

Efecto del tiempo de agitación de síntesis en SBA-15 modificado con ácido trifluorometansulfónico

Effect of the agitation time of synthesis in SBA-15 modified with trifluoromethanesulfonic acid

PAVÓN-CABRERA, Sofía Guadalupe†, RAMOS-GALVÁN, Claudia Esmeralda*, GARCÍA-ALAMILLA, Ricardo y MORALES-CEPEDA, Ana Beatriz

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Iro. Mayo S/N, Col. Los Mangos.

ID 1^{er} Autor: *Sofía Guadalupe, Pavón-Cabrera*

ID 1^{er} Coautor: *Claudia Esmeralda, Ramos-Galván* / ORC ID: 0000-0002-6727-006X, CVU CONACYT ID: 25098

ID 2^{do} Coautor: *Ricardo, García-Alamilla* / ORC ID: 0000-0002-5081-0736, CVU CONACYT ID: 121651

ID 3^{er} Coautor: *Ana Beatriz, Morales-Cepeda* / ORC ID: 0000-0002-2376-5511, CVU CONACYT ID: 121441

Recibido 20 de Abril, 2018; Aceptado 30 Junio, 2018

Resumen

Se sintetizó SBA-15 mesoporosa y se modificó con ácido trifluorometansulfónico (TFA, ácido tríflico). Los precursores catalíticos se prepararon mediante un tratamiento hidrotérmico estudiando el tiempo de agitación durante la impregnación del ácido tríflico (1 y 5 horas) sobre la acidez total y finalmente se calcinaron en aire. Los materiales obtenidos se caracterizaron por BET, FTIR, difracción de rayos X, termodesorción de n-BTA y deshidratación de 2-propanol. El material tratado durante 5 h mostró la acidez más alta (0.0040 mmoles de n-butilamina/g) con respecto a la agitada por 1 h (0.0023 mmoles de n-butilamina/g), ambos materiales fueron activos en la descomposición de 2-propanol.

TFA-SBA-15, Acidez Superficial, Deshidratación de 2-propanol, n-BTA

Abstract

Mesoporous SBA-15 was prepared and modified with *trifluoromethanesulfonic acid (TFA, triflic acid)*. Catalytic precursors of SBA-15 were prepared by a hydrothermal treatment studying the time of stirring during impregnation of triflic acid (1 or 5 h) over the total acidity and finally were calcined in air. The materials obtained were characterized by BET, FTIR, X-ray diffraction, n-bta-thermodesorption and 2-propanol dehydration. The material treated during 5 h showed the highest acidity (0.0040 mmoles of n-Butylamine/g) with respect to that stirred by 1 h (0.0023 mmoles of n-Butylamine/g), both materials were active in 2-propanol decomposition.

TFA-SBA-15, total acidity, n-bta thermodesorption, 2-propanol dehydration

Citación: PAVÓN-CABRERA, Sofía Guadalupe, RAMOS-GALVÁN, Claudia Esmeralda, GARCÍA-ALAMILLA, Ricardo y MORALES-CEPEDA, Ana Beatriz. Efecto del tiempo de agitación de síntesis en SBA-15 modificado con ácido trifluorometansulfónico. Revista de Sistemas Experimentales 2018, 5-15: 5-8.

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: cesmeralda@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer Autor.

Introducción

La ciencia debe encontrar la manera posible de hacer tangible la correcta convivencia del ser humano y la naturaleza. Y es en esta búsqueda, que se ha desencadenado la revolución verde. Materiales, combustibles, catalizadores, dispositivos tecnológicos, todo lo que podamos implementar para no solo remediar el daño ya hecho, sino para tomar caminos alternativos. Con la creciente demanda de productos derivados del petróleo, es necesario tener vías alternas para el poder abastecer a la industria petroquímica secundaria, con materias primas provenientes de recursos renovables.

La reacción de descomposición de alcoholes es de gran interés debido a la distribución de productos de esta reacción, empleando catalizadores heterogéneos con propiedades ácido o base, puede encaminarse a la obtención de compuestos con naturaleza olefínica, así como aldehídos o éteres, ya que estos compuestos son materias primas de la industria de los materiales sintéticos. El objetivo de investigación es el desarrollo de un material catalítico con alta área específica, siendo la SBA-15 un material que posee esta característica, pudiéndose mejorar sus propiedades de acidez mediante la introducción del ácido triflico en su estructura. El uso de un catalizador de esta naturaleza, evita el manejo de riesgos para la salud de los operadores y problemas de separación del catalizador después de la reacción química.

Metodología a desarrollar

El material catalítico SBA-15 (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 sometió al tratamiento hidrotérmico (120 °C) 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 trifluorometansulfónico (SiTri) se preparó mezclando adicionando 1 g de catalizador con solución de acetonitrilo y ácido triflico, con una agitación de 1 y 5 horas. Se filtró y seco a temperatura ambiente el material catalítico.

Resultados

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 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 Yinyoung, 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).

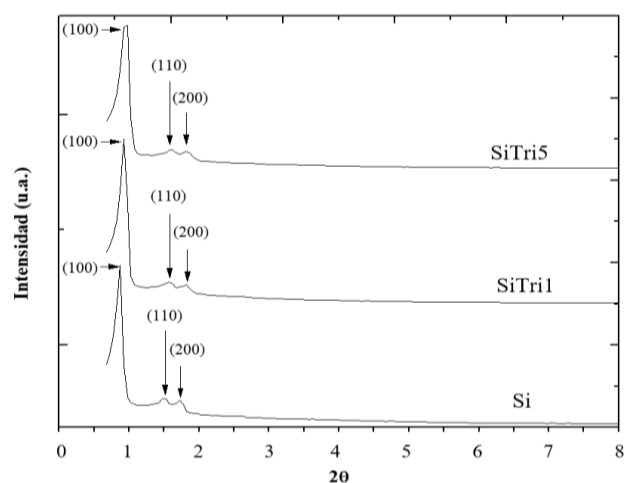


Figura 1 Difractograma de los materiales catalíticos Si, SiTri1 y SiTri5

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.

Cataliz ador	Área específica (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Si	920	1.19	66
SiTri1	901	1.18	73
SiTri5	831	1.04	79

Tabla 1 Propiedades texturales obtenidas mediante la fisisorción de nitrógeno

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. En los espectros de los materiales catalíticos SiTri1 y SiTri5 de la figura 2, no se aprecian diferencias significativas entre el espectro de catalizador Si, es decir, prevalecen las señales con mínimos acentuados en 1042 cm⁻¹, 807 cm⁻¹ y 430 cm⁻¹ que son características del enlace de silicato Si-O-Si (Lian Dong, 2010), debido que el contenido de ácido triflico impregnado en el material SBA-15 es muy bajo (0.3 milimoles de ácido por gramo de catalizador) por lo cual, las señales correspondientes a los grupos sulfonados y fluorados del ácido no tienen la intensidad suficiente para que se aprecien en el espectro.

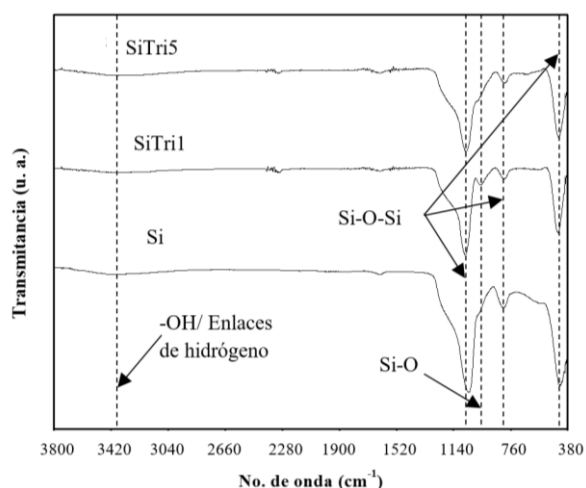


Figura 2 Espectros FTIR de la muestras Si y SiTri

Microscopía electrónica de transmitancia (TEM)

El material catalítico Si exhibe un ordenamiento hexagonal con poros uniformes (Arellano N., 2008).

En los catalizadores modificados la mesoestructura uniforme no fue alterada por la incorporación de los iones dopantes. El promedio del tamaño de poro fue calculado mediante el uso del programa Digital Micrograph: tales promedios de diámetro de poro fueron 65, 70, 78, Å de los catalizadores Si, SiTri1, SiTri5 respectivamente, estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno.

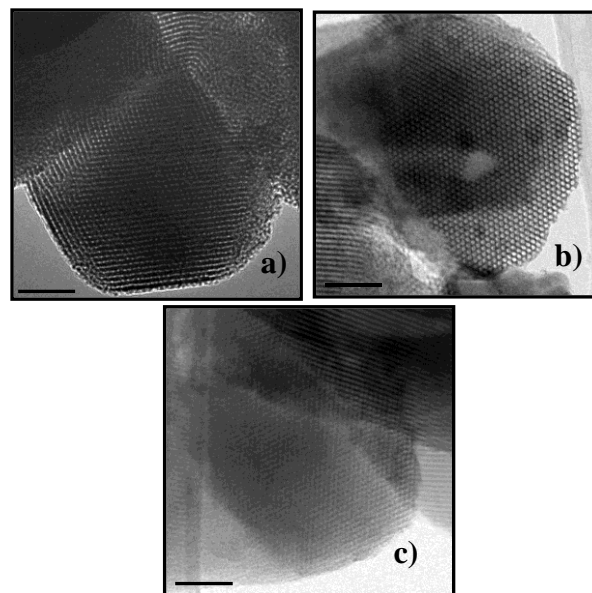


Figura 3 Imágenes TEM. a) Si, b) SiTri1, c) SiTri5

Termodesorción de n-butilamina

Se obtuvo información importante sobre el tipo de acidez total del material. Este análisis identificó las medidas de pérdida de masa acidificada y no acidificada esto según Ruiz A, 2002. En la tabla 2 se muestra la acidez total presentada por los materiales en los diferentes rangos de temperatura de desorción de n-butilamina. El catalizador SiTri5, material tratado durante 5 h de agitación muestra una mayor acidez total, 0.0193 mmoles de n-butilamina/g.

Sitio de adsorción	Rango de desorción (°C)	Material Si	SiTri1	SiTri5
Débil	110 – 210	0.0016	0.0066	0.0125
Media	210 – 330	0.0011	0.0015	0.0028
Fuerte	330 – 720	0.0017	0.0023	0.0040
Acidez total		0.0044	0.0104	0.0193

Tabla 1 Sitios de distribución de la adsorción de los catalizadores

Actividad catalítica

Para el estudio de la actividad catalítica de los materiales, se llevó a cabo la reacción de descomposición de 2-propanol, en la tabla 3 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 N₂ 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 hasta 94% disminuyéndose la temperatura de reacción con los materiales modificados con ácido trifílico. Debido a que los iones dopantes originaron sitios ácidos en la SBA-15 que permitieron la deshidratación del alcohol.

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de (%)	Selectividad (%)	
			Propileno	Éter diisopropílico
Si	366	0	0	0
SiTri1	150	90	100	0
SiTri5	140	94	100	0

Tabla 3 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 tiempo de agitación de síntesis, la temperatura de reacción disminuye y se obtiene una mayor conversión y una selectividad a propileno del 100%, lo cual quiere decir que los grupos sulfonados y fluorados se están quedando en la estructura mesoporosa del catalizador. A pesar de dicha incorporación la estructura hexagonal no sufrió cambios significativos.

Referencias

- Anunziata Oscar A., B. A. (2007). *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 184-190.
- Arellano Nohemí, Pérez Zurita M. Josefina, Sazo Virginia, Urbina de Navarro Caribay, López Carmen M. 2008, *Revista Ciencia*, Vol. 16, 226-233.
- 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.
- Lian Dong, Qin Bo, Wang Yan, Liu Jian-hong, Li Rui-feng. 2010, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 38, págs. 582-587.
- Ruiz Juan A. C., Melo Dulce M. A., Souza José R. Alcazar Leopoldo O. 2002, *Materials Research*, Vol. 5, 73-178.
- Yin-Qing Zhang, S.-J. W.-W.-L. (2009). *Solid State Sciences*, 11, 1412-1418.