

EFFECTO DEL METODO DE REMOCION DEL SURFACTANTE EN LA TEXTURA DE Ti(R)-MCM-41

EFFECT OF SURFACTANT REMOVAL METHOD ON THE TEXTURE OF Ti(R)-MCM-41

T. Klimova-Berestneva^{1*}, J.M. Martínez-Rosales² y J. Ramírez-Solís¹

¹UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Lab 225, Conjunto E, Cd. Universitaria, México D. F. 04510 (México). ²Centro de Investigaciones en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato

Resumen

Se ha estudiado el efecto que tienen el método de remoción del surfactante y el contenido de titanio sobre la estructura y propiedades texturales de los materiales mesoporosos Ti-MCM-41. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por fisisorción de N₂, fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), espectroscopía FT-Raman y de reflectancia difusa UV-vis. (DRS). Entre los dos métodos de remoción del surfactante estudiados, la aplicación de un solvente polar (solución de H₂SO₄ 0.05 M en etanol) resultó ser más efectivo para remover el surfactante y disminuir la destrucción del material mesoporoso durante la calcinación. Las muestras tratadas con este método presentaron un mayor orden en el arreglo hexagonal de los poros (HREM, DRX) y áreas superficiales más grandes. El efecto del aumento del contenido de TiO₂ en los sólidos sintetizados se traduce en una disminución significativa de la intensidad del pico característico de MCM-41 (2θ = 2.2-2.5°) y de las características texturales (S_{BET}, volumen de poros), lo que indica que durante la síntesis es posible incorporar isomórficamente al MCM-41 solamente cantidades pequeñas de titanio.

Palabras clave: estructura, MCM-41, remoción del surfactante, textura, titanio.

Abstract

The influence of the template extraction method and the Ti content on the textural and structural characteristics of Ti-MCM-41 materials is reported. The synthesized solids were characterized by N₂ physisorption, XRF, XRD, HREM, FT-Raman and UV-vis. diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Between the two methods used to remove the surfactant, the application of polar solution (0.05 M H₂SO₄ in ethanol) resulted to be more efficient reducing the destruction of mesoporous material during the calcination step. The samples prepared by this method demonstrated more ordered hexagonal pore structure (HREM, XRD) with higher values of specific surface area and pore volume. The order of hexagonal arrangement of pores in Ti-MCM-41 materials and their textural characteristics (S_{BET} and total pore volume) decrease with the TiO₂ content indicating that it is possible to incorporate isomorphically into the MCM-41 framework during the synthesis only small amounts of TiO₂.

Key words: structure, MCM-41, surfactant removal, texture, titanio.

1. Introducción

En la actualidad, la necesidad de aumentar la eficiencia de los catalizadores industriales de diferentes procesos catalíticos (hidrotratamiento de las fracciones pesadas del petróleo, oxidación de moléculas orgánicas, síntesis orgánica fina, etc.) ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas, basadas en la aplicación de nuevas fases activas, soportes

con una estructura porosa adecuada al tipo de moléculas a procesar, con una funcionalidad ácida modificada, etc.

En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención de muchos investigadores es atraída por materiales mesoporosos de la familia MCM-41, sintetizados recientemente (Kresge y col., 1992; Franke y col., 1995), los cuales poseen altas áreas superficiales (800-1400 m²/g) y poros de diámetro entre 20 y 100 Å.

*Autor para la correspondencia: E-mail: klimova@servidor.unam.mx
Fax: (525) 622-53-66

En la síntesis de MCM-41 las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes-directores de la estructura (“structure-directing agents”), alrededor de las cuales se organizan las especies inorgánicas, normalmente silicatos, presentes en la mezcla reaccionante. Al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros. El material MCM-41 formado por el SiO₂ puro es bastante inerte químicamente, lo que limita su aplicación como catalizador ó soporte catalítico. Por lo tanto, en los últimos años, muchos esfuerzos se encaminaron a incorporar Al, Ti, Zr, B, V, etc. en la estructura de la MCM-41 (Blasco y col. 1995; Maschmeyer y col. 1995; Rhee y col. 1997; Tanev y col., 1994); para dar al material la acidez deseada o propiedades redox.

La incorporación de en la MCM-41, de nuestro punto de vista, es bastante interesante debido a un gama amplio de posibles aplicaciones de estos materiales. Anteriormente, diferentes zeolitas microporosas con base en sílica modificada con titania fueron usados como catalizadores activos en oxidación (Tanev y col., 1994). Por ejemplo, las zeolitas TS-1 y TS-2 fueron activos y selectivos para la oxidación de fenol a catecol e hidroquinona (Reddy y col., 1990; Thangaraj y col., 1990), olefinas a epóxidos (Clerici y col., 1991) y alcanos a alcoholes y cetonas. La zeolita Ti-Beta fue aplicada para la oxidación de cicloalcanos, ciclohexenos y alcoholes cíclicos (Corma y col., 1994). En este caso la zeolita Ti-Beta resultó ser más activa para la oxidación de moléculas cíclicas que las zeolitas TS-1 y TS-2, lo que fue atribuido al tamaño mayor de sus poros (Cambor y col., 1992). Sin embargo, la oxidación de moléculas grandes (de tamaño mayor de 7 Å), que se usan frecuentemente en la síntesis fina, no puede ser realizado eficientemente con las zeolitas cristalinas microporosas que existen hoy en día, debido a que el tamaño de sus poros es

tan pequeño que no permite la difusión de moléculas grandes a su interior.

Para extender el proceso de oxidación y hacerlo aplicable tanto a las moléculas de substrato grandes como pequeñas, es necesario disponer del material formado por los óxidos de Titanio y Silicio pero con la porosidad en el rango de mesoporos. Para este fin podrían ser aplicados los nuevos materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Titanio.

Otra aplicación interesante que podrían encontrar los sólidos Ti-MCM-41 es como soporte en los catalizadores de hidrotatamiento (HDT) (Klimova y col., 2001). Esto se debe a que la titania se conoce como un soporte que promueve la actividad de las fases activas de Ni y Mo. La desventaja de TiO₂ pura como soporte es su baja área superficial específica (10-30 m²/g). Un material que contenga el Titanio, pero con el área específica en un orden mayor, tal como Ti-MCM-41, permitiría obtener un catalizador de HDT varias veces más activo que el soportado en TiO₂.

Por todo lo anterior, se puede concluir que los soportes y catalizadores basados en nuevos materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 presentan interés y pueden ser aplicados en diferentes campos de química catalítica. Sin embargo, actualmente no se conoce claramente el efecto que tiene sobre las propiedades físico-químicas de los MCM-41 obtenidos, la naturaleza y cantidad de Titanio incorporado, así como la influencia de diferentes variables de síntesis. En el presente trabajo se analiza el efecto que tiene el contenido de Titanio y el método de remoción del surfactante sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales Ti-MCM-41.

2. Metodología experimental

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 fueron sintetizados de acuerdo a la metodología reportada anteriormente (Franke y col., 1995), usando sílica coloidal Ludox TM-40 (40 % en peso de SiO₂, Aldrich), n-butóxido de Titanio (97 % pureza, Aldrich) y, como surfactante, cloruro de hexadeciltrimetilamonio (solución acuosa, 25 % en peso, Aldrich). El gel de hidróxidos de Silicio y Titanio formado en presencia del surfactante se mantuvo en una autoclave 24 horas a 104 °C con agitación lenta y presión autógena. El sólido recuperando por filtración, antes de ser calcinado (600 °C, 22 h), fue sometido a la extracción del surfactante mediante uno de dos métodos.

El método 1 consistió en el lavado del sólido con alcohol etílico absoluto en un aparato de Soxhlet durante 8 h. En el método 2 el surfactante fue extraído con una solución 0.05 M de H₂SO₄ en etanol manteniendo la mezcla a reflujo durante 4 h. Los materiales mesoporosos fueron sintetizados con las siguientes relaciones molares $R = \text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) = 0.0; 0.022; 0.043; 0.081; 0.100$ y 0.267. Los sólidos obtenidos se denominarán como MCM-41 (para $R = 0.0$) y como Ti(R)-MCM-41 (para R entre 0.022 y 0.267).

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por fisisorción de N₂ a -196 °C (ASAP 2000 (Micromeritics), difracción de rayos X (difractómetro Siemens D 5000 con ánodo de Cu a 35 kV, 30 mA y 1°(2 Θ)/min), fluorescencia de rayos X (espectrómetro Siemens SRS 3000, fuente de excitación de Rh), espectroscopía Raman (Nicolet 950 FT, detector de InGaAs, fuente de láser Nd-YAG) y de reflectancia difusa UV-Visible (espectrómetro NIR 5E Cary, referencia BaSO₄), así como por microscopía electrónica de alta resolución HREM (microscopio TEM 2010 JEOL).

3. Resultados y discusión

Los resultados del análisis elemental realizado por fluorescencia de rayos X indican, que la composición química de los sólidos mesoporosos Ti(R)-MCM-41, obtenidos después de la calcinación, concuerda con la relación de los óxidos TiO₂ y SiO₂ utilizada en la síntesis. Las micrografías y los patrones de difracción obtenidos por microscopía electrónica de alta resolución muestran que los materiales sintetizados tienen un arreglo de poros hexagonal correspondiente a la estructura tipo MCM-41.

Los datos obtenidos por la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis indican que hay un cambio en el carácter de las especies de Ti presentes en materiales Ti(R)-MCM-41 con el incremento del contenido de Titanio en la muestra (Fig. 1). A contenidos de Titanio bajos ($R \leq 0.100$), el Titanio se encuentra como especies tetraédricas aisladas donde el átomo de Ti está rodeado por los átomos de Silicio formando puentes de oxígeno (Ti-O-Si) (Blasco y col., 1995). A medida que el contenido de Titanio aumenta, se forman enlaces del tipo Ti-O-Ti, lo que indica la aglomeración de las especies de titania, y el borde de absorción se desplaza hacia energías menores similares a las del óxido de Titanio. Los espectros indican también que no existe una clara formación de partículas de TiO₂.

De los datos de espectroscopía Raman (Fig. 2) se observó una disminución de la dispersión de las especies de Titanio, a medida que se aumenta su contenido. En la muestra con el contenido de Titanio más alto ($R = 0.267$) se detectó la presencia de TiO₂ anatasa cuyas bandas características se observan claramente a 640, 515, 398 y 149 cm⁻¹ (Balachandran y col., 1982).

Este resultado indica que a contenidos de Titania altos ($R = \text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) > 0.100$), no todo el Titanio se encuentra en forma dispersa incorporado en la red de la MCM-41, sino también existen algunos aglomerados de TiO_2 con la estructura similar a anatasa. Las características texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 1. Se observa que, en general, MCM-41 de sílice pura posee una área superficial (S_{BET}) y un volumen total de poro (V_{P}) mayores que las muestras que contienen Titania, Ti(R)-MCM-41.

La incorporación de Titanio en MCM-41 produce una disminución de área superficial y del volumen de poro aunque el diámetro de poro prácticamente no cambia. La comparación de los valores de S_{BET} y V_{P} de los sólidos preparados usando diferentes métodos de remoción del surfactante indican la importancia de esta etapa de la síntesis. Las muestras Ti(R)-MCM-41 tratadas con la solución $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ (método 2) presentan mayores áreas y volúmenes de poro, que las muestras similares lavadas en Soxhlet con etanol únicamente.

Esto se debe a que el método 2, donde además del solvente polar (EtOH) se usa un componente iónico (H_2SO_4), proporciona una mejor solubilidad al agente templante (cloruro de hexadeciltrimetilamonio), lo que

resulta en una eliminación más completa del surfactante del sólido sintetizado antes de calcinación. Por lo tanto, se minimiza la generación de gases (principalmente, CO_2 y H_2O) por descomposición del surfactante durante la calcinación; esto evita el colapso de los poros en Ti(R)-MCM-41 y se obtienen materiales con mayores áreas y volúmenes de poro.

El análisis por difracción de rayos X de las muestras preparadas por los métodos 1 y 2, revela que los materiales mesoporosos obtenidos por el método 2 poseen un mayor orden en arreglo hexagonal de los poros que los sólidos lavados por el método 1. Esto se observa en el aumento de la intensidad del pico característico de la MCM-41 en los difractogramas a ángulos bajos 2Θ (alrededor de $2.2\text{-}2.5^\circ$ 2Θ) que representa el espaciamiento regular de los poros hexagonales d_{100} (Fig. 3). Efecto similar, de disminución de la intensidad del pico de (100), se observa también a medida que se aumenta el contenido de Titanio en la muestra, lo que indica que en este caso también hay un decremento en la regularidad estructural.

Tabla 1. Propiedades texturales de sólidos sintetizados usando diferentes métodos de extracción del surfactante.

No.	Muestra	Método 1 ^a			Método 2 ^b		
		S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	D_{P} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	D_{P} (Å)
1	MCM-41	1033	0.720	23	1226	1.095	28
2	Ti(0.022)-MCM-41	855	0.650	28	949	0.795	30
3	Ti(0.043)-MCM-41	795	0.512	28	860	0.696	28
4	Ti(0.081)-MCM-41	395	0.238	30	632	0.440	30
5	Ti(0.100)-MCM-41	297	0.195	25	571	0.370	30
6	Ti(0.267)-MCM-41	176	0.167	35	197	0.169	38

^a Método 1: lavado con EtOH en Soxhlet

^b Método 2: lavado con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ a reflujo

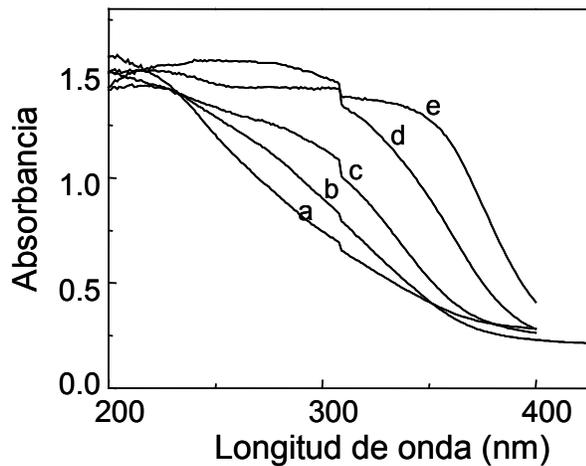


Fig. 1. Espectros DRS de las muestras Ti(R)-MCM-41 preparadas por el método 1: R = 0.022 (a), 0.043 (b), 0.100 (c), 0.267 (d), TiO₂ pura (e).

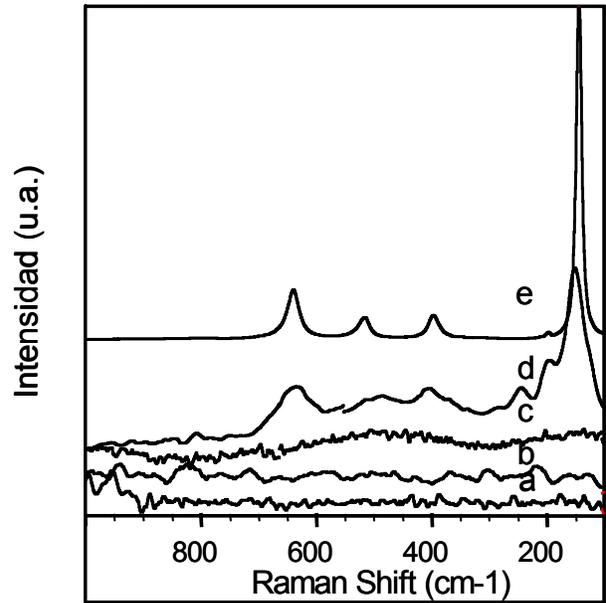


Fig. 2. Espectros FT-Raman de las muestras Ti(R)-MCM-41 preparadas por el método 1: R=0.022 (a), 0.043 (b), 0.100 (c), 0.267 (d), TiO₂ pura (e).

Al mismo tiempo, los valores de la distancia interplanar d_{100} y el parámetro de red a_0 , calculado por la ecuación $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ (Corma y col., 1997), no varían substancialmente cuando las cantidades de Titanio incorporado son pequeñas ($R \leq 0.043$) manteniendo el mismo valor para los dos métodos de eliminación del surfactante.

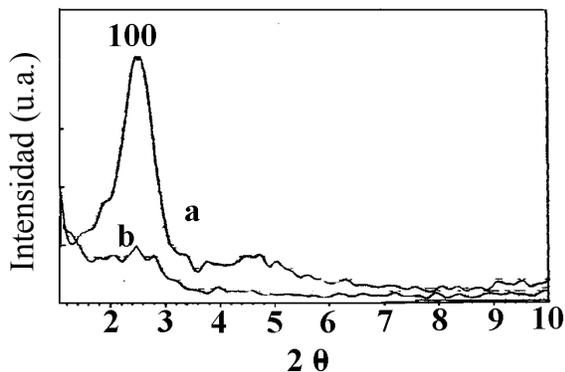


Fig. 3. Difractogramas de ángulos bajos de muestras Ti(0.022)-MCM-41: a) lavada con H₂SO₄/EtOH (método 2) y b) lavada con EtOH en Soxhlet (método 1).

Conclusiones

Con el método de síntesis utilizado es posible preparar materiales con Ti incorporado en la red de la MCM-41 manteniendo el arreglo hexagonal de los poros.

La incorporación de Titanio en la estructura de la MCM-41 produce una reducción del área superficial y del volumen total de poros, así como una disminución del grado de ordenamiento de los poros en el material mesoporoso obtenido. La dispersión de titanio y el tipo de las especies de titanio presentes en Ti-MCM-41 depende en gran medida de la relación molar TiO₂/(TiO₂+SiO₂) en el sólido.

Es posible incorporar en la red de la MCM-41 en una forma dispersa, sin formación de partículas extrared de TiO₂ anatasa, solamente cantidades pequeñas de Ti (menos de 10 mol % de TiO₂).

Entre los dos métodos de eliminación del surfactante estudiados, el uso de la solución de H₂SO₄ en etanol resultó ser más efectivo para remover el surfactante y disminuir la destrucción del material mesoporoso durante la calcinación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero por parte del CONACYT (proyecto 31215-U), la Universidad de Guanajuato, así como el apoyo técnico a Iván Puente Lee (HREM), Juan Pablo Bernal (FRX) y María Cecilia Salcedo Luna (DRX).

Referencias

- Balachandran, U. y Eror, N. G. J. (1982). Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 42, 276-282.
- Blasco, T., Corma A., Navarro, M. T. y Pérez-Pariente, J. (1995). Synthesis characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *Journal of Catalysis* 156, 65-74.
- Camblor, M.A., Corma, A. y Martínez, A. (1992). Synthesis of a Titanium silicoaluminate isomorphous of zeolite beta and its application as a catalyst for the selective oxidation of large organic molecules. *Journal of Chemical Society Chemical Communications* 589-590.
- Clerici, M.G., Bellussi, G. y Romano, U. (1991). Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalized by titanium silicate. *Journal of Catalysis* 129, 159-167.
- Corma, A., Camblor, M.A., Esteve, P., Martínez, A. y Pérez-Pariente, J. (1994). Activity of Ti-Beta catalyst for the selective oxidation of alkenes and alkanes. *Journal of Catalysis* 145, 151-158.
- Corma, A., Kan, Q., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J. y Rey, F. (1997). Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. *Chemistry Materials* 9, 2123-2126.
- Klimova, T., Rodríguez, E., Martínez, M. y Ramírez, J. (2001). Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania modified MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45, 357-365.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. y Beck, J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature* 359, 710-712.
- Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G. y Thomas, J.M. (1995). Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature* 378, 159-162.
- Reddy, J.S., Kumar, R. y Ratnasamy, P. (1990). Titanium silicalite-2: synthesis, characterization and catalytic properties. *Applied Catalysis* 58, L1-L4.
- Rhee, C.H. y Lee, J.S. (1997). Preparation and characterization of titanium-substituted MCM-41. *Catalysis Today* 38, 213-219.
- Tanev, P.T., Chibwe, M. y Pinnavaia, T.J. (1994). Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature* 368, 321-323.
- Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S.P. y Ratnasamy, P. (1990). Catalytic properties of crystalline titanium silicalites. *Journal of Catalysis* 30, 1-8.