

Síntesis y caracterización de los catalizadores Fe-ZrO₂ y Cu-ZrO₂

Liliana Patricia Castro y Consuelo Montes de Correa*

(Recibido el 25 de octubre de 2001)

Resumen

Se comparan algunas características fisicoquímicas de los xerogeles que contienen Cu o Fe soportados en circonia. Se usaron ácido sulfúrico o hidróxido de amonio como catalizadores de hidrólisis durante la etapa de gelación. Los materiales sulfatados cristalizaron principalmente en la fase tetragonal, exhibieron mayor área superficial y presentaron mayor número de sitios ácidos que los catalizadores preparados en medio básico. La adición de los precursores de hierro y cobre en el gel de síntesis durante la preparación de la circonia sulfatada, condujo a una mayor estabilización de las especies sulfato en dicho soporte, especialmente bajo condiciones oxidantes.

----- *Palabras clave:* Fe-ZrO₂, Cu-ZrO₂, sol-gel, catalizadores, síntesis.

Synthesis and characterization of sol-gel Fe-ZrO₂ and Cu-ZrO₂ catalysts

Abstract

Several physicochemical characteristics of zirconia xerogels containing Cu or Fe are compared depending on the hydrolysis catalyst used during the gelation step: sulfuric acid or ammonium hydroxide. Sulfated materials crystallized mainly in the tetragonal phase and exhibited larger surface area and higher acid amount than those prepared with ammonium hydroxide. The in-situ addition of the metal precursors during the sol-gel preparation of copper and iron promoted sulfated zirconia lead to a stabilization of sulfate species on the zirconia support under oxidizing conditions.

----- *Key words:* Fe-ZrO₂, Cu-ZrO₂, sol-gel, catalysts, synthesis.

* Grupo Catálisis Ambiental. Universidad de Antioquia. cmontes@catios.udea.edu.co.

Introducción

La circonia se usa ampliamente en catálisis debido a su estabilidad térmica, mecánica y sus propiedades ácido-base. No obstante, dichas propiedades pueden modificarse por la adición de metales alcalinos, o mediante la incorporación de iones sulfato o metales de transición [1, 2]. Se ha demostrado [1] que la circonia dopada con metales de transición o iones sulfato desarrolla propiedades ácidas, superficiales y reactivas poco usuales. Varias reacciones, como hidrodesulfuración, síntesis de metanol y Fisher Tropsch son más eficientes y selectivas cuando se usa circonia sulfatada en lugar de otros soportes. Los catalizadores Cu/ZrO₂ exhiben elevada actividad en la reducción catalítica de NO con hidrocarburos, en la reacción de NO-CO a baja temperatura y en la descomposición de N₂O. Adicionalmente, Fe/ZrO₂ es un catalizador activo en la deshidrogenación de olefinas y en la hidrogenación de monóxido de carbono. La mayoría de los catalizadores reportados en la literatura que contienen metales de transición soportados en circonia se han preparado por métodos tradicionales de síntesis, como: precipitación, coprecipitación e impregnación de la circonia [4]. Recientemente el método sol-gel ha atraído mucha atención para la preparación de catalizadores metálicos soportados, ya que los constituyentes se mezclan a escala molecular y se obtiene una distribución uniforme del metal en todo el soporte [4]. En este sentido, es importante tener en cuenta que las propiedades finales de los catalizadores preparados por el método sol-gel dependen del método de preparación. El objetivo principal de este trabajo fue determinar el efecto del catalizador de hidrólisis durante la etapa de gelación en las propiedades de los catalizadores Cu-ZrO₂ y Fe-ZrO₂ sintetizados por el método sol-gel.

Metodología

Preparación de catalizadores

Los catalizadores Cu-ZrO₂, se sintetizaron siguiendo un procedimiento reportado [2], con algu-

nas modificaciones: 3,2 g de Zr(i-PrO)₄ y 0,017g de CuCl se dispersaron en 8,8 ml de i-propanol, con agitación continua. Luego se adicionó H₂SO₄ o NH₄OH hasta obtener pH de 1 ó 9, respectivamente. Posteriormente, se añadió agua gota a gota hasta completar 6 ml. La gelación se realizó bajo reflujo a 60 °C por veinticuatro horas y a 70 °C por seis horas. La remoción del solvente se llevó a cabo a 90 °C con vacío en un rotoevaporador. El gel resultante se secó a 100 °C. Para la síntesis de los catalizadores Fe-ZrO₂ se siguió el mismo procedimiento anterior. En este caso se usaron 4,7 g de Zr(i-PrO)₄, 0,73 g de FeCl₃·6H₂O, 13,2 ml de i-propanol y 8,8 ml de agua. La cantidad de precursores metálicos adicionada fue aproximadamente 1% en peso de metal. Con el fin de determinar la influencia del pretratamiento, los catalizadores se activaron en aire a 500 y 600 °C durante dos horas a razón de 10 °C/min. Los catalizadores preparados a pH de 1 y 9 se codificaron A y B respectivamente.

Caracterización

Los análisis de difracción de rayos X, se obtuvieron en un difractómetro Rigaku usando un filtro de Ni y la radiación K α 1 del Cu. La composición de los elementos metálicos se obtuvo por absorción atómica en Ingeominas. Las medidas de área superficial se realizaron por adsorción de N₂ a 77 K, en un equipo micromeritis modelo Gemini 2.370. Los análisis termo-diferenciales, se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/DTA 851 y los análisis de espectroscopia infrarroja, en un espectrómetro con transformada de Fourier, Magna IRTM Nicolet 550. Los ensayos de reducción con temperatura programada y desorción de NH₃ con temperatura programada, se efectuaron en un equipo Micromeritis modelo Gemini 2.900.

Resultados y discusión

La fase tetragonal de la circonia se caracteriza por un pico intenso a $2\theta = 30,2^\circ$ y la fase monoclinica por los picos a $2\theta = 28,3$ y $31,3^\circ$ [5]. Según se muestra en la tabla 1, la transforma-

ción de la fase tetragonal a la monoclinica se retarda en los catalizadores Cu-ZrO₂-A y Fe-ZrO₂-A. Se ha demostrado que los grupos sulfato estabilizan la fase tetragonal debido a que cubren los sitios que adsorben el oxígeno en la superficie de la circonia y son responsables de acelerar la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica [1].

En la tabla 2 se presenta el porcentaje de metal incorporado y el área superficial de los catalizadores sintetizados. La incorporación de los metales estuvo entre 0,8-0,9%. Las isotermas de adsorción de los catalizadores Cu-ZrO₂ y Fe-ZrO₂ calcinados a 600 °C corresponden a isotermas del tipo II. Como puede observarse en la tabla 2, los catalizadores preparados con ácido sulfúrico exhibieron mayor área superficial que

los obtenidos con hidróxido de amonio. La promoción con sulfato inhibe la sinterización y el decrecimiento del área superficial de la circonia a alta temperatura, ya que los enlaces sulfato-Zr son mas estables térmicamente que los puentes hidroxilo que unen dos átomos de Zr [5].

En los análisis termo-diferenciales se observó que las temperaturas de cristalización de los catalizadores Cu-ZrO₂-A y Fe-ZrO₂-A, fueron 545 y 577 °C, mientras que las temperaturas de cristalización de ZrO₂-A, ZrO₂-B, Cu-ZrO₂-B y Fe-ZrO₂-B, fueron 430, 455 y 447 °C, respectivamente. El retardo observado en la cristalización de los catalizadores Cu-ZrO₂-A y Fe-ZrO₂-A, se asocia con la presencia de los grupos sulfato [5]. El mayor porcentaje de pérdida de los grupos sulfato se observó en ZrO₂-A

Tabla 1 Porcentaje de las fases cristalinas de los catalizadores basados en dióxido de circonio calcinados a 500 y 600 °C

<i>Catalizador</i>	<i>Catalizadores calcinados a 500 °C</i>	<i>Catalizadores calcinados a 600 °C</i>
ZrO ₂ -A	Amorfo	Amorfo
Cu-ZrO ₂ -A	Amorfo	84% Tetragonal, 16% Monoclinica
Fe-ZrO ₂ -A	Amorfo	82% Tetragonal y 18% Monoclinica
ZrO ₂ -B 60%	Tetragonal, 40% Monoclínico	42% Tetragonal, 58% Monoclínica
Cu-ZrO ₂ -B	68% Tetragonal, 32% Monoclínico	52% Tetragonal, 48% Monoclínica
Fe-ZrO ₂ -B	60% Tetragonal, 40% Monoclínico	32% Tetragonal, 68% Monoclínica

Tabla 2 Porcentaje de metal de transición soportado y área superficial BET de los catalizadores calcinados a 600 °C

<i>Catalizador</i>	<i>% en peso de metal</i>	<i>Área superficial BET m²g⁻¹</i>
ZrO ₂ -A	-----	81,53
Cu-ZrO ₂ -A	0,80	79,50
Cu-ZrO ₂ -B	0,89	30,74
ZrO ₂ -B	-----	30,18
Fe-ZrO ₂ -A	0,91	72,65
Fe-ZrO ₂ -B	0,87	28,06

mientras que en los catalizadores promovidos con Cu o Fe la descomposición se realizó a temperaturas mayores. Por ejemplo, la descomposición de los grupos sulfato en Cu-ZrO₂-A se realizó a temperaturas superiores a 900 °C. Por lo tanto, la adición de los precursores de cobre o de hierro durante la preparación del gel, parecen tener un efecto estabilizador del sulfato en la circonia.

En los análisis de desorción de amoníaco con temperatura programada, se encontró mayor acidez superficial, en los catalizadores sulfatados. Los resultados obtenidos concuerdan con estudios previos donde se sugiere que la adición de sulfato a la circonia promueve la acidez debido al efecto inductivo del grupo S = O que produce una deficiencia electrónica incrementando la acidez Lewis de los cationes de Zr [5].

Al aumentar la temperatura de calcinación se observó disminución de la acidez y de las fuerzas ácidas superficiales en todos los catalizadores, hecho que se debe a la deshidroxilación y descomposición de los grupos sulfato [5]. Tran y col. [5] demostraron que al incrementar la temperatura de calcinación decrece el número de sitios protónicos que se forman por interacción entre las especies de sulfato con agua.

La figura 1 muestra los espectros FTIR de las muestras sulfatadas activadas a 600 °C. Todas las muestras tienen bandas comunes localizadas a 992-1.000, 1.040, 1.140 y 1.230-1.240 cm⁻¹. Estas bandas se han asignado a la presencia de complejos sulfatados en configuración bidentada. La banda a 1635 cm⁻¹ corresponde a la formación de (H₂O)nH⁺ y la banda entre 3.460-3.475 cm⁻¹ es típica de grupos hidroxilos enlazados por puentes de hidrógeno. Es importante observar que Fe-ZrO₂-A presenta bandas de mayor intensidad entre 1.450-850 cm⁻¹. Por lo tanto, las especies de sulfato parecen estar mejor estabilizadas en este material.

Los ensayos de reducción con temperatura programada (TPR) se realizaron en varias etapas: Primero se efectuó una reducción programada con cada catalizador calcinado (TPR1), seguidamente se realizó una oxidación (TPO), y finalmente,

otra reducción TPR2. En las figuras 2 y 3 se presentan los perfiles TPR1 y TPR2 de los catalizadores calcinados a 500 °C. En la figura 2 se puede observar que el catalizador Cu-ZrO₂-B calcinado a 500 °C exhibe un pico máximo a 252 °C, el cual se ha atribuido a la reducción de especies de CuO altamente dispersa [6].

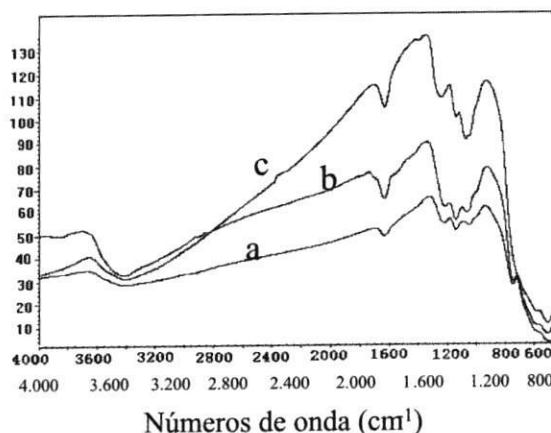


Figura 1 Espectros FTIR de los catalizadores sulfatados
 a ZrO₂-A.
 b Cu-ZrO₂-A.
 c Fe-ZrO₂-A.

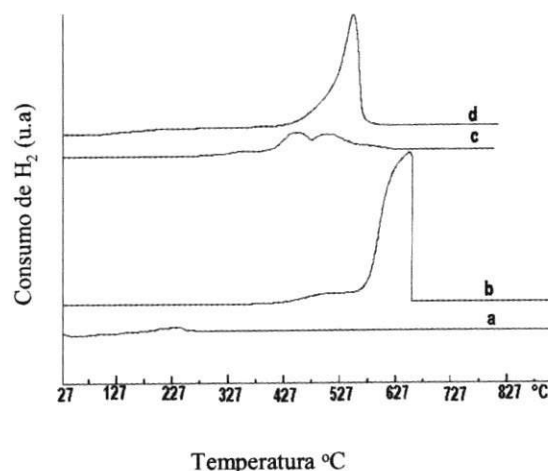


Figura 2 TPR1 de los catalizadores calcinados a 500 °C
 a Cu-ZrO₂-B. c Fe-ZrO₂-B.
 b Cu-ZrO₂-A. d Fe-ZrO₂-A.

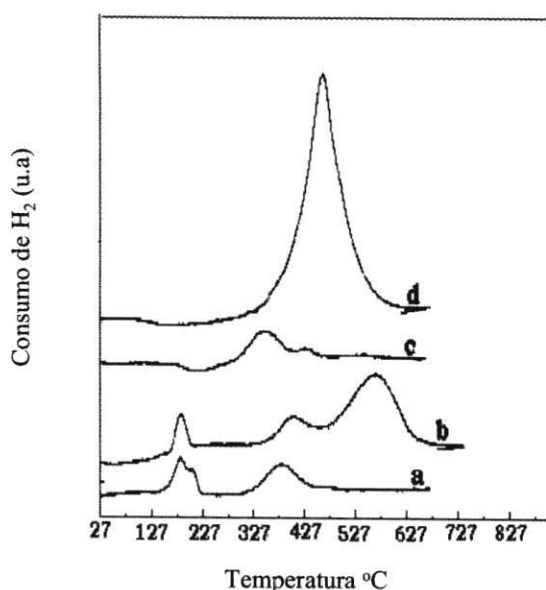


Figura 3 TPR2 de los catalizadores calcinados a 500 °C

- a Cu-ZrO₂-B.
- b Cu-ZrO₂-A.
- c Fe-ZrO₂-B.
- d Fe-ZrO₂-A.

La cuantificación del hidrógeno consumido corresponde a una reducción del 59% de las especies de Cu soportadas. El perfil TPR1 de Cu-ZrO₂-A exhibe picos de reducción a 497 y 657 °C. El hidrógeno total consumido fue alrededor de veinticuatro veces la cantidad requerida para reducir las especies de cobre soportadas. Fe-ZrO₂-B exhibe dos picos con máximos a 440 y 510 °C y la cantidad de hidrógeno consumido corresponde a la reducción de 62% de las especies de hierro soportadas. La reducción de Fe₃O₄ a αFe ocurre alrededor de 400 °C [7]. Sin embargo, es difícil atribuir los picos de reducción a una determinada especie de óxido de hierro. La diferencia en tamaño de partícula puede dar lugar a la ocurrencia de varios picos para la misma reacción de reducción. La curva Fe-ZrO₂-A muestra alto consumo de hidrógeno a 550 °C, el cual es cerca de ocho veces la cantidad requerida para reducir todas las especies de hierro presentes. Los perfiles TPR2 de los catalizadores calcinados a 500 °C se muestran en la figura 3.

En la curva TPR2 de Cu-ZrO₂-B se observa un pico a 172 °C con un hombro a 192 °C que corresponde a una reducción de 56% de las especies de cobre altamente dispersas [8]. La otra señal a 387 °C se asigna a la reducción de CuO global, el cual no tiene ninguna interacción con la circonia [9]. En el perfil TPR2 de Cu-ZrO₂-A se observan tres picos a 177, 402 y 562 °C. El pico a 177 °C corresponde a la reducción de 28% de las especies de cobre dispersas [9]. El consumo de hidrógeno de las dos señales adicionales a mayor temperatura es alrededor de cuatro veces la cantidad requerida para reducir las especies de cobre soportadas.

El perfil TPR2 de Fe-ZrO₂-B muestra dos picos a 337 y 432 °C y el consumo de hidrógeno corresponde a cerca de 69% de las especies de hierro soportadas. La curva TPR2 de Fe-ZrO₂-A muestra sólo un pico con un máximo a 447 °C y la cantidad de hidrógeno consumido fue alrededor de cinco veces la cantidad requerida para reducir las especies de hierro soportadas. En conclusión, los catalizadores sulfatados exhibieron mayores temperaturas de reducción y consumieron mayores cantidades de hidrógeno en comparación con los catalizadores preparados en medio básico. En la tabla 3 se presenta un resumen de los resultados TPR para los catalizadores calcinados a 500 °C.

Los perfiles TPR1 y TPR2 de los catalizadores calcinados a 600 °C presentan características similares a los correspondientes catalizadores calcinados a 500 °C. Sin embargo, los catalizadores calcinados a 600 °C se redujeron a menores temperaturas. Los análisis TPR de los catalizadores promovidos con hierro calcinados a 500 y 600 °C indican que los catalizadores básicos no se redujeron completamente en el TPR1. La formación de especies Fe⁰ posiblemente fue inhibida por la alta dispersión e interacción de los iones Fe²⁺ con la circonia. Los perfiles TPR2 sugieren que después de la reoxidación, los compuestos de cobre y hierro en Cu-ZrO₂-B y Fe-ZrO₂-B se redujeron en mayor proporción, lo que sugiere que estas especies se redispersaron. No obstante, las especies de hierro fueron más

Tabla 3 Temperatura de reducción y consumo de hidrógeno en los análisis TPR1 y TPR2 de los catalizadores calcinados a 500 °C

<i>Catalizador</i>	<i>TPR1</i>		<i>TPR2</i>	
	<i>T °C</i>	<i>H₂ mol/g cat.</i>	<i>T °C</i>	<i>H₂ mol/g cat.</i>
Cu-ZrO ₂ -A	497, 657	3,39*10 ⁻³	177	3,87*10 ⁻⁵
			402, 562	5,65*10 ⁻⁴
Cu-ZrO ₂ -B	252	8,24*10 ⁻⁵	172, 192	7,82*10 ⁻⁵
			387	9,6*10 ⁻⁵
Fe-ZrO ₂ -A	550	1,7*10 ⁻³	447	1,01*10 ⁻³
Cu-ZrO ₂ -B	440, 510	1,29*10 ⁻²	337, 432	1,44*10 ⁻²

difíciles de reducir que las de cobre. Aunque los catalizadores sulfatados consumieron gran cantidad de hidrógeno, los picos de reducción de óxido de hierro y de las especies sulfato presentan solapamiento, por lo tanto, se hace difícil dilucidar la naturaleza de las especies de hierro presentes en dichas muestras.

Conclusiones

La presencia de sulfato en el gel de síntesis contribuyó a la estabilización de la fase tetragonal de la circonia y favoreció la obtención de materiales con gran área superficial y acidez. Adicionalmente, el método de preparación utilizado condujo a la obtención de circonia sulfatada promovida con cobre o hierro, en las cuales, las especies de sulfato parecen estar mejor estabilizadas que en la circonia sulfatada no promovida con dichos elementos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia el apoyo económico para la realización de esta investigación a través del proyecto 115-05-040-99

Referencias

1. Srinivasan, R. et al. "Sulfated zirconia catalysts, the crystal phases and their transformations". En: *Chem. Mater.* Vol. 7. 1995. pp. 725-730.

2. González, R. et al. "The sol-gel synthesis of superacid high surface area mixed oxides of titania and zirconia". En: *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Concepción. 1994. p. 1.623-1.627.
3. González, R. et al. "Sol-gel preparation of supported metal catalysts". En: *Catal. Today*. Vol. 35. 1997. p. 293-317.
4. Koppel, R. et al. "Copper and silver zirconia Aerogels. Preparations, structural properties and catalytic behavior in metanol synthesis from carbon dioxide". En: *J. Catal.* Vol. 179. 1998. pp.515-527.
5. Trung, M. et al. "Influence of the calcination temperature on the acidic properties of sulphated zirconia, En: *Appl. Catal. A*, Vol. 171. 1998. p. 207-217.
6. Dow, W. et al. "Ytria-Stabilized zirconia supported copper oxide catalyst" En: *J. Catal.* Vol. 160. 1996. p. 155-170.
7. Boot, L.A. et al. "Iron-based dehydrogenation catalysts supported on zirconia" En: *J. Catal.* Vol. 163. 1996. p. 186-194.
8. Zhou, R. et al. "Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts" En: *Appl. Surf. Sci.* Vol. 148. 2001. p. 263-270.
9. Dow, W.P et al. "Ytria-Stabilized zirconia supported copper oxide catalyst" En: *J. Catal.* Vol. 160. 1996. p. 171-182.