

Evaluación catalítica de materiales vanadosilicatos mesoporosos preparados por impregnación

Catalytic evaluation of mesoporous vanadosilicate materials prepared by impregnation

ERNESTO BASTARDO-GONZÁLEZ ^{1,*}, FRANKLIN J. MÉNDEZ ^{2,3}, JOAQUÍN L. BRITO ²

¹ Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná, Venezuela.

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana KM 11, Altos de Pipe, Caracas, Venezuela.

³ Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Nanocatálisis, Ciudad Universitaria - Coyoacán, Ciudad de México, México.

* ernieluis@hotmail.com

RESUMEN

Vanadio fue incorporado a tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 usando NH_4VO_3 como fuente de metal, a través de impregnación incipiente a diferentes relaciones en masa (0,5, 1 y 2%). Mediante difracción de rayos X se observó que los materiales obtenidos presentaron preservación de la estructura del material de partida, con una expansión de la misma y una disminución en el área específica, producto de la incorporación de la fase oxidada en la estructura de las paredes de los poros. MET y XPS confirmaron la existencia del vanadio en la superficie del tamiz molecular. Determinándose que el metal se hallaba en su estado de oxidación más estable, V^{5+} . Todos los materiales presentaron actividad catalítica hacia la oxidación de pentanol, mostrando una baja selectividad al aumentar el porcentaje de vanadio.

Palabras Claves: Materiales mesoporos, oxidación de pentanol, vanadosilicatos.

ABSTRACT

Vanadium was incorporated in a mesoporous molecular sieves MCM-41 type, using NH_4VO_3 as vanadium source. An incipient impregnation method was used with different weight contents (0.5, 1 and 2%). By X ray diffraction it shows that all materials prepared retained the structure of the parent material, with an expansion of the structure and a decrease of the specific surface area, due to the incorporation of the oxide phase in the structure of the pore walls. It was confirmed by TEM and XPS the existence of vanadium in the surface of the molecular sieve and that it presented its most stable oxidation state, V^{5+} . All materials were active in the pentanol oxidation reaction, but with low selectivity as far vanadium loading increases.

Keywords: Mesoporous materials, pentanol oxidation, vanadocilicates.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de la familia de tamices moleculares, silicatos y aluminosilicatos, preparados por investigadores de la Mobil Oil Corporation, conocida como M41S, ha abierto nuevos campos en la química y en la nanotecnología [1]. De esta familia de materiales, el MCM-41 es el más estudiado, su síntesis se basa en un automontaje electrostático entre micelas tubulares de surfactantes cargadas positivamente y un precursor inorgánico de carga negativa que las cubre y favorece al proceso de empaquetamiento y formación de la mesofase final [2].

Los catalizadores basados en vanadio están entre los más importantes catalizadores oxídicos en catálisis, y esto está basado en el amplio rango de aplicaciones en el cual el óxido de vanadio puede ser empleado. Catalizadores de vanadio soportados en alúmina, titanía u otro soporte son de particular importancia, como por ejemplo en la deshidrogenación oxidativa de alcanos [3,4].

En el óxido de vanadio puro, la coordinación del vanadio está bien definida, sin embargo cuando se encuentra soportado el vanadio puede presentarse en la superficie como: iones de vanadio aislados, especies diméricas o poliméricas, cadenas uni- o bi-dimensionales de iones de vanadio, óxidos cristalinos o amorfos tales como V_2O_5 o como una fase de óxidos metálicos mixtos, tal como el $AlVO_4$, en el caso que el soporte sea la alúmina [5].

Recientemente, se reportó la síntesis catalizadores de vanadio soportados en titanosilicatos y vanadosilicatos del tipo SBA-15, y fueron probados en la deshidrogenación oxidativa (ODH) de n-butano, a bajas temperaturas y bajos contenidos de vanadio. Los catalizadores soportados en titanosilicato exhibieron mayor actividad catalítica en la prueba realizada en comparación a los catalizadores V-SBA-15 a temperaturas inferiores a 460°C , lo que indicó que los oxígenos en la estructura reticular del catalizador jugaron un papel importante en la activación del n-butano [6]. Se reportó la síntesis de vanadosilicatos mesoporosos con un novedoso arreglo uniforme de mesoporos, y el material fue usado en la deshidrogenación oxidativa de propano [7]. Los autores observaron un significativo incremento en la actividad catalítica de los vanadosilicatos preparados, en comparación a los catalizadores convencionales V-SBA-15 preparados por impregnación. Este incremento en la actividad catalítica fue atribuido a una gran cantidad de especies de vanadio aisladas y altamente dispersas, además del arreglo uniforme de mesoporos. Setnička et al reportaron la síntesis directa de un material vanadosilicato mesoporoso con relación en mol Si/V de 10, el cual resultó altamente activo en la deshidrogenación oxidativa de n-butano ($1,92 \text{ kg}_{\text{prod.}} \text{ Kg}_{\text{catal}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), y entre 3 a 4 veces más eficiente que los catalizadores basados en vanadio preparados por el método de impregnación. El catalizador mostró una actividad catalítica estable después de 8 horas de reacción. [8].

Teixeira-Nieto et al presentaron una reseña sobre los métodos de preparación de vanadosilicatos, las técnicas de caracterización y las diversas aplicaciones catalíticas en las que estos sólidos pueden ser usados. Los autores concluyeron que los catalizadores que contienen vanadio son mejores sólidos para reacciones redox que aquellos de óxidos soportados sobre V_2O_5 , presentando una serie de ventajas, entre ellas una mejor dispersión de las especies de vanadio, una mejor selectividad de forma de los productos, además de una acidez controlable, fueran los catalizadores preparados por síntesis directa o post-síntesis [9]. El uso de vanadosilicatos no sólo se concentra en catálisis, sino también pueden ser usados en procesos de adsorción. Datta et al reportaron la efectiva remoción de iones Cs^+ de manantiales, agua de mar y soluciones de desechos radiactivos usando un novedoso material vanadosilicato microporoso, con una mezcla de estados de oxidación, V^{4+} y V^{5+} . El material presentó una superior capacidad de adsorción, selectividad y cinética en captura de los iones Cs^+ , inclusive a concentraciones muy bajas. Los autores determinaron que los iones Cs^+ removidos por los vanadosilicatos presentaron hexadecoordinación, la cual corresponde al número de coordinación más alto reportado para estos iones [10]. Por lo anterior, el uso de catalizadores basados en vanadio tiene una amplia gama de usos, y son excelentes catalizadores en procesos que involucren reacciones de óxido-reducción.

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de vanadio preparados por impregnación, con bajas cantidades de vanadio, usando un soporte de alta área superficial como lo es el material MCM-41 para ser evaluados en la reacción de oxidación del 1-pentanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del material mesoporoso MCM-41. Se disolvieron 18,33g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en una mezcla de 150 ml de agua desionizada y 14,50 ml de hidróxido de tetrametilamonio, bajo agitación constante hasta obtener una solución transparente. Por otro lado, 12 g de sílice se disolvieron en 100 ml de una solución 2,00 mol.L⁻¹ de NaOH bajo agitación magnética. Una vez disuelta la sílice, la mezcla resultante se agregó lentamente a la solución que contenía al surfactante, y se elevó la temperatura de la reacción a 70°C, manteniendo la agitación por dos horas. Se agregó H₂SO₄ diluido para llevar el pH a 9,5, y el gel producido se dejó añejar por 24 horas. El sólido producido se recuperó por filtración al vacío, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa toda la noche a 70°C. Finalmente, el sólido se calcinó en una mufla a 550°C por 8 horas, para así obtener el material MCM-41 puro de óxido de silicio.

Preparación de los catalizadores de vanadio V-MCM-41(X) por impregnación. Las cantidades apropiadas de metavanadato de amonio fueron disueltas en 100 ml de agua destilada a 60°C bajo constante agitación hasta su completa disolución. Seguidamente, se adicionaron 3g del material MCM-41 preparado, y se elevó la temperatura a 80°C agitando la suspensión constantemente con una varilla de vidrio, hasta completa remoción del solvente. El sólido se recuperó y se dejó secar toda la noche. Finalmente, el sólido se calcinó a 500°C por 3 horas. Los materiales obtenidos se denominaron con el acrónimo V-MCM41(X), donde X representa el porcentaje en masa de vanadio 0,5, 1 y 2%.

Comportamiento catalítico en la oxidación de pentanol. La prueba catalítica consistió en la reacción de oxidación del 1-pentanol. Una mezcla con relación en mol 35:7 alcohol:H₂O₂ se colocó en un balón de tres bocas, provisto de un condensador, bajo agitación constante en un baño de glicerol. Posteriormente, 250mg de cada catalizador se agregaron a la mezcla y se llevó la temperatura a 80°C bajo agitación. Se dejó que la reacción procediera por 6 horas y se tomaron muestras para ser analizados por CG.

Caracterización fisicoquímica. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos empleando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de Cu K α (1,5418 Å) y filtro de níquel, a una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-10°/2 θ . Las propiedades texturales del soporte y los catalizadores oxídicos fueron determinadas con un analizador Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N₂ líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10⁻² Torr. Para la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 de 100 kV, mientras que el estado de oxidación de los precursores fue determinado por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un equipo VG-Escalab, modelo

220-XL, empleando radiación $K\alpha_1$ de magnesio y una señal C1s a 284,6 eV como señal de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1(a) muestra los patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 obtenido, antes de calcinar y calcinado. Se pueden observar las cuatro reflexiones típicas de este material, una más intensa en el plano (100) y otras de menor intensidad en los planos (110), (200) y (210), atribuidas a la estructura hexagonal del material. También, se aprecia que al calcinar el sólido el patrón de difracción muestran reflexiones más intensas, originadas a un mayor orden estructural, debido a la remoción del surfactante de los poros y a una mayor condensación entre las diferentes fuentes inorgánicas, lo cual también produce una contracción de la estructura, evidenciada en el desplazamiento de las reflexiones a ángulos mayores.

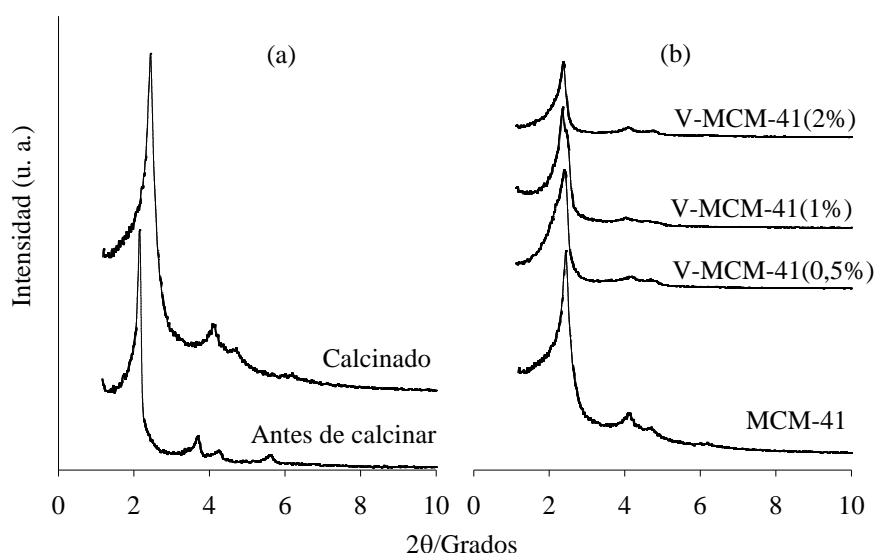


Figura 1. Patrones de difracción de los materiales: (a) MCM-41 y (b) catalizadores V-MCM-41(X).

En la Figura 1(b) se muestran los patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 y de los vanadosilicatos preparados. Observándose que los catalizadores preparados preservan la estructura del material MCM-41 de partida, aunque claramente se aprecia que los patrones tienden a ser más pobres en la medida que aumenta el contenido de vanadio incorporado; la reflexión (100) se va haciendo más ancha y menos intensa. También, se observa que esta reflexión en los catalizadores se desplaza a valores de ángulos de difracción menores, lo cual sugiere una expansión en la estructura. Esto podría indicar que iones vanadio se han incorporado en la estructura del soporte, y la posible formación de redes Si-O-V, a través de anclaje vía grupos silanoles, quedando el pseudotetraedro de vanadio con un doble enlace V=O expuesto y tres enlaces V-O con la superficie, $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}$, estabilizándose en la superficie de los poros. Esto también se puede corroborar en la Tabla 1. El incremento en las

distancias interplanares y en los parámetros de la red proponen la presencia de vanadio en la estructura, y esta expansión está relacionada con la cantidad de vanadio incorporado.

Tabla 1. Distancias interplanares y parámetros de la red del material MCM-41 puro de óxido de silicio y de los materiales V-MCM-41(X).

Muestra	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
MCM-41	35,50	40,99
V-MCM-41(0,5%)	36,92	42,63
V-MCM-41(1%)	37,42	43,20
V-MCM-41(2%)	37,65	43,47

$$a_0 = \text{parámetro de red} = 2d_{100}/\sqrt{3}$$

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción de N₂ del soporte MCM-41 y de los catalizadores preparados. Se observa que la isoterma del material MCM-41 de partida (Figura 2a) es del tipo IV, característica de materiales mesoporosos, y de este tipo de sólidos de la familia M41S, donde existe un punto de inflexión a presiones relativas intermedias, que es característico de la condensación capilar en mesoporos uniformes. De igual manera, a presiones relativas bajas se observa el llenado de poros de menor tamaño (microporosidad) que participan significativamente en el área específica, y que es producto del uso de un cosurfactante. También, se aprecia claramente que todos los catalizadores presentan el mismo tipo de isoterma, lo que comprueba que todos ellos retienen la naturaleza mesoporosa del soporte. Sin embargo, se aprecia que al aumentar la cantidad de vanadio disminuye la cantidad de N₂ adsorbida y se reduce el tramo producto de la condensación en mesoporos, producto en la disminución de volumen de poro y a un colapso de la estructura porosa producto de la deposición de vanadio en los poros del material. En la Tabla 2 se resumen las propiedades texturales del material MCM-41 de partida y de los catalizadores preparados, V-MCM-41(X).

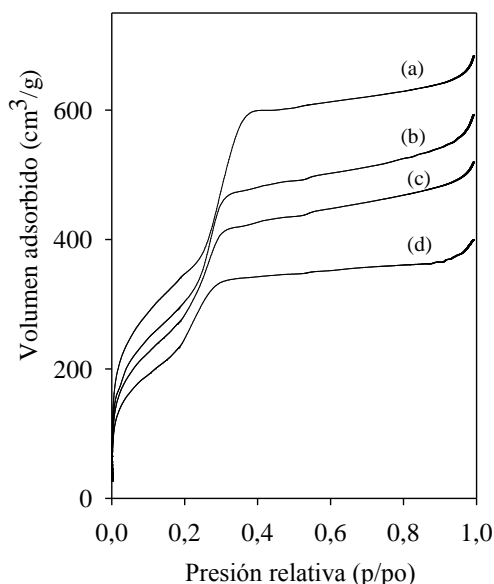


Figura 2. Isotermas de adsorción de los materiales (a) MCM-41, (b) V-MCM-41(0,5%), (c) V-MCM-41(1%) y (d) V-MCM-41 (2%).

Tabla 2. Propiedades texturales del material MCM-41 de partida y de los catalizadores preparados.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_{BJH} (Å)
MCM-41	860	0,75	38
V-MCM-41(0,5%)	748	0,68	34
V-MCM-41(1%)	677	0,61	30
V-MCM-41(2%)	618	0,51	26

S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda.

De la Tabla 2 se corrobora la elevada área específicas del material MCM-41, y que era esperado como una característica de este tipo de sólidos. Se aprecia una reducción gradual de este valor en los catalizadores preparados, y que claramente está asociado a la cantidad de vanadio incorporado. Esto se puede atribuir a varios factores, entre ellos la destrucción parcial de la estructura porosa debido a la sorción de H_2O , al aumento de masa por unidad de área producido por las impregnaciones y posterior tratamiento térmico y a la naturaleza hidrofóbica del soporte. Se descarta como posible efecto un bloqueo de los poros por la migración de la fase oxidica, debido al bajo porcentaje de impregnación de los mismos, y todos estos factores claramente están también relacionados con las disminuciones de los valores de V_p y D_{BJH} .

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de los catalizadores V-MCM-41(X). En los espectros se observan las bandas características de la red Si-O-Si simétrica y antisimétrica en la región entre 1300 a 400 cm^{-1} .

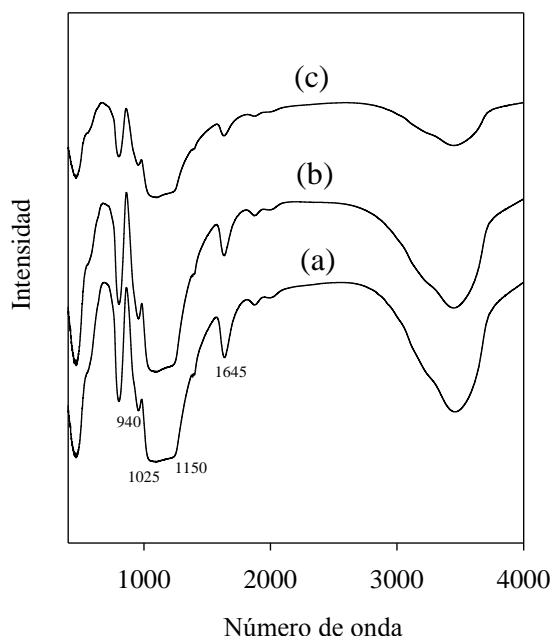


Figura 3. Espectro de FTIR de los catalizadores: (a) V-MCM-41(0,5%), (b) V-MCM-41(1%), (c) V-MCM-41(2%).

También, se observa una reducción gradual en la banda a 1645 cm^{-1} lo cual podría deberse a la condensación entre los grupos silanoles con la formación de enlaces siloxano que reaccionan con el V_2O_5 reteniéndolo en las paredes de los poros. Esto confirma lo propuesto en los resultados de rayos X, donde se observó una expansión de la estructura con la cantidad de vanadio incorporado. Por otro lado, también se observa una reducción en las bandas a 940 cm^{-1} correspondiente al modo de deformación de los grupos Si-OH terminales, a 1025 y 1150 de la tensión antisimétrica Si-O-Si y de tensión Si-O de la red de sílice, lo cual sugiere el rompimiento de la red Si-O-Si y la formación de nuevas estructuras Si-O-V [11]

Las microfotografías de transmisión de los sólidos preparados se presentan en la Figura 3. En la microfotografías de transmisión a campo claro del material MCM-41 (Figura 3(a)) se puede observar que cuando el haz de electrones interactúa con la muestra en dirección paralela se forman líneas muy bien ordenadas debido a la orientación del MCM-41, y que representa un arreglo poroso ordenado característico de estos materiales, conocido como panal de abejas.

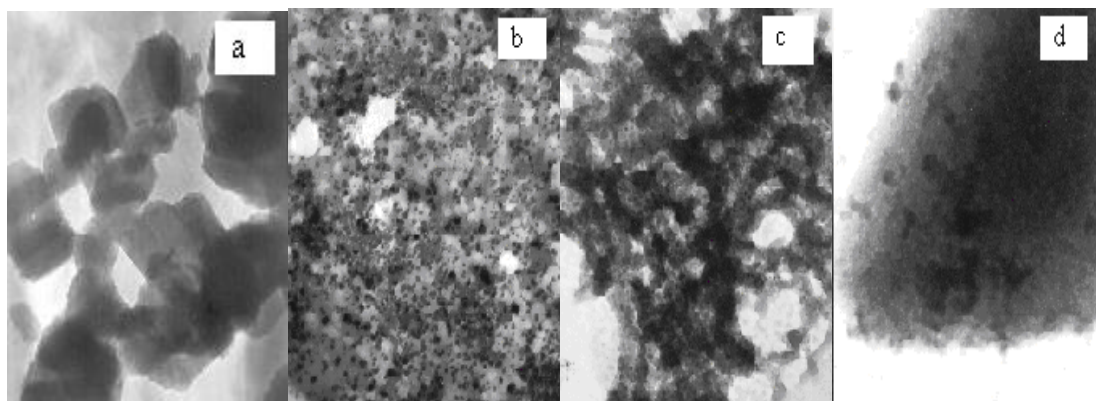


Figura 3. Microfotografías de transmisión de los materiales: (a) MCM-41, (b) V-MCM-41(0,5%), (c) V-MCM-41(1%) y (d) y V-MCM-41(2%).

Las microfotografías de los vanadosilicatos muestran dos fases diferenciadas. Una de ellas, característica de la estructura porosa del material MCM-41 usado como soporte y la otra de puntos oscuros, distribuidos en forma aleatoria y con diferentes formas, que pueden ser asociadas a la presencia de la fase oxidada de vanadio sobre la estructura, la cual está heterogéneamente dispersa. Esta fase de vanadio corresponde a su estado de oxidación más estable V^{5+} en la forma cristalina de V_2O_5 , lo cual fue evidenciado por XPS, de acuerdo con los valores de energía de enlace $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para todos los catalizadores preparados. Los espectros XPS de los catalizadores V-MCM-41(X) se muestran en la Figura 4, y los mismos concuerdan con el espectro teórico del V_2O_5 reportado en la bibliografía, mostrando las señales en el rango de energía de enlaces esperado [12].

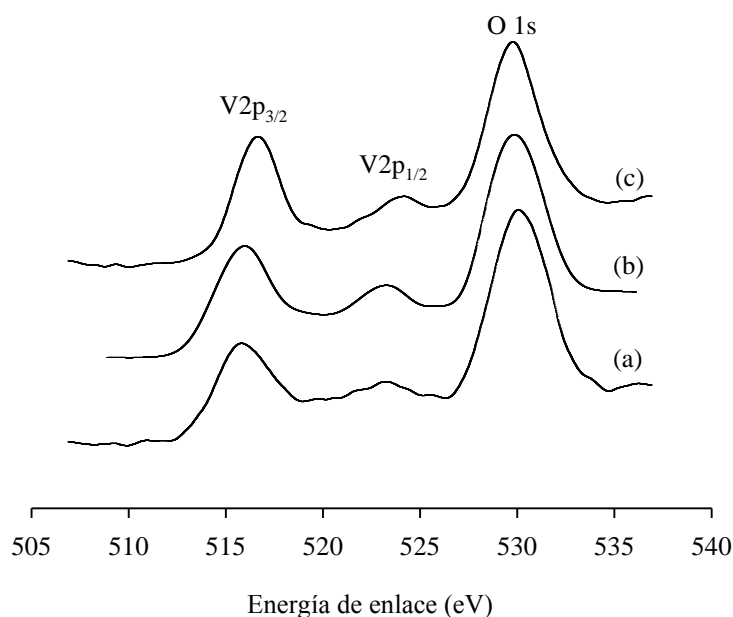


Figura 4. Espectros XPS de los catalizadores: (a) V-MCM-41(0,5%), (b) V-MCM-41(1%) y V-MCM-41(2%).

En la Tabla 3 se observan los valores de energía de enlace de los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del vanadio, los cuales se encuentran en el rango esperado. Igualmente, se observa una separación constante entre ambas señales.

Tabla 3. Energías de enlace de las señales del vanadio para los materiales V-MCM-41(X).

Material	$2p_{1/2}$ (eV)	$2p_{3/2}$ (eV)	Δ
V-MCM-41(0,5%)	524,4	516,8	7,6
V-MCM-41(1%)	524,6	517,0	7,6
V-MCM.41(2%)	524,4	516,9	7,5

La Tabla 4 muestra los porcentajes de conversión para los catalizadores preparados. El material V-MCM-41(2%) presentó una conversión máxima de 52,6%, y hay una clara relación entre porcentaje de conversión y la cantidad de vanadio; a mayor cantidad de vanadio incorporado, se obtiene un mayor porcentaje de conversión

Tabla 4. Valores de conversión y selectividad de los catalizadores V-MCM-41(X).

Muestra	% de Conversión	%Selectividad al Pentanal
V-MCM-41(0,5%)	41,7	89%
V-MCM-41(1%)	49,9	86%
V-MCM-41(2%)	52,6	55%

En todos los casos, se produjo el aldehído esperado (pentanal), sin embargo también se produjeron otros productos secundarios menores, entre ellos otros aldehídos de menor longitud de cadena, ácidos carboxílicos, entre otros. También, se puede observar claramente

que hay una relación inversa entre la selectividad de los materiales hacia el producto esperado y la cantidad de vanadio en los sólidos, lo que indica que a mayores cantidades de vanadio se generan catalizadores más activos, pero menos selectivos. El hecho de que los iones de vanadio se incorporan a la estructura, y no son depositados en la superficie de las paredes de los poros como una fase oxídica, puede minimizar la formación de agregados de especies de vanadio. A bajos contenidos de vanadio, con una densidad nominal del metal menor o igual que $0,2$ átomos de V. nm^{-2} , se asegura la presencia de especies monoméricas de vanadio altamente dispersas en la superficie de los poros [13]. Mientras que al incrementar el contenido de vanadio puede decrecer la selectividad debido a la formación de polivanadatos o agregados de especies de vanadio. En base a estos resultados, el material V-MCM-41(1%) se puede sugerir como el mejor catalizador, puesto que a pesar que presentó un porcentaje de conversión ligeramente inferior al del material V-MCM-41(2%) tiene una mejor selectividad hacia el producto deseado, por lo que esa cantidad de vanadio parece ser la óptima para producir especies monoméricas más altamente dispersas y activas en la superficie del sólido.

CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores vanadosilicatos mesoporosos usando un material MCM-41 como soporte. La fase oxídica presentó su estado de oxidación V^{5+} , y esta se incorporó a la estructura del soporte a través de anclaje vía grupos silanoles, produciendo la expansión de la estructura. Los catalizadores fueron activos en la prueba catalítica usada, y se observó que la actividad catalítica aumenta con la cantidad de vanadio incorporado, pero disminuía la selectividad de los sólidos. Se sugiere que el mejor catalizador, por todas sus características, fue el material V-MCM-41(1%).

AGRADECIMIENTOS

ELBG le agradece al FONACIT por el apoyo económico para la realización de este trabajo, a través del Proyecto N° 2011001359.

REFERENCIAS

1. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.J. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schelenker. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature* 359 (1992) 710.
3. P.M. Michalakos, K. Birkeland, H.H. Kung. *J. Cat.* 158 (1996) 349.
4. M.L. Nieto, P. Concepción, S. Dejoz, H. Knozinger, F. Melo, M.I. Vázquez. *J. Cat.* 189 (2000) 147.
5. J. McGregor, "Metal oxide catalysis". WILEY-VCH. Weinheim, Alemania, 2009. Cap. 5.
6. M. Liu, S.H. Xie, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan. *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 5941.
7. C. Wang, J.G. Chen, T. Xing, Z.T. Liu, Z.W. Liu, J. Jiang, J. Lu. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3602.
8. M. Setnička, P. Čičmanec, R. Bulánek, A. Zúkal, J. Pastva. *Cat. Lett.* 144 (2014) 50.
9. A. Teixeira-Neto, L. Marchese, H.O. Pastore. *Quim. Nova* 32 (2009) 463.
10. S.J. Datta, W.K. Moon, D.Y. Choi, I.C. Hwang, K.B. Yoon. *Angew. Chem.* 126 (2014) 7331.
11. R. Dimitrova, M. Spassova, K. Kostova, T. Tsoncheva, L. Ivanova, C. Minchev. *App. Cat. A: Gen.* 303 (2006) 207.
12. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy". Perkin-Elmer Corporation, Estados Unidos, 1992, p 74-75.
13. G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller. *App. Cat. A: Gen.* 302 (2006) 48.