

## Síntesis y caracterización de los sistemas ácidos $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ aplicados en la hidratación de etileno a etanol

## Synthesis and characterization of $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ and $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ acid systems applied to the hydration of ethylene to ethanol

## Síntese e caracterização de sistemas ácidos $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ aplicados na hidratação do etileno em etanol

Juan Carlos Salazar<sup>1</sup>; Mario A. Llano<sup>2</sup>; Germán Perez<sup>3</sup>; Julián D. Urresta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, <sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Química, <sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad del Valle, Calle 13 N 100 – 00. Cali 76001, Colombia

\*julian.urresta@correounivalle.edu.co

Fecha Recepción: 30 de noviembre de 2016

Fecha Aceptación: 19 de agosto de 2017

### Resumen

Este trabajo se enfoca en la síntesis y la caracterización de dos sistemas ácidos obtenidos por el método de impregnación húmeda incipiente, partiendo de una sal de tungsteno y empleando a los óxidos metálicos  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  como soportes. Los dos sistemas de catalizadores  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  se prepararon con cargas de tungsteno de 10, 30 y 40% en peso. Para los dos tipos de catalizadores se determinaron las densidades superficiales, transiciones de fase, estructura morfológica y estabilidad térmica para cada una de las cargas de tungsteno empleadas para preparar los catalizadores. Adicionalmente, se evaluó la actividad catalítica de estos catalizadores sólidos para la hidratación de etileno a etanol en presencia de una mezcla de fases líquida y gaseosa, empleando una relación equimolar de etileno a agua a presiones entre 30 y 40bar. Los resultados revelaron que los catalizadores que presentaron un mejor desempeño alcanzando una selectividad hacia el etanol de 98%, fueron aquellos con una carga baja de tungsteno (10% en peso) y a una presión de trabajo entre 30 y 40bar.

**Palabras clave:** etileno, hidratación, tungsteno, catalizadores ácidos.

### Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of two acid systems obtained by the incipient wetness impregnation method, starting from a tungsten salt and using the metal oxides  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as supports. The two catalyst systems  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  were prepared with loads of tungsten of 10, 30 and 40%wt. Surface densities, phase transitions, morphological structure, and thermal stability were determined for each of the tungsten loads used to prepare the catalysts. Additionally, the catalytic activity of these catalysts was evaluated for the hydration of ethylene to ethanol in the presence of a mixture of liquid and gaseous phases, using an equimolar ratio of ethylene to water at pressures from 30 to 40bar. The results revealed that the catalysts that showed a better performance, reaching a selectivity to ethanol of 98%, were those with a low load of tungsten (10%wt.) at a pressure in the range from 30 to 40bar.

**Keywords:** ethylene, hydration, tungsten, acid catalysts.

## Resumo

Este documento estuda a síntese e caracterização de ácidos dos sistemas obtidos pelo método de impregnação incipiente a partir de uma sal de tungstênio e usando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e os óxidos metálicos, tais como suportes. Os dois sistemas catalisadores de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  foram preparados com cargas de massa de tungstênio de 10, 30 e 40%. Para os dois tipos de catalisadores sintetizados foram determinadas as densidades superficiais, as transições de fase, a estrutura morfológica e a estabilidade térmica para cada uma das cargas de tungstênio empregue foram determinados. Além disso, a actividade catalítica destes catalisadores foi avaliada na hidratação do etileno em etanol, com uma mistura de fases gasosa e líquida, utilizando uma proporção equimolar de etileno de água a pressões de entre 30 e 40bar. Os resultados revelaram que os sólidos que mostrarão um melhor desempenho melhor atingindo uma selectividade em relação ao etanol de 98% são aqueles com baixa carga de tungstênio (10% em peso) e a uma pressão de entre 30 e 40bar.

**Palavras-chave:** etileno, hidratação, tungstênio, catalisadores ácidos.

## Introducción

El etanol es utilizado en la industria química como producto intermedio para la producción de otros compuestos tales como dietil éter, acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo, acrilato de etilo y etilaminas, y como combustible automotor por sí solo o en mezclas con gasolina. Recientemente, se han publicado estudios de algunas reacciones de interés del etanol tales como el reformado con vapor de agua para la producción de hidrógeno [1], la deshidratación para la producción de etileno [2,3], y la oxidación para la producción de ácido acético [4].

La obtención de etanol a partir de etileno es un proceso catalítico que fue descubierto por la compañía Shell [5] y se lleva a cabo en fase gaseosa a presiones en el rango de 30 a 100 bar y temperaturas en el rango de 480 a 598K, sobre un catalizador ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  soportado en  $\text{SiO}_2$ ). El ácido fosfórico presente en el catalizador constituye entre el 55 y 75% del peso total. Sin embargo, el catalizador de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  se desactiva hidrotérmicamente debido a que se presenta una elución del ácido fosfórico desde el sólido hacia la corriente gaseosa por evaporación del ácido a la temperatura de operación del reactor [6-8]. Algunas alternativas para reemplazar el catalizador  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  han tratado de igualar su acidez, cambiando el soporte del ácido fosfórico o sustituyendo el catalizador por mezclas de compuestos que posean una elevada acidez y estabilidad a las condiciones de reacción [8-12]. Entre estas mezclas de compuestos se destacan dos catalisadores ácidos generados por la mezcla de óxidos metálicos de tungsteno y zirconio (WZ) o de tungsteno y titanio (WT), los cuales se obtienen por el método de impregnación húmeda incipiente.

En ellos se encuentra una variación en la acidez inherente del tipo Lewis al tipo Brønsted, por lo que estos catalizadores pueden usarse en reacciones orgánicas donde la acidez del catalizador es fundamental [13]. Por otra parte, estos sólidos han sido probados con éxito en la reacción de hidratación catalítica del etileno en fase gaseosa, obteniéndose resultados similares al catalizador comercial de ácido fosfórico (selectividades elevadas y los mismos subproductos de oxidación) [11,14-16].

También se han propuesto mejoras tecnológicas para el proceso de hidratación directa como, por ejemplo, un sistema mejorado para la dosificación y la reposición del ácido fosfórico que se evapora gradualmente hacia la corriente gaseosa por la acción continua del vapor de agua y el uso de intercambiadores de calor de placas para la recuperación efectiva de calor en las unidades de reacción, separación y purificación de la planta de proceso [17]. Sin embargo, no se había planteado hasta ahora un cambio de condiciones de reacción que permitiera efectuar ésta en una fase distinta a la fase gaseosa.

Un reciente estudio termodinámico de los equilibrios químico y de fases combinados reveló que si la reacción se lleva a cabo en un sistema de dos fases (líquida y gaseosa), con una relación molar de agua a etileno de 5:1, una temperatura de 200°C y una presión de 40bar, la conversión termodinámica de etileno a etanol puede sufrir un aumento del 30% en comparación con la conversión obtenida cuando la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa y a las mismas condiciones [18].

La implementación a nivel industrial de la reacción de hidratación en presencia de las dos fases líquida y gaseosa haría posible la aplicación del concepto de intensificación de procesos, al integrar las

secciones de reacción y separación de la planta, mediante el uso de una columna de destilación reactiva en lugar de un reactor y dos columnas de destilación como se hace industrialmente. Hasta el momento, la posibilidad de aumentar la conversión utilizando una mezcla de dos fases líquida y gaseosa se ha determinado utilizando métodos teóricos de modelación termodinámica de los equilibrios químico y de fases combinados [18], por lo que se requiere adicionalmente un estudio experimental de la reacción catalizada y en presencia de las dos fases para confirmar esa posibilidad e identificar los catalizadores que sean más convenientes para lograr ese aumento de conversión.

En este trabajo se estudiaron dos catalizadores sólidos ácidos obtenidos por el método de impregnación húmeda incipiente, empleando para ello óxidos metálicos como soportes y una sal de tungsteno como precursor, de modo que al finalizar la síntesis se obtuvieron catalizadores WZ de óxido de tungsteno soportado sobre óxido de zirconio ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ) y catalizadores WT de óxido de tungsteno soportado sobre óxido de titanio ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ), con cargas másicas de tungsteno de 10, 30 y 40%. A los catalizadores sólidos sintetizados se les determinó la densidad superficial, estabilidad térmica, estructura morfológica y transiciones de fases asociadas a las cargas de tungsteno empleadas, y se les evaluó la actividad catalítica para la hidratación de etileno a etanol, cuando los sólidos están en contacto con una mezcla de las fases líquida y gaseosa, a presiones entre 30 y 40bar y empleando una relación equimolar de etileno a agua.

## Parte experimental

### Preparación de los catalizadores

Paratungstato de sodio ( $\text{Na}_2[\text{WO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) fue impregnado sobre óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , Merck) para obtener los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  y  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (10, 30 y 40% de tungsteno en peso). El método empleado para tal efecto fue el de impregnación húmeda incipiente, donde inicialmente se disolvió el peso necesario para obtener el porcentaje deseado de paratungstato de sodio, en agua caliente, con agitación continua hasta obtener una solución con una concentración 0,36M. Seguidamente esta solución fue impregnada de manera lenta sobre el peso respectivo del soporte, añadiendo 1mL del surfactante Genapol (Clariant LRO), y entonces

fue sometida a calentamiento y agitación a 343K durante 4 horas, y a un secado posterior a 383K durante 12 horas. Las muestras de los sólidos resultantes fueron calcinadas dentro de un reactor de cuarzo en un horno tubular a 1073K, con un flujo de oxígeno de 0,1mL/min. El catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  fue denotado como WZ [n%W] y el catalizador  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fue denotado como WT [n%W], donde n corresponde al valor de la carga másica de tungsteno en el catalizador.

### Caracterización de los catalizadores

Los estudios FT-IR, fueron llevados a cabo en un equipo SHIMADZU FT-IR 8400, empleando el método de pastilla de KBr, en la región de 500 a  $4000\text{cm}^{-1}$  para la absorción de radiación infrarroja. Los espectros DRX fueron tomados en un equipo X'PERT PRO PAN empleando un rango de medida  $2\theta$  entre  $20-90^\circ$  en tubo de cobre, con paso de ángulo  $0,02^\circ$ . Los espectros DRX fueron refinados empleando el programa GSAS (*General Structure Analysis System*) mediante el método de Rietveld. Las morfologías superficiales y las composiciones elementales de los catalizadores calcinados fueron observadas por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB) junto a escaneos EDX, los cuales fueron realizados en un equipo JEOL JSM-6490LV *Scanning Electron Microscope* con dispersor de rayos X EDS OXFORD INSTRUMENTS. Los estudios de medición de área superficial para los catalizadores calcinados se hicieron empleando los métodos BET y BJH, por medio de adsorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a 77K en un equipo MICROMERITICS ASAP 20/20 luego de la desgasificación de las muestras a 500K durante 12 horas. A partir de las medidas de área superficial se calcularon las densidades superficiales de tungsteno de los catalizadores obtenidos, empleando una ecuación que relaciona la carga másica empleada de tungsteno (en g de  $\text{WO}_3/\text{g}$  de catalizador) con el número de átomos de tungsteno presentes por unidad de masa (constante de Avogadro/peso molecular de  $\text{WO}_3$ ) y el área superficial analizada para cada catalizador ( $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador) [19].

Los perfiles termogravimétricos de los catalizadores calcinados fueron medidos en un equipo TA INSTRUMENTS Q 600. El procesamiento fue realizado para muestras de 30mg colocadas en una celda de platino calentada desde 298 hasta 773K en una corriente de oxígeno de 1mL/min. Los productos de reacción fueron identificados y cuantificados por medio de la técnica de

resonancia magnética nuclear (RMN) protónica con un equipo BRUKER AVANCE DRX300, de 300 MHz, utilizando un estándar 0,02M de la sal sódica del ácido 2,2,3,3-d4-(trimetilsilil) propanoico (TSP). Por último, la cuantificación fue realizada empleando el software ACD/NMR PROCESSOR.

### Reacción catalítica en una mezcla de dos fases

La hidratación catalítica de etileno en una mezcla de fases líquida y gaseosa fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable tipo PARR de 250mL, con una relación molar 1:1 de los reactivos. Para garantizar esta proporción, se empleó la siguiente expresión para determinar el volumen de etileno requerido ( $V_e$ ):

$$\cdot V_e = \frac{V_T}{\left[ 1 + \left( \frac{\rho_e}{\rho_w} \right) \cdot \left( \frac{M_w}{M_e} \right) \right]} \quad (1)$$

En la Ecuación 1,  $V_T$  es el volumen del reactor,  $M_w$  y  $M_e$  son los pesos moleculares del agua y el etileno, respectivamente, y  $\rho_e$  y  $\rho_w$  son las densidades máscicas del etileno y el vapor de agua, respectivamente. Se tuvo en cuenta que la densidad del etileno varía con respecto a la presión [18,20]. Las temperaturas de reacción de 473 y 523K fueron controladas mediante un pirómetro digital y se empleó un magneto para agitar la fase

líquida en el reactor PARR. Las reacciones se llevaron a cabo durante un tiempo de 24 horas.

## Resultados y Discusión

### Caracterización de catalizadores

Los espectros FT-IR de los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$  (Figura 1) y  $WO_3/TiO_2$  (Figura 2) calcinados a 1073K no presentan bandas de tensión o deformación de grupos O-H (provenientes del solvente), grupos N-H (provenientes de la sal precursora), o grupos C-H (provenientes del surfactante).

Los exámenes IR muestran bandas de tensión que aumentaron en intensidad con el aumento de la carga máscica de tungsteno empleada. El aumento de la carga conduce a un aumento en la densidad superficial de tungsteno como se indica en la Tabla 1. La densidad superficial permite considerar el nivel de recubrimiento de los óxidos soporte (valores de monocapa) y las estructuras superficiales que se encuentran en los catalizadores; con base en lo cual se identificó al trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) como la estructura soportada sobre los óxidos correspondientes [21]. Igualmente, se observa la presencia de bandas de tensión del enlace W=O ( $1010-910cm^{-1}$ ) y de bandas de tensión del ion tetraédrico  $[WO_4]^{4-}$  ( $668,25-793,12cm^{-1}$ ). Ambas bandas son más intensas cuando las densidades superficiales de tungsteno sobrepasan los valores de monocapa (Tabla 1), que fueron constatados con base en la literatura [13,19,22].

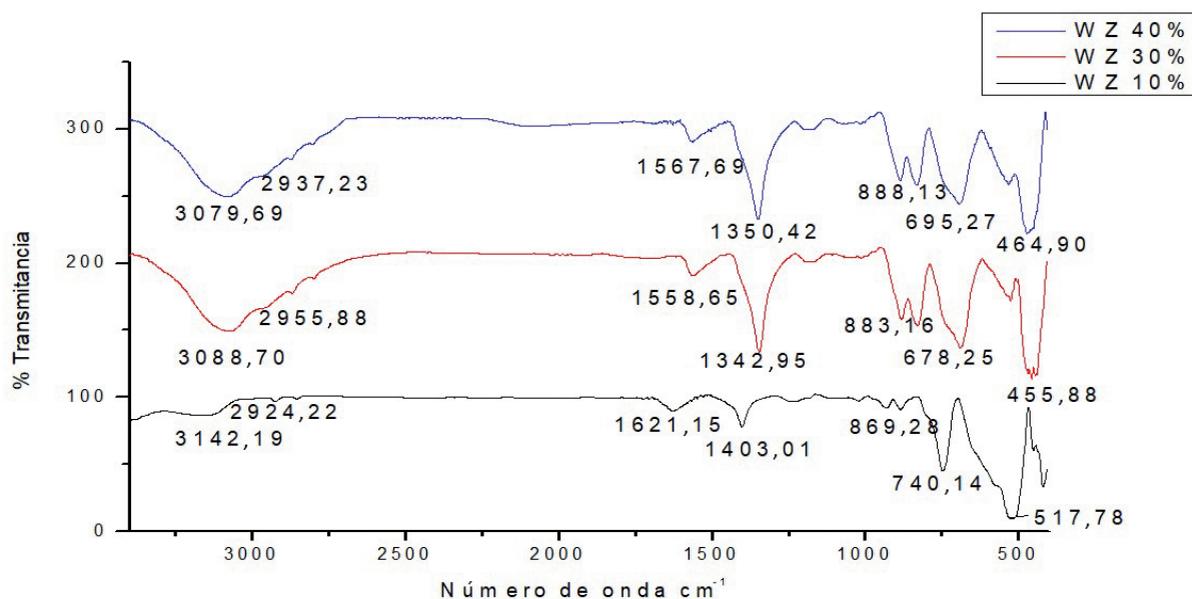
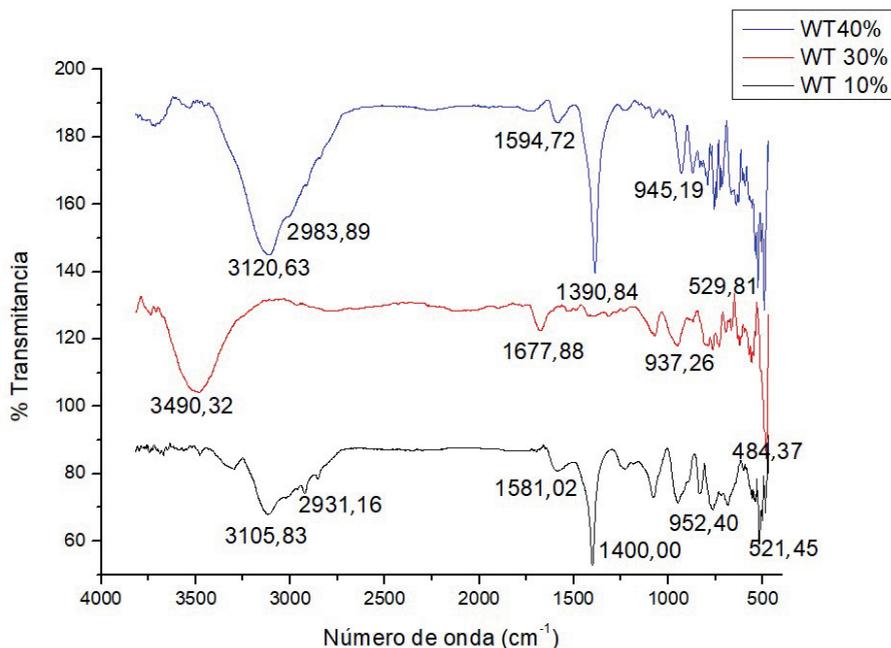


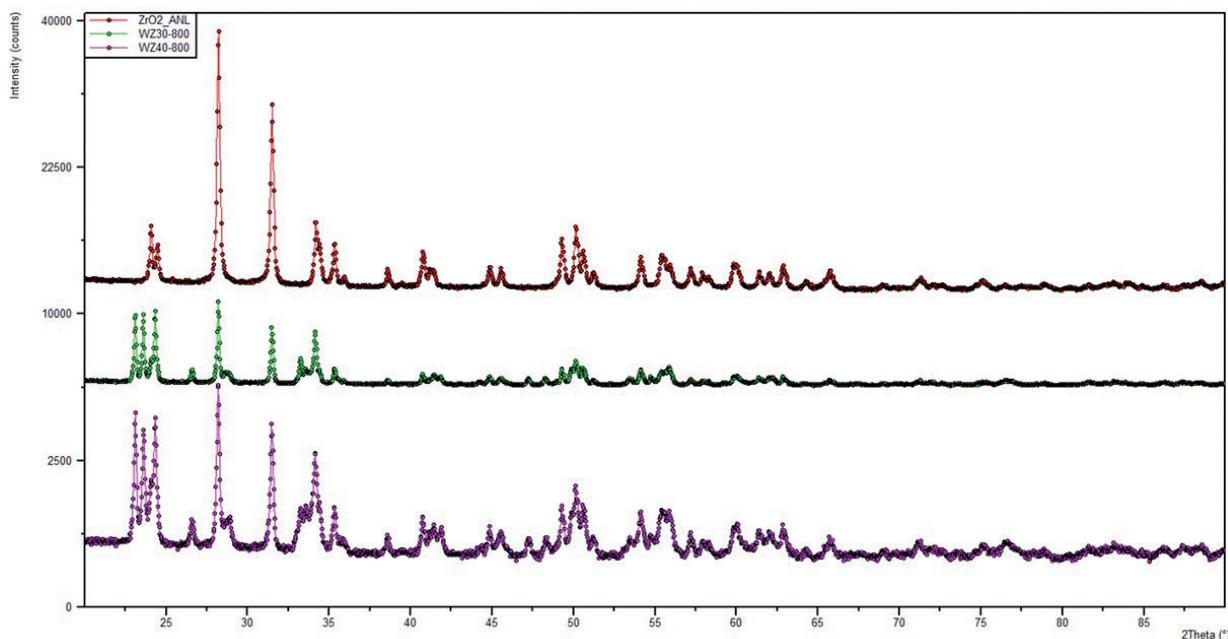
Figura 1. Espectro infrarrojo de los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$  calcinados (a)  $WO_3/ZrO_2$  [10%W] (b)  $WO_3/ZrO_2$  [30%W] (c)  $WO_3/ZrO_2$  [40%W].



**Figura 2.** Espectro infrarrojo de los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calcinados (a)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [10%W] (b)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [30%W] (c)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [40%W].

En lo que concierne al estudio por difracción de rayos X (DRX), los difractogramas de los sistemas  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , se muestran en la Figura 3. El óxido  $\text{ZrO}_2$  presentó un grupo espacial P121/c1, que lo clasifica como una celda monoclinica primitiva con parámetros de celda  $a = 5,1472 \pm 0,0001\text{Å}$ ,  $b = 5,2085 \pm 0,0001\text{Å}$  y  $c = 5,3134 \pm 0,0001\text{Å}$ . El volumen de celda correspondiente es igual a  $142\text{Å}^3$ . La celda tiene una densidad másica de  $6,009\text{g/cm}^3$  y un peso por fórmula igual a 508,866uma. El tamaño de cristalito perpendicular obtenido es  $63,267\text{nm}$ , mientras que el tamaño de cristalito paralelo es  $67,48\text{nm}$ , indicando que los cristalitos son ligeramente alargados. Los picos representativos de esta fase se encuentran a valores de  $2\theta$  iguales a  $28,1^\circ$  y  $31,4^\circ$ , respectivamente. Todos los catalizadores a base de  $\text{ZrO}_2$  de diferente concentración en  $\text{WO}_3$  presentaron estructuras cristalinas pertenecientes a fases monoclinicas de  $\text{WO}_3$  libre, las cuales se incrementan en intensidad al aumentar la carga empleada, confirmando así la presencia de la especie de paratungstato a la que pertenecen las bandas observadas en el FT-IR. Para la carga másica de tungsteno de 30%, solamente se observa la especie  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  y los tres parámetros

de celda son idénticos e iguales a  $9,1307 \pm 0,0001\text{Å}$ . El volumen de celda correspondiente es igual a  $761,215\text{Å}^3$ , mientras que el tamaño de cristalito perpendicular es  $233,96\text{nm}$  y el tamaño de cristalito paralelo es  $122,64\text{nm}$ , indicando que los cristalitos son achatados. En lo que respecta al  $\text{ZrO}_2$  en el sistema con una carga másica de tungsteno de 40%, el tamaño de cristalito perpendicular aumenta de  $63,267\text{nm}$  a  $78,38\text{nm}$  y el tamaño de cristalito paralelo aumenta de  $67,48\text{nm}$  a  $79,04\text{nm}$ , de modo que los cristalitos son prácticamente esféricos. Se observó una leve transición de fase en el soporte al encontrarse picos de la fase tetragonal del soporte  $\text{ZrO}_2$ , para valores de  $2\theta$  iguales a  $29,5^\circ$  y  $35,4^\circ$ , los cuales coexisten a temperatura ambiente gracias a la estabilización generada por la especie de tungsteno. Sin embargo, la transición de fase en este soporte es muy baja (menor al 8% en peso) en comparación con la observada en otros estudios [10,23]. Esto podría mejorarse al emplear un hidróxido amorfo de zirconio, por ejemplo,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , debido a que es más fácil modificar su estructura cristalina por medio de la impregnación y consecuente calcinación.

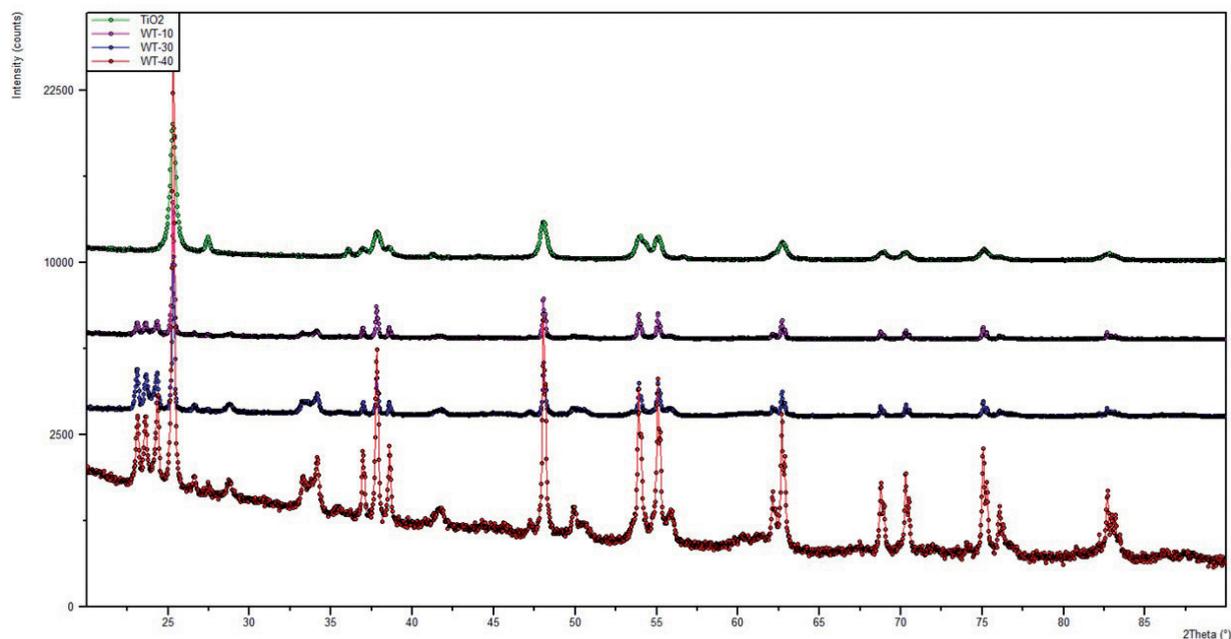


**Figura 3.** Patrones DRX de los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  calcinados a 1073K; indicando las fases monoclinica ( $\Delta$ ) y tetragonal ( $\square$ ) del  $\text{ZrO}_2$  y la fase monoclinica ( $\diamond$ ) del  $\text{WO}_3$ . (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [30%W], (c)  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [40%W].

En lo que respecta al  $\text{TiO}_2$  (Figura 4), los patrones DRX refinados muestran la presencia de las fases anatasa y rutilo. La anatasa pertenece al grupo espacial  $I4d/amd$ , con una forma cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, siendo los parámetros de celda  $a = b = 3,7867 \pm 0,0001\text{Å}$ ,  $c = 9,5075 \pm 0,0004\text{Å}$ , con un volumen de celda unitaria igual a  $136,326\text{Å}^3$ . El tamaño de cristalito perpendicular es 30,25nm, mientras que el tamaño de cristalito paralelo es 25,41nm. La otra fase que se encontró, el rutilo, pertenece al grupo espacial  $P42/mnm$ , con un sistema tetragonal primitivo. Los parámetros de celda son  $a = b = 4,5971 \pm 0,0006\text{Å}$ ,  $c = 2,9627 \pm 0,0004\text{Å}$ . El volumen de la celda unitaria es igual a  $62,611\text{Å}^3$  y los tamaños de cristalito perpendicular y paralelo son 30,25 y 39,45nm, respectivamente.

Los patrones DRX refinados de los sistemas  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [10%W] (Figura 4) indicaron que la proporción en peso de las fases en el sistema  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  es 9%/91%. Además, se encuentra presente la fase  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  que pertenece al grupo espacial  $Fd-3m$ , siendo una estructura

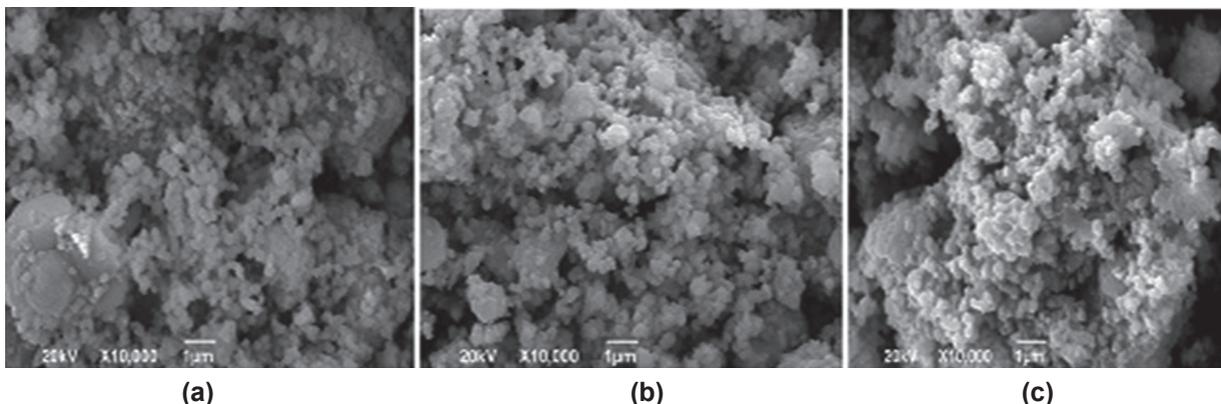
cúbica centrada en las caras, con parámetros de celda  $a = b = c = 9,1329 \pm 0,0001\text{Å}$  y con un volumen de celda unitaria igual a  $761,780\text{Å}^3$ . Para esta fase, los tamaños de cristalito perpendicular y paralelo son 164,50 y 144,57nm, respectivamente. En lo que respecta al  $\text{TiO}_2$ , se observó una transición de fase completa en el óxido soporte, puesto que la fase rutilo desapareció y para la fase anatasa presente, los tamaños de cristalito perpendicular y paralelo se incrementaron considerablemente al pasar de 30,25 y 25,41nm a 128,17 y 128,17nm, respectivamente, de modo que los cristalitos resultan ser esféricos. Para el  $\text{WO}_3$ , la fase presente es la  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Por otro lado, al incrementar la carga másica de tungsteno a 40% se produjo la aparición de una nueva fase,  $\text{H}_4\text{Na}_2\text{WO}_6$ , que pertenece al grupo espacial  $Pbca$ , siendo el sistema cristalino el de una celda primitiva ortorrómbica y con parámetros de celda  $a = 8,4848 \pm 0,0001\text{Å}$ ,  $b = 10,5952 \pm 0,0018\text{Å}$  y  $c = 13,8582\text{Å}$ . El volumen de la celda unitaria es igual a  $1245,814\text{Å}^3$ . Finalmente, los tamaños de cristalito perpendicular y paralelo son 712,98 y 1066,69nm, respectivamente.



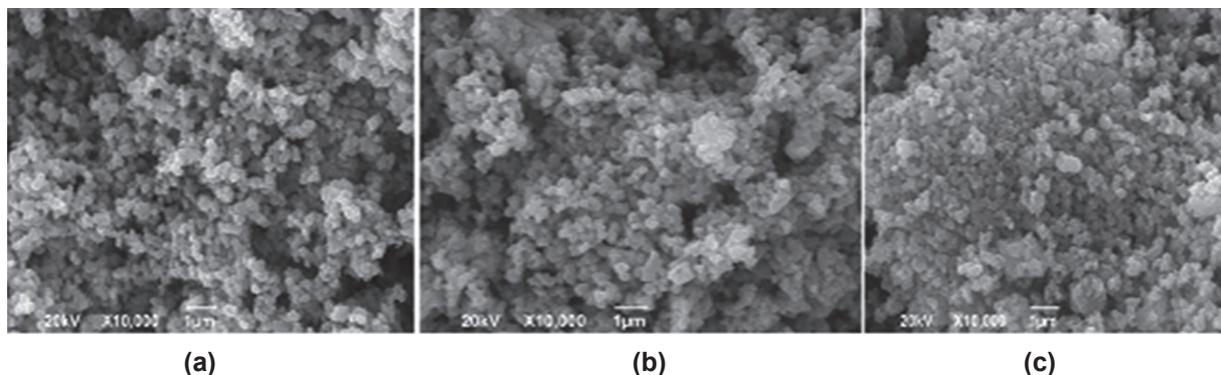
**Figura 4.** Patrones DRX de los catalizadores  $WO_3/TiO_2$  calcinados a 1073K; indicando las fases monoclinica ( $\Delta$ ) y tetragonal ( $\square$ ) del  $TiO_2$  y la fase monoclinica ( $\diamond$ ) del  $WO_3$ . (a)  $TiO_2$ , (b)  $WO_3/TiO_2$  [10%W], (c)  $WO_3/TiO_2$  [30%W] y (d)  $WO_3/TiO_2$  [40%W].

Con base en estudios previos realizados por Chu *et al.* [15], es deseable tener una mayor presencia de una estructura cristalina del óxido soporte en fase tetragonal acompañada por cristales monoclinicos de la especie  $WO_3$ , ya que se considera que la interacción de los cristales  $WO_3$  con la fase tetragonal del óxido genera cambios electrónicos responsables de la actividad catalítica en reacciones de hidratación directa del etileno en fase gaseosa [14,16,24]. Los catalizadores fueron evaluados mediante microscopia electrónica

de barrido (SEM/EDS). La Figura 5 revela para los sistemas  $WO_3/ZrO_2$  un mayor agrupamiento molecular de cristalitos irregulares con tamaño micrométrico a medida que se aumenta la carga empleada en el óxido de zirconio. Por otra parte, la Figura 6 muestra que para el sólido  $WO_3/TiO_2$ , el aumento en la carga másica de tungsteno en el soporte de óxido de titanio favoreció la formación de nanocristalitos esféricos con un menor espaciamiento intermolecular [25].



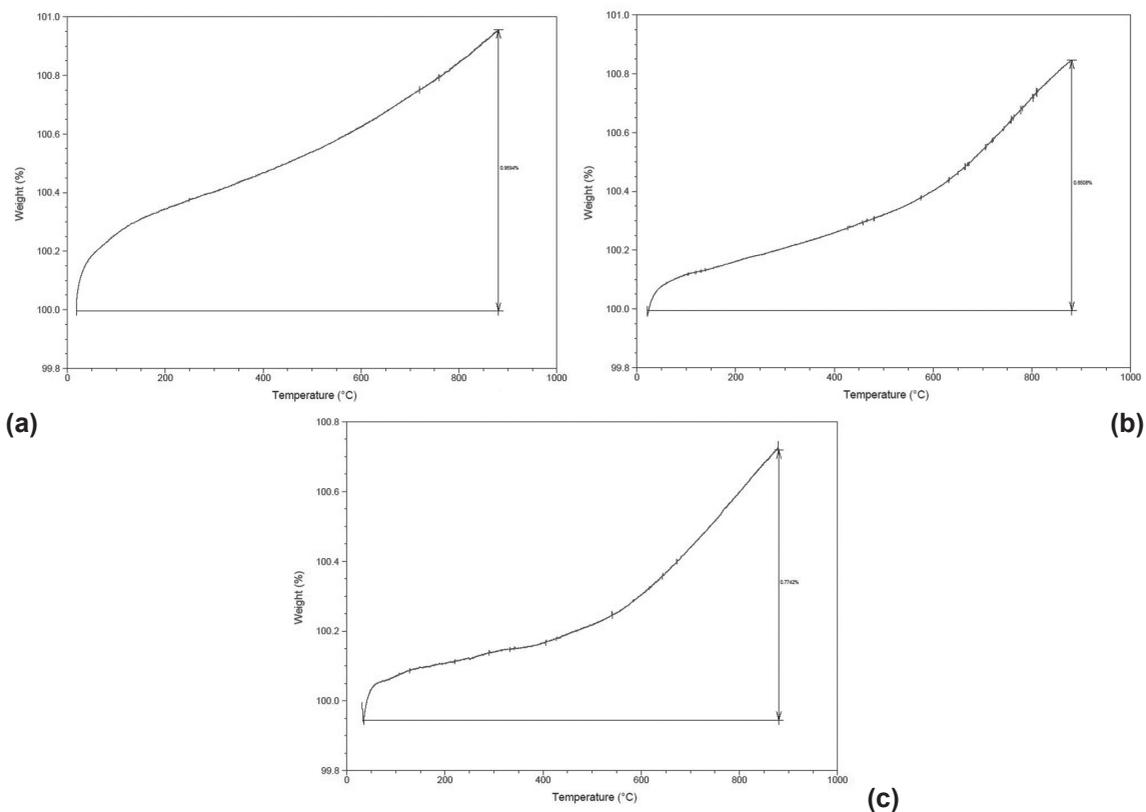
**Figura 5.** Imágenes SEM de los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$ . (a)  $WO_3/ZrO_2$  [10%W], (b)  $WO_3/ZrO_2$  [30%W], (c)  $WO_3/ZrO_2$  [40%W].



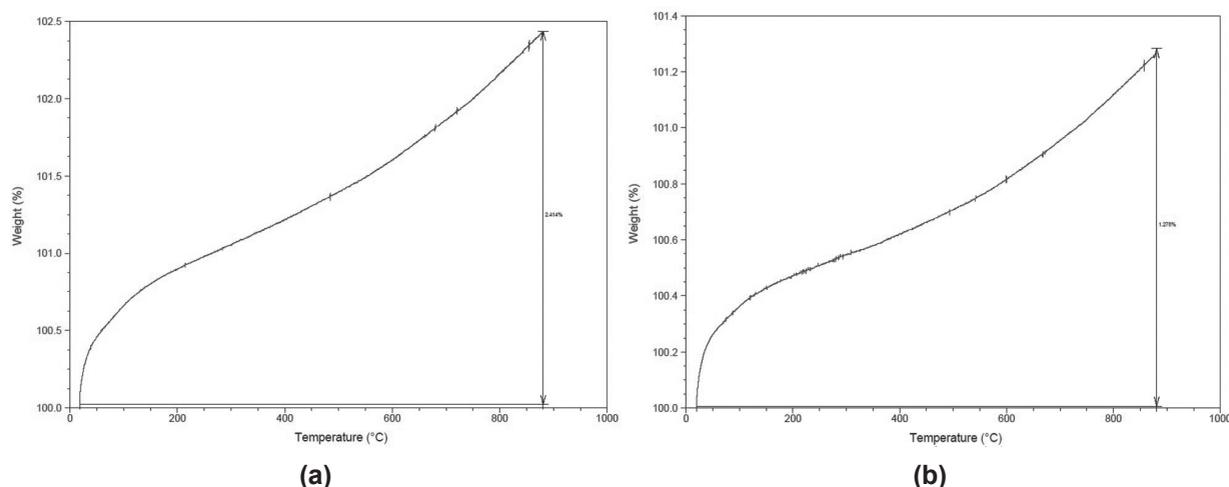
**Figura 6.** Imágenes SEM de los catalizadores  $WO_3/TiO_2$ . (a)  $WO_3/TiO_2$  [10%W], (b)  $WO_3/TiO_2$  [30%W], (c)  $WO_3/TiO_2$  [40%W].

Los experimentos de análisis termogravimétrico (TGA) que se llevaron a cabo bajo una corriente de oxígeno, tuvieron como propósito estudiar la estabilidad térmica de los compuestos luego de la calcinación realizada (Figuras 7 y 8). Todos los compuestos sintetizados son térmicamente estables hasta temperaturas de  $500^\circ C$ . Las curvas observadas en todos los catalizadores presentan un comportamiento característico de la oxidación superficial debido al incremento de peso

registrado en los exámenes [26]. Se registraron incrementos hasta del 1% en peso en muestras soportadas en  $ZrO_2$  a medida que se aumentó la carga empleada del  $WO_3$ . Para las muestras soportadas en  $TiO_2$  se encontraron incrementos hasta del 3% en peso. Esto concuerda con los resultados encontrados por el método DRX en donde se puede observar una mayor presencia de la fase tetragonal en el soporte, aumentándose así su estabilidad térmica.



**Figura 7.** TGA de (a)  $WO_3/ZrO_2$  [10%W], (b)  $WO_3/ZrO_2$  [30%W], (c)  $WO_3/ZrO_2$  [40%W].



**Figura 8.** TGA de (a)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [10%W], (b)  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [40%W].

Los resultados de la fisisorción de nitrógeno se encuentran consignados en la Tabla 1. Primeramente, se puede decir que los diferentes sistemas poseen áreas superficiales pequeñas que son típicas de sistemas cristalinos másicos. El decremento en las áreas superficiales que se observa en los catalizadores soportados en dióxido de zirconio ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ) es consecuencia de sus valores bajos de fase tetragonal, que indican una escasa unión entre los cristales monoclinicos de  $\text{WO}_3$ , lo que impide que disminuya la pérdida de área superficial por efecto de la alta temperatura de calcinación. Para los sistemas de dióxido de titanio ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) los cuales presentan una importante transición de

fases por parte del soporte luego de la calcinación, los valores altos de fase tetragonal evitan la pérdida de área superficial, lo que confirma el comportamiento inhibitorio de la sinterización por parte de la especie impregnada  $\text{WO}_3$  que, permite la presencia de la fase tetragonal en los soportes, como se encuentra referenciado en la literatura [27,28]. Por último, la fisisorción de nitrógeno también permitió identificar, para todos los catalizadores sintetizados, isotermas de adsorción tipo IV, características de sólidos mesoporosos [29]. Aunque se encontraron valores bajos en las áreas superficiales, de todos modos los resultados están asociados a sólidos mesoporosos que poseen superficies lisas.

**Tabla 1.** Datos de adsorción de nitrógeno para los catalizadores calcinados a 1073K.

| Catalizador                          | BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | BJH ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | Tamaño de poro (nm) | Densidad superficial (átomos de W $\text{nm}^{-2}$ ) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------|--|
| $\text{ZrO}_2$                       | 2,8                               | 0,014                               | 20,2                | 0  |
| $\text{TiO}_2$                       | 5,7                               | 0,021                               | 15,1                | 0  |
| $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$<br>[10%W] | 1,0                               | 0,005                               | 19,0                | 2,7  |
| $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$<br>[30%W] | 1,3                               | 0,008                               | 27,6                | 6,1  |
| $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$<br>[40%W] | 1,2                               | 0,007                               | 24,5                | 9,1  |
| $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$<br>[10%W] | 4,1                               | 0,011                               | 11,9                | 0,6  |
| $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$<br>[30%W] | 2,1                               | 0,009                               | 19,3                | 3,8  |
| $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$<br>[40%W] | 1,2                               | 0,008                               | 31,5                | 8,8  |

### Evaluación de la actividad catalítica de $WO_3/ZrO_2$ y $WO_3/TiO_2$ para la reacción de hidratación catalítica de etileno a etanol en presencia de una mezcla de fases líquida y gaseosa

El presente estudio exploratorio, buscó determinar si las condiciones de reacción estudiadas previamente por medio de la modelación termodinámica de los equilibrios químico y de fases combinados [18], permiten obtener etanol dentro de un reactor tipo PARR cargado con agua líquida y etileno gaseoso, empleando catalizadores de tungsteno soportados en zirconia o titania. Los resultados iniciales para los catalizadores

$WO_3/ZrO_2$  se consignan en la Tabla 2. El estudio exploratorio indicó que los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$  presentan conversiones de etileno a etanol muy bajas y que los mayores valores de conversión (0,5%) y de selectividad (98,2%) se logran con la carga másica del 10% de tungsteno a una presión de 30bar. Sin embargo, se debe mencionar que trabajos anteriores sobre las reacciones de hidrólisis de acetato de etilo en un exceso de agua y de esterificación de ácido acético con etanol, mostraron conversiones bajas con un catalizador similar, el sistema  $MoO_3/ZrO_2$ . Los sistemas calcinados a 1073K fueron los más activos para la hidrólisis [11].

**Tabla 2.** Conversión y selectividades para la hidratación catalítica de etileno a etanol en presencia de una mezcla de fases líquida y gaseosa utilizando los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$ . Relación etileno/agua 1:1, temperatura 200°C, 0,5g de catalizador.

| Catalizador         | Presión de trabajo (bar) | Conversión % | Selectividad etilenglicol | Selectividad etanol | Selectividad ácido acético |
|---------------------|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|
| $WO_3/ZrO_2$ [10%W] | 30                       | 0,5          | 0,0                       | 98,2                | 1,8                        |
|                     | 40                       | 0,2          | 0,0                       | 94,7                | 5,3                        |
|                     | 60                       | 0,1          | 85,0                      | 10,0                | 5,0                        |
| $WO_3/ZrO_2$ [30%W] | 30                       | 0,1          | 72,8                      | 19,4                | 7,8                        |
|                     | 40                       | 0,1          | 39,5                      | 45,7                | 14,8                       |
|                     | 60                       | 0,2          | 95,4                      | 3,0                 | 1,6                        |
| $WO_3/ZrO_2$ [40%W] | 30                       | 0,1          | 73,0                      | 3,9                 | 23,1                       |
|                     | 40                       | 0,1          | 37,3                      | 53,0                | 10,1                       |
|                     | 60                       | 0            | 0                         | 0                   | 0                          |

Por otra parte, en la Tabla 3 se indican los resultados obtenidos en el estudio exploratorio al emplear los catalizadores  $WO_3/TiO_2$ . Se observa que el catalizador con el 10% en peso de tungsteno y a una presión de 40bar presenta los mayores valores de conversión (0,5%) y de selectividad (98,8%). Como ocurre también para los catalizadores  $WO_3/ZrO_2$ , para los catalizadores  $WO_3/TiO_2$  se obtuvieron valores de densidad superficial iguales o superiores a la monocapa. La conversión del etileno no se incrementa al cambiar el catalizador de  $WO_3/ZrO_2$  a  $WO_3/TiO_2$  y además se observa la aparición de un subproducto inesperado (etilenglicol), lo cual genera una disminución de la selectividad hacia etanol en la reacción.

Por otro lado, también se observa una conversión de etileno extremadamente baja, que se debe principalmente al tipo de reactor empleado, el cual no permitió una buena interacción entre los

reactivos y el catalizador. Además, estos resultados muestran una gran diferencia con respecto a los trabajos efectuados en fase gaseosa, en los cuales se ve favorecida la conversión y selectividad hacia el etanol a medida que aumenta la densidad superficial de tungsteno y resulta máxima cuando estos valores corresponden al recubrimiento en tipo monocapa de los respectivos soportes [30]. Se debe resaltar que hasta el momento no se había reportado la presencia de etilenglicol como sub-producto en una reacción de hidratación de etileno. Esto se puede atribuir a la elevada acidez que poseen los catalizadores a base de tungsteno sintetizados y a que las condiciones de reacción permiten la interacción del sólido con un exceso de agua [31]. Adicionalmente, se constató la obtención de ácido acético, lo que posiblemente ocurre al generarse el alcohol monohidroxílico y posteriormente efectuarse una segunda hidratación.

**Tabla 3.** Conversión y selectividades para la hidratación catalítica de etileno a etanol en presencia de una mezcla de fases líquida y gaseosa utilizando los catalizadores WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Relación etileno/agua 1:1, temperatura 200°C, 0,5 g de catalizador.

| Catalizador                                  | Presión de trabajo (bar) | conversión % | Selectividad etilenglicol | Selectividad etanol | Selectividad ácido acético |
|--|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|
| WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub><br>[10% W] | 30                       | 0,1          | 0,0                       | 46,8                | 53,2                       |
|  | 40                       | 0,5          | 0,0                       | 98,8                | 1,2                        |
|  | 60                       | 0,1          | 85,0                      | 10,1                | 5,0                        |
| WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub><br>[30% W] | 30                       | 0,2          | 90,3                      | 0,0                 | 9,7                        |
|  | 40                       | 0,3          | 89,4                      | 6,2                 | 4,4                        |
|  | 60                       | 0,1          | 71,9                      | 24,4                | 3,7                        |
| WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub><br>[40% W] | 30                       | 0,2          | 74,4                      | 22,1                | 3,5                        |
|  | 40                       | 0,2          | 24,7                      | 50,9                | 24,3                       |
|  | 60                       | 0,1          | 45,5                      | 51,3                | 3,2                        |

Con base en los resultados obtenidos y con el fin de incrementar los porcentajes de conversión, se hace necesario emplear un reactor en continuo de lecho fijo que permita una mejor interacción de los reactivos (en fases líquida y gaseosa) con el catalizador sólido.

### Conclusiones

Los análisis realizados indican que los catalizadores sintetizados son sólidos térmicamente estables en los cuales el óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>) es la especie impregnada en ambos óxidos de soporte; sin embargo, el WO<sub>3</sub> se encuentra mejor asociado con el soporte de TiO<sub>2</sub>, al presentar el TiO<sub>2</sub> una mayor transición de fases (monoclínico a tetragonal) permitiendo que los catalizadores WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mantengan una elevada área superficial en comparación con los catalizadores cuyo soporte es el ZrO<sub>2</sub>, tanto para valores bajos de densidad superficial como para valores en los que se excede la monocapa.

Aunque la actividad catalítica en estos sólidos es muy baja, se logró observar la obtención de etanol como producto de la reacción de hidratación catalítica de etileno en presencia de una mezcla de las fases líquida y gaseosa de los reactivos, empleando como catalizadores a los sólidos WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y fijando una proporción equimolar de etileno y agua.

### Referencias bibliográficas

[1] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy and Fuels*. 2005;19:2098-106.

- [2] Bedia J, Barrionuevo, R, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;103:302–10.
- [3] Däumer D, Seifert M, Reschetilowski W. Durability improvements of H-ZSM-5 zeolite for ethanol conversion after treatment with chelating agents, Microporous and Mesoporous Materials. 2016;219:66-76.
- [4] Li X, Iglesia E. Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo-V-Nb mixed oxides. *Chemistry European Journal*. 2007;13:9324-30.
- [5] Miller SA. Ethylene and its industrial derivatives. Ernest Benn Editors; 1969.
- [6] Maki Y, Sato K, Isobe A, Iwasa N, Fujita S, Shimokawabe, M, *et al.* Structures of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> catalysts and catalytic performance in the hydration of ethene. *Applied Catalysis A: General*. 1998;170:269–75.
- [7] Fougret CM, Atkins MP, Hölderich WF. Influence of the carrier on the catalytic performance of impregnated phosphoric acid in the hydration of ethylene. *Applied Catalysis A: General*. 1999;181:145–56.
- [8] Fougret CM, Hölderich WF. Ethylene hydration over metal phosphates impregnated with phosphoric acid. *Applied Catalysis A: General*. 2001;207:295–301.
- [9] Mace C, Bonilla CF. Conversion of ethylene to ethanol. *Chemical Engineering Progress*. 1954;50:385–95.
- [10] Isobe A, Yabuuchi Y, Iwasa N, Takezawa N. Gas-phase hydration of ethene over Me (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O (Me=Ge, Zr, Ti, and Sn). *Applied Catalysis A: General*. 2000;195:395–401.

- [11] Okuhara T. Water-tolerant solid acid catalysts. *Chemical Reviews*. 2002;102:3641–66.
- [12] Haining GJ. Olefin hydration process. *European Patent Application 0955284 A1*. 1999.
- [13] Onfroy T, Clet G, Bukallah S, Visser T, Houalla, M. Acidity of titania-supported tungsten or niobium oxide catalysts: correlation with catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2006;298:80–87.
- [14] Frampton OD, Feldman J. Process for Preparing Ethanol. *United States Patent 3,678,118*. 1972.
- [15] Chu W, Echizen T, Kamiya Y, Okuhara T. Gas-phase hydration of ethene over tungsten-zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 2004;259:199–205.
- [16] Katada N, Iseki Y, Shichi A, Fujita N, Ishino I, Osaki K, *et al.* Production of ethanol by vapor phase hydration of ethene over tungsten monolayer catalyst loaded on titania. *Applied Catalysis A: General*. 2008;349:55–61.
- [17] Kolodziej R, Dutt S. Improve direct hydration processes. *Hydrocarbon Processing*. 2001;80:103–110.
- [18] Llano-Restrepo M, Muñoz-Muñoz YM. Combined chemical and phase equilibrium for the hydration of ethylene to ethanol calculated by means of the Peng–Robinson–Stryjek–Vera equation of state and the Wong–Sandler mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*. 2011;307:45–57.
- [19] Naito N, Katada N, Niwa M. Tungsten oxide monolayer loaded on zirconia: determination of acidity generated on the monolayer. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103:7206–13.
- [20] Smukala J, Span R, Wagner W. New equation of state for ethylene covering the fluid region for temperatures from the melting line to 450K at pressures up to 300 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000;29:1053–121.
- [21] Regalbuto J. in *Catalyst Preparation: Science and Engineering*. Ed. CRC Press; 2007.
- [22] Wachs IE, Kim T, Ross EI. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. *Catalysis Today*. 2006;116:162–8.
- [23] Garrido Pedrosa AM, Souza MJB, Marinkovic BA, Melo DMA, Araujo AS. Structure and properties of bifunctional catalysts based on zirconia modified by tungsten oxide obtained by polymeric precursor method. *Applied Catalysis A: General*. 2008;342:56–62.
- [24] Ushikubo T, Kurashige M, Koyanagi T, Ito H, Watanabe Y. Hydration of ethene over W – P mixed metal oxide catalysts. *Catalysis Letters*. 2000;69:83–7.
- [25] Leghari SAK, Sajjad S, Chen F, Zhang J.  $WO_3/TiO_2$  composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2011;166:906–15.
- [26] Vaimakis TC. *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*. University of Ioannina; 2013.
- [27] Park YM, Chung SH, Eom HJ, Lee JS, Lee KY. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). *Bioresource Technology*. 2010;101:6589–93.
- [28] Barton DG, Soled SL, Iglesia E. Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides. *Topics in Catalysis*. 1998;6:87–99.
- [29] Klobes P, Meyer K, Munro RG. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. (National Institute of Standards and Technology, 2006).
- [30] Chu W, Echizen T, Kamiya Y, Okuhara T. Gas-phase hydration of ethene over tungsten – zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 2004;259:199–205.
- [31] Weissermel K, Arpe HJ. in *Química orgánica industrial*, Editorial Reverté; 1981.