^\circ$ and 31.472° (PDF 01-081-1314). In accordance with the DTA profile corresponding to the precursor ZrO₂ (shown in Fig. 2), the transition from amorphous phase to a crystalline structure occurs at 405 °C; therefore, heating at 600 °C generated well-crystallized zirconia. On the other hand, the XRD patterns of the modified solids (Fig. 4) confirmed the delay in the crystallization of these materials due to the boron incorporation, also according to the DTA curves (Fig. 2)

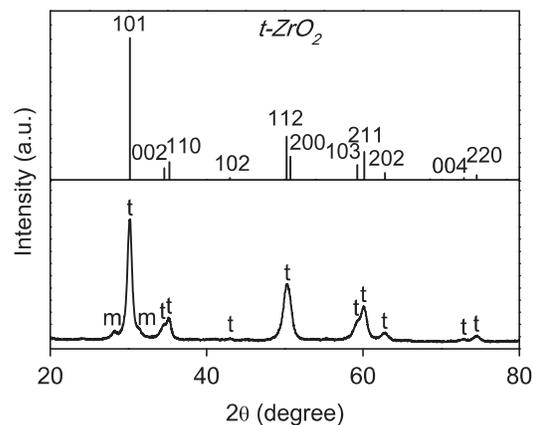
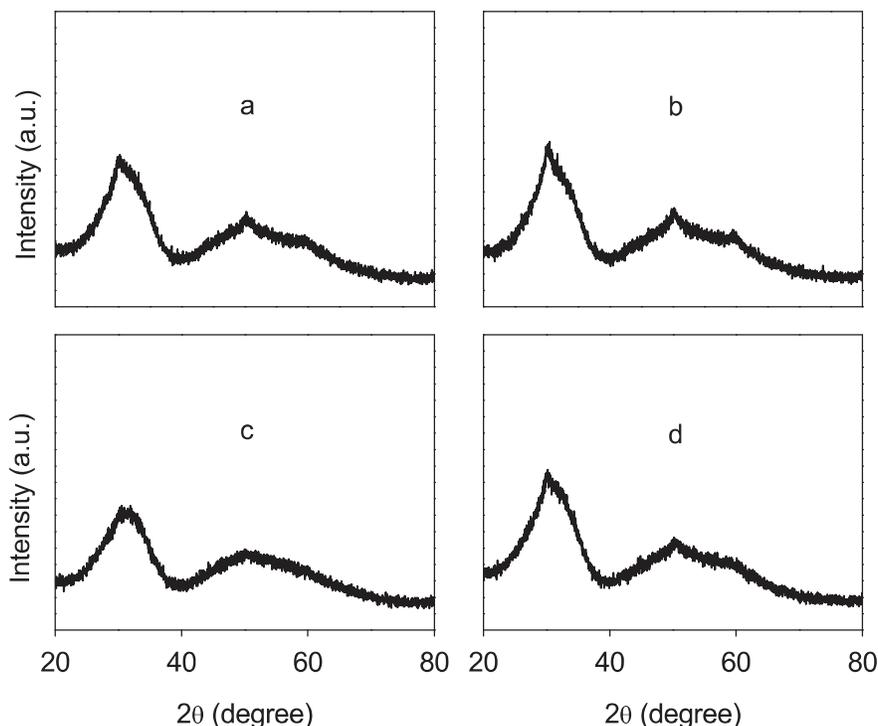


Fig. 3 XRD pattern of the material ZrO₂

Fig. 4 XRD patterns of modified materials: **a** ZB1hC, **b** ZB4hC, **c** ZB1hU, and **d** ZB4hU



that exhibited this structural change with a maximum around 680 °C. The intensity of the diffraction signals decreased significantly, showing an amorphous tendency; however, the broad peak centered on 30° in 2θ scale suggests the formation of an incipient crystalline phase (tetragonal). Conversely, Zaleska et al. [25] synthesized titanium dioxide (TiO_2) of anatase phase, using the sol-gel method, and they reported similar behavior. The addition of H_3BO_3 inhibited crystallite growth and transformation from the amorphous state to the anatase structure. The XRD pattern of TiO_2 with 0.5 wt% of boron presented only a very weak signal attributed to the anatase phase, and the material was amorphous when the boron content increased to 10 wt% [25]. In this work, in order to identify the presence of diffraction signals corresponding to boron oxide in the modified materials, a sample of boric acid was calcined at 600 °C and then it was analyzed by XRD. As noted above, B_2O_3 is formed from the dehydration of H_3BO_3 . In the XRD pattern of the boron oxide (not shown) a narrow and intense peak at $2\theta = 27.6^\circ$ was observed [26]. It is important to note that this signal is not seen in the diffractograms of the modified solids (Fig. 4), either due to good dispersion of B_2O_3 in amorphous state or because the crystallites are so small that they cannot be detected by this technique [18].

3.3 Infrared spectroscopy (FT-IR)

The infrared spectrum of the solid ZrO_2 is shown in Fig. 5. In the region assigned to the stretching frequency of O–H bonds ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) only a minuscule signal centered at 3400 cm^{-1} was presented; this slightly pronounced band indicates the removal of surface water because of the high calcination temperature [27, 28]. Moreover, the spectrum also showed an intense band in the region of $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, with signals around 580 and 495 cm^{-1} that characterize the crystalline zirconia, agreeing with thermal analysis and XRD [27]. The spectra of the boron-modified oxides exhibited the same signals, indistinctly of the method or impregnation time (Fig. 6). The bands observed in the region of $1500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ corroborated the presence of boron, since they are attributed to stretching of B–O bonds [29]. Boron may be present in two structural units: trigonal and tetrahedral. The minimums accentuated around 1370 and 1010 cm^{-1} , respectively, correspond to BO_3 and BO_4 species [30]. Furthermore, because of the interaction of boron with zirconia, the band assigned to stretching Zr–O bonds showed a shift of the signals to 685 and 505 cm^{-1} . These spectra also presented a signal at 1630 cm^{-1} , which is attributed to bending vibrations of -(H-O-H)- bonds [27, 28] and a band with minimums in the region of $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, due to stretching of O–H bonds. On the other hand, once thermal analysis was completed (from room temperature to 900 °C), the remaining materials were analyzed

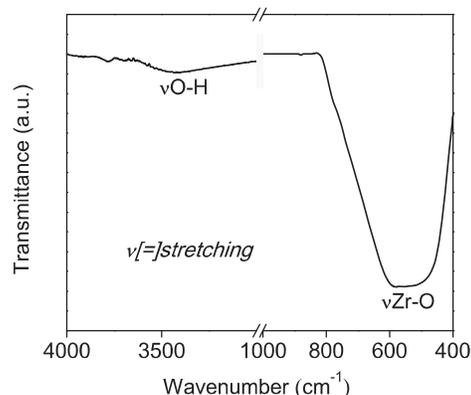


Fig. 5 FT-IR spectrum of the material ZrO_2

by infrared spectroscopy. In Fig. 7, the similarity between the spectra of the samples ZB1hC-R and ZB1hU-R and the spectrum of boric acid can be seen, where absorptions close to 1460 and 1190 cm^{-1} represent BO_3 units [12]. This reveals that the boron species are present in the synthesized materials even at high temperatures of heat treatment.

3.4 Textural properties (N_2 physisorption)

In this work, the boron incorporation promoted an increase in the specific area of the materials in comparison to the pure ZrO_2 , reported in Table 1; therefore, boron had a stabilizing effect that prevented the oxides sintering during the calcination step. In correlation to the XRD analysis, only the pure material developed a well-crystallized tetragonal phase, while the modified solids had a lower degree of crystallinity (being mainly amorphous); thus, it is consistent that the materials ZB1hC, ZB4hC, ZB1hU, and ZB4hU have specific area values of the order of $130\text{--}170\text{ m}^2/\text{g}$. In general, the solids showed similar textural properties, independently of the method or modification time with boric acid. ZrO_2 presented a type III isotherm (Fig. 8), which is convex toward the abscissa axis for the whole range of relative pressure [27]. This type of isotherm is characteristic of nonporous solids, or possibly macroporous, that have a low energy of adsorption. This is according to the low volume of nitrogen adsorbed by this material. Conversely, the nitrogen physisorption analysis performed to samples of the modified solids revealed isotherms of hybrid form of type I-IV with a narrow hysteresis, appreciable in the materials ZB1hU and ZB4hU (Fig. 9), that indicates the existence of a combination of micro-mesoporosity, confirmed by the pore size distribution (Fig. 10). Sinhamahapatra et al. [31, 32] observed similar behavior in the isotherms of adsorption-desorption of N_2 developed by sulfated and borated zirconia samples, showing average pore size distributions located in the mesoporous region, but

Fig. 6 FT-IR spectra of the modified materials: **a** ZB1hC, **b** ZB4hC, **c** ZB1hU, and **d** ZB4hU

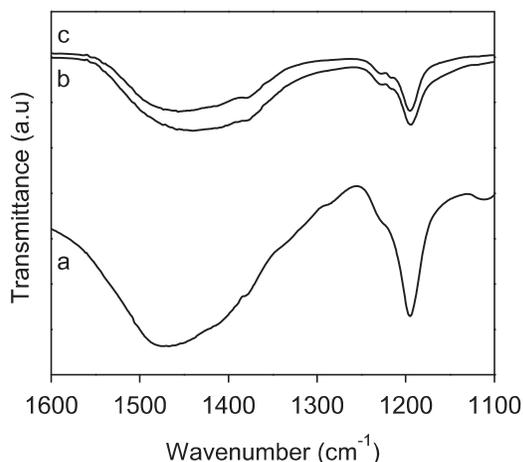
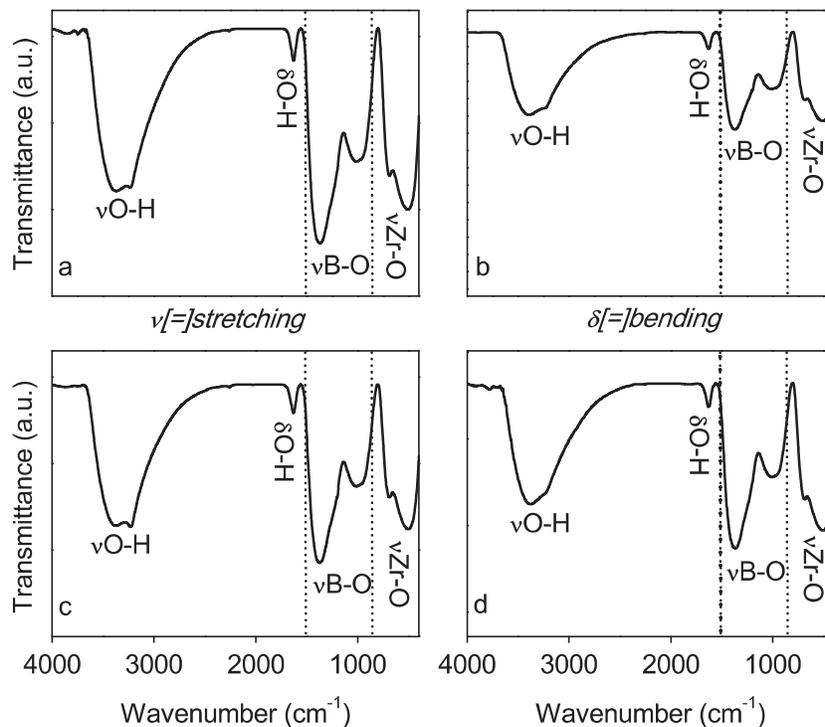


Fig. 7 FT-IR spectra of **a** H_3BO_3 and recovered materials after the thermal analysis: **b** ZB1hU-R and **c** ZB1hC-R

on the border with the microporous region (2–2.7 nm). Similarly, Osiglio et al. [18] obtained borated zirconia catalysts with pores in a like range.

3.5 Scanning electron microscopy (SEM)

The images in Fig. 11 exhibit the morphology of zirconia samples, pure and boron-modified. ZrO_2 showed spherical particles with heterogeneous size (up to $1\ \mu$) and tendency

to aggregate formation. The micrographs of the material ZB1hC also showed particles with similar morphology, conserving spherical tendency, and formation of agglomerates; the particle size is in a range of 0.5– $1\ \mu$ and there are also small aggregates of particles on the surface of the consolidated aggregates. Finally, the images corresponding to the ultrasonically modified material (ZB1hU) showed similarity to the material ZB1hC, although agglomerates were losing their spheroidal shape becoming elongated particles (up to $1\ \mu$); in addition, the growth of particles finer than those observed in the material ZB1hC was noted.

3.6 Acidic properties

3.6.1 Potentiometric titration with *n*-butylamine

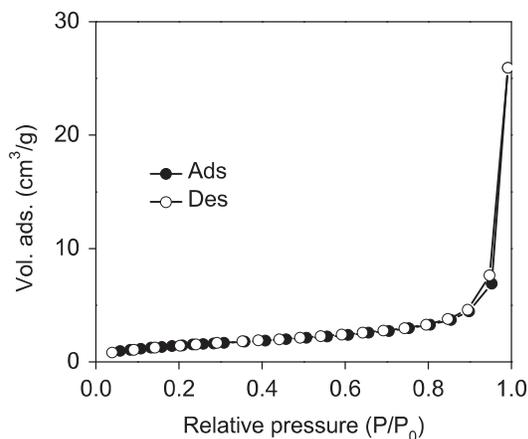
The surface acidity of the synthesized materials was determined by potentiometric titration with *n*-butylamine solution in acetonitrile. The basis of this technique establishes that the acid environment around the electrode membrane causes the potential difference; therefore, the measured potential is an indicator of the acidic properties of the dispersed solid particles. The criterion adopted for the interpretation of the results indicates that the maximum acid strength (MAS) of the sites is determined by the initial potential of the electrode (E_i). The acid strength of these sites is classified according to the following scale: $E > 100\ mV$

Table 1 Textural and acidic properties of the synthesized materials

Material	S_{BET} (m^2/g) ^a	V_{T} (cm^3/g) ^b	MAS (mV)	Total acidity (meq n-BTA/g)
ZrO ₂	5	0.04	−28	0.28
ZB1hC	168	0.15	244	0.52
ZB4hC	166	0.14	237	0.52
ZB1hU	134	0.15	277	0.62
ZB4hU	168	0.17	225	0.45

^a Calculated using the Brunauer–Emmett–Teller method, relative pressure range 0.05–0.30

^b Total pore volume measured near the saturation pressure ($P/P_0 \cong 1$)

**Fig. 8** N₂ adsorption-desorption isotherm of the material ZrO₂

(very strong sites), $0 < E < 100$ mV (strong sites), $-100 < E < 0$ mV (weak sites), and $E < -100$ mV (very weak sites) [33, 34]. In addition, the total number of acid sites corresponds to the value of meq amine/g of solid, which is determined when there are no more changes in the potential. Table 1 shows that all MAS values of the boron-modified samples were > 200 mV in the following order: ZB1hU $>$ ZB1hC $>$ ZB4hC $>$ ZB4hU, while the ZrO₂ only reached -28 mV. The total number of *n*-butylamine milliequivalents, required for neutralization, also confirmed a higher concentration of acid sites in these materials compared to its pure counterpart. Figure 12 presents the titration curves for each solid. ZrO₂ exhibited only weak acid sites, while the impregnation of the catalytic precursors using boric acid generated strong and very strong acid sites in all samples. Neutralization profiles of the catalysts ZB1hC and ZB4hC had similar behavior for potential values > 50 mV (Fig. 12a). The curve of the sample ZB1hC showed stability at values close to 0 mV, so it indicates that this material presented only strong and very strong acid sites, while the material ZB4hC furthermore showed weak sites. On the other hand, Fig. 12b exhibits the neutralization profiles obtained for the samples ZB1hU and ZB4hU, which showed a similar tendency with a distribution of acid sites from very strong to weak. However, between these two

materials it is evident that the catalyst ZB1hU encompasses a greater total concentration of acid sites, being even superior to its modified counterpart (ZB1hC).

3.6.2 Ethanol decomposition

Alcohols decomposition is commonly used to study the acid/basic nature of the surface of metal oxides; the formation of aldehydes and ketones occurs via dehydrogenation on basic catalysts, while alcohol dehydration leads to olefins and ethers when acid sites are present [35]. In particular, the products of the ethanol dehydration are ethylene (intramolecular reaction) and diethyl ether (intermolecular reaction) [36–39]. The ethanol decomposition results, conducted at 300 °C, are presented in Fig. 13. In all cases, dehydration products were obtained (Fig. 14), confirming the predominantly acid nature of the synthesized solids. When the reaction was carried out using ZrO₂, 2% conversion was achieved, but a remarkable increase was observed when the boron-modified materials were evaluated. For example, with the solids ZB1hC and ZB4hC, the ethanol conversion increased more than 30 times, oscillating in the range of 60–70%. Conversely, the materials ZB1hU and ZB4hU had a better performance in reaction, obtaining up to 100% of conversion with the catalyst that was ultrasonically modified for 1 h. The latter is consistent with the results of potentiometric titration, since the most active solid has a higher concentration of acid sites and superior MAS. However, it should be noted that the catalyst ZB4hU presented conversions between 70 and 80%, although it was slightly less acidic than the solids ZB1hC and ZB4hC. Therefore, it is possible to suggest a synergistic effect between boron incorporation and its dispersion on the support influenced by the impregnation method, thereby leading to more active catalysts compared to those modified by a conventional method. Moreover, as previously mentioned, all catalysts favored the alcohol decomposition via dehydration, due to an increment in acid strength of the materials by the presence of boron. Even ZrO₂ was selective only to ethylene obtention; nevertheless, its weak acidity led to a very low conversion level. Furthermore, the distribution of the reaction products also indicates influence due to the impregnation method. The

Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms of the modified materials: **a** ZB1hC, **b** ZB4hC, **c** ZB1hU, and **d** ZB4hU

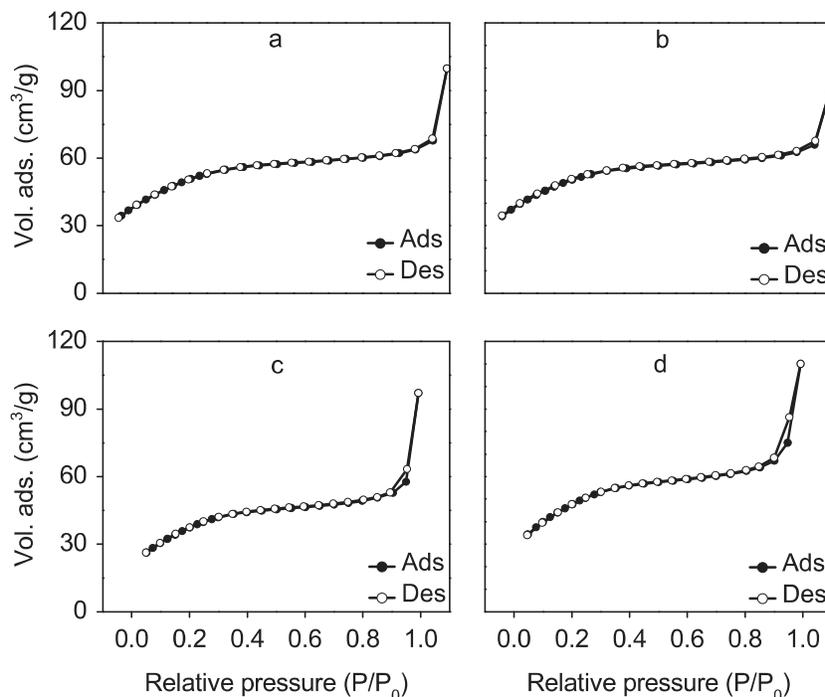
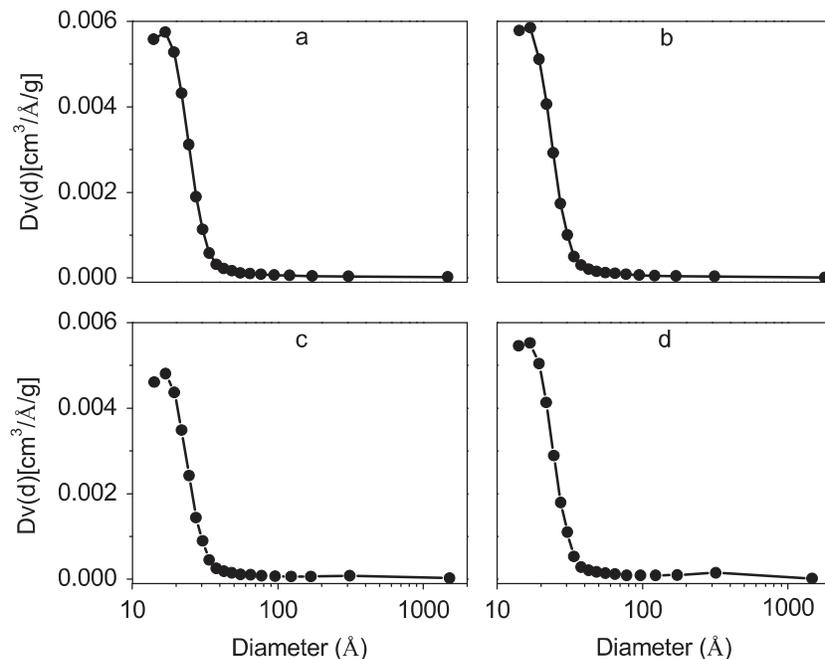


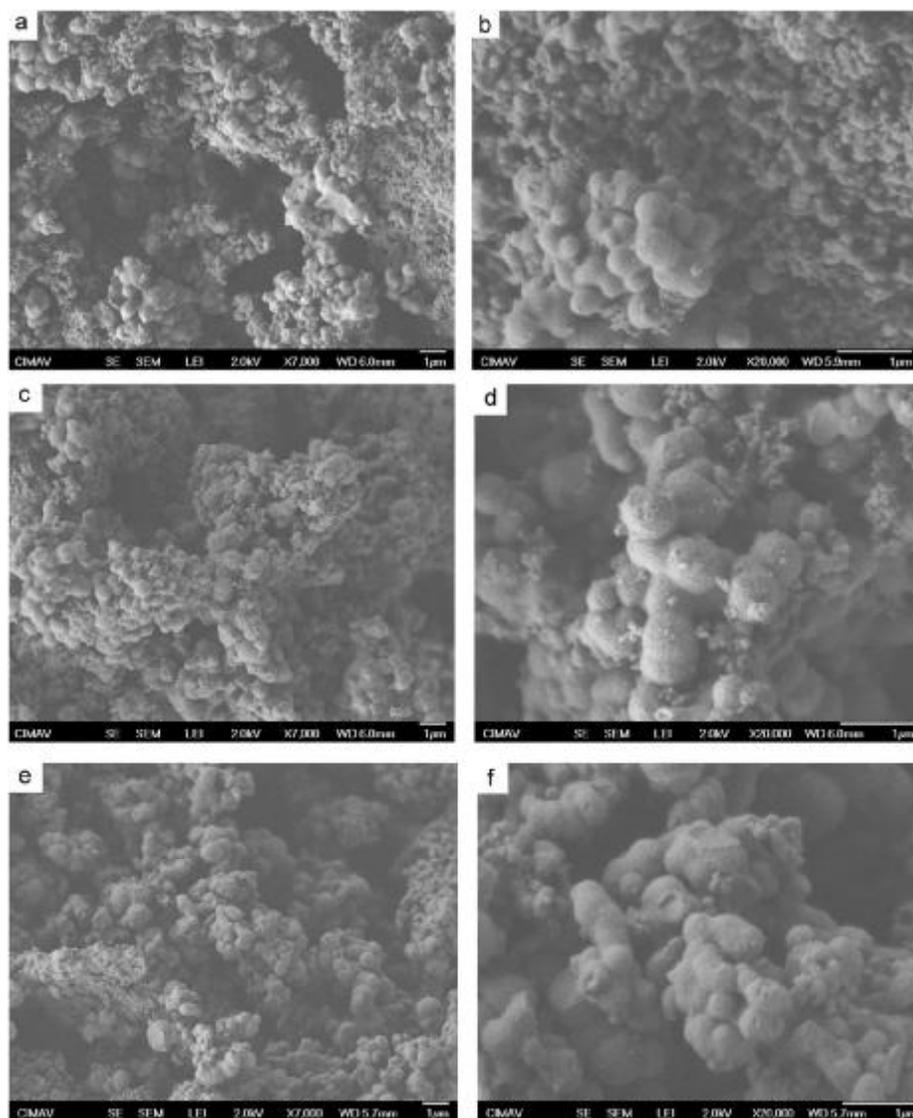
Fig. 10 Pore size distributions of the modified materials: **a** ZB1hC, **b** ZB4hC, **c** ZB1hU, and **d** ZB4hU, estimated by the method of Barret–Joyner–Halenda from the desorption branch



catalysts ZB1hC and ZB4hC were preferably selective to the formation of diethyl ether (60–70%), while the solids ZB1hU and ZB4hU increased the generation of ethylene. In fact, it can be noted that the products distribution is inverse for the

catalysts impregnated during 1 h, suggesting that the surface of the solids favors either an elimination mechanism to produce the olefin (ZB1hU) or a substitution mechanism that leads to the formation of ether (ZB1hC).

Fig. 11 SEM images of the materials: **a, b** ZrO₂, **c, d** ZB1hC and **e, f** ZB1hU



In Scheme 1 is shown a simplified representation of the ethanol dehydration. Elimination reactions (olefin formation) and substitution reactions (ether formation) are carried out simultaneously and compete with each other. These reactions are superficial and require different types of active sites: acid (electrophilic) and basic (nucleophilic). In general, the alcohol chemisorption on the acid site polarizes the C–O bond, converting the hydroxyl into a better leaving group. Moreover, the alcohol chemisorption on a basic site increases the oxygen nucleophilic character of this molecule. This may cause a nucleophilic displacement on the carbon atom of the adsorbed alcohol on the acid site, which results in the formation of the ether. In an alternative pathway, the adsorbed alcohol molecule on the acid site may lose a β proton to form the olefin [40]. In the literature, it is suggested that dehydration of ethanol to ethylene

occurs through a concerted elimination mechanism, E2, involving an acid site and a basic site [41].

A desired feature in solid acid catalysts is their reuse in reaction. The literature regarding the recyclability of boron-modified zirconia is scarce, and such studies involve the use of this catalyst in reactions carried out in liquid phase and at low temperatures (90–150 °C). In general, after at least three reaction cycles, only a slight decrease in the yield of the desired product was observed in the reactions of benzylation of anisole [10], transesterification of β -ketoesters [15], condensation of Knoevenagel [16], and acetylation of 2-phenoxyethanol [18]. Therefore, in our work we decided to test the reusability of the catalyst ZB1hU, which showed a better performance in the ethanol decomposition. The results are presented in Fig. 15. In this case, the reaction was conducted at 250 °C, so it was also possible to observe changes in

Fig. 12 Potentiometric titration curves for synthesized catalysts: *Black Diamond Suit* ZrO_2 , **a** *Black Circle* ZB1hC and *Black Square* ZB4hC, **b** *Black Circle* ZB1hU and *Black Square* ZB4hU. E is the electrode potential (mV)

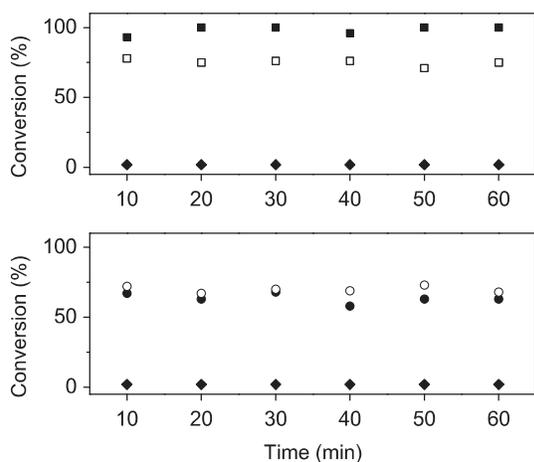
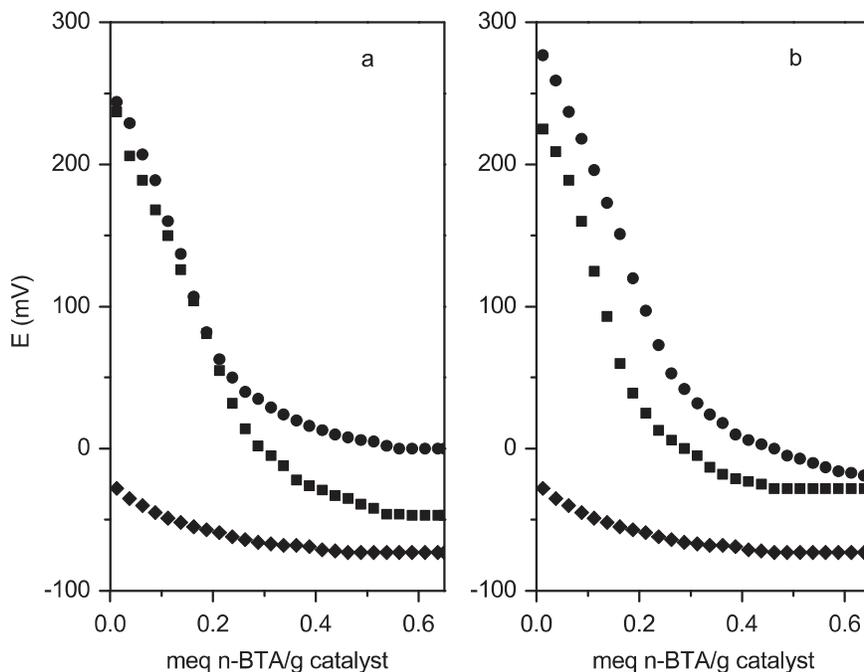


Fig. 13 Ethanol conversion at 300 °C using the synthesized catalysts: *Black Diamond Suit* ZrO_2 , *Black Circle* ZB1hC, *White Circle* ZB4hC, *Black Square* ZB1hU, and *White Square* ZB4hU

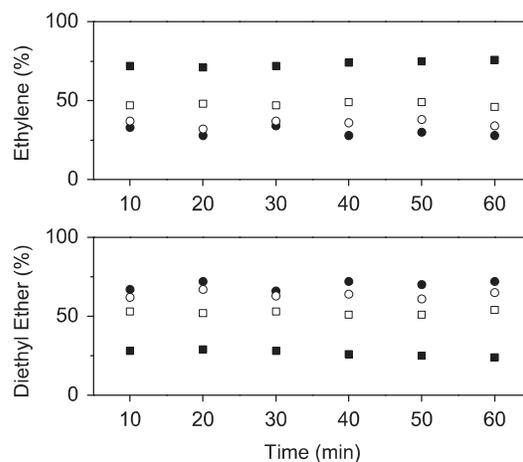


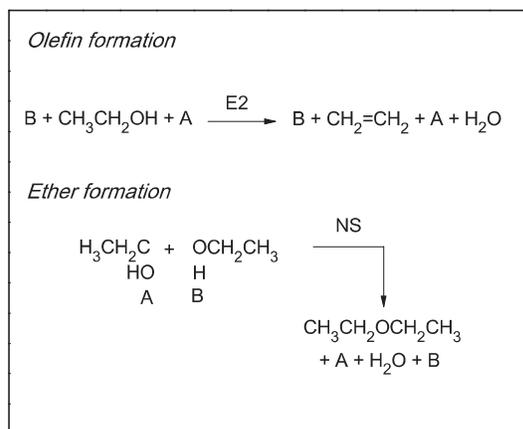
Fig. 14 Products distribution of ethanol dehydration at 300 °C using the synthesized catalysts: *Black Circle* ZB1hC, *White Circle* ZB4hC, *Black Square* ZB1hU, and *White Square* ZB4hU

the products distribution. The conversion was stable around 28%, both with fresh catalyst and with the used material. On the other hand, the selectivity was mainly oriented toward the formation of diethyl ether, as a consequence of a lower reaction temperature compared to the results shown in Fig. 14. It is well known that low temperatures favor the ether obtention, and when the reaction temperature increases the production of the olefin also increases [36–39]. As shown in Fig. 15, the products distribution did not exhibit significant changes when the catalyst was reused. It should be noted that, after finishing

the first test, the material was exposed to heat treatment at 270 °C in the presence of a nitrogen stream to evacuate moisture and any impurities.

4 Conclusions

By means of this research work, we can conclude that the method and impregnation time influence the acidic properties of boron-modified zirconia. Although the materials



Scheme 1 Ethanol dehydration via elimination reaction (E2) and nucleophilic substitution reaction (NS). A and B represent acidic and basic sites, respectively

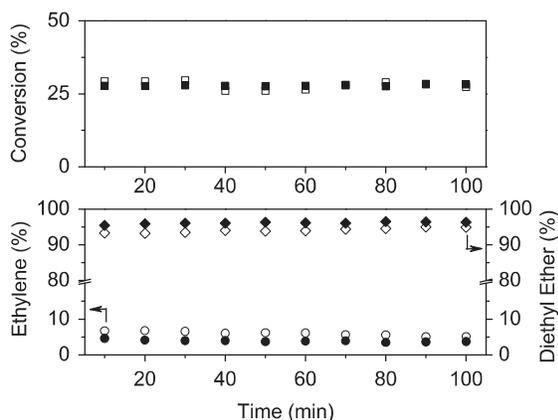


Fig. 15 Ethanol conversion at 250 °C and products distribution using the catalyst ZB1hU: fresh (open symbol) and used (closed symbol)

showed similarity in several of their properties, in general the boron presence delayed the crystallization process and the solids presented an amorphous tendency. In addition, the specific surface of the modified materials enhanced because the boron incorporation prevented sintering. Nevertheless, beyond the thermal, textural, and structural properties, the method and impregnation time significantly affected the catalytic performance of the solids. Even though all the boron-modified materials showed strong and very strong acid sites, the most active catalysts in the ethanol decomposition were those obtained by the ultrasonic method. Therefore, we can suppose that the catalysts synthesized by ultrasonic impregnation possess more accessible acid sites to the alcohol molecule, which preferably dehydrated to ethylene when the reaction was carried out at 300 °C.

Acknowledgements The authors are grateful to the National Council of Science and Technology (CONACyT) for the Scholarship (227552) granted to María Isabel Arregoitia Quezada, and we also wish to thank the National Technological of Mexico (TecNM) for financial support given during development of this research work (5531.15-P).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Martins RL, Schmal M (2006) Methane activation on superacidic catalysts based on oxoanion modified zirconium oxide. *Appl Catal A-Gen* 308:143–152
- Stichert W, Schüth F, Kuba S, Knözinger H (2001) Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results. *J Catal* 198:277–285
- 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
- Vishwanathan V, Balakrishna G, Rajesh B, Jayasri V, Sikhwithilu 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
- Yadav GD, Nair JJ (1999) Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Micropor Mesopor Mat* 33:1–48
- Melada S, Ardizzone SA, Bianchi CL (2004) Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables. *Micropor Mesopor Mat* 73:203–209
- Cutrufello MG, Diebold U, Gonzalez RD (2005) Optimization of synthesis variables in the preparation of active sulfated zirconia catalysts. *Catal Lett* 101:5–13
- Chen WH, Ko HH, Sakthivel A, Huang SJ, Liu SH, Lo AY, Tsai TC, Liu SB (2006) A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catal Today* 116:111–120
- Yori JC, Pieck CL, Parera JM (1998) Phosphate as promoter of zirconia for alkane isomerization reactions. *Catal Lett* 52:227–229
- Patil PT, Malshe KM, Kumar P, Dongare MK, Kemnitz E (2002) Benzoylation of anisole over borate zirconia solid acid catalyst. *Catal Commun* 3:411–416
- D'Souza J, Nagaraju N (2007) Esterification of salicylic acid with methanol/dimethyl carbonate over anion-modified metal oxides. *Indian J Chem Technol* 14:292–300
- Xu B-Q, Cheng S-B, Jiang S, Zhu Q-M (1999) Gas phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over zirconia-supported boria catalyst. *Appl Catal A-Gen* 188:361–368
- Xu B-Q, Cheng S-B, Zhang X, Zhu Q-M (2000) B₂O₃/ZrO₂ for Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime: Optimizing of the catalyst and reaction atmosphere. *Catal Today* 63:275–282
- Malshe KM, Patil PT, Umbarkar SB, Dongare MK (2004) Selective C-methylation of phenol with metanol over borate zirconia solid catalyst. *J Mol Catal A-Chem* 212:337–344
- Madje BR, Patil PT, Shindalkar SS, Benjamin SB, Shingare MS, Dongare MK (2004) Facile transesterification of b-ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst. *Catal Commun* 5:353–357
- Shindalkar SS, Madje BR, Hangarge RV, Patil PT, Dongare MK, Shingare MS (2005) Borate zirconia mediated

- Knoevenagel condensation reaction in water. *J Korean Chem Soc* 49:377–380
17. Shindalkar SS, Madje BR, Shingare MS (2005) Ultrasonically accelerated Knoevenagel condensation reaction at room temperature in distilled water. *Indian J Chem* 44B:1519–1521
 18. Osiglio L, Romanelli G, Blanco M (2010) Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst. *J Mol Catal A-Chem* 316:52–58
 19. Liu H, Zhang S, Zhou Y, Zhang Y, Bai L, Huang L (2011) Effect of ultrasonic irradiation on the catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation. *Ultrason Sonochem* 18:19–22
 20. Aboul-Fotouh SMK (2013) Effect of ultrasonic irradiation and/or halogenation on the catalytic performance of γ -Al₂O₃ for methanol dehydration to dimethyl ether. *J Fuel Chem Technol* 41:1077–1084
 21. 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. *Appl Surf Sci* 258:5250–5258
 22. Ivanov VK, Baranchikov AY, Kopitsa GP, Lermontov SA, Yurkova LL, Gubanova NN, Ivanova OS, Lermontov AS, Rummyantseva MN, Vasilyeva LP, Sharp M, Pranzas PK, Tretyakov YD (2013) pH control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia. *J Solid State Chem* 198:496–505
 23. Chain CY, Quille RA, Pasquevich AF (2010) Ball milling effect on blends M₂O₃-HfO₂. *Anales AFA* 21:131–134
 24. Deqing W (2009) Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composite. *J Eur Ceram Soc* 29:1485–1492
 25. Zaleska A, Sobczak JW, Grabowska E, Hupka J (2008) Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Appl Catal B-Environ* 78:92–100
 26. Mao D, Lu G, Chen Q (2005) Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over B₂O₃/TiO₂-ZrO₂: the effect of catalyst calcination temperature and solvent. *Appl Catal A-Gen* 279:145–153
 27. Hernández Enríquez JM, García Serrano LA, García Alamilla R, Cortez Lajas LA, Cueto Hernández A (2009) Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica. *Superficies y Vacío* 22:1–9
 28. Said AE-AA, El-Wahab MMA, El-Aal MA (2014) The catalytic performance of sulfated zirconia in the dehydration of methanol to dimethyl ether. *J Mol Catal A-Chem* 394:40–47
 29. Holly S (1976) In: Szabó ZG, Kalló D (eds) Contact catalysis. Chapter 6. Infrared absorption spectroscopy, Vol. 2. Elsevier, Amsterdam, pp 263–289
 30. Gautam C, Yadav AK, Singh AK (2012) A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives. *ISRN Ceram* 2012:1–17 doi:10.5402/2012/428497
 31. Sinhamahapatra A, Sutradhar N, Ghosh M, Bajaj HC, Panda AB (2011) Mesoporous sulfated zirconia mediated acetalization reactions. *Appl Catal A-Gen* 402:87–93
 32. Sinhamahapatra A, Pal P, Tarafdar A, Bajaj HC, Panda AB (2013) Mesoporous borated zirconia: A solid acid–base bifunctional catalyst. *ChemCatChem* 5:331–338
 33. Cid R, Pecchi G (1985) Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Appl Catal* 14:15–21
 34. Pizzio LR (2006) Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous titania. *Mater Lett* 60:3931–3935
 35. Bedia J, Rosas JM, Márquez J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T (2009) Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon* 47:286–294
 36. Zaki T (2005) Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *J Colloid Interf Sci* 284:606–613
 37. Ramesh K, Hui LM, Han Y-F, Borgna A (2009) Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. *Catal Commun* 10:567–571
 38. Sheng Q, Ling K, Li Z, Zhao L (2013) Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. *Fuel Process Technol* 110:73–78
 39. Trakarnpruk W (2013) Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41. *Mendelev Comm* 23:168–170
 40. Jain JR, Pillai CN (1967) Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation. *J Catal* 9:322–330
 41. Alharbi W, Brown E, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV (2014) Dehydration of ethanol over heteropolyacid catalysts in the gas phase. *J Catal* 319:174–181



XXIV Congreso Iberoamericano
de Catálisis

15-19 de Septiembre de 2014 • Medellín-Colombia

**Nuevos conceptos, tendencias y retos en la catálisis
del siglo XXI y el papel de Iberoamérica**

ISBN: 978-958-8848-98-3

Deshidratación de etanol sobre B/ZrO₂ preparado por ultrasonido

M. I. Arregoitia Quezada^a, R. García-Alamilla^{a*}, J. M. Hernández Enríquez^a, F. Paraguay Delgado^b, J. L. Rivera Armenta^a, L. A. Garcia Serrano^c, J. G. Sandoval Robles^a, S. Robles Andrade^a, C. E. Ramos Galván^a

^a Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Cd. Madero, México, 89440.

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México, 31109.

^c Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México, 07340.

Email: arregoitia_12@yahoo.com.mx, *ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de óxido de circonio modificado con boro a partir de hidróxido de circonio obtenido vía sol-gel. La impregnación se realizó usando ácido bórico y dos métodos: agitación magnética y agitación ultrasónica. Además, se preparó óxido de circonio puro con fines de comparación. Los materiales se calcinaron a 600°C y se caracterizaron por análisis térmicos, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, titulación potenciométrica con n-butilamina y descomposición de etanol. La incorporación del boro en el hidróxido de circonio retrasó la cristalización del óxido y generó sitios ácidos fuertes. Las pruebas de deshidratación de etanol revelaron que los materiales más activos fueron los preparados por ultrasonido, siendo el etileno y el dietil éter los únicos productos de reacción.

Palabras clave: óxido de circonio, boro, ultrasonido, deshidratación de etanol.

1. Introducción

En el marco de una nueva química orgánica industrial basada en recursos alternos al petróleo (biomasa), la deshidratación de etanol adquiere un renovado interés enfocado a la obtención de

combustibles y productos químicos. En términos generales, los catalizadores ácidos como alúmina, heteropoliácidos y zeolitas muestran alta actividad en la deshidratación de etanol a dietil éter (DEE) y etileno (1-3). El óxido de circonio es un atractivo material catalítico debido a su alta estabilidad térmica y propiedades ácido-base. La adición de diferentes oxoaniones incrementa la acidez de este material, obteniéndose catalizadores capaces de isomerizar alcanos ligeros a bajas temperaturas, entre ellos, el óxido de circonio sulfatado es el ejemplo más conocido y extensamente estudiado (4). En reacciones como C-metilación, esterificación, transesterificación y acetilación, el óxido de circonio modificado con boro ha demostrado un gran potencial catalítico debido a sus sitios ácidos fuertes aunado a una alta estabilidad en reacción (5-8). En estudios recientes se ha reportado que el uso de ultrasonido favorece la dispersión de las especies activas mejorando así el desempeño del catalizador (9-10). La utilización de ultrasonido conduce a la formación de burbujas que colapsan de forma implosiva (cavitación) creando condiciones extremas de intenso calor local que se disipa rápidamente. Estos fenómenos ocasionan el rompimiento de enlaces y mejoran los procesos de difusión debido a la turbulencia generada (11). En el presente trabajo se estudió la deshidratación de etanol usando como catalizador óxido de circonio modificado con boro, el cual se preparó mediante impregnación asistida por ultrasonido con el objetivo de generar un ambiente uniforme para la dispersión del boro.

2. Sección experimental

El hidróxido de circonio $[Zr(OH)_4]$ se preparó vía sol-gel empleando *n*-butóxido de circonio IV como precursor y 1-butanol como solvente. El polvo obtenido se añadió a una solución de ácido bórico (H_3BO_3) con concentración adecuada para depositar 3.7% peso teórico de boro en el soporte; esta suspensión se agitó en periodos de 1, 2 y 4 h utilizando un baño ultrasónico (Crest Ultrasonics modelo CP1200D). Por otra parte, una porción del $Zr(OH)_4$ se modificó con H_3BO_3 usando agitación magnética durante 1 h. Todos los materiales se calcinaron en aire a 600°C por 3 h. La siguiente nomenclatura identifica a los catalizadores sintetizados en función del método y tiempo de agitación: ZBM1h, ZBU1h, ZBU2h y ZBU4h. Además se preparó óxido de circonio puro (ZrO_2) con la finalidad de establecer una comparación.

Los análisis térmicos se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro

Bruker D8 Advance. La espectroscopia infrarroja se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100. La titulación potenciométrica con *n*-butilamina se efectuó utilizando 100 mg de muestra y un potenciómetro Chemcadet, Cole Parmer. La deshidratación de etanol se llevó a cabo a presión atmosférica y flujo continuo usando un reactor tubular de lecho fijo y 100 mg de catalizador. La microplanta dispone de un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID acoplado en línea para el análisis de los productos de reacción.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan las curvas de los análisis térmicos obtenidas con los precursores de las muestras ZrO_2 , ZBM1h y ZBU1h. El pico endotérmico ubicado alrededor de $60^\circ C$ en la curva del análisis térmico diferencial corresponde a la eliminación de agua fisisorbida, identificándose sobre la misma curva señales a 269 y $303^\circ C$ relacionadas con la combustión de materia orgánica residual correspondiente al precursor del ZrO_2 ; por otra parte, el pico exotérmico a $405^\circ C$ aparece por efecto del cambio en el óxido de circonio a partir de un estado amorfo a un orden cristalino (8), después de este cambio no se registraron pérdidas de peso significativas en el perfil termogravimétrico. La presencia de boro en el hidróxido precursor modificó la temperatura de cristalización del ZrO_2 (8), ocurriendo a $685^\circ C$ independientemente del método de impregnación. Los materiales precursores de los catalizadores ZBU2h y ZBU4h presentaron un comportamiento similar a su homólogo agitado durante una hora.

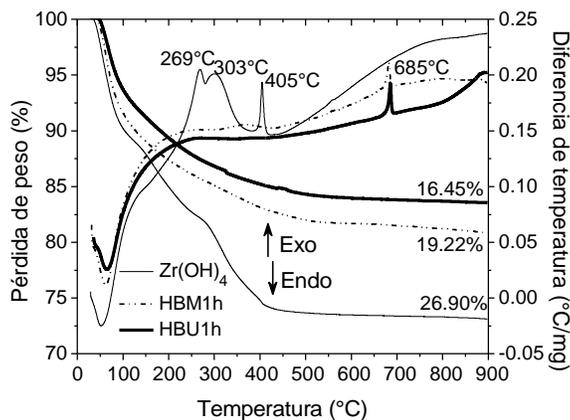


Figura 1. Análisis térmicos de hidróxidos de circonio puro ($Zr(OH)_4$) y modificados con boro (HBM1h y HBU1h).

Los espectros de infrarrojo mostrados en la Figura 2 confirmaron la interacción del boro con el óxido de circonio como consecuencia de la impregnación del hidróxido precursor con ácido bórico y su posterior tratamiento térmico. En relación al ZrO_2 puro, a 1425 cm^{-1} se observó una señal correspondiente a una flexión C-H atribuida a materia orgánica retenida en el sólido sintetizado y las bandas localizadas a 580 y 495 cm^{-1} que caracterizan estiramientos Zr-O propios del óxido de circonio (12,13). Los espectros de los óxidos modificados con boro fueron semejantes indistintamente al método o tiempo de impregnación, localizándose mínimos acentuados a 1370 y 1000 cm^{-1} que corresponden a estiramientos de enlaces boro-oxígeno (12). La banda atribuida a estiramientos Zr-O mostró una disminución en intensidad y un corrimiento de las señales a 688 y 507 cm^{-1} lo cual está relacionado con la interacción del boro con la superficie del óxido de circonio. Estos espectros también presentaron bandas a 1630 cm^{-1} asignadas a vibraciones de flexión del tipo $-(H-O-H)-$ (13).

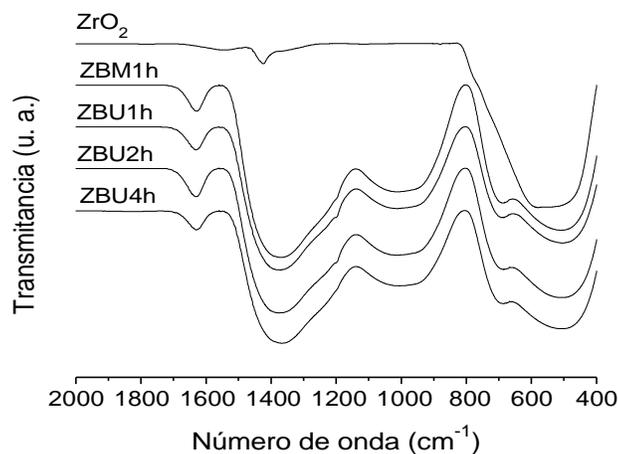


Figura 2. Espectros FT-IR de óxido de circonio puro y modificado con boro.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X, titulación potenciométrica con *n*-butilamina y deshidratación de etanol. La fase predominante en el ZrO_2 fue identificada como tetragonal con ángulos de difracción característicos localizados en 30.21 , 34.57 , 35.25 , 50.20 , 59.27 , 60.16 y 62.82° en la escala 2θ ; además, se identificó un pequeño pico a 28.34° asignado a la fase monoclínica (14). Esto confirma lo señalado previamente en los análisis térmicos, los cuales indican que a una temperatura de calcinación superior a 405°C se genera un óxido de circonio cristalino. Existe una diferencia en el grado de cristalinidad de los sólidos

modificados por efecto de la incorporación del boro, reflejada en la disminución de la intensidad de las señales de difracción de rayos X. No obstante, en todos los óxidos modificados se observó la tendencia hacia la formación de la fase tetragonal. Estos materiales fueron sometidos a una temperatura de calcinación inferior a 685°C, a la cual, según los análisis térmicos, se atribuye la transición del estado amorfo a una estructura cristalina; por tal motivo, es congruente que estas muestras no hayan presentado un orden cristalino completamente definido. Por otra parte, la máxima fuerza de los sitios ácidos (M.F.A) de los sólidos titulados con n-butilamina se determinó con el potencial inicial del electrodo. La presencia de boro, confirmada con los espectros de infrarrojo, incrementó la M.F.A. de los materiales con respecto al ZrO₂, puesto que este último presentó sitios ácidos débiles. Una ligera diferencia en los valores de M.F.A. se observó por efecto del método y tiempo de impregnación, generándose sitios ácidos fuertes y muy fuertes en los óxidos modificados según la escala reportada por Cid y Pecci (15). Cuando la deshidratación de etanol se llevó a cabo empleando ZrO₂ sólo se logró un 2% de conversión, evidenciando su débil acidez. El uso de los catalizadores modificados con boro incrementó notablemente los valores de conversión, lo cual es acorde con la presencia de sitios ácidos fuertes en estos materiales. Los sólidos sintetizados por ultrasonido mostraron valores de conversión superiores al preparado usando agitación magnética debido posiblemente al efecto sinérgico de la incorporación del boro y su dispersión en el soporte influenciada por el método de impregnación. En relación a la selectividad de los productos generados, la elevada concentración de sitios ácidos presentes en los materiales modificados con boro e impregnados mediante agitación ultrasónica, permite que se favorezca un mecanismo de eliminación para producir la olefina y ocurra en menor grado el mecanismo de sustitución que conduce a la formación del éter.

Tabla 1. Propiedades estructurales y ácidas de los materiales sintetizados y resultados de la deshidratación de etanol evaluada a 60 min, 300°C y presión atmosférica.

Material	Fase	M.F.A. (mV)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
				Etileno	Dietil éter
ZrO ₂	T + M	-28	2	100	0
ZBM1h	T	244	63	28	72
ZBU1h	T	277	100	76	24
ZBU2h	T	235	81	66	34
ZBU4h	T	225	75	46	54

T = Fase tetragonal, M = Monoclínica

4. Conclusiones

La incorporación del boro en el hidróxido de circonio retrasó la cristalización del óxido y generó sitios ácidos fuertes capaces de catalizar la reacción de deshidratación del etanol con valores de conversión superiores al obtenido por el óxido de circonio puro, siendo mejor el desempeño en reacción de los materiales impregnados por ultrasonido. A diferencia del ZrO_2 todos los materiales boratados orientaron la reacción hacia la formación de etileno y dietil éter. En estudios a futuro se contemplan las técnicas de adsorción de piridina y TPD- NH_3 con la finalidad de discernir acerca de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en los materiales sintetizados y su influencia en la selectividad de la reacción de deshidratación de etanol.

5. Referencias

1. T.K. Phung *et al*, *J. Catal.* **311**, 102 (2014)
2. V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Applied Clay Science* **53**, 263 (2011)
3. H. Chiang, A. Bhan, *J. Catal.* **271**, 251 (2010)
4. G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.* **33**, 1 (1999)
5. K.M. Malshe, P.T. Patil, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **212**, 337 (2004)
6. J. D'Souza, N. Nagaraju, *Indian J. Chem. Technol.* **14**, 292 (2007)
7. B.R. Madje *et al*, *Catal. Commun.* **5**, 353 (2004)
8. L. Osiglio, G. Romanelli, M. Blanco, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **316**, 52 (2010)
9. Liu H., Zhang S., Zhou Y., Zhang Y., Bai L., Huang L., *Ultrason. Sonochem.* **18**, 19 (2011)
10. S. M. K. Aboul-Fotouh, *J. Fuel Chem. Technol.* **41**, 1077 (2013)
11. P. Estifae, M. Haghghi, N. Mohammadi, F. Rahmani, *Ultrason. Sonochem.* **21**, 1155 (2014)
12. S. Holly, en *Contact Catalysis*. (Elsevier 1976) vol. 2, pp. 263-289.
13. Babou F., Coudurier G., Vedrine C., *J. Catal.* **152**, 341 (1995)
14. J. A. Wang *et al*, *Catal. Today* **68**, 21 (2001)
15. R. Cid, G. Pecci, *Appl. Catal.* **14**, 15 (1985)



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado y el
CA-32 “Ingeniería, Cinética y Catálisis”



Otorgan el presente

Reconocimiento a:

M.C. María Isabel Arregoitia Quezada

Instituto Tecnológico de Cd. Madero

Por impartir el seminario

“Efecto del boro y praseodimio sobre la actividad catalítica del ZrO_2 ”

San Luis Potosí, SLP., a 14 de Julio de 2014

M.E. Ma. Guadalupe Alejo González
Secretaria Académica

Dr. Brent E. Handy
Líder del CA-32



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



Otorga el presente

Reconocimiento a:

M.C. Isabel Arregoitía Quezada
Instituto Tecnológico de Cd. Madero

Por impartir el seminario

“Síntesis y caracterización de circonia dopada con boro”

San Luis Potosí, SLP., a 28 de Noviembre de 2013


M.E. Ma. Guadalupe Alejo González
Secretaria Académica


Dr. Brent E. Handy
Líder del CA-32