

## Síntesis y caracterización de silicato mesoporoso modificado con circonio y sulfato

Benito H. E., García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval Robles G.

*División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM*

*J. Rosas y J. Urueta S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, C.P 89440, México*

Paraguay-Delgado F.\*

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC (CIMAV)*

*Av. Miguel de Cervantes 120 Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México*

(Recibido: 15 de marzo de 2015; Aceptado: 16 de agosto de 2015)

Mesoporous silicate were synthesized by a not hydrothermal method and the acid sites were promote by adding zirconium and sulfate ions. The maximum acid strength of the mesoporous silicate was promoted by addition of zirconium during the synthesis process and sulfate ions was add by insipient impregnation, after the mesoporous silicate synthesis. The materials were characterized by TGA, XRD, FT-IR, BET, potentiometric titration with *n*-butylamine, SEM and TEM techniques. The catalytic activity of the materials was evaluated for the ethanol dehydration. The zirconium atoms and sulfate ions incorporation had a favorable impact on the acid strength of sites going from -42 to 143 mV. The hexagonal arrangement mesoporous material is slightly affected, indicating that ZrO<sub>2</sub> nano crystals are within the silicate matrix. At the same way affected the sulfate ions presence.

**Keywords:** Mesoporous silicate; Acidity; Dehydration

Los silicatos mesoporoso fueron sintetizados por un método no hidrotérmico y los sitios ácidos fueron promovidos por la adición de circonio e iones sulfato. La máxima fuerza ácida del silicato mesoporoso fue promovida por adición de circonio durante el proceso de síntesis del silicato y luego por impregnación insipiente con iones sulfatos, después de la obtención del silicato mesoporoso. Los materiales se caracterizaron por las técnicas TGA, DRX, FT-IR, BET, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, SEM y TEM. La actividad catalítica se evaluó en la deshidratación de etanol. La presencia del óxido de circonio y iones sulfato tuvo un impacto favorablemente en la generación de la fuerza ácida de los sitios, pasando de -42 a 143 mV. El arreglo hexagonal del material mesoporoso es ligeramente afectado, indicando que cristales de ZrO<sub>2</sub> están dentro de la matriz del silicato. También de la misma manera afectan la presencia de los iones sulfatos.

**Palabra clave:** Silicato mesoporoso; Acidez; Deshidratación

### 1. Introducción

La preparación de materiales mesoporosos requiere de tensoactivos o surfactantes para la formación de micelas, cuyas formas y tamaños dependen esencialmente de los métodos de preparación y los parámetros de síntesis. El pH de la solución precursora tiene una gran influencia, así como también, las distintas formas de preparación como lo son el método hidrotérmico [1], neutralización retrasada [2], síntesis por microondas [3], etc. La literatura reporta que los silicatos sintetizados por estos métodos de síntesis presentan una estructura porosa uniforme que conlleva a una alta área específica, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y acidez superficial débil que limita su aplicación como catalizador o soporte. Para promover el uso de estos materiales mesoporosos en catálisis heterogénea se han modificados con metales de transición como Ti [4], Zr [5], Fe [6], Co [7] para aumentar la acidez y mejorar su desempeño catalítico. Por otra parte, la impregnación con iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y heteropoliácidos en la estructura de los sólidos mesoporosos [8] originan materiales con acidez fuerte. Los catalizadores sólidos ácidos presentan una alternativa de transformación de productos petroquímicos de uso común a partir de materia prima no derivada del petróleo. Se pueden obtener desde bioetanol compuestos de naturaleza olefínica, éteres y aldehídos a partir de la

descomposición de alcoholes [9, 11] mediante el uso de catalizadores heterogéneos con propiedades ácido-base diseñables en la cantidad de sitios ácido Lewis o Brønsted y/o base de acuerdo a las necesidades para aplicaciones específicas deseadas.

En el presente trabajo, se muestra el proceso de síntesis de silicato mesoporoso puro y silicato con incorporación de circonio a partir de un método de síntesis sencillo. El material resultante se acidifica en fase hidróxido con iones sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) por humedad incipiente y la actividad catalítica es probada en reacciones, para la obtención de compuestos a partir del etanol.

### 2. Material y métodos

La síntesis del silicato mesoporoso se realizó de acuerdo a lo reportado por Seprehrian *et al* 2006 [12], para tal fin el bromuro de cetil-trimetil-amonio se disolvió en agua destilada agitando vigorosamente por 15 min, posteriormente a esta solución se le adicionó silicato de sodio, homogenizando la mezcla durante 30 min. El pH de la solución resultante fue 12 aproximadamente y se ajustó a 9 mediante la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2 M. El precipitado resultante se filtró, lavó y secó a 80 °C durante 48 h. Las partículas de color blanco y seco resultante, se calcinó a 600 °C por 6 h en flujo de aire extra seco, obteniéndose el

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los materiales mesoporosos.

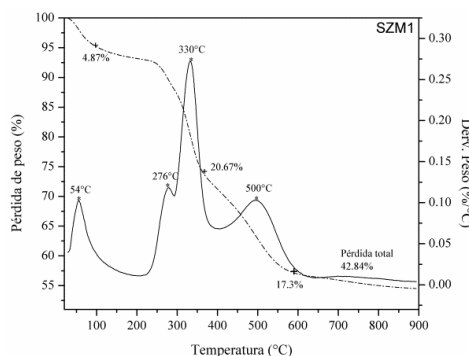
Catalizadores	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM	820	20	0.72
6SZSM	830	27	0.52

material mesoporoso denominado SM1. El material mesoporoso SZM1 el cual esta modificado con circonio e iones sulfato se preparó mediante el mismo procedimiento de síntesis del material SM1, para tal fin una vez ajustado el pH a 9 se adicionó por goteo lento una solución de oxiclorigo de circonilo, la mezcla se homogenizo con agitación magnética durante 4 h a temperatura ambiente. El sólido una vez seco se impregnó con 6% teórico de SO<sub>4</sub> a partir de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2 M mediante la técnica de humedad incipiente, finalmente el material también se calcinó a 600°C por 6 h en presencia de un flujo de aire extra seco. La caracterización de ambos sólidos se realizó mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. La descomposición catalítica de etanol se realizó en una microplanta de actividad que opera a presión atmosférica y flujo continuo. La reacción se llevó a cabo a 300 °C durante 90 min en un reactor tubular de lecho fijo en el que se depositó 100 mg de catalizador. El análisis de los productos generados en la reacción se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID.

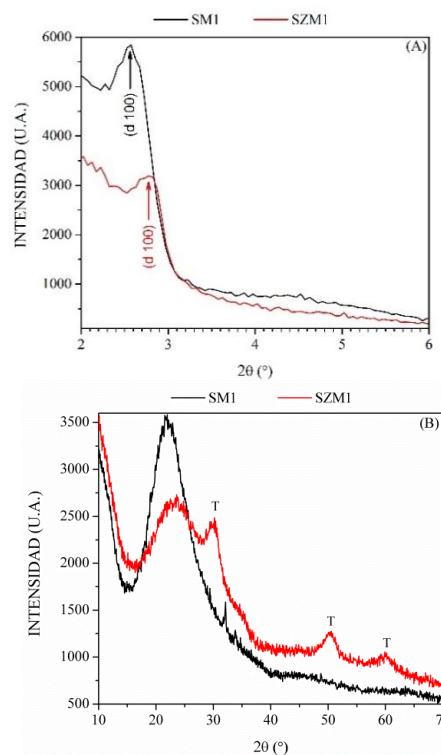
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis termogravimétrico

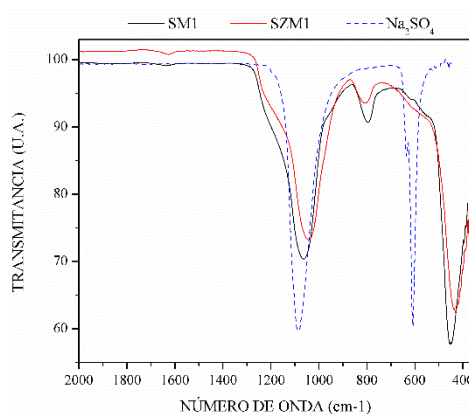
La figura 1 muestra las curvas TG y DTG correspondientes al precursor del material SZM1, el material presenta tres etapas visibles de pérdida de peso entre temperatura ambiente y 600°C. En la primera etapa, el sólido pierde aproximadamente 5% de la masa total del precursor, lo cual ocurre entre temperatura ambiente y 100 °C, en esta etapa se elimina el agua ocluida físicamente en la estructura porosa del silicato [12]. Esta salida de materia se observa con mayor claridad en la curva DTG con una señal centrada en 54 °C. La segunda etapa de pérdida de peso es de aproximadamente 20% se presenta en el intervalo de 100 a 365 °C, el cual corresponde a la descomposición del agente estructurante; esta pérdida en el peso del material sucede en dos etapas sucesivas como se aprecia en la curva DTG, una de ellas centrada a 276 y una posterior a 330 °C, respectivamente. La tercera etapa de pérdida de peso es de aproximadamente 17 % y está ubicado en el intervalo entre 365-600°C, está perdida es debida a una lenta condensación de grupos silanoles [13, 14], este comportamiento da origen a la amplia señal centrada a 500 °C en la curva DTG.



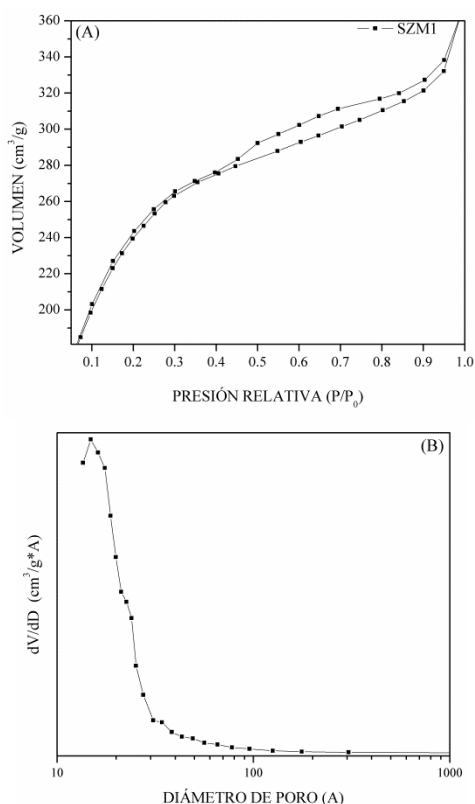
**Figura 1.** Análisis térmico TG-DTG del silicato de circonio sulfatado (SZM1).



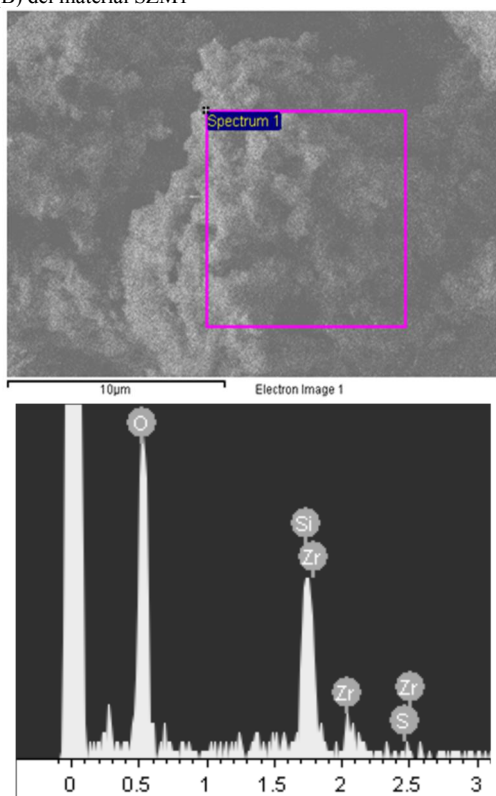
**Figura 2.** Difracción de rayos X de los materiales SM1 y SZM1: A) bajos ángulos, B) altos ángulos.



**Figura 3.** Espectroscopia de infrarrojo de los materiales SM1, SZM1 y la referencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 4.** Adsorción-desorción de  $N_2$  (A) y distribución de tamaño de poro (B) del material SZM1



**Figura 5.** (A) Imagen por microscopía electrónica de barrido del material SZM1, (B) Análisis EDS del material SZM1.

A temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  existe una reducción adicional en peso del 2% la cual es atribuible a la eliminación de iones sulfatos y la posible condensación de los grupos siloxanos [15, 12].

### 3.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X a bajos y altos ángulos de los materiales SM1 y SZM1 se muestran en la figura 2a y 2b respectivamente. Ambos silicatos presentan una señal de difracción en  $2.5^\circ$  y  $2.8^\circ$  en la escala  $2\theta$  que corresponden a (d 100) el cual caracteriza una simetría hexagonal ordenada similar a la MCM-41 para el material SM1 [5] no se aprecian claramente las intensidades asociadas a los planos 110, 200 y 210 tal como se ve en la figura 2a. La cual indica la conformación de un material con una distribución porosa poco ordenada. En el difractograma del material SZM1 se observa una fuerte disminución de la intensidad del pico característico del silicato mesoporoso así como un ligero corrimiento hacia la derecha, esto es debido a la incorporación de átomos de circonio e iones sulfato en la estructura porosa del material SZM1. Lo cual infiere una disminución en el tamaño de poro generando un ligero reforzamiento de las paredes a cambio de un menor deterioro en la uniformidad de la estructura mesoporosa del material SM1. En la figura 2b se observan picos característicos ensanchados de difracción en  $30^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $60^\circ$  en la escala  $2\theta$  para el material SZM1, las cuales pertenecen a pequeñas cristales de óxido de circonio con estructura tetragonal crecidas en la superficie o pared del silicato [16]. Ambos patrones de difracción presentan un pico ensanchado centrado alrededor de  $22^\circ$  en la escala  $2\theta$  asociado a la fase amorfa del silicato [17].

### 3.3. Espectroscopía de infrarrojo

Los análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizaron empleando una celda ATR observándose señales localizadas en  $1080$ ,  $803$  y  $460\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al óxido de silicio, específicamente a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de enlaces Si-O en ambos materiales [4, 5]. Las señales que pudieran identificar la formación de óxido de circonio en el material SZM1 no se distingue claramente en el espectro debido a un traslape en la región de  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  en donde se visualizan estiramientos Zr-O-Zr [16]. Sin embargo, existe una ligera disminución en la intensidad de las señales atribuidas a los enlaces Si-O, lo cual supone la incorporación de átomos de circonio en la red de la SM1. Por otra parte, las señales atribuidas al ion sulfato en la estructura porosa del material SZM1 tampoco son apreciables ya que se traslapan con las señales del silicato de circonio [18], Tal como se muestra el espectro infrarrojo del sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en la figura 3 (color azul), usado como referencia en la cual se aprecian claramente las dos señales asociadas al enlace S-O localizadas en la región de

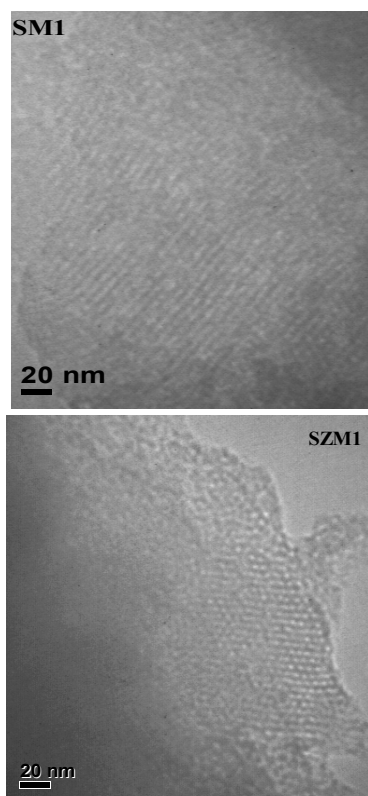


Figura 6. Microscopia electronica de transmision de los materiales SM1 y SZM1.

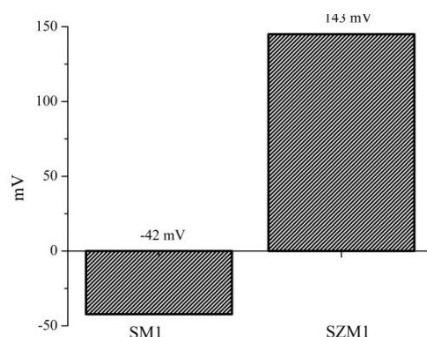


Figura 7. Titulación potenciométrica con n-BTA.

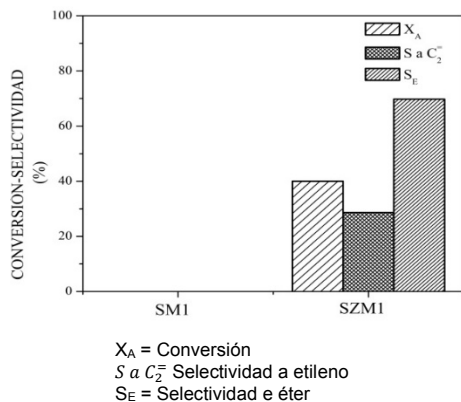


Figura 8. Derivados de la descomposición de etanol a 300 °C.

1126 y 617  $cm^{-1}$ , una banda amplia aunque de baja intensidad alrededor de 600-620  $cm^{-1}$  en el espectro de SZM1 confirma la existencia del grupo sulfato en este material. Por otra parte, debido a que el contenido teórico de iones sulfato en el material es muy bajo (6 % en peso) y la alta temperatura de calcinación empleada para obtener la estructura del silicato podría haber disminuido aún más el contenido en sulfatos afectando la intensidad en la señal correspondiente a este enlace.

### 3.4. Propiedades texturales

La figura 4 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del material SZM1. El sólido presenta una isoterma de tipo IV característico de un material mesoporoso (figura 4a). El lazo de histéresis para éste material es de tipo H3, que se relaciona con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, dando lugar a la formación de poros en formas de rendijas y tamaños no uniformes [3, 9], ésta aseveración se confirma más adelante con la microscopía electrónica de barrido en la figura 5a. El área específica y distribución de tamaño de poro son determinados por el método BET y BJH (ver tabla 1). El área específica del material SM1 es de 820  $m^2/g$  mientras que del SZM1 es 830  $m^2/g$ , el leve incremento en el área está dentro del rango de error experimental lo que indica que no existe una gran influencia debido a la presencia del ion sulfato. La figura 4b muestra la distribución del tamaño de poro del material SZM1

### 3.5. Microscopía electrónica de barrido

La morfología del material SZM41 se estudia por microscopía electrónica de barrido (figura 5a). La micrografía muestra que el material es un conglomerado de partículas, que presentan porosidad entre ellas, los tamaños no presentan una uniformidad clara. En la figura 5b se presenta la espectroscopía de dispersión de energía (EDS), en la cual, confirma la presencia de los elementos que constituyen el material mesoporoso. La presencia del azufre en el espectro EDS es de baja intensidad lo que hace suponer que parte de los iones  $SO_4^{2-}$  presentes en la superficie del silicato son eliminados en la etapa de calcinación, razón por la cual en el espectro de infrarrojo del material SZM1 (figura 3) no se aprecian claramente las señales que caracterizan a los enlaces S-O y S=O.

### 3.6. Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 6 se muestra la microscopía electrónica de transmisión de los materiales SM1 y SZM1. Los silicatos poseen una estructura desarrollada similar al tipo de material MCM-41 [5], donde apreciamos los canales y los poros en las dos imágenes. Este arreglo también es observado por difracción de rayos X (figura 2a) para ambos materiales, confirmando la porosidad del silicato en estudio. El arreglo hexagonal mostrado en la micrografía del material SZM1, presenta un diámetro de poro promedio aproximado a 20 Å

**Tabla 2.** Clasificación de la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales [20].

Rangos (mV)	Tipo de sitios ácidos
$E > 100$	Muy fuertes
$0 < E < 100$	Fuertes
$-100 < E < 0$	Débiles
$E < -100$	Muy débil

E = Potencial inicial del electrodo.

relacionándose con los resultados obtenidos por adsorción física de nitrógeno (fig. 4b). En estas imágenes vemos la porosidad de cada partícula que conforma los conglomerados en la imagen por SEM (fig. 5a)

### 3.7. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La máxima fuerza ácida (MFA) de ambos materiales sintetizados se determinó por titulación potenciométrica con *n*-butilamina de acuerdo a lo reportado por Pizzio *et al* en 2003 [20] cuyos resultados se muestran en la figura 7, por otra parte, la tabla 1 muestra la escala empleada para la clasificación de los sitios ácidos de acuerdo a esta técnica analítica. Los resultados obtenidos de la neutralización de los sitios ácidos por la *n*-butilamina indican que la incorporación de los átomos de circonio así como los iones sulfato depositados en el silicato mesoporoso SM1, causó la aparición de sitios ácidos fuertes ya que la máxima fuerza ácida paso de -42 mV del material sin modificar a 143 mV en el material SZM1, lo cual de acuerdo con la clasificación mostrada en la tabla 2 son sitios ácidos muy fuertes mientras que el material SM1 posee únicamente sitios ácidos muy débiles.

### 3.8. Prueba de actividad catalítica

En la figura 8 se reporta la conversión del etanol a 300 °C con los silicatos mesoporosos SM1 y SZM1. Los análisis DRX a altos ángulos realizado al material SZM1 indican la formación de pequeños cristales de ZrO<sub>2</sub>, un óxido metálico con carácter ácido-base y propiedades redox [21]. También se encontró que la única fase obtenida en el óxido de circonio es la tetragonal, considerada como la estructura más activa en reacciones catalizadas por sitios ácidos [22]. La impregnación de iones sulfatos en la fase precursora del silicato de circonio promueve el incremento de la acidez, propiedad que carece el material silicato puro SM1 (figura 7). Por otra parte, la descomposición de alcoholes se efectúa por dos vías; por deshidratación y por deshidrogenación, en ambos casos se obtiene productos de importancia en la industria de la química fina, estas reacciones están gobernadas por propiedades superficiales y propiedades ácido-base de los catalizadores. En el presente estudio únicamente se obtuvieron productos de deshidratación vía eliminación de grupos OH, la cual está regida por tres mecanismos de reacción [22]; el mecanismo E1 el cual involucra sitios ácidos muy fuertes que generan olefinas. El

mecanismo E2 requiere de sitios ácidos y básicos de fuerza equilibrada para producir éter. Y finalmente el mecanismo E1CB que requiere de sitios ácido-base de fuerza no equilibrada característico de sólidos básicos para producir acetonas. En el gráfico se observa que el material SM1 no presenta actividad catalítica a las condiciones estudiadas, sin embargo, con el material SZM1 se obtiene el 40% de conversión de etanol con mayor selectividad a dietil éter (70%) y aproximadamente 28% de selectividad a etileno, éstos resultados sugieren que la descomposición del alcohol sigue el mecanismo E2 atribuido a que el catalizador SZM1 presenta una distribución de sitios ácidos no homogéneos.

## 4. Conclusiones

Con el estudio realizado determinamos la incorporación de átomos de circonio e iones sulfato en la estructura del silicato mesoporoso, el cual promueven la aparición de sitios ácidos fuertes determinada por la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Estos sitios ácidos fueron probados para la descomposición del etanol a dietil éter y etileno en 70 y 28 % respectivamente. La selectividad de estos productos determinó que los sitios son de naturaleza ácida con distribución heterogénea, debido a una elevada proporción del éter dietílico. Este material con sitios ácidos es un buen candidato para obtener productos de carácter olefínico y éteres a partir de fuentes no derivadas de hidrocarburos, como los bioalcoholes por procesos económicos y amigables con el medio ambiente.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 208429. A Luis de la Torre, Ernesto Guerrero, Daniel Lardizabal y Wilber Antunez técnicos del Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC por el apoyo en las caracterizaciones.

## Referencias

- [1]. Margandan Bhagiyalakshmi, Lee Ji Yun, Ramani Anuradha, Hyun Tae Jang, Journal of Hazardous Materials, **175**, 928 (2010).
- [2]. Chang Lin Chen, Soofin Cheng, Hong-Ping Lin, She Tin Wong, Chung-Yuan Mou, Applied Catalysis A: General, **215**, 21 (2001).
- [3]. CAO Yuan, WEI Hong Juan, XIA Zhi ning, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, **19**, 659 (2009).
- [4]. Yuran Wang, Yajie Guo, Guangjian Wang, Yiwu Liu, Fei Wang, J Sol-Gel Sci Technol, **57**, 185 (2011).
- [5]. T S Jiang, Y H Li, X P Zhou, Q Zhao, H B Yin, J. Chem. Sci., **122**, 371 (2010).
- [6]. Dinh Quang Khieu, Duong Tuan Quang, Tran Dai Lam, Nguyen Huu Phu, Jae Hong Lee, Jong Seung Kim, J Incl Phenom Macrocycl Chem **65**, 73 (2009).
- [7]. Shrikant S. Bhoware, A. P. Singh, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **266**, 118 (2007).
- [8]. Walaa Alharbi, Esther Brown, Elena F. Kozhevnikova, Ivan V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis, **319**, 174 (2014).
- [9]. Wimonrat Trakarnpruk, Mendeleev Commun., **23**, 168 (2013).

- [10]. Hansheng Li, Shichao He, Ke Ma, Qin Wu, Qingze Jiao, Kening Sun, *Applied Catalysis A: General*, **450**, 152 (2013).
- [11]. J. Bedia, J.M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catalysis Today*, **158**, 89 (2010).
- [12]. H. Sepehrian, A. R. Khanchi, M. K. Rofouei, S. Waqif Husain, *Journal of the Chemical Society*, **3**, 253 (2006).
- [13]. Izabela Majchrzak-Kuceba, *J Therm Anal Calorim*, **107**, 911 (2012).
- [14]. K.S. Hui, C.Y.H. Chao, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 113, (2006).
- [15]. I. Jiménez Morales, J. Santamaría González, P. Maireles Torres, A. Jiménez López, *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**, 91 (2011).
- [16]. M. Ejtemaei, A. Tavakoli, N. Charchi, B. Bayati, A. A. Babaluo, Y. Bayat, *Advanced Powder Technology*, **25**, 840 (2014).
- [17]. I. Jiménez Morales, M. A. del Río Tejero, P. Braos Garcia, J. Santamaría González, *Fuel Processing Technology*, **97**, 65 (2012).
- [18]. Guo Qiang, Wang Tao, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **22**, 360 (2014).
- [19]. G. Leofanti, M. Pandovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, **41**, 207 (1998).
- [20]. L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Applied Catalysis A: General*, **256**, 125 (2003).
- [21]. Benjaram M. Reddy, Atallah Khan, *Catalysis Reviews*, **47**, 257 (2005).
- [22]. Abd El-Aziz A. Said, Mohamed M. Abd El-Wahab, Mohamed Abd El-Aal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **394**, 40 (2014).