



**“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”**

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

## **DESHIDRATACIÓN DE ISOPROPANOL USANDO ÓXIDO DE CIRCONIO MODIFICADO CON BORO Y PRASEODIMIO**

María Isabel Arregoitia Quezada

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

arregoitia\_12@yahoo.com.mx

Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

División de Estudios de Posgrado e Investigación



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

## DESHIDRATACIÓN DE ISOPROPANOL USANDO ÓXIDO DE CIRCONIO MODIFICADO CON BORO Y PRASEODIMIO

M.I. Arregoitia Quezada, R. García Alamilla, J.G. Sandoval Robles, C.E. Ramos  
Galván, S. Robles Andrade, J.M. Hernández Enríquez

*CIPS del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prolongación Bahía de Aldair, Avenida de las  
Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tamaulipas, México.*

### RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de catalizadores a base de óxido de circonio. El hidróxido de circonio, obtenido por el método sol gel, se impregnó con ácido bórico y, posteriormente, con acetil acetato de praseodimio. Los materiales fueron calcinados a 650°C y caracterizados por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X. Las pruebas de descomposición de isopropanol revelaron que los materiales modificados con boro y praseodimio fueron más activos, obteniéndose principalmente propileno vía deshidratación.

### ABSTRACT

In this work, the synthesis of catalysts based on zirconium oxide was performed. The zirconium hydroxide, obtained by the sol gel method, was impregnated with boric acid and subsequently with praseodymium acetylacetonate. The materials were calcined at 650°C and characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The decomposition of isopropanol revealed that the materials modified with boron and praseodymium, were more active to produce mainly propylene via dehydration.

**Palabras clave:**  $ZrO_2$ , boro, praseodimio, deshidratación de isopropanol.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

### I. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales en diversas áreas de la ciencia ha permitido el progreso de nuestra sociedad. En este contexto, la catálisis es un campo importante, puesto que alrededor del 90% de los procesos químicos involucran catalizadores en al menos uno de sus pasos. Debido a los problemas ambientales, en la actualidad la catálisis parece ser aún más importante que antes, constituyendo una de las principales fuentes de mejora en nuestra sociedad.

Los numerosos estudios en torno a catalizadores a base de óxido de circonio sulfatado han demostrado que este material posee elevada acidez y es adecuado para llevar a cabo la isomerización de parafinas ligeras [1,2]; por otra parte, el óxido de circonio modificado con boro también presenta propiedades ácidas y es capaz de catalizar reacciones en síntesis orgánicas, mostrando estabilidad y posibilidad de reutilización en varios ciclos de reacción sin disminuir significativamente el rendimiento del producto deseado [3-5]. En particular, la aplicación de óxido de circonio dopado con praseodimio está limitada a su uso como pigmento y como material luminiscente [6,7]; por lo tanto, desde el punto de vista catalítico resulta interesante conocer el efecto del praseodimio usado como dopante sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido de circonio.

El objetivo del presente trabajo fue obtener óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio empleando un método de impregnación novedoso como lo es la aplicación de agitación asistida por ultrasonido, caracterizando posteriormente a estos materiales en la descomposición de isopropanol.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

### II. Metodología

#### *Síntesis*

El precursor de los materiales catalíticos, hidróxido de circonio, fue preparado por el método sol-gel usando n-butóxido de circonio IV y 1-butanol. El polvo obtenido se calcinó a 650°C en atmósfera dinámica de aire durante 3 horas. De esta manera se obtuvo al óxido de circonio puro,  $ZrO_2$ .

El material modificado con 3.7% en peso teórico de boro fue preparado a partir de la impregnación de hidróxido de circonio con ácido bórico diluido en agua destilada. Este proceso se realizó mediante agitación asistida por ultrasonido (baño ultrasónico: Crest Ultrasonics modelo CP1200D). Posteriormente a un periodo de secado, el material se calcinó bajo las condiciones descritas, obteniéndose así al material denominado en este trabajo como *ZB*.

Por otra parte, el óxido modificado con boro y praseodimio se sintetizó realizando dos impregnaciones sucesivas. En principio se efectuó la modificación con ácido bórico, expuesta en el párrafo anterior, y después del secado se realizó la impregnación usando una fuente de praseodimio (solución alcohólica de acetil acetato de praseodimio), para lo cual también se aprovechó la vibración generada en el baño de ultrasonido. Los porcentajes de praseodimio adicionado fueron de 0.3, 0.7 y 1.1% en peso teórico. Después del secado, los materiales se calcinaron como ya se ha indicado. A estos sólidos se asignó la siguiente nomenclatura: *0.3PrZB*, *0.7PrZB* y *1.1PrZB*, en función del contenido del metal.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

### *Caracterización*

La espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier (Perkin Elmer modelo Spectrum 100), con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 16 escaneos, usando pastillas de KBr. Los patrones de difracción de los óxidos se obtuvieron en el rango  $2\theta = 20\text{-}80^\circ$ , usando radiación  $\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$  (Bruker Advanced D8). Las pruebas de descomposición del alcohol se realizaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo, analizando los productos de reacción en un cromatógrafo de gases (Varian 3400 FID). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en forma de “U” empleando 100 mg de catalizador.

### **III. Resultados**

#### *Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)*

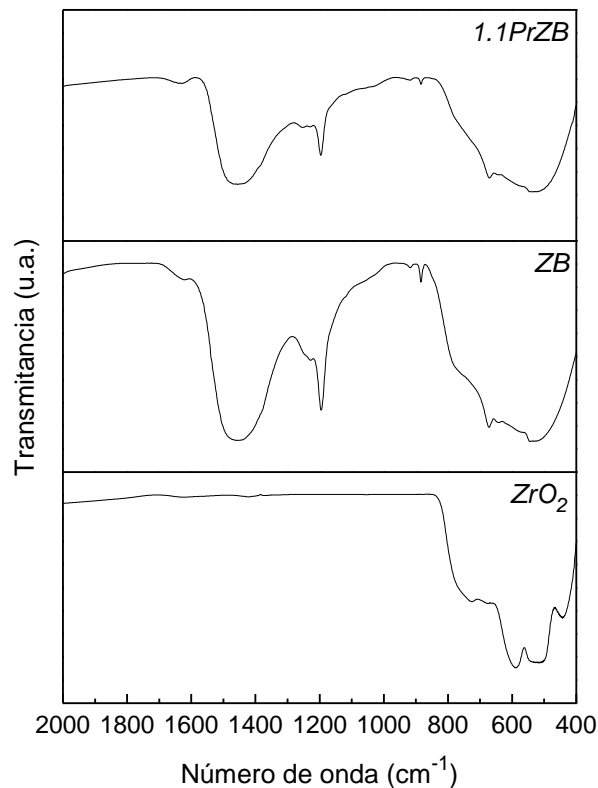
Los espectros de infrarrojo permitieron identificar cambios atribuidos a la modificación de los sólidos, principalmente en lo referente a la presencia de boro. El espectro del  $\text{ZrO}_2$  exhibió bandas situadas en la región de  $750\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales caracterizan al óxido de circonio cristalino [8], localizándose mínimos a 725, 590, 522 y  $442 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, todos los materiales modificados presentaron las mismas señales que el catalizador *ZB*, independientemente de la carga de praseodimio. Las bandas localizadas en la región de  $1500 \text{ a } 900 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos de enlaces boro-oxígeno [9], siendo los mínimos acentuados a  $1454 \text{ y } 1195 \text{ cm}^{-1}$  atribuidos a la presencia de especies trigonales  $\text{BO}_3$  [10-12].



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México



**Figura 1.** Espectros FT-IR de óxido de circonio puro y modificado.

### Difracción de rayos X (DRX)

El  $ZrO_2$  exhibe tres alótropos: monoclinico, tetragonal y cúbico. 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  $2370^\circ C$ ) [13]. El objetivo de diversos estudios ha sido estabilizar la fase tetragonal del  $ZrO_2$ , considerada la estructura activa en reacciones catalizadas por sitios ácidos [14-15].

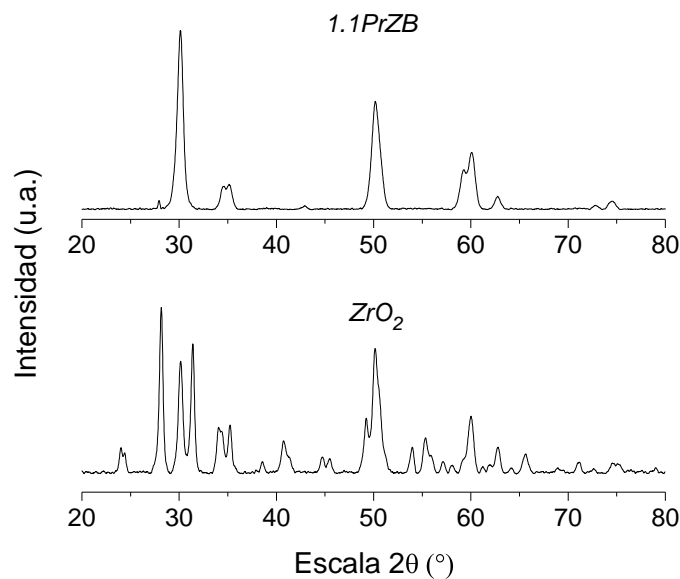


“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

En este trabajo el óxido de circonio fue calcinado a 650°C, por lo cual la fase predominante en este material fue la monoclinica, cuyas principales líneas de difracción fueron localizadas a  $2\theta = 28.16$  y  $31.44^\circ$ . Por otra parte, los óxidos modificados presentaron patrones de difracción similares, siendo predominante en este caso la fase tetragonal ( $2\theta = 30.15$ ) [16].



**Figura 2.** Patrones de difracción de óxido de circonio puro y modificado.

### *Descomposición de isopropanol*

La distribución de productos de esta reacción proporciona información útil respecto al tipo de sitios activos en el catalizador. Este alcohol puede producir propileno y/o isopropil éter cuando la descomposición ocurre vía deshidratación, indicando con ello que los sitios ácidos son los dominantes; por otra parte, si ocurre la deshidrogenación el producto principal es la acetona y los sitios activos son de carácter básico [17-19].

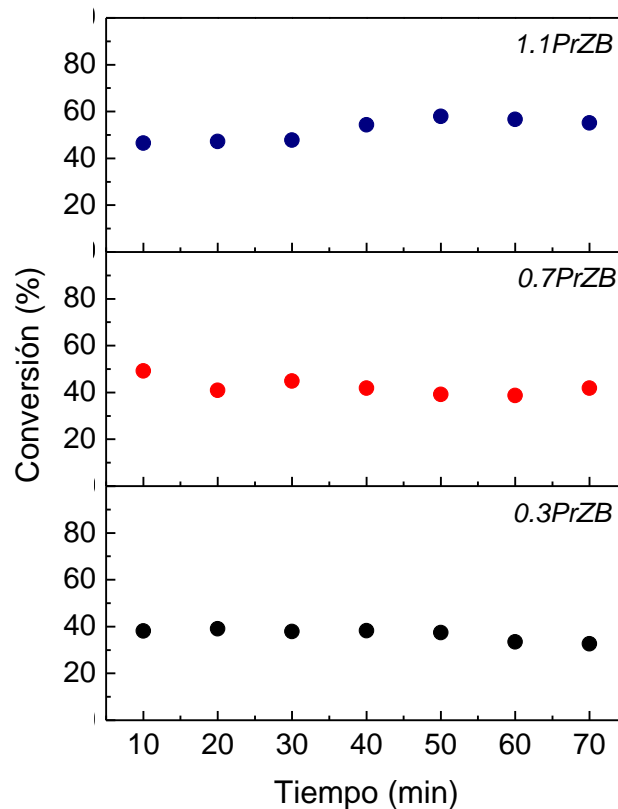


## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

Las pruebas realizadas en este trabajo se llevaron a cabo a 150°C y presión atmosférica. Los resultados obtenidos confirmaron el incremento en la acidez de los materiales modificados respecto a su homólogo puro, puesto que el  $ZrO_2$  fue inactivo a esa temperatura de reacción. Por otro lado, cuando se usó el material ZB se obtuvo alrededor de un 30% de conversión con selectividades de 94 y 6% hacia propileno y diisopropil éter, respectivamente.



**Figura 3.** Descomposición de isopropanol usando óxidos de circonio modificados con boro y distintas cargas de praseodimio.





## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

En la figura 3 se presentan los perfiles de reacción obtenidos al evaluar los materiales modificados con boro y praseodimio. Particularmente en la descomposición de esta molécula ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) se observó un mejor desempeño por parte de los materiales modificados con boro y praseodimio. Al cabo de 70 minutos de reacción, los valores de conversión oscilaron alrededor del 35, 45 y 55%, respectivamente para los materiales *0.3PrZB*, *0.7PrZB* y *1.1PrZB*. En cuanto a la selectividad, ésta se orientó hacia la formación de propileno (alrededor del 90%) y se obtuvo éter diisopropílico, por lo cual nuevamente se produjo la deshidratación del alcohol.

### IV. Conclusiones

Los materiales sintetizados a base de óxido de circonio fueron evaluados en la descomposición de isopropanol, la cual ocurrió vía deshidratación usando los materiales modificados con boro y praseodimio, mientras que el material puro fue inactivo a las condiciones de reacción evaluadas. La espectroscopia infrarroja permitió comprobar la presencia del boro en los materiales modificados. Además, se identificaron cambios estructurales debido a la incorporación del boro y al dopaje con praseodimio, preservándose la fase tetragonal e inhibiendo su transformación hacia la estructura monoclinica.

### V. Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo económico otorgado a través del proyecto no. 5531.15-P.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

### VI. Bibliografía

- [1] Yadav G.D. y Nair J.J., Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 33, 1.
- [2] Arata K., Matsushashi H., Hino M., Nakamura H., Catal. Today, 2003, 81, 17.
- [3] Patil P., Malshe K., Kumar P., Dongare M., Kemnitz E., Catal. Commun., 2002, 3, 411.
- [4] Shindalkar S.S., Madje B.R., Hangarge R.V., Patil P.T., Dongare M.K., Shingare M.S., J. Korean Chem. Soc., 2005, 49, 377.
- [5] Osiglio L., Romanelli G., Blanco M., J. Mol. Catal. A: Chem., 2010, 316, 52.
- [6] Masahiro Y. y Shiegeyuki S., Mater. Chem. and Phys., 1999, 61, 1.
- [7] Opalińska A., Hreniak D., Lojkowski W., Strek W., Presz A., Grzanka E., Diffusion and Defect Data. Part B, 2003, 94, 141.
- [8] Said A.E. A.A., El-Wahab M.M.A., El-Aal M.A., J. Mol. Catal. A: Chem., 2014, 394, 40.
- [9] Holly S., en Contact Catalysis. (Elsevier 1976) vol. 2, pp. 263-289.
- [10] Xu B., Cheng S., Jiang S., Zhu Q., Appl. Catal. A: Gen., 1999, 188, 361.
- [11] Bautista F.M., Campelo J.M, Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Moreno M.C., Romero A.A., Navio J.A., Macias M., J. Catal., 173, 1998, 333.
- [12] Pérez Martínez D.J., Acevedo Quiroga G.A., Giraldo Duarte S.A., Centeno Hurtado A., Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 2011, No. 57, 23.
- [13] Lascalea G.E., Lamas D.G., Djurado E., Walsøe de Reca N.E., J. Arg. Chem. Soc., 2003, 91, 135.
- [14] Vera C.R., Pieck C.L., Shimizu K., Parera J.M., Appl. Catal. A, 2002, 230, 137.
- [15] Stichert W., Schüth F., Kuba S., Knözinger H., J. Catal., 2001, 198, 277.
- [16] Ahmed A.I., El-Hakam S.A., Samra S.E., EL-Khouly A.A., Khder A.S., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 317, 62.
- [17] Bedia J., Rosas J.M., Márquez J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Carbon, 2009, 47, 286.
- [18] Ortiz-Islas E., López T., Navarrete J., Bokhimi X., Gómez R., J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, 228, 345.
- [19] Benrabaa R., Boukhlof H., Barama S., Bordes-Richard E., Vannier R.N., Barama A., Catal. Lett., 2012, 142, 42.