

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS CATALYSTS TYPE MCM-41 AND SBA-15 MODIFIED WITH 12-TUNGSTOPHOSPHORIC ACID

Pedro Rodríguez<sup>1</sup>, Fernando Aguirre<sup>1</sup>, Eleida Sosa<sup>1</sup>, Edder García<sup>1</sup>, Marlin Villarroel<sup>1</sup>,  
Álvaro Uzcategui<sup>1</sup>, Héctor Del Castillo<sup>1</sup>, Ernesto Bastardo<sup>2</sup>, Freddy Imbert<sup>1</sup>.

### ABSTRACT

Mesoporous materials (MCM-41 and SBA-15) were hydrothermal synthesized at 373 K, using bromide, cetyl-trimethyl-ammonium (CTMABr) as a directing structural agent. The catalysts were prepared with different percentages of tungstophosphoric acid (10, 15, 20, 25, 30% w/w) in methanol under stirring. The solids were characterized by XRD, Nitrogen physisorption, SEM and EDX. The XRD results suggest that the synthesized samples are consistent with mesoporous structures. Nevertheless, the diffractograms of the samples with low percentages (<25%) of acid, show no diffraction peaks, however, at high percentage, there are diffraction lines that correspond to aggregates of tungstophosphoric acid. The surface area decreases with increasing the percentage of acid in sample, while the morphological analysis of impregnated samples show no appreciable change in the presence of acid. This suggests that acid particles are highly dispersed.”

**Key words:** alkylation, MCM41, SBA15, superacid

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SBA-15 MODIFICADOS CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO

### RESUMEN

Las sílicas mesoestructuradas desde que se sintetizaron por primera vez en 1992, han representado una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos y más recientemente en los catalizadores homogéneos, debido a su elevada área superficial (>800 m<sup>2</sup>gr<sup>-1</sup>) y estabilidad hidrotérmica. No obstante, al estar constituidas solamente por silicio y oxígeno no presentan ningún tipo de actividad química. Entonces la impregnación húmeda es una efectiva opción para proveer a estos sólidos de actividad. Por medio de esta técnica se incorporan sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos las especies activas. En este caso en particular, dos especies de sílicas mesoporosas del tipo MCM-41 y SBA-15 fueron impregnadas con ácido tungstenofosfórico. Este ácido es un sólido cuya acidez supera a la encontrada para el ácido sulfúrico, lo cual permite catalogarlo como un superácido. Las reacciones de alquilación comercialmente se llevan a cabo en presencia de ácido fluorhídrico (HF), lo que representa un elevado riesgo de contaminación y seguridad, debido a su alto poder corrosivo. Una excelente opción a este tipo de sustancias reactantes en las reacciones de alquilación la constituye el empleo de catalizadores heterogéneos. Las sílicas MCM-41 y SBA-15 impregnadas con ácido tungstenofosfórico, además de proveer una

<sup>1</sup> Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup> Laboratorio de Análisis Químico, Universidad Nacional Experimental Sur del Lago (UNESUR), Santa Bárbara del Zulia, Zulia, Venezuela. pedrojrs@ula.ve

alta acidez y elevada área superficial, constan de un sistema amplio de mesoporos ( $D_p = 20$  y  $50$  nm). Esto permite que moléculas pequeñas (n-pentano e isobuteno) se conviertan en moléculas relativamente grandes (isononano), las cuales contribuyen a mejorar el octanaje de las gasolinas. Los materiales mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) fueron sintetizados hidrotérmicamente a  $373\text{K}$  utilizando CTMABr (bromuro de cetil-trimetil-amonio) como agente estructural. Los catalizadores fueron preparados con diferentes porcentajes de ácido tunstenofosfórico (10, 15, 20, 25, 30% p/p) en metanol bajo agitación. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Fisisorción de  $\text{N}_2$ , SEM y EDX. Los resultados de DRX sugieren que las muestras sintetizadas se corresponden con estructuras mesoporosas. Además los difractogramas de las muestras a porcentajes bajos ( $<25\%$ ) de ácido no muestran picos de difracción; no obstante, a porcentajes altos se observan algunos picos de difracción correspondientes quizás a agregados del ácido tunstenofosfórico. Los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes, en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

**Palabras clave:** superácidos, alquilación, SBA-15, MCM-41

## INTRODUCCIÓN

Las silicas mesoestructuras desde su descubrimiento por los investigadores de la Corporación Mobil<sup>1-3</sup>, han sido ampliamente estudiadas y usadas en distintas reacciones catalíticas y como agentes adsorbentes, debido a sus propiedades únicas como son: 1) distribución de tamaño de poro estrecha en el rango de la mesoporosidad ( $2 - 50$  nm). 2) Elevada área superficial ( $>700$   $\text{m}^2$   $\text{g}^{-1}$ ). 3) Gran volumen de poro ( $>0.7$   $\text{cm}^3$   $\text{g}^{-1}$ ). Los primeros sólidos mesoporosos ordenados sintetizados exitosamente fueron los de la familia M41S, en particular las estructuras más importantes corresponden a MCM-41 (Mobil Crystalline Materials-N°41), la cual posee un sistema de poros unidimensional con un arreglo hexagonal. MCM-48 con sistemas de poros tridimensionales y arreglo cúbico y la MCM-50 con sistemas de poros unidimensional y arreglo laminar. De esta familia la MCM-41 es la mejor caracterizada, debido a la simplicidad de los sistemas de canales y la facilidad de síntesis, no obstante, la MCM-48 ha ganado relevante importancia frente a la MCM-41 debido a su sistema tridimensional de poros y su mayor estabilidad hidrotérmica. Otra familia interesante de estas sílices mesoestructuradas es la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de California, en Santa Bárbara por los profesores D. Zhao y G. Stucky<sup>3</sup>. La SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que  $2$  nm) que conecta entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material. Sistemas con poros amplios permite alojar en el interior de estos sólidos especies activas para reacciones catalíticas ya sean del tipo redox, ácida, básica, enzimática y hasta enantioselectivas; dichas especies pudieran ser voluminosas tales como los heteropoliácidos. Los heteropoliácidos son macromoléculas que exhiben una acidez cercana a la superácidos ( $>\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por lo cual han despertado gran interés en las reacciones de transformación de hidrocarburos, no obstante, sus aplicaciones prácticas se han visto limitadas debido a su baja área superficial (aprox.  $5$   $\text{m}^2$   $\text{g}^{-1}$ ) como consecuencia de la ausencia de poros. Los heteropoliácidos han sido dispersados sobre distintos soportes como sílices amorfas<sup>4,5</sup> (MCM-41)<sup>5,6</sup>, SBA-15<sup>3,7</sup>, y óxidos metálicos<sup>7,8</sup> permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas

reactantes a un mayor número de sitios Brønsted. En este trabajo los materiales mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) fueron sintetizados hidrotérmicamente a 373K utilizando CTMABr (bromuro de cetil-trimetil-amonio) como agente estructural. Los catalizadores fueron preparados con diferentes porcentajes de ácido tungsténico (10, 15, 20, 25, 30% p/p) en metanol bajo agitación. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Fisisorción de  $N_2$ , SEM. Los resultados de DRX sugieren que las muestras sintetizadas se corresponden con estructuras mesoporosas. Además, los difractogramas de las muestras a porcentajes bajos (<25%) de ácido no muestran picos de difracción; no obstante, a porcentajes altos se observan algunos picos de difracción correspondientes quizás a agregados del ácido tungsténico. Los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes; en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

### PARTE EXPERIMENTAL

**Síntesis del soporte MCM-41.** El soporte fue sintetizado utilizando como agente estructural el CTMABr (MERCK, 98%) (bromuro de cetil-trimetil-amonio), TEOS (tetraetil ortosilicato) (Sigma-Aldrich, 98%) como fuente de silicio e hidróxido de amonio (Fisher Scientific, 30%). Las relaciones molares del gel de síntesis fueron 1 TEOS :

0,15 CTMABr : 1,64  $NH_4OH$  : 126  $H_2O$ . El CTMABr fue disuelto en agua desionizada bajo agitación y leve calentamiento (310K) durante 5 min; seguidamente se adicionó el hidróxido de amonio y luego el TEOS. El gel de síntesis se trasladó a un autoclave de acero inoxidable y se agitó durante 15 horas a 373K. El sólido fue filtrado y lavado repetidamente con agua desionizada y etanol. El soporte se secó en una estufa a 358K por 24h. La calcinación fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 793 K a una rampa de calentamiento de 1 K/min, permaneciendo a esta temperatura por 10 h en flujo de aire a 100 ml/min.

**Síntesis del soporte SBA-15.** Se llevó a cabo por tratamiento hidrotérmico de acuerdo al método reportado por Stucky y colaboradores<sup>3</sup>. En este caso el agente director es el copolímero Pluronic P123 ( $C_3H_6O.C_2H_4O$ )<sub>x</sub> (Poli (etilenglicol) – Polibloque (propilenglicol) Polibloque (etilenglicol) Aldrich). La reacción de síntesis se lleva a cabo en medio ácido y la relación molar entre los reactantes es  $6,9 \cdot 10^{-4}$  copolímero : 0,041 TEOS : 0,24HCl : 6,67 $H_2O$ . El copolímero fue disuelto en HCl (Riedel de Hæn, 37%), para la completa disolución del copolímero la temperatura se elevó a 308K; seguidamente se adicionó el TEOS y la solución resultante se mantuvo en agitación continua por 20h a la misma temperatura. El gel de síntesis se trasladó a un autoclave de acero con camisa de teflón y sometido a calentamiento estático a 373K por 24h. El sólido blanco resultante fue filtrado y lavado repetidamente con una solución agua:etanol (50:50). El soporte fue secado a 358K por 24h y calcinado desde temperatura ambiente hasta 773K a una rampa de calentamiento de 1K/min por 10h en aire sintético a 100 ml/min.

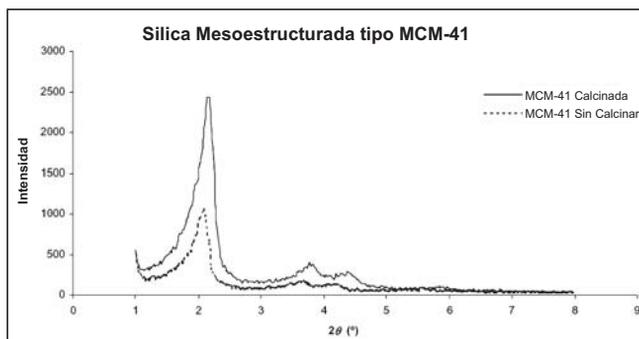
**Impregnación del soporte MCM-41 con ácido tungsténico.** La MCM-41 y la SBA-15, ambos soportes mesoporosos fueron impregnados con ácido tungsténico (HPW, MERCK,  $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ ) en soluciones de metanol (Fischer Scientific 99,9%). La relación solvente soporte fue de 10 ml por gramo. La masa de ácido tungsténico requerida para obtener los distintos porcentajes (10, 15, 20, 25, 30% p/p) fue disuelta en metanol, el soporte fue añadido a esta solución y se dejó en agitación continua a temperatura

ambiente por 18h. El solvente fue evaporado en un baño termostatzado a 343 K y el sólido resultante fue secado en una estufa a 358 K por 24 h. Los sólidos obtenidos fueron rotulados como MCM-41 %xHPW y SBA-15 %xHPW y almacenados en un desecador bajo vacío.

**Caracterización.** La sílica mesoestructurada MCM-41 fue caracterizada por DRX en polvo, la data del sólido fue colectada a temperatura ambiente en un difractómetro Philips PW3710 BASED, en modo de reflexión teta/2teta a partir de 1,0 a 8,0° en 2teta con una velocidad paso de 0,020°, con el fin de obtener información detallada de ensamble mesoestructurado. Los difractogramas de los sólidos tipo SBA-15 impregnadas con HPW fueron tomados en un difractómetro Philips PW 1130/90/96 con cámara GUINIER ENRAF MONIUS FR-552, Cu K $\alpha$  como fuente de Rayos X a temperatura ambiente. Los datos fueron recolectados en un rango 2 $\theta$  de 5 a 60°. Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un Micromeritics modelo ASAP 2010. El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S-2500, las muestras por no ser conductoras fueron recubiertas con una capa nanométrica de plata.

## RESULTADOS

**Difracción de rayos – X en polvo.** La figura 1 muestra los patrones DRX correspondiente al sólido mesoestructurado tipo MCM-41 sin calcinar y calcinado.



**Figura 1.** Patrones de DRX de la MCM-41 sin calcinar y calcinada.

Ambos patrones muestran las líneas características de sólidos mesoporosos del tipo MCM-41<sup>9</sup>. Asimismo, los máximos de todas estas líneas en ambos casos; no obstante, en cuanto a intensidad la muestra sin calcinar es menor que la misma muestra calcinada. El proceso de calcinación permite obtener picos de difracción más definidos, esto es debido a la eliminación del agente director. Los patrones de DRX del mesoporoso SBA-15 impregnado con los diferentes porcentajes (10-30%) de HPW se muestran en la figura 2. Claramente se observa cómo a medida que aumenta la cantidad del heteropoliácido soportado, las líneas características de éste se van definiendo con intensidades bien importantes. La presencia de éstas sugiere que la fase soportada sobre el mesoporoso, pudiera estar formando agregados de tamaño más o menos importantes, lo que trae como consecuencia una baja dispersión de la fase activa.

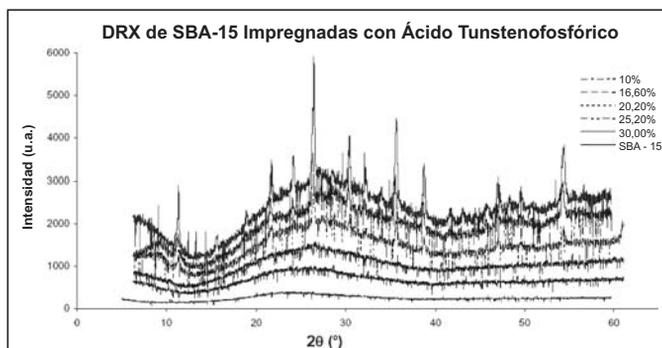


Figura 2. Patrones de DRX de la SBA-15 impregnada con diferentes % de HPW.

Tabla 1. Valores texturales de los sólidos sintetizados

Catalizador	% de ácido HPW	Área ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )*	Volumen de poro ( $cm^3$ )**	Diámetro de poro (nm)**
MCM-41-0	0	1055	0,822	2,623
MCM-41-10	10	893	0,690	2,631
MCM-41-15	15	815	0,608	2,557
MCM-41-20	20	757	0,568	2,649
MCM-41-25	25	738	0,554	2,604
MCM-41-30	30	688	0,487	2,557
SBA-15-0	0	788	1,064	6,053
SBA-15-10	10	673	0,930	6,101
SBA-15-15	15	574	0,617	5,045
SBA-15-20	20	527	0,697	5,638
SBA-15-25	25	503	0,651	5,585
SBA-15-30	30	500	0,651	5,476

\* Calculada por BET

\*\* Calculados por BJH

Los valores de área superficial disminuyen conforme aumentan el porcentaje del ácido sobre los soportes. Esta disminución es debida a la introducción de moléculas del heteropoliácido dentro del sistema de canales de ambos soportes. La presencia de estas moléculas sobre la MCM-41 y la SBA-15 tiene como consecuencia una disminución más acentuada del área superficial y del volumen de poro que en el caso de los valores del diámetro de poro; este comportamiento se evidencia en la gráfica de la figura 3. Los porcentajes relativos de la pérdida de área superficial, volumen y diámetro de poro de los sólidos impregnados son calculados con relación a los valores del material de partida.

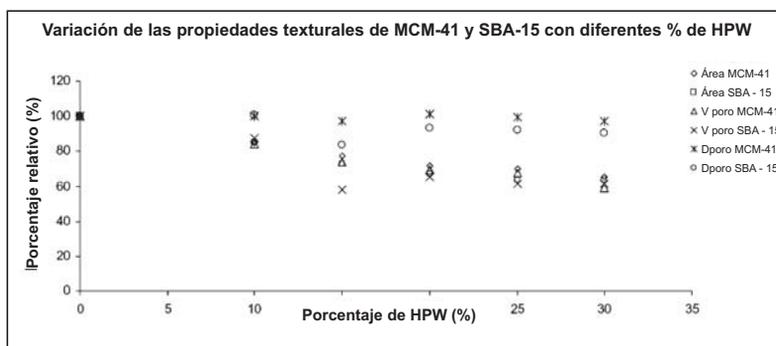


Figura 3. Porcentajes relativos en función de la carga del ácido.

### Microscópica electrónica de barrido

Las micrografías mostradas en la figura 4, presentan la morfología de la MCM-41 de partida (figura 4 AF), la micrografía de la figura 4G, muestra la morfología del HPW 100% (figura 4G). Los análisis fueron tomados a diferentes magnificaciones (5000, 2500 y 500 nm). En todos los casos las partículas presentan un tamaño promedio de 1  $\mu\text{m}$ , y la micrografía hecha a 500 nm (figura 4F) sugiere que las partículas más grandes están recubiertas por otras más pequeñas cuyos diámetros promedio son unos 250 nm. Las partículas del HPW, se presentan como agregados voluminosos (>100 micras) con una morfología irregular en forma de coral. Básicamente los sólidos sintetizados se presentan como partículas esféricas (figura 4C) y también granos sin morfología específica generados por la agregación de estos. En las micrografías de la figura 5 se presentan las morfologías de la MCM-41 impregnada con los diferentes porcentajes de HPW. Se observa que los sólidos resultantes no cambian apreciablemente la forma de las partículas al compararlas con la de partida. Esto puede ser un indicio de que la fase activa se encuentra sobre la superficie del mesoporoso de manera bien dispersa. Por su parte en las figura 6 se muestran las micrografías de los sólidos mesoporosos del tipo SBA-15 como soporte y la misma impregnada con HPW en diferentes porcentajes. Al comparar los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido con aquéllos reportados en la bibliografía<sup>10</sup> se encuentra una gran similitud, indicando que el método de síntesis es eficiente. Las partículas de los mesoporos SBA-15 sin impregnar y después de la impregnación se mantiene en promedio en 1,2  $\mu\text{m}$ ; en cuanto a la forma de las partículas es variada, encontrándose esferas (figuras 6A-E), cadenas tipo cuerdas con tamaños uniformes (figuras 6A,B y D) y hexágonos (figura 6G).

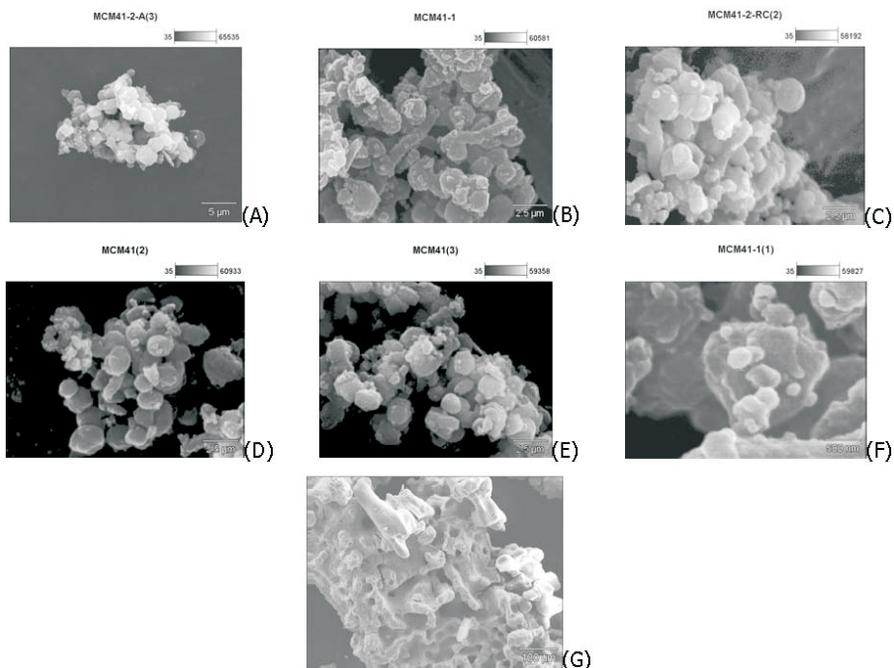


Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A-F) MCM-41 (0%) (G) HPW (100%)

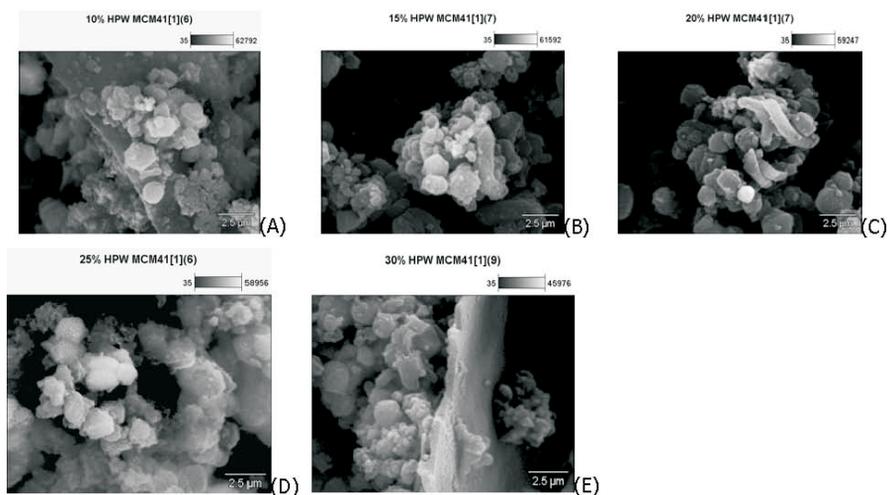
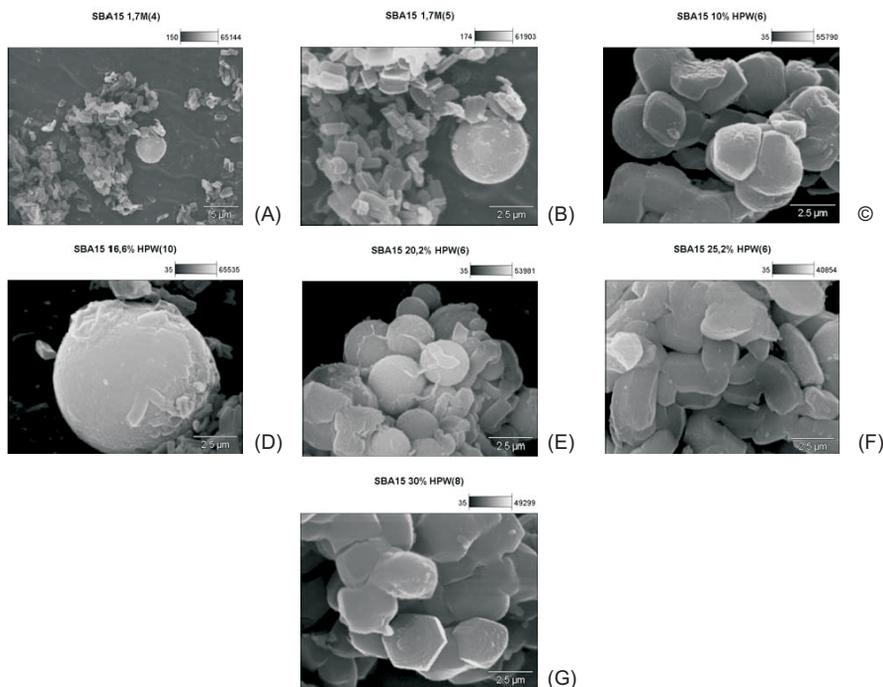


Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A) MCM-41 (10%) (B) MCM-41 (15%), (C) MCM-41 (20%), (D) MCM-41 (25%), (E) MCM-41 (30%)



**Figura 6.** Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A-B) SBA-15 (0%)(C) SBA-15(10%), (D)SBA-15 (16.6%), (E) SBA-15 (20%),(F) SBA-15 (25%), (G) SBA-15 (30%)

## CONCLUSIÓN

Se sintetizaron dos tipos de sílicas mesoestructuradas: la MCM-41 y la SBA-15, ambas se impregnaron con diferentes porcentajes de ácido tungsteno-fosfórico; los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes, en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Beck J. S, Vartuli J. C., Kresge C. T., Roth W. J, Leonowicz C. T., Kresge M. E., K.D. Schmitt, *J.Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
2. Kresge C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J, Vartuli J. C., Beck, J. S, *Nature*, 359 (1992) 710.
3. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, Galen D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552
4. Lefebvre F., J. *Chem.Soc., Chem.Commun.*, 10 (1992) 756.
5. Kozhevnikov, I. V., *Catal. Lett.*, 30 (1995) 241.
6. Kozhevnikov, I. V., Kloetstra, K. R., Sinnema, A, Zandbergen, H. W., Van Bekkum, H., *J.Mol. Catal. A.*, 114 (1996) 287.

7. Madhusudhan Rao P., Wolfson A., Landau M. V., Herskowitz M., *Catal. Comm.*, 5 (2004) 327.
8. Madhusudhan Rao P., Wolfson A., Kababy S., *J. Catal.* 232 (2005) 210.
9. Chen L., Liang J., Weng W., Ye Wang, Wan H., Védrine J. C., *Catal. Comm.*, 5 (2004) 697–701.
10. Anunziata O. A., Beltramone A. R., Martínez M. L., López Belon L., *J. Coll. Inter. Sci.* 315 (2007) 184–190.