

Efecto de la adición *in situ* del Pd en SBA-15 para la desoxigenación de ácido esteárico

Pacheco-Sosa J. G.¹, Chavarria-Hernandez J. C.*, Escobar-Morales B., Ordoñez-López L. C.
 Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán
 Carretera Sierra Papacal – Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal, Mérida, Yucatán, México. C.P.: 97302

Pérez-Vidal H., Torres-Torres J. G., Ferrández-Hernández J. S.

¹ División Académica de Ciencias Básicas (DACB), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT)
 Cunduacán, Tabasco, México, A.P. 24 C.P. 86690.

(Recibido: 15 de marzo de 2015; Aceptado: 31 de julio de 2015)

Se sintetizaron diferentes soportes mesoporosos tipo SBA-15, algunos fueron modificados con una molécula orgánica auxiliar (SBA-15/TMB). Los catalizadores se obtuvieron por adición *in-situ* de Pd (0.5-3.0% peso) durante la síntesis de los soportes. Los materiales se caracterizaron por Fisisorción de N₂, DRX, SAXS, TPR y MEB. La actividad catalítica se evaluó en la desoxigenación de ácido esteárico (AE) a 300°C y 20 bar, alimentando 0.25 ml/min de AE (4% peso) en dodecano y 50 ml/min de H₂ (10% volumen) en N₂. Los sólidos presentaron propiedades características de materiales mesoporosos, y la molécula orgánica tuvo un efecto de ampliación y desordenamiento de la estructura del material, generando incrementos en las propiedades texturales, mientras que la adición de Pd no provocó cambios considerables en la estructura de estos materiales. Los catalizadores mostraron altas conversiones iniciales de AE (40-75%), disminuyendo la conversión a 20-40% después de 6 h de reacción. A mayor contenido de Pd se obtuvo mayor conversión de AE y menor grado de desactivación de los catalizadores. Los catalizadores con TMB fueron menos activos. La selectividad hacia productos no oxigenados fue del 100%, con n-heptadecano como producto principal.

Palabras clave: Silicatos mesoporosos SBA-15; Método *in situ*; Desoxigenación catalítica; Ácido esteárico

Several mesoporous SBA-15 type supports were synthesized; some of them were modified with an auxiliary organic molecule (SBA-15/TMB). The catalysts were obtained by *in-situ* addition of Pd (0.5- 3.0 %wt) during supports synthesis. The materials were characterized by Nitrogen physisorption, XRD, SAXS, TPR and SEM. The catalytic activity was tested in the deoxygenation of stearic acid (SA) at 300°C and 20 bar, feeding 0.25 ml/min of SA (4 %wt) in dodecane, and 50 ml/min of H₂ (10%volume) in N₂. The synthesized solids showed characteristic properties of mesoporous materials, and the organic molecule had an effect of expansion and disordering of the structure of the material, generating increments of the textural properties, while Pd addition did not cause significant changes in the structural properties of these materials. The catalysts showed high initial conversions of SA (40-75%), decreasing to 20-40% after 6 h reaction. Higher content of Pd produced higher conversion of SA and lower catalyst deactivation. Catalysts with TMB were less active. Selectivity to non-oxygenated products was 100% with n-heptadecane as the main product.

Keywords: SBA-15 mesoporous silicates; *In situ* method; Catalytic deoxygenation; Stearic acid

1. Introducción

La desoxigenación catalítica (DO) de triglicéridos y ácidos grasos libres (AGL) es una alternativa viable para la obtención de combustibles líquidos renovables para su aplicación en motores de combustión [1-2]. La ventaja de la DO en comparación con el hidrotratamiento (HDT) es su mínimo requerimiento de hidrógeno, haciendo el proceso más económico y amigable con el medio ambiente. Por otro lado, al tratarse de un combustible desoxigenado, puede usarse en mezclas con combustibles fósiles prácticamente en cualquier proporción, por poseer una composición química y propiedades fisicoquímicas similares. La obtención de combustibles renovables de alta calidad por DO requiere el uso de catalizadores, para lo cual se han probado diferentes materiales catalíticos [3-6], siendo el Pd/Carbón uno de los catalizadores que mejores resultados han dado [7-9].

Sin embargo, para minimizar el inconveniente del alto costo del Pd se debe optimizar tanto el contenido como la dispersión de este metal. El método de incorporación de la fase activa en soportes es de gran importancia para lograr propiedades catalíticas adecuadas, las cuales son determinantes para obtener hidrocarburos líquidos en la reacción de desoxigenación de aceites y grasas. La sílice mesoporosa tipo SBA-15 presenta importantes propiedades fisicoquímicas para su uso como soporte catalítico de diferentes fases metálicas y su aplicación en diversas reacciones [10-14]. Estos materiales mesoporosos exhiben propiedades texturales relevantes como son un ordenamiento hexagonal definido, mayor estabilidad por su grosor de pared, altos valores de área específica, así como diámetro y volumen de poro con dimensiones que permiten una buena dispersión de las partículas metálicas. El uso de materiales mesoporosos como soportes de catalizadores de Pd, ha demostrado su potencial aplicación en la obtención de biocombustibles [14-15].

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados.

Material	Pd (%peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
SBA15	0.0	626	0.67	66.5
SBA15-TMB	0.0	744	1.07	94.6
0.5%Pd/SBA15	0.5	650	0.60	63.9
1.5%Pd/SBA15	1.5	694	0.67	64.4
3.0%Pd/SBA15	3.0	971	0.74	71.7
0.5%Pd/SBA15-TMB	0.5	478	0.69	104.2
1.5%Pd/SBA15-TMB	1.5	458	0.71	101.0
3.0%Pd/SBA15-TMB	3.0	474	0.76	99.8

2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis

La síntesis de los soportes con base en la sílice mesoporosa tipo SBA-15 se realizó siguiendo el método reportado por Flodström [16]. De acuerdo a este procedimiento, el surfactante Pluronic-P123 se disolvió en un volumen correspondiente de agua y de HNO₃ 0.5 M con agitación continua. Se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, después de adicionar la cantidad requerida de TEOS, el material se dejó en agitación continua por 24 h. La muestra fue vertida a un recipiente para luego ser colocada en una estufa para su tratamiento hidrotérmico a 80 °C por 72 h. El gel obtenido se filtró, lavó y se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente se preparó el material mesoporoso modificado con mesitileno [1,3,5-Trimetilbenceno (TMB)] como molécula auxiliar orgánica. El material con TMB (SBA15-TMB) fue preparado con el mismo procedimiento, solamente que previo a la adición del TEOS se agregó el TMB [12,17]. Los sólidos obtenidos, SBA15 y SBA15-TMB se secaron a 110 °C durante 24 h para la eliminación de humedad, y se calcinaron a 500 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 2.0 °C/min, para así obtener los soportes catalíticos mesoporosos.

Los catalizadores se obtuvieron por la incorporación de Pd durante la síntesis (*in-situ*) de los soportes mesoporosos SBA15 y SBA15-TMB. Previo a la adición del TEOS, fueron adicionadas las cantidades correspondientes de nitrato de paladio (Pd(NO₃)₂), para lograr los diferentes porcentajes nominales de Pd (0.5, 1.5 y 3% peso). Después de añadir el Pd, se siguió con el mismo procedimiento usado para la síntesis de los soportes

Los sólidos sintetizados, soportes y catalizadores, fueron caracterizados por Fisisorción de N₂ para determinar sus propiedades texturales (área superficial S_{BET}, volumen de poro V_p, y diámetro de poro D_p); por difracción de rayos X (DRX) y dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS) para establecer sus propiedades estructurales. Asimismo se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) para precisar la morfología de las partículas y la superficie.

La actividad catalítica de los materiales se evaluó por medio de la reacción de desoxigenación catalítica (DO) del ácido esteárico (AE) en un reactor de lecho fijo utilizando una masa catalítica de 0.3 g, a 300 °C y 20 bar, con un flujo de 50 ml/min (10% H₂/N₂) usando una mezcla de reacción con 4% peso de AE en dodecano como solvente, que fue alimentada por medio de una bomba HPLC a un flujo constante de 0.25 ml/min. Previo a las pruebas de actividad catalítica se realizó la activación del catalizador por reducción con flujo de H₂ (30 mL/min) a 200 °C, por 2 h. Para cuantificar los productos obtenidos, las muestras de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC, HP 5890) equipado con un detector de ionización de flama y una columna no polar (HP-1, de 60 m x 0.32 mm, y grosor de película de 0.5 µm). Los productos fueron identificados por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC 6890N - MS 5975B AGILENT).

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades texturales

La caracterización textural de la superficie de los materiales sintetizados se determinó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ mediante el método Brunauer-Emmer-Teller (BET), y sus resultados se muestran en la Tabla 1, siendo estos valores típicos de los materiales mesoporosos (S_{BET} entre 450-970 m²/g, D_p ~ 63-104 Å y V_p ~ 0.6-1.07 cm³/g). Se observa que la adición de la molécula orgánica TMB genera un material (SBA15-TMB) con incrementos importantes en los valores de S_{BET}, V_p y D_p de 19, 60 y 42% respectivamente, en relación al material SBA-15 puro, estableciendo que la adición *in situ* del TMB durante la síntesis del soporte tiene un efecto de ampliación en la estructura del material mesoporoso, como se ha reportado previamente [17,18]. En el caso de los catalizadores con SBA-15, solamente el catalizador con 3% peso de Pd presentó un incremento de las propiedades texturales (S_{BET}, V_p y D_p), mientras que a porcentajes menores no se tiene un efecto relevante. Por otra parte, para los tres catalizadores con SBA15-TMB, la presencia del Pd genera una disminución en el valor de las

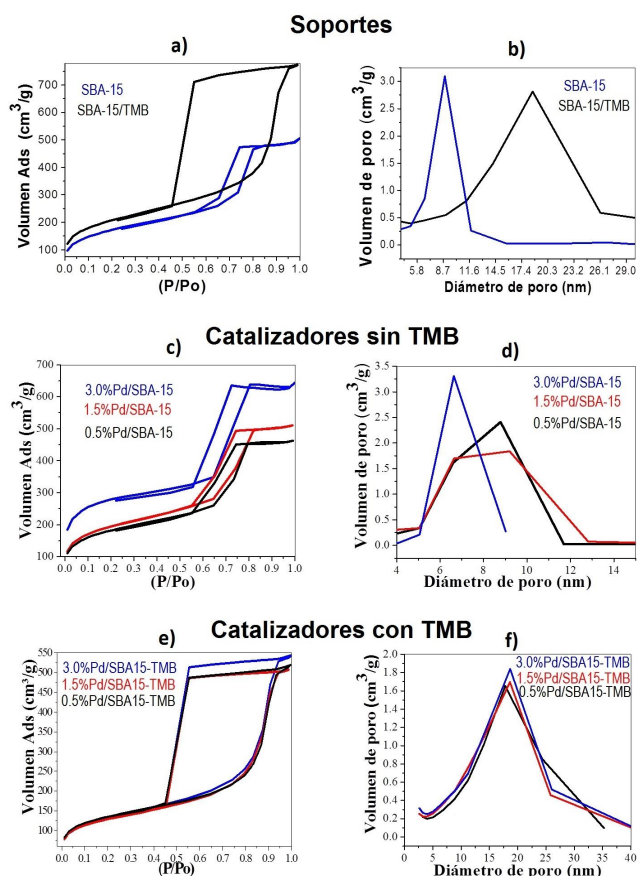


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poros de los soportes (a y b), de los catalizadores sin TMB (c y d) y de los catalizadores con TMB (e y f).

propiedades texturales. Es posible atribuir este hecho a que la adición simultánea de TMB y Pd modifica la forma de inserción del Pd distorsionando la estructura silícea, lo que a su vez produce menor estabilidad, así como la pérdida tanto de área específica como de volumen de poro.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de los soportes y catalizadores se muestran en la Figura 1. Se observa que ambos soportes tienen isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, que son características de materiales mesoporosos [19]. La SBA15 tiene un ciclo de histéresis tipo H1, indicando la presencia de poros con forma y tamaño uniforme, por el contrario la SBA15-TMB presenta una histéresis H2 que es indicativo de poros con forma y tamaño no uniforme. Lo anterior se corrobora con la distribución de tamaños de poros determinada, encontrándose que en la SBA-15 los diámetros varían en un intervalo más estrecho que para el caso de la SBA15-TMB. Esto se puede atribuir a la participación del agente hinchante en la formación de la estructura de la SBA15-TMB. Las histéresis H1 y H2 se atribuyen a poros con el cuerpo más grande que la boca, conocidos como bote de tinta, lo cual se debe a un comportamiento diferente en la adsorción y desorción, y el proceso de llenado se rige por el fenómeno de condensación capilar. En el caso de los catalizadores, se observa que al incorporar el Pd todos conservan su estructura, independientemente del porcentaje de paladio presentan el mismo comportamiento de isothermas tipo IV y el tipo de histéresis con respecto al soporte correspondiente, esto es tipo H1 para los obtenidos con SBA15, y tipo H2 para los sintetizados con SBA15-TMB.

3.2. Propiedades estructurales

Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS) se muestran en la Figura 2. Se identifican picos que corresponden a patrones característicos de una estructura hexagonal típica de mesoporos SBA-15 [11-14]. Los resultados indican que los materiales sintetizados con la molécula auxiliar TMB, presentan un comportamiento típico de materiales con estructura mesoporosa, pero dicha estructura muestra un desordenamiento apreciable, incluso observándose la pérdida de los picos característicos de una estructura hexagonal, lo cual corrobora el efecto observado en la fisisorción de nitrógeno. Por su parte la adición de Pd no ocasiona efecto alguno, como se observa en los materiales con mayor contenido de Pd (3% peso), lo cual sugiere que los materiales con menor porcentaje (0.5 y 1.5 % peso de Pd) también deben conservar la misma estructura mesoporosa característica de estos materiales.

En la Figura 3 se muestran los patrones de DRX a ángulo alto, es evidente la presencia de una reflexión a los 23° que identifica un ordenamiento estructural característico de los materiales mesoporosos. En estos patrones no se observa efecto alguno por la adición de la molécula TMB en la estructura de los soportes. En los catalizadores, se nota que la adición de Pd, no ocasionó cambios considerables en las propiedades de estos materiales, observándose únicamente

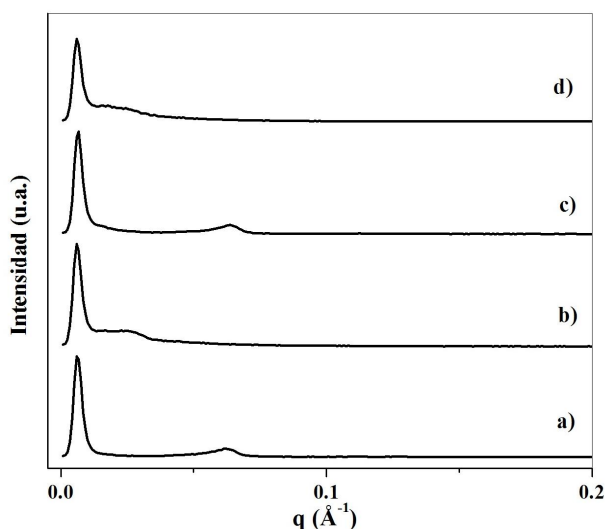


Figura 2. Análisis SAXS de los soportes a) SBA15, b) SBA15-TMB, y de los catalizadores, c) 3.0%Pd/SBA15 y d) 3.0%Pd/SBA15-TMB.

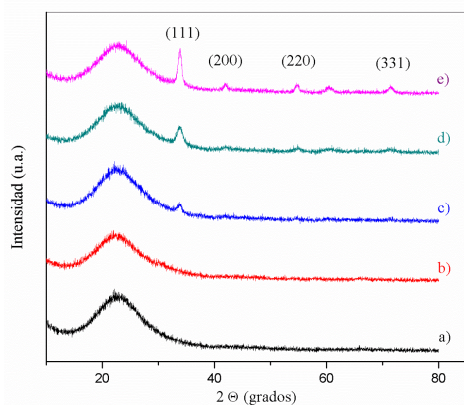


Figura 3. DRX de los soportes a) SBA15, b) SBA15-TMB, y de los catalizadores con SBA-15 c) 0.5%Pd/SBA15, d) 1.5%Pd/SBA15 y e) 3.0% Pd/SBA15.

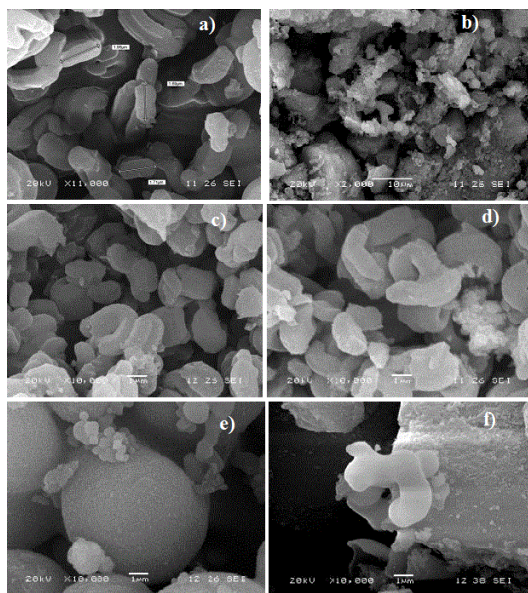


Figura 4. Micrografías de los soportes a) SBA15, b) SBA15-TMB y de los catalizadores, c) 1.5%Pd/SBA15, d) 3%Pd/SBA15, e) 1.5%Pd/SBA15-TMB y f) 3%Pd/SBA15-TMB.

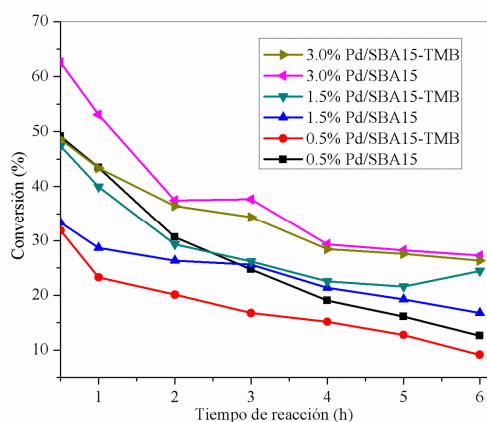


Figura 5. Conversión en función del tiempo de reacción para la desoxigenación catalítica de ácido esteárico (AE), efectuada a 300°C y 20 bar, alimentando 0.25 ml/min de AE (4%peso) en dodecano y 50 ml/min de H₂ (10%volumen) en N₂.

la presencia de cuatro picos principales a 33.8°, 41.9°, 54.7° y 60.8°, relacionados a la fase PdO, y que están indexados a las reflexiones (111), (200), (220) y (311) que corresponden al Pd con una estructura cubica centrada en la cara. Estos picos van siendo cada vez más intensos al incrementarse el contenido metálico. Debido a que el paladio se adicionó por el método *in situ*, es posible lograr una mayor incorporación a la estructura mesoporosa ocasionando que este metal esté menos disponible, generando de esta forma señales menos intensas de los picos. En el caso de los catalizadores sintetizados con TMB como molécula auxiliar, no es visible alguna señal de difracción relacionada a esta molécula, solamente se distingue que el TMB genera una distorsión de la estructura hexagonal del material SBA-15.

3.3. Morfología

Por MEB se tienen resultados similares entre los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB, lo cual concuerda con reportes previos [20-22]. Se distingue por un lado una estructura amorfa, atribuida al uso de TMB, mientras que no se observan cambios macroscópicos sustanciales al adicionar el Pd. En los sólidos es visible la presencia de partículas esféricas y con forma de bastón principalmente, que son características de este tipo de materiales.

En la Figura 4 se muestran las micrografías de los soportes y de los catalizadores sintetizados con 1.5 y 3.0% de Pd. Se distingue la morfología y los diferentes tamaños de las partículas del soporte SBA15 (Figura 4a). Para este material se observan formas esféricas y bastones primordialmente, así como partículas amorfas, lo cual ha sido reportado previamente por otros autores [20-23], los cuales indican que las variables que controlan el tamaño y morfología de las partículas de materiales mesoporosos son principalmente la temperatura, el pH y la agitación, y que además la adición de una molécula auxiliar, permite controlar la porosidad. En este trabajo, se obtuvieron principalmente partículas en forma de bastón que van desde 1.69 hasta 1.96 μm . Por lo regular, un determinado tamaño del poro puede lograrse usando surfactantes poliméricos, variando la longitud de la cadena, o adicionando agentes auxiliares como el trimetilbenceno (TMB), o aminas. En el soporte SBA15-TMB, Figura 4b, se evidencian cambios en las formas al agregar el TMB, observándose principalmente partículas amorfas con un aumento considerable de tamaño. Para los catalizadores de Pd en SBA15 (Figura 4c y 4d) y en SBA15-TMB (Figura 4e y 4f), se reconoce que la morfología de las partículas es semejante a la del soporte correspondiente.

3.4. Propiedades catalíticas

Los resultados de actividad catalítica en la reacción de DO de AE indican de forma general que los catalizadores a base de Pd en los materiales mesoporosos tipo SBA-15 presentan en las primeras horas de reacción conversiones de AE entre 45-75%, revelando una moderada desactivación durante el transcurso de la prueba. Las

selectividades obtenidas fueron de 100% hacia productos no oxigenados, identificándose al n-heptadecano como el principal producto obtenido. En la Figura 5 se muestran las conversiones obtenidas para los catalizadores sintetizados en función del tiempo de reacción. Como puede apreciarse, los catalizadores con mayor contenido de Pd presentaron mayor conversión y menor grado de desactivación al final de la reacción. Esto se debe a una mayor cantidad de sitios metálicos presentes en esos materiales. Los catalizadores sintetizados con TMB mostraron valores de conversión ligeramente menores y mayor grado de desactivación, en comparación con los materiales con los contenidos metálicos correspondientes pero sintetizados sin TMB. Esto se puede atribuir a que la molécula auxiliar promueve el desordenamiento de la estructura, la formación de poros con mayor diámetro, y modifica la incorporación del paladio, promoviendo mayor inserción de este metal en la estructura y ocasionando que los sitios metálicos estén menos disponibles, teniendo en consecuencia menos sitios metálicos y menor conversión del AE.

4. Conclusiones

Los soportes catalíticos obtenidos presentan propiedades texturales y estructurales características de los materiales mesoporosos. La adición de la molécula orgánica 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) permite la ampliación del tamaño de poro respecto a la sílice pura SBA-15. Los catalizadores sintetizados presentaron propiedades adecuadas para su uso en la desoxigenación de ácido esteárico. Las cargas de Pd modificaron de manera apreciable a los materiales sintetizados con molécula hinchante, generando mayor pérdida en el área específica y volumen de poro de los catalizadores. La morfología de los catalizadores fue principalmente esférica y de bastón y, al modificar el soporte con el TMB se obtuvieron materiales principalmente amorfos. La incorporación del paladio confiere mejores propiedades catalíticas a los materiales sintetizados, en tanto la molécula auxiliar TMB produce catalizadores menos activos. Un mayor contenido metálico promueve una mayor conversión y una menor desactivación, obteniendo un 100% de productos no oxigenados con heptadecano como principal producto de reacción.

Agradecimientos

José Gpe. Pacheco S. agradece a la UJAT y al PRODEP por la beca para los estudios de doctorado.

Beatriz Escobar Morales agradece a la Red Temática del Hidrógeno, proyecto 252003.

Juan Carlos Chavarría agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo para el proyecto de Ciencia Básica No. 166640.

Referencias

- [1].D. Kubička, L. Kaluža, Appl. Catal. A **372**, 199 (2010).
- [2].E. Santillan and M. Crocker, J. Chem Technol Biotechnol **87**, 1041 (2012).
- [3].M. Snåre, I. Kubičková, P. Mäki, D. Chichova, K. Eränen, D.Y. Murzin, Fuel **87**, 933 (2008).
- [4].P. Priece, L. Čapek, D. Kubička, F. Homola, P. Ryšánek, M. Pouzar, Catalysis Today **176**, 409 (2011).
- [5].T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A.E. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb, M. Crocker, Chemical Engineering Journal **189**, 346 (2012).
- [6].D. Kubička, J. Horáček, M. Setnička, R. Bulánek, A. Zúkal, I. Kubičková, Appl. Catal. B: Environmental **145**, 101 (2014).
- [7].S. Lestari, P. Mäki-Arvela, H. Bernas, O. Simakova, R. Sjöholm, J. Beltramini, G.Q. Max Lu, J. Myllyoja, I. Simakova and D.Y. Murzin, Energy & Fuels **23**, 3842 (2009).
- [8].J.G. Immer, M.J. Kelly, H.H. Lamb, Applied Catalysis A: General **375**, 134 (2010).
- [9].I. Simakova, B. Rozmyslowicz, O. Simakova, P. Mäki-Arvela, A. Simakov, D.Y. Murzin, Topics in Catalysis **54**, 460 (2011).
- [10].D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science **279**, 548 (1998).
- [11].H. Wang, C. Liu, Applied Catalysis B: Environmental **106**, 672 (2011).
- [12].B. Sun, L. Li, Z. Fei, S. Gu, P. Lu, W. Ji, Microporous and Mesoporous Materials **186**, 14 (2014).
- [13].P. Kaminski, M. Ziolek, Journal of Catalysis **312**, 249 (2014).
- [14].S. Lestari, P. Mäki, K. Eränen, J. Beltramini, G.Q. Max, D.Y. Murzin, Catalysis Letters **134**, 250 (2010).
- [15].L. Fei, H. K. Reddy, J. Hill, Q. Lin, B. Yuan, Y. Xu, P. Dailey, S. Deng, H. Luo, J. Nanotechnology **2012**, 1 (2012).
- [16].K. Flodström, V. Alfredsson, Microporous and Mesoporous Materials **59**, 167 (2003).
- [17].G.D. Stucky, B.F. Chmelka, D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, P. Yang, D. Pine, D. Margolese, W.W. Lukens, G.H. Fredrickson, P. Schmidt, Block polymer processing for mesostructured inorganic oxide materials, U. S. Patent No. 7, 665 (2010).
- [18].G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catalysis Today **41**, 207 (1998).
- [19].M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater. **12**, 1961 (2000).
- [20].M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, Microporous and Mesoporous Materials **112**, 338 (2008).
- [21].L. Chen, Y. Meng Wang, Ming-Yuan He, J. Porous Mater **18**, 211 (2011).
- [22].J. Liu, C. Li, Q. Yang, J. Yang, C. Li, Langmuir **23**, 7255 (2007).
- [23].H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A.K. Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl, J. Am. Chem. Soc. **126**, 7440 (2004).