

## CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES ACIDAS DE CIRCONIA SULFONADA ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ )

### THE ACIDIC PROPERTIES CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-SULFONATE ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ )

G. Sandoval-Flores <sup>1</sup>, R. Silva-Rodrigo <sup>1\*</sup>, J. M. Domínguez-Esquível <sup>2</sup> y M. T. Ramírez <sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación.  
Juventino Rosas y Jesús Urueta S/n; Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tam.*

<sup>2</sup>*Instituto Mexicano del Petróleo, Área de Simulación Molecular.*

<sup>3</sup>*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.*

#### Resumen

El presente trabajo toma de base el sistema circonia-sulfonato para estudiar la influencia de la variación del contenido del ion sulfonio, realizando la adición del agente sulfonante en el transcurso de la hidrólisis a un pH=1.8, obteniendo sólidos con un arreglo cristalino del tipo tetragonal, y una distribución de sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis, con una fuerza ácida del orden de  $\text{Ho} = -14.52$ .

*Palabras clave:* circonia-sulfonato, pH, sitios ácidos, fuerza ácida.

#### Abstract

The present work has its basis on the system zirconia-sulfonate in order to study the influence in the variation of the content of the sulfonium ion, carrying out the addition of the agent in situ at a pH=1.8. Results show that solids with a tetragonal type phase, and a distribution of acid sites of the Brönsted and Lewis type with a acid strength of the order of  $\text{Ho} = -14.52$  were obtained.

*Keywords:* sulfated zirconia, pH, acid sites, acid strength.

#### 1. Introducción

La tendencia actual en catálisis es la sustitución de catalizadores ácidos inorgánicos en fase líquida del tipo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ , etc., por catalizadores sólidos ácidos. Las propiedades ácidas de superficies de óxidos metálicos entre otras propiedades, son de gran importancia en la interpretación del avance de estos materiales cuando son usados como catalizadores, y se estima que el mecanismo más probable para la catálisis ácida involucra a los iones carbonio (Blanco y Linarte, 1976). Estos son intermediario que han sido identificados en reacciones tales como: desintegración, polimerización e isomerización.

Yamaguchi y Tanabe (1986), estudiaron las propiedades de diversos óxidos

tratados con el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , concluyendo que la variación de la acidez de los catalizadores es función de las condiciones de preparación de los óxidos metálicos y del contenido del ion sulfonio. El efecto del precursor sulfonante sobre las propiedades físicas y texturales del catalizador es un tema actual de estudio debido a que se ha encontrado que éste inhibe la sinterización y decrece el área específica de la circonia bajo condiciones de calentamiento. El tipo de acidez presente en la circonia promovida con iones sulfonio fue estudiado usando inicialmente la adsorción de piridina, surgiendo algunos reportes conflictivos sobre el tipo de acidez, Lewis o Brönsted, sin embargo se ha demostrado la presencia de ambos tipos (Hammett y Deyrup, 1932).

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

Por lo tanto, este trabajo de investigación tiene como objetivo principal estudiar la influencia de la acidez de la circonia sulfonada en sus propiedades ácidas, mostrando que el método de sulfonación *in situ* ( $\text{pH} = 1.8$ ) logra una mejor interacción entre el metal y el ion sulfonio.

## 2. Metodología experimental

### 2.1 Síntesis

Se utilizó una sal de circonio ( $\text{ZrCl}_4$  con una pureza del 99.9%) para preparar una solución de concentración conocida que fue hidrolizada a  $25^\circ\text{C}$ , empleando una solución volumétrica de hidróxido de amonio. La hidrólisis se efectuó en una celda de doble chaqueta, a  $25^\circ\text{C}$ , en atmósfera inerte y con agitación constante. La modificación de las propiedades ácidas se realizó mediante la adición del agente sulfonante a un  $\text{pH}$  de 1.8 y continuando la hidrólisis hasta la precipitación total del ion. Se prepararon tres soluciones agregando un contenido del 10, 15 y 20% en peso nominal del agente sulfonante. El sólido obtenido se filtró, secó a temperatura ambiente y se calcino a  $650^\circ\text{C}$  por 4 horas.

### 2.2 Caracterización

La confirmación de la fase cristalina de la circonia se obtuvo en un equipo de Difracción de Rayos-X (Siemens D-500,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ ). Las áreas específicas se determinaron por fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ), por el método BET, en un instrumento marca Micromeritics modelo ASAP-2000. El estudio de acidez se realizó mediante la técnica de adsorción de piridina en un FTIR Nicolet 7000, la cual relaciona el número de sitios Brönsted y Lewis, de acuerdo con la forma (protonada y coordinada, respectivamente) en que se adsorbe en ellos. A su vez la fuerza ácida se determinó utilizando indicadores Hammett.

La interacción sulfonato-metal dentro de la estructura se confirmó mediante la técnica de espectroscopía de Infrarrojo sobre una muestra en KBr, utilizando un equipo Nicolet 7000.

## 3. Resultados y discusión

La fase cristalina encontrada corresponde a un arreglo tetragonal con inicios de la fase monoclinica, Fig. 1, la cual se define mejor para la circonia con un 15% en peso nominal de sulfonato. El área específica se incrementa a 58.7, 67.6 y 57.8  $\text{m}^2/\text{g}$ , para los sólidos con un 10, 15 y 20% de sulfonato respectivamente, en comparación con la circonia sin sulfonar ( $13.79 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Como se muestra en la Fig. 2, la cantidad de sitios ácidos (expresados en  $\mu\text{mol}$  de piridina adsorbidos /g sólido) se incrementa en forma ascendente con relación al contenido de sulfonato, observándose la presencia de sitios Brönsted y Lewis.

La fuerza ácida de los tres sólidos sulfonados es de  $\text{H}\sigma \geq -14.5$  valor que corresponde, de acuerdo a la escala de Hammett, a un sólido superácido. La interacción sulfonato-metal se observa en los espectros de IR en KBr, donde las bandas características a 1132, 1061.3, 989.7 y  $602.9 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a una forma bidentada, siendo con mejor definición en el sólido con un 15% en peso de sulfonato, Fig. 3. Para este sólido se observa de los resultados, también una mejor definición de la fase monoclinica, Fig. 1, siendo propicia por la interacción sulfonato-metal y la presencia de acidez media tanto en sitios Lewis como Brönsted a diferencia de los sólidos con 10 y 20% en peso de sulfonato. Ya que en cuanto a fuerza ácida resultó que todos tienen la misma característica y el área específica no mostró diferencias significativas en cuanto a valores, pero aún así el sólido de 15% en peso de sulfonato mostró el mayor valor.

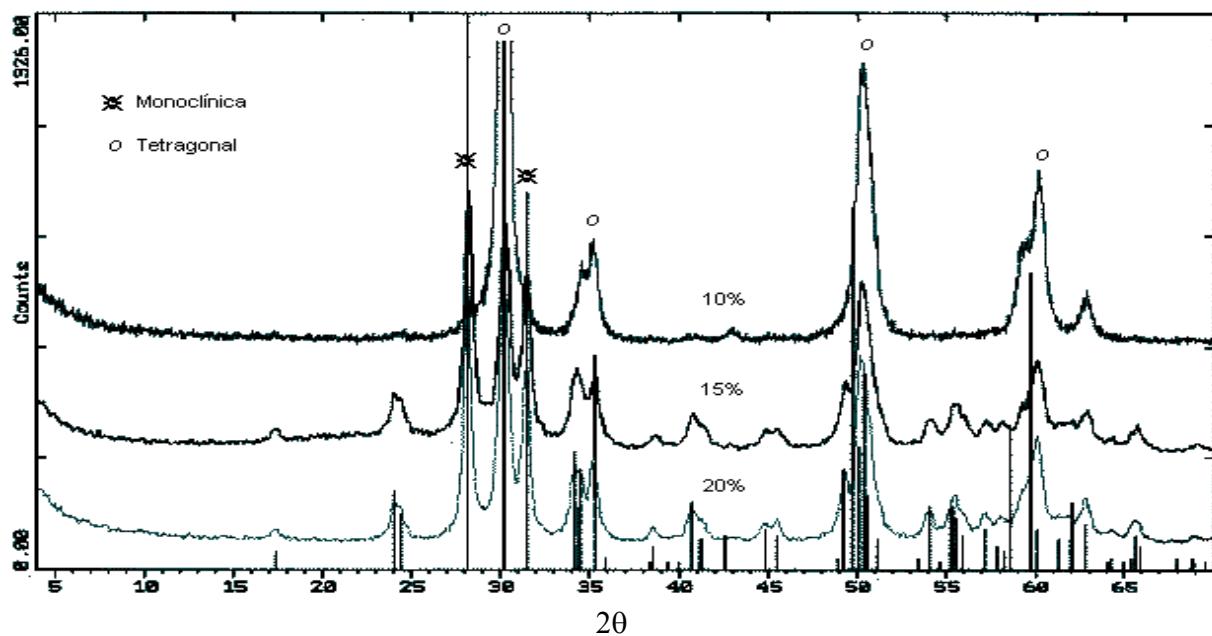


Fig. 1. Diffractograma de RX del sólido sulfonado a 10%, 15% y 20% en peso, calcinado a 650°C por 4 h.

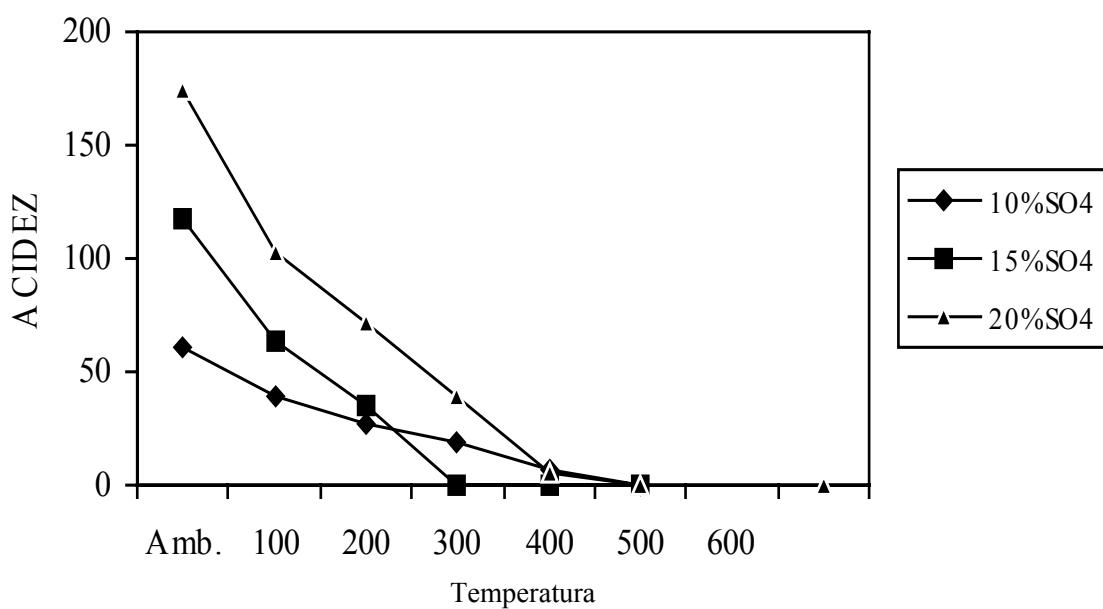


Fig. 2. Determinación de acidez total por desorción programada de piridina en los sólidos sulfonados.

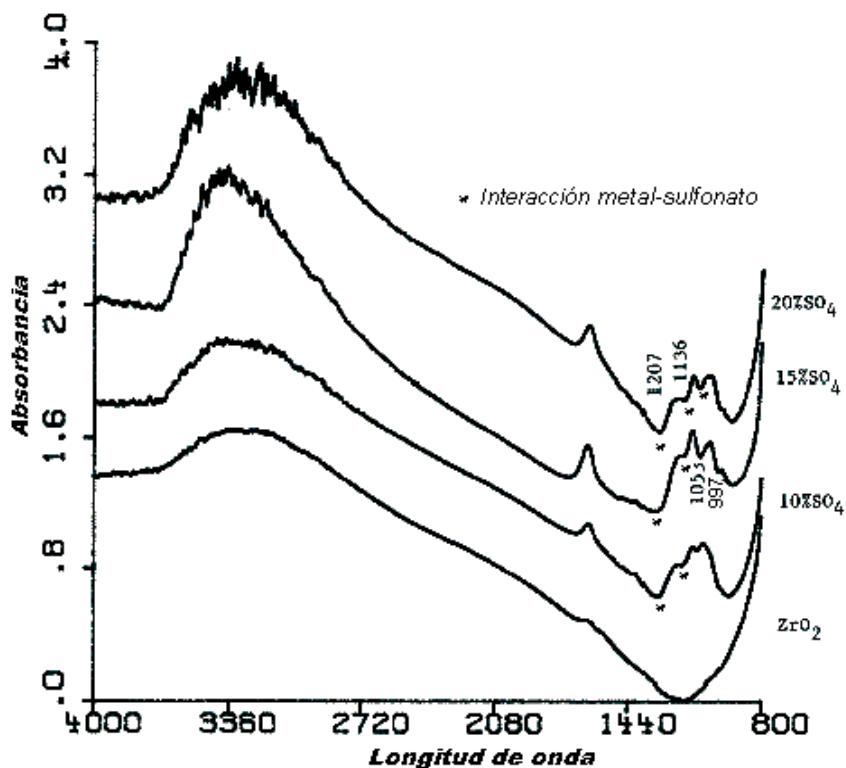


Fig. 3. Espectro de IR en KBr del sólido sulfonado al 10%, 15% y 20% en peso nominal, calcinado a 650°C por 4 h.

## Conclusiones

Utilizando la técnica de sulfonación *in situ* durante la hidrólisis de la circonia se obtiene una estructura que incluye una interacción entre el ion sulfonato y el metal, y no una deposición en la superficie de la red. Sintetizando un sólido con características superácidas el cual presenta un incremento en el área específica así como mejores propiedades ácidas que la circonia pura.

## Referencias

- Blanco, J. y Linarte, R. (1976). *Catálisis*. Trillas. 71-96. México, D. F.  
Hammett, L.P. y Deyrup, A. J. (1932). *Journal American Chemical Society* 54, 2721-2724  
Tanabe, K., Misono, M. Ono, Y. y Hattori, H. (1989). *New Solid Acids and Bases*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Holanda