

Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos mesoporosos tipo SBA-15

CRISTOBAL-GARCIA, Juan†, RAMOS-GALVAN, Claudia, GARCIA-ALAMILLA, Ricardo & ANTONIO-CRUZ, Rocío del Carmen

Recibido 22 de Abril, 2015; Aceptado 6 de Junio, 2015

Resumen

Mediante este estudio se llevo a cabo la síntesis del material mesoporoso SBA-15 (Si) impregnado con iones circonio, para proveer la acidez necesaria para la reacción de la descomposición del 2-propanol. Los catalizadores fueron sintetizados mediante un tratamiento hidrotérmico, posteriormente se calcinaron en un flujo de aire seco, la impregnación de los iones circonio se realizó in situ. Se realizó la síntesis de la SBA-15 impregnado con una fuente de circonio (cloruro de circonilo) al 0.5, 1.0 y 5.0% peso teórico respectivamente, para dar acidez al catalizador SBA-15, y a su vez aprovechar el área específica elevada que se obtiene mediante la síntesis. Los iones circonio se incorporaron en conjunto con la síntesis del precursor del silicato, favoreciendo la acidez del material debido a que dichos iones se distribuyeron en la estructura hexagonal de la SBA-15, sin alterar significativamente sus propiedades texturales. Se realizaron las siguientes caracterizaciones: FTIR, BET, DRX, Deshidratación de 2-propanol.

FTIR, BET, DRX, SBA-15, ZrO₂

Abstract

Through this study we were carried out the synthesis of SBA-15 mesoporous materials impregnated with zirconium ions, to provide the necessary acidity for the reaction of the decomposition of 2-propanol. The catalysts were synthesized by a hydrothermal treatment subsequently calcined in a flow of dry air, impregnating the zirconium ions performed in situ. Synthesis of SBA-15 impregnated with a source of zirconium (zirconyl chloride) at 0.5, 1.0 and 5.0% respectively theoretical weight was conducted to give the catalyst acidity SBA-15, and in turn the advantage that high specific area obtained by synthesis. The zirconium ions are incorporated in conjunction with the synthesis of the precursor of silicate, favoring the acidity of the material because such ions were distributed into the hexagonal structure of SBA-15, without significantly altering their textural properties. Characterizations were performed as follows; FTIR, BET, XRD, dehydration of 2-propanol.

FTIR, BET, DRX, SBA-15, ZrO₂

Citación: CRISTOBAL-GARCIA, Juan, RAMOS-GALVAN, Claudia, GARCIA-ALAMILLA, Ricardo & ANTONIO-CRUZ, Rocío del Carmen. Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos mesoporosos tipo SBA-15. Revista de Tecnología e Innovación 2015, 2-3:343-345

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

En 1998 (Zhao, 1998) y colaboradores reportaron la síntesis de un novedoso material de silica denominado SBA-15 usando un copolimero orgánico para ordenar la estructura de un precursor de silica polimerica (Finklea John, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo., 2012). Asimismo, los materiales mesoporosos estructurados presentan una elevada superficie y volumen de poros, lo que les confiere propiedades de gran interés con vistas a su utilización como catalizadores, adsorbentes y soportes (Alcaraz Cienfuegos, 2005). Esto fue de gran interés para los investigadores debido a que sus propiedades texturales son consideradas de gran importancia en las reacciones de deshidratación de alcoholes, esto ha generado el desarrollo de materiales modificados con dopantes externos para generar la acidez necesaria y poder llevar a cabo la actividad catalítica para la deshidratación de alcoholes. Esto con el fin de sustituir los catalizadores organicos utilizados en la industria petroquímica debido a que causan problemas en la salud y el medio ambiente y afectan al equipo generando corrosión al entrar en contacto con este tipo de catalizadores.

Metodología a desarrollar

El material catalítico Si se preparó utilizando Pluronic P-123 ([OE]₂₀-[OP]₇₀-[OE]₂₀) como agente estructurante, se disolvió con ácido clorhídrico, enseguida se incorporó el tetraetil ortosilicato, con una agitación constante durante 24 horas. Enseguida se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico por un lapso de 24 horas. Al término de esto la solución se filtró y lavó con agua desionizada, luego se colocó en la estufa para un secado completo durante 12 horas. Después se llevó a cabo la calcinación a 550°C por 6 horas en aire (K. Tanabe., 1989). Enseguida se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico durante 24 horas. El precipitado se filtró, lavó y secó por 48 horas.

Después se realizó la calcinación a 550°C por 6 horas en aire. El catalizador SBA-15 impregnado con iones circonio (SiZr) se preparó utilizando Pluronic P-123, disuelto con ácido clorhídrico, inmediatamente se incorporó el tetraetil ortosilicato y el cloruro de circonilo (0.5%, 1.0% y 5.0% peso respecto al silicio), esta mezcla se mantuvo con una agitación durante 24 horas. Se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico durante 24 horas. Para finalizar el precipitado se filtró, lavó y secó por 48 h. Inmedatamente se llevó a cabo la calcinación a 550°C por 6 horas en aire.

Resultados

Espectroscopía de infrarrojo – Se llevó a cabo el análisis FTIR de los materiales preparados de las bandas de infrarrojo, el cual dio información acerca de los grupos funcionales de las especies absorbidas. La zona comprendida en la región 4000 – 1200 cm⁻¹ nos da información importante sobre los grupos –OH presentes en las muestras de los soportes. En los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados se pudieron observar picos en 1042 cm⁻¹, 807 cm⁻¹ y 430 cm⁻¹ característicos de vibraciones simétricas relacionadas a los estiramientos Si – O – Si (Yin-Qing Zhang, 2009). El dopamiento del material SBA-15 con iones circonio e iones fosfato no cambian la frecuencia de los estiramientos característicos del material mesoporoso, esto relacionado probablemente a la baja concentración de los iones dopantes respecto al silicio.

Difracción de rayos X – Mediante esta técnica se identificaron la estructura de los sólidos sintetizados. En los patrones de difracción de rayos X de los materiales catalíticos se observan (Esta parte cambio poco) los 3 picos de la SBA-15 atribuidos a los planos (100), (110) y (200) que correspondiente a la simetría al plano 2θ . La reflexión intensa en el plano (100) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (110) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (200) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros (Figura 1). En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con un arreglo hexagonal 2-D, un arreglo ordenado y canales uniformes, típico del material SBA-15 (Sun Yinyong, 2006). La distancia interplanar con una longitud de 9.8 nm, también corresponde a los valores típicos de este tipo de material (Fuxiang Li, 2007).

Fisorción de nitrógeno – Se realizaron los análisis texturales mediante el método BET, técnica que permite conocer el área específica, volumen total de poro y diámetro de poro de los materiales catalíticos (Anunziata Oscar A., 2007). La tabla 1 se observan los resultados obtenidos de las propiedades texturales del material catalítico puro Si y los catalizadores impregnados SiZr1.0 y SiZr5.0.

Actividad catalítica – Para el estudio de la actividad catalítica de los materiales, se llevó acabo la reacción de descomposición de 2-propanol (Philippe Trens, 2004), en la tabla 2 se mencionan los catalizadores utilizados, se probó cada uno de ellos en la conversión de 2-propanol y la selectividad al propileno y éter diisopropílico. Las condiciones de operación fueron: tiempo de reacción de 60 minutos por temperatura, la temperatura en el reactor dependió de la naturaleza de los catalizadores, con un flujo de N_2 de 40 ml/min y con una temperatura de 10 °C en el saturador.

Como se puede observar el catalizador Si no presentó conversión alguna en el intervalo de temperatura de reacción estudiado (80 – 400 °C), este comportamiento es debido a que este catalizador no cuenta con un carácter ácido, sin embargo, la incorporación de los iones dopantes en su estructura permitió la deshidratación del alcohol, con conversiones que fluctuaron alrededor del 92% disminuyéndose la temperatura de reacción con los materiales modificados con circonio. Probablemente los iones dopantes originaron sitios ácidos en la SBA-15 que permitieron la deshidratación del alcohol.

Anexos

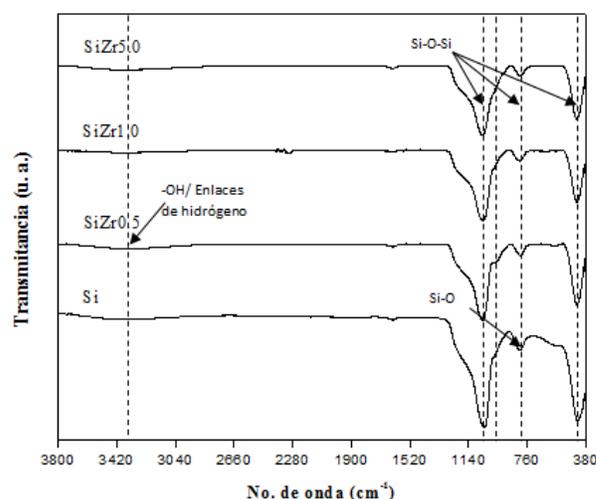


Figura 1 Espectros FTIR de la muestras Si y SiZr0.5, SiZr1.0 y SiZr5.0.

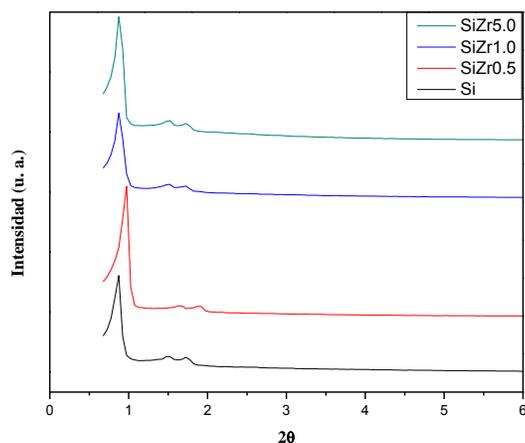


Figura 2 Diffractograma a bajos ángulos de los catalizadores Si, SiZr0.5, SiZr1.0 y SiZr5.0.

Catalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro(Å)
Si	920	1.19	66
SiZr 1.0	879	1.12	66
SiZr 5.0	734	1.02	66

Tabla 1 Propiedades texturales obtenidas mediante la fisisorción de nitrógeno.

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			Propileno	Éter diisopropílico
Si	366	0	0	0
SiZr0.5	275	90	100	0
SiZr1.0	240	92	96	4
SiZr5.0	200	91	100	0

Tabla 2 Deshidratación de 2-propanol durante 60 minutos.

Conclusiones

Los dopantes proporcionaron al catalizador Si la acidez requerida para llevar a cabo la reacción de deshidratación del 2- propanol, y esta reacción muestra que a mayor porcentaje peso de iones circonio la temperatura de reacción disminuye y se obtiene una mayor conversión hacia el propileno, lo cual quiere decir que los iones de fosfato y circonio se están quedando en la estructura mesoporosa del catalizador. A pesar de dicha incorporación la estructura hexagonal no sufrió cambios significativos.

Referencias

- Alcaraz Cienfuegos, F. M. (2005). Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos IMIQ, 20, 30-39.
- Anunziata Oscar A., B. A. (2007). Journal of Colloid and Interface Science, 315, 184-190.
- Finklea John, M. J. (2012). Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Chantal Dufresne, BA, .
- Fuxiang Li, F. Y. (2007). Microporous and Mesoporous Materials, 101, 250-255.
- K. Tanabe., M. M. (1989). New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties, 51, 839-843.
- Philippe Trens, V. S. (2004). Applied Catalysis A: General, 263, 103-108.
- Sun Yinyoung, W. S. (2006). Applied Catalysis A: General, 300, 1-7.
- Yin-Qing Zhang, S.-J. W.-W.-L. (2009). Solid State Sciences, 11, 1412-1418.
- Zhao, D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science, 279, 548.