

## Síntesis y medición de acidez superficial de catalizadores soportados en SBA-15

De la Fuente Maldonado Natali<sup>1\*</sup>, Hernández Ramírez Edgar<sup>1</sup>, Chen Lifang<sup>2</sup>, Wang Jin An<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico s/n, Col. Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico s/n, Col. Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

\*Autor para correspondencia: delafuente.n@hotmail.com

### Recibido:

5/Junio/2016

### Aceptado:

12/Julio/2016

### Palabras clave

Heteropoliácido,  
mesoporoso, SBA-15

### Keywords

Heteropolyacid,  
mesoporous, SBA-15

### RESUMEN

Heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  y platino fueron soportados por el método de impregnación húmeda incipiente sobre SBA-15. El sólido mesoporoso SBA-15 fue sintetizado mediante un proceso de hidrólisis-condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de silicio y el tensoactivo P123  $[(PEO)_{70}(PPO)_{20}(PEO)_{70}]$ . Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fisisorción de  $N_2$  y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) usando piridina como método de prueba. Los resultados obtenidos muestran que se obtuvo la estructura cristalina hexagonal característica del SBA-15, así de como una buena distribución del heteropoliácido en el soporte. En los catalizadores están presentes sitios tanto sitios ácidos de Brönsted como Lewis. Las propiedades catalíticas de los catalizadores serán evaluadas en la reacción de n-heptano, variando condiciones experimentales.

### ABSTRACT

Heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  and platinum were immobilized onto SBA-15 by incipient wetness impregnation method. The SBA-15 mesoporous material was synthesized by a process of hydrolysis-condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon precursor and the surfactant P123  $[(PEO)_{70}(PPO)_{20}(PEO)_{70}]$ . The resulting catalyst were characterized by x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM),  $N_2$  physisorption and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using pyridine as a molecular probe. The results show that a characteristic hexagonal crystal structure of SBA-15 as well as a good distribution of the heteropolyacid in the support surface was obtained. The Brönsted acids and Lewis sites are present in all catalysts. The catalytic properties of the catalysts will be evaluated in the reaction of n-heptane, varying experimental conditions.

## Introducción

Desde que se sintetizaron por primera vez en la década de 1990, las sílices mesoestructuradas han presentado una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos debido a su alta área superficial (Rodríguez et al., 2008). El SBA-15, que se sintetiza con el copolímero de tres bloques Pluronic P123, ha atraído más atención para la catálisis que su homólogo de MCM-41 debido a su tamaño de poro y espesor de pared, lo que resulta en la mejora de su estabilidad hidrotérmica (Zhao et al., 1998). No obstante, al estar constituido solamente por silicio y oxígeno no presenta ningún tipo de actividad química. Por lo que es necesario incorporar especies activas sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos.

Los heteropoliácidos (HPA) tienen propiedades ácido-base y redox únicas, que las hacen valiosas en un número de aplicaciones (Kozhevnikov, 1998). Su fuerte acidez que los hace candidatos atractivos para hacer frente a los retos actuales en isomerización de alcanos. Sin embargo, un inconveniente principal es su baja área superficial (1-10 m<sup>2</sup>/g). Con el fin de venir sobre este problema, dos métodos principales se han descrito en la literatura: la inmovilización de HPA sobre soportes de gran área superficial apoya para mejorar la dispersión de la fase activa o la síntesis directa de las sales de ácidos porosos (Kozhevnikov y Mol, 2009; Mizuno y Misono, 1998), permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas reactivas a un mayor número de sitios Brönsted.

La hidroisomerización requiere un catalizador bifuncional, constituido por: una función ácida, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización por activación de los enlaces C-C y C-H, y una función metálica hidrogenante-deshidrogenante que origina, por deshidrogenación de restos insaturados formados. La hidrogenación por su parte, contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, ya que la hidrogenación de los precursores de coque mantiene limpios y activos los centros ácidos de catalizador.

## Metodología

### Síntesis de soporte

El soporte SBA-15 fue sintetizado a partir de TEOS (tetraetilortosilicato, Aldrich), 4.00 g de EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub> (P123, Aldrich) polímero fueron agregados a 144 mL de una solución acuosa 1.7 M de ácido clorhídrico y esta mezcla fue agitada por 4 h a 40°C. Después, el TEOS fue

agregado gota a gota (relación masa TEOS/P123 =2) y la mezcla fue agitada por 2 h. Luego el gel sintetizado fue transferido a un contenedor de teflón sellado y se mantuvo a 100°C por 60 h bajo condiciones estáticas. El producto final se filtró, se lavó con agua y fue secado por 12 h a 80°C. La muestra fue calcinada a 550°C por 5 h en un flujo de aire.

### Síntesis de catalizador

El soporte mesoporoso fue impregnado con ácido dodecatungstofosfórico hidratado (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.xH<sub>2</sub>O, Aldrich) en solución de metanol por impregnación húmeda incipiente. De la misma manera, el promotor metálico fue impregnado en una solución acuosa de ácido cloroplatínico hidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O, Aldrich). La relación solvente soporte fue 10 ml por gramo de soporte. La masa de ácido requerida para obtener los distintos porcentajes (5, 10, 20, 30, 40% p/p), mientras que para platino fue 1% p/p. Después de cada impregnación cada muestra fue secada por 12 h a 80°C para luego ser calcinadas a 300°C por 2 h.

### Caracterización del soporte y catalizador

Se utilizó un difractómetro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu Ka (λ= 1.5404 Å) con foco lineal y con 45 kV y 40 mA. Se realizaron barridos de 10°-70° para catalizador. Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un Micromeritics modelo ASAP 2405. El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL modelo JEM-2100 con un haz de corriente en el rango de 107-102 μA y un voltaje de 200 Kv. Para evaluar y analizar los tipos de sitios ácidos, se realizaron las muestras la adsorción de piridina en un Espectrómetro de Transformada de Fourier Infrarrojo (FTIR) Perkin-Elmer modelo 170-SX en un intervalo de temperatura de 50 a 300°C.

## Resultados y discusión

### Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del SBA-15 mesoporoso impregnado con porcentajes (5-40%) de heteropoliácido se muestran en la Figura 1. Se observa como a medida que aumenta la cantidad de heteropoliácido soportado, los picos característicos de este se van definiendo. Esto sugiere que la fase soportada sobre el mesoporoso está agregada en un tamaño más o menos importante, lo que trae como consecuencia una baja dispersión de fase activa.

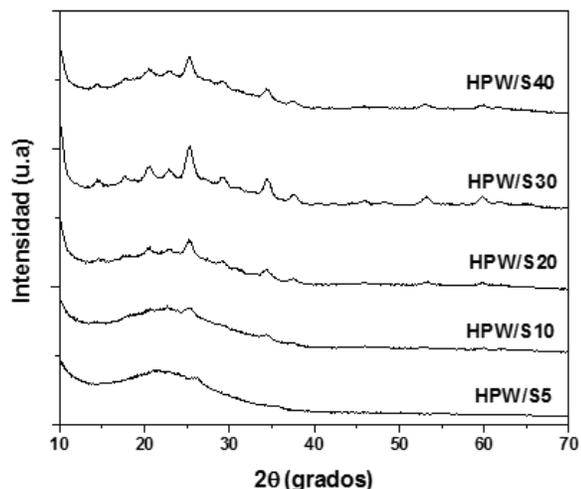


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la SBA-15 impregnada con diferentes % de heteropoliácido.

### Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 2 y Figura 3 presentan las micrografías que pertenecen a los catalizadores con 20 y 30% de heteropoliácido. Donde se aprecian algunos puntos oscuros, los cuales podría pertenecer a partículas del óxido de platino formado por el precursor del mismo metal, las manchas más protuberantes se atribuyen a la distribución del heteropoliácido sobre la superficie del soporte.

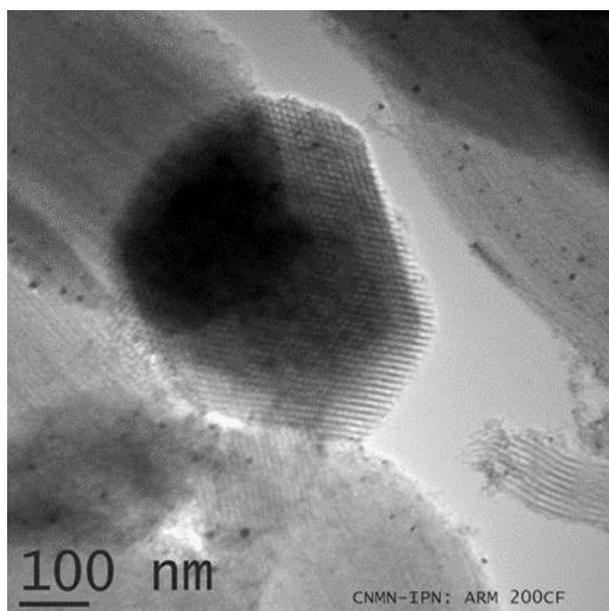


Figura 2. Micrografía del catalizador Pt/HPW/S20 calcinado.

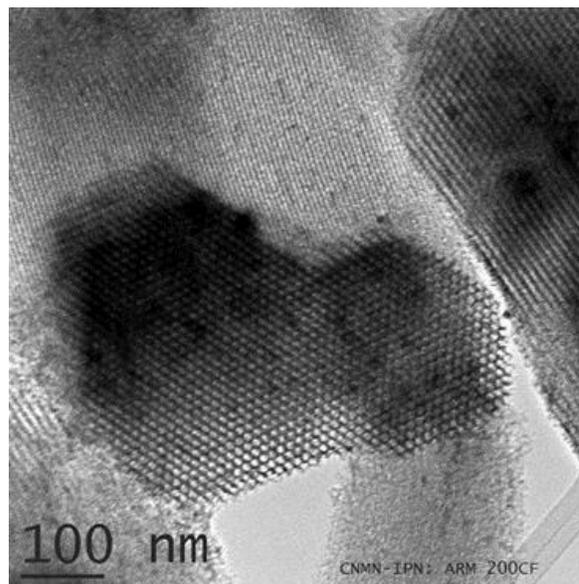


Figura 3. Micrografía del catalizador Pt/HPW/S30 calcinado.

En ambas micrografías se observa que los sólidos resultantes no cambian apreciablemente en su estructura comparados con la estructura característica del SBA-15. Esto puede ser un indicio de que la fase activa se encuentra bien dispersa sobre la superficie.

### Fisiorción de N<sub>2</sub>

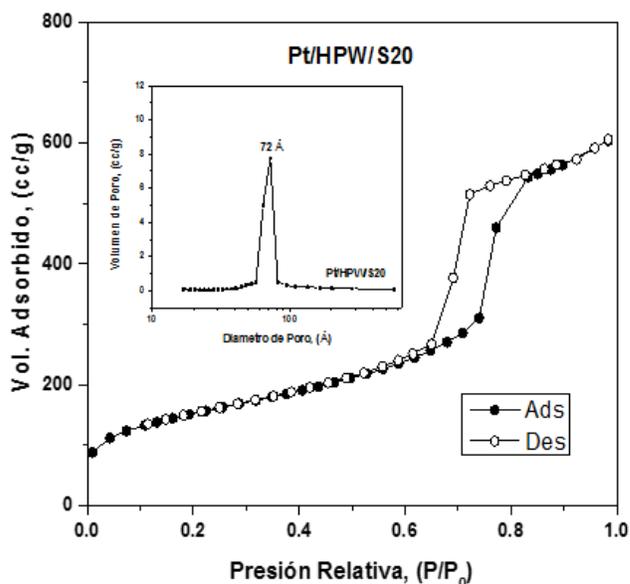
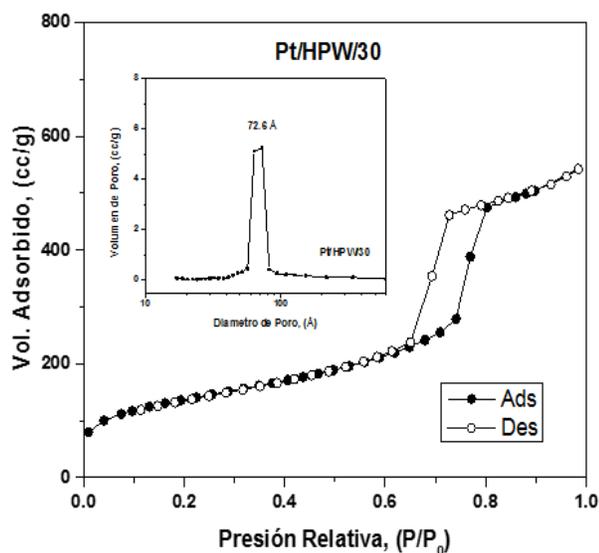


Figura 4. Isotherma de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de catalizador Pt/HPW/S20.

Las figuras 4 y 5 muestran las isotermas de Adsorción – Desorción de N<sub>2</sub> y la distribución de tamaño de poro del soporte y catalizadores. Donde se pueden observar que tanto las isotermas como las distribuciones de poro son similares. Las isotermas son el tipo IV, perteneciente a materiales mesoporosos, así como una histéresis del tipo H1 característico de los sólidos que consisten en partículas cuyos poros son cilíndricos y que tienen forma y tamaño uniforme. Las distribuciones se encuentran alrededor de los 72 Å.



**Figura 5.** Isotherma de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de catalizador Pt/HPW/S30.

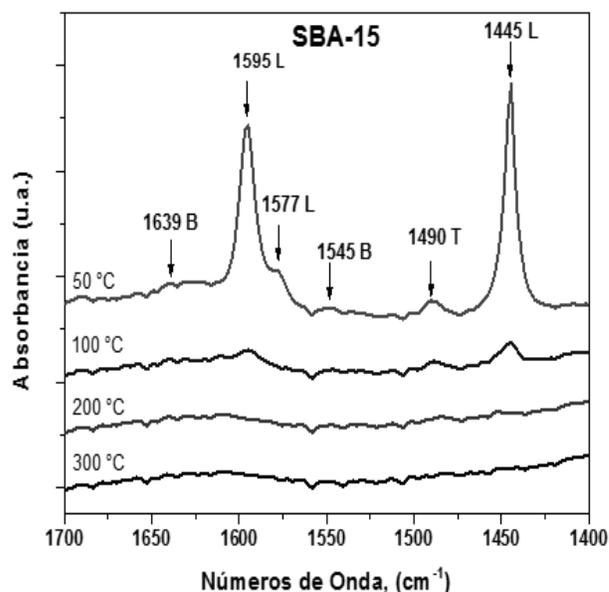
Los valores de área superficial disminuyen conforme aumentan el porcentaje del ácido sobre el soporte. Esta disminución es debida a la introducción de moléculas del heteropoliácidos dentro del sistema de canales del soporte. La presencia de estas moléculas trae como consecuencia una disminución del área superficial y del volumen de poro, como puede observarse en la Tabla 1.

### Adsorción – desorción de piridina

La Figura 6 muestra el espectro FTIR con adsorción de piridina en función de la temperatura del soporte SBA-15. Asimismo, se observan las bandas que corresponden a la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis encontrándose a 1450, 1580 y 1600 cm<sup>-1</sup>, al adsorberse en los sitios ácidos de Brönsted se presentan otras bandas en 1540 y 1600 cm<sup>-1</sup>, además de presentarse a 1490 cm<sup>-1</sup> que en conjunto a la acidez de Lewis se le denomina acidez total.

**Tabla 1.** Valores texturales de sólidos sintetizados.

Catalizador	ASE <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)*	D <sub>BJH</sub> (nm)**	V (cm <sup>3</sup> /g)*	Dist. tam. de poro (Å)
SBA-15	715	6.5	1.15	72.2
Pt/HPW/S5	645	6.5	1.05	71.6
Pt/HPW/S10	601	6.6	0.99	72.2
Pt/HPW/S20	547	6.6	0.91	72
Pt/HPW/S30	493	6.6	0.82	72.6
Pt/HPW/S40	459	6.5	0.75	72



**Figura 6.** Espectro IR de piridina de soporte SBA-15.

La presencia de los sitios ácidos de Brönsted en la Figura 7 se debe a la incorporación del heteropoliácido, el cual es un ácido de protones complejos que cuenta con una acidez Brönsted relativamente alta. Así mismo, en la Tabla 2, la densidad de los sitios ácidos de Lewis decrece significativamente cuando el contenido de heteropoliácido se aproxima a la saturación superficial.

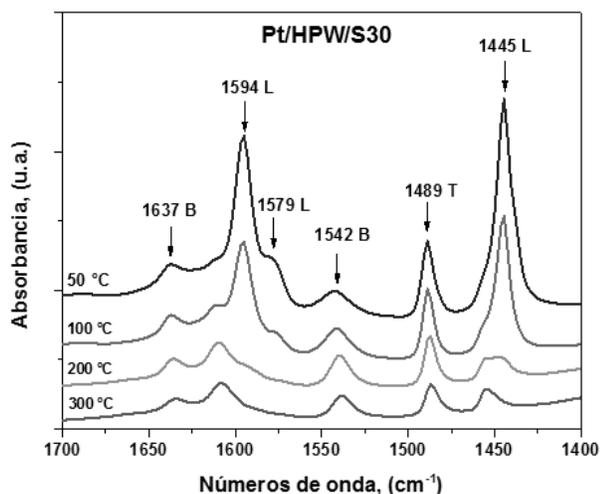


Figura 7. Espectro IR de piridina de catalizador Pt/HPW/S30.

Tabla 2. Cuantificación de sitios ácidos de Brønsted, Lewis y totales.

Catalizador	Temp °C	Brønsted (μmol/g)	Lewis (μmol/g)	ACIDEZ TOTAL (μmol/g)
Pt/HPW/S5	50	38	1162	1200
	100	26	145	171
	200	22	25	47
	300	23	10	33
Pt/HPW/S10	50	37	1374	1411
	100	17	68	85
	200	17	21	38
	300	25	0	25
Pt/HPW/S20	50	196	1174	1370
	100	213	821	1034
	200	230	442	672
	300	181	158	339
Pt/HPW/S30	50	159	1398	1557
	100	198	829	1027
	200	187	201	388
	300	120	110	230
Pt/HPW/S40	50	183	637	820
	100	231	226	457
	200	200	17	217
	300	170	7	177

### Conclusiones

H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> fue soportado en la sílice mesoporosa SBA-15 usando un método clásico de impregnación húmeda incipiente. Con una cobertura baja y media, todos los métodos de caracterización indican que el heteropoliácido está bien disperso en la superficie del soporte. También se observó que los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en el soporte, en tanto que los análisis morfológicos, los catalizadores no presentan cambios apreciables en presencia de las fases activas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo y financiamiento del proyecto clave SIP 20161182. Natali de la Fuente, agradece al IPN el apoyo de la beca BEIFI otorgada.

### Referencias

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 279:548-552.

D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. (1998). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120:6024-6036.

I.V. Kozhevnikov. (1998). Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* 98:171-198.

I.V. Kozhevnikov. (2009). Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305:104-111.

L. Lizama, T. Klimova. (2008). Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 *Applied Catalysis B: Environmental.* 82: 139-150.