

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES Y QUÍMICAS DE MATERIALES Ti-SiO₂ CRISTALINOS

Luis A. Rios, Gloria Restrepo, Juan M. Marín, Alexander Franco y W.F. Hölderich*
Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
**Instituto de Tecnología Química y Catálisis Heterogénea RWTH, Alemania*

RESUMEN

Centros discretos de Ti^{IV} dispersos en una matriz del tipo SiO₂ actúan como fuertes aceptores de electrones por lo cual son útiles para la activación de moléculas o funcionalidades químicas densas en electrones. La cantidad de estos centros, su dispersión, accesibilidad y coordinación determinan su eficiencia química. Varios materiales Ti-SiO₂ se caracterizaron mediante DRX, FTIR, UV-Vis e isotermas de adsorción de N₂ para determinar la dispersión del titanio, su coordinación química y accesibilidad, así como la cristalinidad, porosidad y superficie específica de la matriz de SiO₂. Este estudio permitió correlacionar el ambiente fisicoquímico del titanio y las propiedades texturales del catalizador con su efectividad en la activación de enlaces O-O presentes en moléculas tipo peróxidos.

ABSTRACT

Discrete Ti^{IV} centers dispersed in a SiO₂ matrix act as strong electron acceptors, therefore, they are useful in activating molecules or moieties which are electron-rich. The amount, dispersion, accessibility and coordination of these centers determine their chemical efficiency. Several Ti-SiO₂ materials were characterized using DRX, FT-IR, UV-Vis and nitrogen adsorption to evaluate the dispersion, coordination and accessibility of Ti centers as well as the crystallinity, porosity and surface area of the SiO₂ matrix. This study allows a correlation between the chemical environment of titanium, textural properties of the catalyst and its performance in the activation of O-O bonds present in peroxides.

Ti-SiO₂ en su forma cristalina hexagonal, conocido como Ti-MCM-41, ha sido reportado que es un catalizador muy efectivo para activar peróxidos durante la epoxidación de alquenos de gran tamaño molecular, debido a la gran accesibilidad al titanio que brindan sus amplios poros (20-40 Å de diámetro) [1]. También es ampliamente conocido que solo átomos de titanio que están en coordinación tetraédrica dentro de la matriz de SiO₂ son activos para esta reacción [2]. Sin embargo, no se ha estudiado en detalle el efecto de las propiedades texturales del catalizador en la eficiencia química para este tipo de reacciones. En este trabajo se estudiaron las propiedades texturales y químicas más importantes que inciden sobre la actividad de Ti-MCM-41 para la epoxidación de alquenos voluminosos tales como el oleato de metilo (diámetro molecular promedio de 9 Å).

Los materiales Ti-MCM-41 se sintetizaron siguiendo el procedimiento desarrollado por Niessen et al. [3]. El contenido de titanio se varió cambiando la cantidad de la fuente de titanio en el gel de síntesis, de esta forma se obtuvieron cuatro catalizadores: Ti-MCM-41(0.8), Ti-MCM-41(2.2), Ti-MCM-41(2.7) y Ti-MCM-41(2.9); el número en paréntesis indica la relación molar Ti/Si, multiplicada por 100, la cantidad de Si y Ti se determinó usando espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES). El arreglo cristalino hexagonal de estos catalizadores se

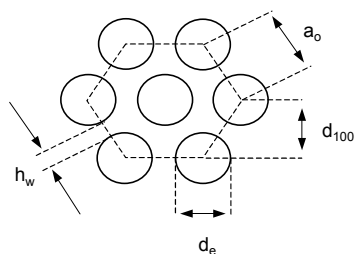
determinó por difracción de rayos X (XRD); todos los materiales muestran un pico a 2.2° asignado al plano de difracción 100 correspondiente a una simetría hexagonal, en el caso de Ti-MCM-41(2.7) y Ti-MCM-41(2.9) se observan dos picos adicionales de orden superior los cuales corresponden a los planos de difracción 110 y 200. Para evaluar el estado del titanio en la red de los catalizadores se realizaron análisis de infrarrojo (FT-IR) y ultravioleta (UV-Vis), los cuales se describen en detalle puesto que permiten explicar el desempeño catalítico del material. Los análisis FT-IR se realizaron usando la técnica de pastillas con KBr bajo atmósfera de aire seco; se observaron cuatro bandas de absorción características: i) una banda a 810 cm^{-1} producida por las vibraciones de estiramiento simétrico y doblamiento de los enlaces Si-O-Si, ii) dos a 1085 cm^{-1} y a 1220 cm^{-1} producidas por el estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si y iii) la banda a 960 cm^{-1} que resulta de la superposición de los estiramientos de los grupos Si(OH) con el estiramiento asimétrico del grupo Si-O-Ti. Esta última banda es entonces una evidencia, aunque no decisiva, de la incorporación de Ti en posiciones tetraedrales de la red de SiO_2 . Otro aspecto importante del espectro infrarrojo es que los catalizadores no muestran bandas de absorción en la región $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, en la cual absorberían especies TiO_2 presentes como fase separada [4].

Los análisis UV-Vis se realizaron por la técnica de reflectancia difusa. Ninguno de los materiales muestra absorción en la región de 340 nm , que es la longitud de onda en la cual la anatasa y estructuras relativamente grandes de Ti_xO_y absorberían. Todas las muestras presentan máximos de absorción entre $208\text{-}220\text{ nm}$, correspondiente a transiciones de nivel a nivel debidas a centros de Ti aislados [5].

Se realizaron análisis de adsorción de nitrógeno para determinar algunas propiedades físicas importantes para entender el desempeño catalítico: área superficial total, volumen de mesoporos y diámetro promedio de los mesoporos. Estos resultados, junto con los análisis XRD y de densidad real del sólido, permitieron determinar algunas propiedades texturales que ayudan a entender la actividad catalítica observada. Las isoterms de adsorción de nitrógeno de los materiales Ti-MCM-41(0.8), Ti-MCM-41(2.7) y Ti-MCM-41(2.9) muestran lazos de histéresis con la forma de triángulo y paralelogramo que corresponden al tipo I de la clasificación IUPAC, mientras que el material Ti-MCM-41(2.2) no muestra un lazo de histéresis, mas tarde se verá que esto se debe al pequeño tamaño de poro de este catalizador. Usando los métodos BET para la superficie total y BJH para el volumen total de los poros, así como la densidad del sólido (medida en un autopicnómetro con helio a 26°C) y el patrón de difracción de rayos X, se desarrolló el siguiente modelo (ver esquema) para calcular las otras propiedades texturales de la tabla: porosidad interna, parámetro de celda unitaria, diámetro promedio de mesoporos, superficie externa (excluyendo la superficie dentro de los cilindros) y espesor de pared.

La actividad catalítica para la activación de hidroperóxido de tert-butilo en la epoxidación de oleato de metilo siguió en orden $\text{Ti-MCM-41(0.8)} > \text{Ti-MCM-41(2.2)} > \text{Ti-MCM-41(2.9)} > \text{Ti-MCM-41(2.7)}$.

Material	A_{tot} m^2/g Área superfic. total	$V_p \text{ cm}^3/\text{g}$ Volumen total poro	ρ g/cm^3 Densidad real sólido	ε Porosidad interna	$2\theta_{100}$ ° 2 θ re-flexion 100	a_0 Å Parámetro celda unitaria	d_e Å Diámetro mesoporo prom.	A_{ext} m^2/g Superficie extrema	h_w Å Espesor de pared
Ti-MCM-41(2,7)	1179	1,03	2,3	0,71	2,2	46,4	41,0	169,2	5,4
Ti-MCM-41(2,9)	1354	0,72	2,5	0,64	2,8	36,4	30,5	416,2	5,9
Ti-MCM-41(0,8)	1152	0,24	2,3	0,36	2,4	42,5	26,8	792,3	15,7
Ti-MCM-41(2,2)	1193	0,15	2,3	0,26	2,9	35,2	18,9	870,3	16,3



$$\varepsilon = V_p \rho / (V_p \rho + 1)$$

$$a_0 = (2 / \sqrt{3}) (\lambda / (2 \text{ sen} 2\theta_{100}))$$

$$d_e = a_0 \sqrt{2 \varepsilon (\sqrt{3}) / \pi}$$

$$A_{\text{ext}} = A_{\text{tot}} - 4 V_p / d_e$$

$$h_w = a_0 - d_e$$

Este orden de actividad indica que los parámetros más importantes para lograr una buena actividad del catalizador son i) tener los centros de titanio bien dispersos y aislados, lo cual se logra con bajas cargas del metal y asegurando absorciones en el ultravioleta por debajo de 250 nm, mientras que en el infrarrojo la presencia de una banda alrededor de 960 cm^{-1} y la ausencia de absorción a $700\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ son condiciones necesarias, y ii) para la epoxidación de moléculas voluminosas, como el oleato de metilo, el catalizador debe tener un alta superficie externa puesto que se presentan limitaciones difusionales de la molécula al interior de los poros cilindricos. Finalmente, un alto espesor de pared contribuye a una mayor estabilidad del arreglo cristalino.

Referencias

- [1]. M.A. Cambor, A. Corma, *Chem. Commun.*, (1997), 795.
- [2]. R.A. Sheldon, *J. Mol. Cat.*, 7, (1980), 107
- [3]. T.E. Nießen, J.P. Niederer, *Microporous Mater.*, 21, (1998), 67.
- [4]. M. Rigutto, Vanadium and Titanium-containing Molecular Sieves, Ph. D Thesis, Technische Universiteit Delft, (1996), 28.
- [5]. A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, *J. Colloid. and Interf. Sci.*, 207, (1998), 159