

Efecto del óxido de bario en las propiedades texturales del óxido de circonio

Fabiola Lugo, Rebeca Silva y Mario Gomez

F. Lugo, R. Silva, M. Gomez
Universidad Politecnica de Altamira, Nuevo Libramiento-Puerto Industrial Km. 1.5, acceso por el Km. 30 de la carretera
Tampico Mante, Altamira, Tamaulipas
Fabiola.lugo@upalt.edu.mx

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.) .Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago,
Guanajuato, 2014.

Abstract

A special interest in incorporating new catalysts or supports with solid characteristics and acid properties exists to improve the processes that need this type catalysts and to optimize them as well operational, economic and ecologically and to diminish the environmental impact, by the effects that the fact causes to use highly corrosive acid liquid catalysts. The acid character or the acid force is one of the properties most important to consider, by its influence on the conversion and the selectivity. The zirconium oxide modified by means of ionic treatments, for example the sulfatación, has shown to have superacid characteristics and to be a prototype for reactions acidity plaintiffs. In the present work I synthesize zirconium oxide sulphated modified with barium oxide I take place by means of the method sol-gel. The sulfatación was with sulfuric acid concentrated (H_2SO_4) with a 20% in weight of concentration of present ion SO_4 in the solid. The variation of the barium oxide content using as source to barium nitrate were of 2, 3, 5 and 10 % in weight. Once synthesized the materials it was come to dry them to 120°C during 24h, for his later calcination to 600°C . The characterization of catalytic solids I am made by X-rays Diffraction to determine the crystalline phase, by means of physical nitrogen Adsorption (BET) studied the texturales properties of mixed oxides. The incorporation del barium stabilizes the tetragonal phase del sulphated zirconium oxide, the impact that causes the concentration del barium in the texturales properties del I oxidize of zirconium with sulfuric acid it was had a diminution of the area specifics of around 75% in the support with greater barium concentration.

16 Introducción

Dentro de los compuestos sólidos de mayor aplicación en diferentes ramas tecnológicas destacan los materiales ácidos, los cuales se utilizan extensivamente como soportes y catalizadores para una gran variedad de procesos catalíticos, particularmente aquellos relacionados con la industria del petróleo.

Se han llevado a cabo considerables trabajos de investigación sobre la síntesis de materiales cerámicos avanzados a través del método sol-gel, este importante tipo de síntesis permite la preparación de materiales de calidad con alta pureza, homogéneos y con un alto control en el tamaño de partícula [1-10].

El óxido de zirconio tiene propiedades cerámicas tales como: resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas. Por lo anterior, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: vitrocerámicos, materiales compuestos (compositos) y sensores de oxígeno. Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, del óxido de circonio muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica [1-14].

Se han desarrollado muchos métodos para estabilizar la zirconia tetragonal a bajas temperaturas. Éstos incluyen la adición de dopantes (Y_2O_3 , CaO , MgO , CeO_2) cuando se prepara la circonia utilizando el método sol-gel, la fase tetragonal puede ser estabilizada a bajas temperaturas, dependiendo del pH y del tipo de catalizador de hidrólisis utilizado en la síntesis [15]. Los grupos hidroxilos (OH) retenidos en el cuerpo producido favorecen la estabilización de la fase tetragonal.

El objetivo de este trabajo es presentar un análisis sistemático del efecto de la adición del óxido de bario en el comportamiento de las propiedades texturales y estructurales de muestras obtenidas por el método sol-gel, de la circonia sulfatada.

16.1 Materiales y métodos

Síntesis: La síntesis de la circonia sulfatada modificada con óxido de bario se efectuó mediante el método sol-gel a partir de Butoxido de circonia, usando alcohol terbutílico como solvente. La sulfatación fue con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con un 20% en peso de concentración del ion SO_4 presente en el sólido, usando el método de sulfatación in situ. La variación del contenido de óxido de bario usando como fuente al nitrato de bario fue de 2, 3,5 y 10 % en peso. Una vez sintetizados los materiales se procedió a secarlos a $120^\circ C$ durante 24h, para su posterior calcinación a $600^\circ C$.

Caracterización: La estructura cristalina se analizó mediante Difracción de Rayos X utilizando un Difractómetro D8 Advance Bruker Axs, equipado con cátodo de rayos X de $Cu K\alpha_1 (1.5406 \text{ \AA})$ que opera a 35 kV y 25 mA. La superficie específica de la circonia pura, circonia sulfatada y de los óxidos mixtos, fue medida desde isothermas de adsorción de nitrógeno a $77^\circ K$ usando el método BET en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-1. La identificación de los grupos funcionales fue mediante la espectroscopia de infrarrojo (FTIR) en un espectrofotómetro IR marca Perkin-Elmer, modelo spectrum one con transformada de Fourier

16.2 Resultados y discusión

Los resultados de área superficial obtenidos de las isothermas de adsorción de N_2 y calculadas utilizando el modelo BET de los soportes y catalizadores, se presentan en la tabla 1. Observándose que el efecto de la adición de óxido de bario, a la circonia sulfatada produce un aumento de esta, siendo más significativo en el soporte con bajo contenido de bario ya que en los soportes con 10% en peso, es posible que el bario forme aglomerados, que pueden bloquear los poros del soporte produciéndose una disminución en el área.

Tabla 16 Nomenclatura y propiedades de los sólidos sintetizados

SOPORTE	Propiedades texturales			
	As (m^2/g)	Vp (cc/g)	Dp(\AA)	
Z	26	0.07	105	
ZS	85	0.17	78	
% peso BaO				
ZS3Ba	3	102	0.29	114
ZS5Ba	5	97	0.11	46
ZS10Ba	10	79	0.11	58
CATALIZADOR				
PtZ		76		
PtZS		68		
% peso BaO				
PtZS3Ba	3	95	0.10	59
PtZS5Ba	5	43	0.30	286
PtZS10Ba	10	34	0.20	237

El soporte que mejor área presento con la adición de óxido de bario fue el ZS2Ba (124 m²/g). La variación del volumen de poro en los soportes con adición de bario de 0.11-0.29 cc/g.

En cuanto al diámetro de poro conforme va aumentando la concentración de óxido de bario el diámetro de poro disminuyo, además de mostrar más homogeneidad alrededor de mesoporos de 40 Å a excepción del Z5Ba que presenta un diámetro de poro de 114 Å.

Todos los sólidos tienen una distribución de poro unimodal (ver figura 2).

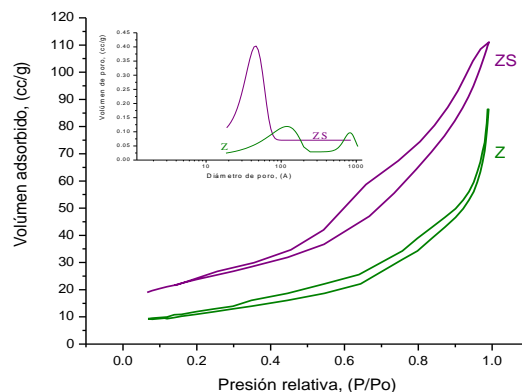
El efecto que exhibe el platino sobre los soportes es una disminución en el área específica, siendo muy marcada en los materiales con adición de 5%. El catalizador PtZS5Ba presento decremento mayor al 50%. Además se observa que con este porcentaje el diámetro y promedio de poro tienen un incremento de un 200% con respecto a los soportes.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución del diámetro de poro del óxido de circonio y óxido de circonio sulfatado se muestran en la Figura 1, los cuales muestran la presencia de mesoporos en todos ellos; esto se refleja porque el proceso de desorción del nitrógeno no transcurre por el mismo camino que el proceso de adsorción, o sea, el proceso no es reversible, presentándose el lazo de histéresis lo cual indica que en los mesoporos se lleva a cabo el fenómeno de la condensación capilar que aparece para $P/P_0 > 0.35$.

Estos materiales (Z y ZS) presentan una isoterma del tipo III que ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Respecto a la distribución del diámetro de poro la circonia presenta una distribución bimodal como un material mesoporoso, con la existencia también de algunos macroporos dentro de su estructura morfológica, esto coincide con su isoterma, misma que presenta el tipo de histéresis H3 característico de tamaño y forma de poro no uniforme.

La circonia sulfatada solo presenta una distribución unimodal correspondiente a mesoporos.

Gráfico 16 Isothermas de adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro de ZrO₂ (Z) y ZrO₂-SO₄

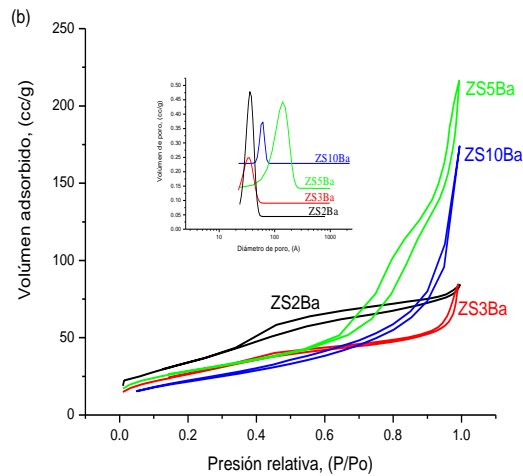


Las isothermas adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro de los óxidos mixtos de circonio sulfatado modificado óxido de bario (figura 2) corresponden a la de tipo III es una isoterma convexa con respecto a P/P_0 en todo su intervalo.

Pueden originarse con sólidos de cualquier porosidad en las cuales la interacción adsorbato – adsorbente es débil pero el llenado de los poros tiene lugar a altos valores de P/Po.

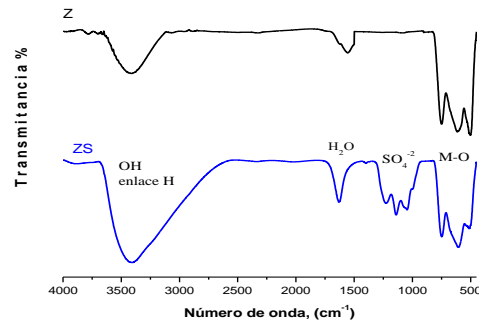
La presencia del bario no causa algún efecto significativo en el tipo de isoterma a excepción del soporte ZS2Ba que presenta la isoterma tipo II característica de sólidos que consisten de partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o compuestos por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales de forma y tamaño no uniformes. Las características distintivas de estas isotermas son sus ciclos de histéresis tipo H3 la cual se atribuye a sólidos con poros abiertos o en forma de platos que generalmente están formados por agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de hendiduras con tamaño y forma no uniforme [7-8]. Otra diferencia entre las isotermas de los soportes es en los volúmenes adsorbidos, los cuales presentan cantidades muy variables.

Grafico 16.1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución de diámetro de poro de ZrO₂-SO₄-BaO



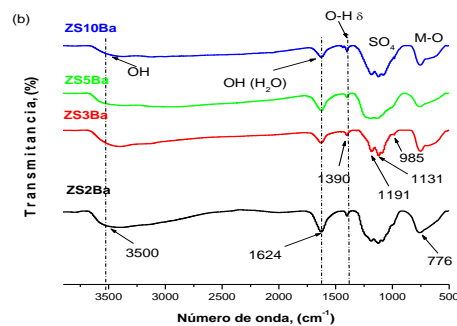
El análisis de FTIR se realizó en la región del infrarrojo medio (450 a 4000 cm⁻¹). La zona comprendida entre 4000-1600 cm⁻¹ da información importante sobre los grupos OH presentes en los soportes. Otra región de relevancia es la comprendida entre 1600 a 1000cm⁻¹ porque en esta se presentan las vibraciones de flexión de los grupos sulfonato y la zona de 1300 a 450 cm⁻¹ muestra las bandas características del sólido región de huellas dactilares. El óxido de circonio (figura 3) presenta una banda de absorción fuerte entre 3650-2500 cm⁻¹, las cuales son asignadas a vibraciones de alargamiento del O-H [9] es decir a aquellos grupos enlazados con la red de zirconio además de los correspondientes al OH del agua y alcohol terbutílico ocluidos. A 1600.95 cm⁻¹ existe una banda debida a la vibración de flexión del enlace OH del agua ocluida en el gel y en la región de 1390 cm⁻¹ aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C=O de los grupos orgánicos residuales [10]. Las bandas que aparecen en la región del espectro de 800-400 cm⁻¹ son generadas por las vibraciones de estiramiento de M-O donde M puede corresponder a Zr y Ba. En base a referencias bibliográficas [11-12] se determinó la existencia de los grupos SO₄ en las bandas 1241.81, 1148.39, 1054.98 cm⁻¹ confirmando la presencia en todos los soportes a excepción de la circonia pura.

Grafico 16.2 Espectros de FTIR de ZrO₂ (Z) y ZrO₂-SO₄ (ZS) y ZrO₂-SO₄-BaO

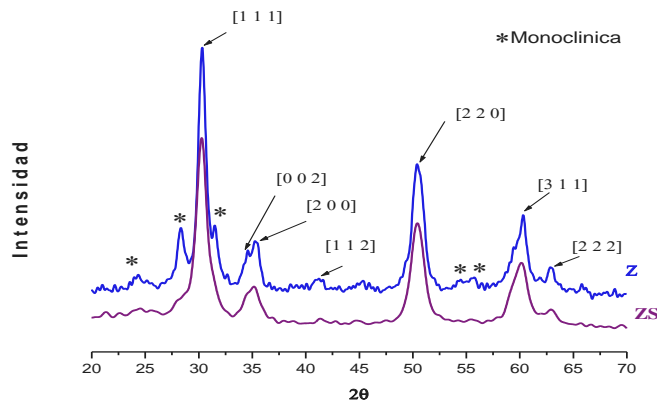


Las Figura 4 representa los espectros registrados de la circonia sulfatada modificada con óxido de bario (ZS2Ba, ZS3Ba, ZS5Ba y ZS10Ba) respectivamente. Todas las bandas de absorción son las mismas que en el óxido de circonio sulfatado (figura 3). Es importante resaltar que presentan una banda de absorción bien definida en la región de vibraciones de los enlaces OH (1390 cm⁻¹) del agua adsorbida cristalizada.

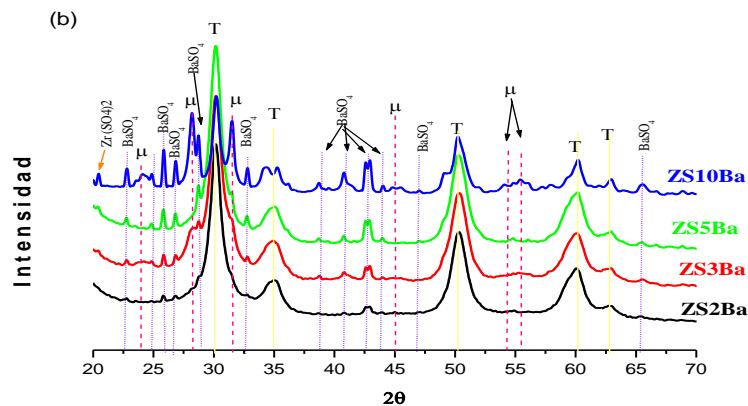
Grafico 16.3 Espectros de FTIR de ZrO₂-SO₄-BaO



La Figura 5 muestra los resultados del óxido de circonio y óxido de circonio sulfatado sometido a Difracción de Rayos X. El material cristalino óxido de circonio presento la mezcla de fases tetragonal y monoclinica, de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S., la tetragonal que corresponde a los planos más intensos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] correspondientes a 30.1, 35.3, 50.3 y 59.7° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 170923. Y la fase monoclinica de Baddeleyite (ZrO₂) con líneas de difracción de menor intensidad en 2θ = 24, 28 y 31.5, según la tarjeta PDF card: 241165. Este patrón es similar al reportado por Huang [13].

Grafico 16.4 Difractograma de Rayos X del óxido de circonio (Z) y sulfatado (ZS)

Los difractogramas de los óxidos mixtos modificados con bario se identifican en la Figura 6, aparecen las señales correspondientes a el óxido de circonio con una mezcla de fases igual que la circonia pura (monoclínica y tetragonal), estando presente también la fase Ortorrómbica del sulfato de bario (BaSO_4) de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S., que corresponde a los planos más intensos [0 2 1], [2 1 0], [1 2 1] [1 4 0], correspondientes a 34.4, 33.2, 31, 25.7 y 21 en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 024-1035, lo que puede indicar que el óxido de bario se encuentra muy disperso en la superficie de la circonia sulfatada y muy detectable por DRX. Con 10% de óxido de bario presenta planos más intensos de todas las fases mencionadas.

Grafico 16.5 Difractogramas de rayos X de los óxidos de circonio sulfatados variando la concentración óxido de bario

16.3 Conclusiones

Mediante el estudio de las propiedades texturales se concluye que el 2% en peso de bario en los óxidos mixtos promueve el área superficial de estos sólidos, los soportes mantuvieron sus características de mesoporosidad al permanecer sus poros en el intervalo de los 40-500Å. Con la adición de 10% en peso de óxido de bario, se forman aglomerados, que bloquean los poros del soporte produciéndose una disminución en el área.

Se observaron bandas de absorción en el rango de 800-400 cm^{-1} por el estiramiento de M-O ($M = \text{Zr}, \text{Ba}$) características de este tipo de materiales. Además de las bandas correspondientes al ion sulfato.

La sulfatación a la circonia estabilizo la fase tetragonal. Con la adición de bario presenta mezcla de fases, siendo las fases principales encontradas la tetragonal y monoclinica de la ZS, y la fase ortorrómbica correspondiente al óxido de bario, observándose mejor definición con 10% de BaO (ZS10Ba).

16.4 Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero por sus facilidades. A PROMEP por el Apoyo de fomento a la generación y aplicación innovadora del conocimiento.

16.5 Referencias

A. Corma, J.M.Serra, A.Chica, Catal. Today 81 (2003) 405.

Y.Ono, Catal. Today 81 (2003) 3.

A. Barrera, J.A. Montoya, M. Viniegra, J. Navarrete, G. Espinosa, A. Vargas, P. del Angel, G. Pérez, Appl. Catal.A: Gen. 290 (2005) 97-109.

M.L.Hernandez-Pichardo, J.A. Montoya, P. del Angel, A. Vargas, J. Navarrete, Appl. Catal.A: Gen. 345 (2008) 233-240.

Viviana M. Benitez, Carlos A. Querini and Nora S. Fígoli. Revista Petroquímica, Petroleo, Gas y Química del 3er Congreso de la Industria Química y Petroquímica del MERCOSUR y 12º Congreso Argentino de Petroquímica 5 - 7 de Septiembre de 2005.

R.Silva Rodrigo, J.M. Hernandez Enriquez, A. Castillo Mares, J.A. Melo Banda, R. Garcia Alamilla. M. Picquart, T. López Goerne.(2005) Catalysis Today 107-108, 838-843.

Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. 1998. 41: 207-219.

Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, VCH Verlag. 1997. pp. 80, 105-106, 259, 270-282.

H. Knözinger and P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng., 17,31 (1978).

K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds, 5ta edición John Wiley & Sons, Inc. New York 1997.