

Desarrollo de materiales micro- y mesoporosos empleados como trampa de hidrocarburos

María de los Milagros, Venghi

INCAPE, Facultad de Ingeniería Química

Área y Sub-área: Ingeniería, Química.

INTRODUCCION

La catálisis heterogénea es de gran importancia en procesos y tecnologías relacionadas con el medioambiente. En este sentido, los catalizadores son utilizados para reducir contaminantes atmosféricos en efluentes gaseosos de sistemas de combustión de modo de obtener compuestos inocuos para el medioambiente.

Por lo tanto, los soportes catalíticos deben poseer elevada estabilidad química, mecánica y térmica, sin interferir con el medio de reacción. Además las propiedades de textura y pureza, deben ser reproducibles. Estos se clasifican de la siguiente manera:

- Microporosos: diámetro de poro (dp) < 2,0 nm.
- Mesoporosos: dp entre 2,0-50,0 nm.
- Macroporosos: dp > 50,0 nm.

Dentro de los materiales microporosos, se encuentran las zeolitas que son aluminosilicatos cristalinos de origen natural o sintético. Estas son complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros (T) de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí a través de oxígenos. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares (Figura 1).

Este tipo de materiales poseen propiedades tales como alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, con diversas aplicaciones en procesos de catálisis y adsorción.

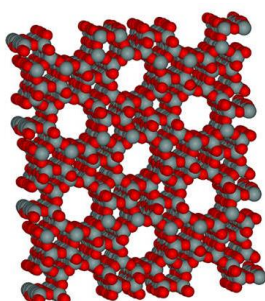


Fig.1. Estructura de la zeolita.

El principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su limitado tamaño de poro. Su estructura microporosa causa frecuentemente limitaciones en la difusión de moléculas a lo largo de la estructura cristalina, debido a la dificultad en el transporte de los reactantes a los

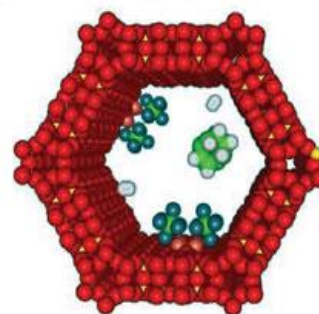


Fig.2. Estructura mesoporosa MCM-41.

sitios activos, o a la salida de los productos generados.

La incorporación de cationes Al^{3+} en lugar de Si^{4+} origina un exceso de carga negativa en la estructura, que debe ser compensado mediante la presencia de otros cationes extraestructurales. La existencia de estos cationes (Na^+ , H^+) genera acidez superficial, la cual puede catalizar determinadas reacciones de algunos HCs absorbidos, dando lugar a especies diferentes de las absorbidas, que pueden quedar retenidas de manera irreversible en la superficie de la zeolita [1].

Por otro lado, los materiales mesoporosos se diferencian de las zeolitas porque las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice amorfa. Su tamaño de poro, conlleva a que no posea selectividad de forma ni presenten problemas de difusión intra-partícula. El primer sólido mesoporoso sintetizado se conoce como MCM-41 (MobilCrystalline Material) (Figura 2) y fue descubierto a principios del año 1990 [2].

Proyecto: "Desarrollo de catalizadores y adsorbentes monolíticos para la eliminación de gases contaminantes del medio ambiente" PICT 2013-0354, Dir. Dra. Alicia Boix.

Directores Científica: Dra. Soledad Aspromonte, Dra. Alicia Boix.

Este material se caracteriza por una red hexagonal bien definida de poros cilíndricos unidireccionales, que proporciona al sólido una alta superficie específica y elevado volumen de poro, permitiendo una migración más rápida de moléculas voluminosas. Entre las principales desventajas que poseen estos materiales son la baja estabilidad térmica ya que son amorfos, y acidez comparable a la de sílice alúmina amorfa, limitando sus aplicaciones prácticas.

Por lo tanto, es importante el desarrollo de materiales que combinen la acidez de las zeolitas y el tamaño de poro que proporcionan los materiales mesoporosos.

El objetivo general de este trabajo se basa en el diseño de catalizadores que combinen las propiedades de los sólidos micro y mesoporosos para eliminar contaminantes gaseosos provenientes de procesos de combustión como hidrocarburos y óxidos de nitrógeno.

EXPERIMENTAL

Síntesis del soporte mesoporoso (MCM41)

Los reactivos comerciales que se emplearon fueron los siguientes: Surfactante (C_{16} TMABr), Fuente de silicio (TEOS), Fuente de aluminio ($NaAlO_4$), EtOH, (NH_4OH) 29% v/v.

Se disolvió 1 g de C_{16} TMABr en 19,2 ml de agua a temperatura ambiente y agitación continua. Luego, se agregaron 24 g de etanol absoluto y 5,9 g de una solución de NH_4OH . Posteriormente, se adicionaron 1,8 g de TEOS gota a gota, para evitar una rápida condensación de la fuente de Si. El etanol se agrega a la preparación porque actúa como disolvente, mientras que, el agua es un reactivo para la reacción de hidrólisis del TEOS. El hidróxido de amonio es empleado para lograr el medio alcalino, y así obtener partículas discretas de soporte. La mezcla se mantuvo bajo agitación continua durante 18h a 25°C. El sólido resultante tiene la siguiente composición molar: TEOS: 0,3 C_{16} TMABr: 11 NH_3 : 144 H_2O : 58 EtOH.

Síntesis del soporte micro/mesoporoso (M-MCM41)

Los reactivos comerciales utilizados en la experiencia son: Surfactante (C_{16} TMABr), fuente de Si y Al: NaMOR comercial (Si/Al=6,5), EtOH, (NH_4OH) 29% v/v.

Se disolvió 15 g de C_{16} TMABr en 289 ml de agua a temperatura ambiente y agitación continua. Luego se agregaron 455 ml de etanol absoluto, se prosiguió a agitar durante 15 min y se le adicionó 98 ml de solución de NH_4OH . Posteriormente, se agregó 9,8 g NaMOR con la finalidad de estudiar la influencia del tiempo de síntesis, se realizaron experiencias con agitación durante 6 y 18 horas. Tales muestras, se denominaron como M-MCM41-x; donde x representa el tiempo de síntesis empleado.

Luego, todas las muestras se filtraron en vacío, lavaron con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y se secaron en estufa durante 48 h a 80°C. Por último, se calcinaron en mufla a 5°C/min durante 8 h a 500°C, con la finalidad de eliminar el surfactante presente en la muestra.

Técnicas de caracterización fisicoquímica

Con la finalidad de determinar las especies químicas y la cristalinidad del soporte NaMOR como así también el de las estructuras modificadas, se utilizó la técnica de Espectroscopía infrarrojo y Difracción de Rayos X.

- Difracción de Rayos X (DRX): Se utilizó un instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni.
- Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR): Se empleó un equipo marca Shimadzu IR Prestige-21 modelo 8101M, equipado con detector de alta sensibilidad DLATGS, en un intervalo de número de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con un total de 64 barridos.

Adsorción de Tolueno

Las muestras calcinadas se deshidrataron en flujo de He hasta 500°C para eliminar agua e impurezas que puedan contener. La adsorción se realizó a 100°C con una corriente de 8000 ppm de tolueno. La concentración a la salida fue monitoreada continuamente mediante un espectrómetro de masas en línea. A partir de la curva de ruptura se determinó la cantidad de hidrocarburo adsorbido a 100°C. Luego de barrer en He para eliminar el HC adsorbido débilmente, se calentó a 10°C/min hasta 550°C obteniéndose el perfil de desorción.

RESULTADOS

Caracterización Fisicoquímica

En la Figura 3A se presentan los resultados obtenidos mediante FTIR para todas las muestras calcinadas y diluidas en KBr. Las bandas a 1123 y 811 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del estiramiento asimétrico ($\nu^{\text{as}}_{\text{SiO}}$) y simétrico ($\nu^{\text{s}}_{\text{SiO}}$) del enlace Si-O, respectivamente [3]. Además, las señales a 1032 y 461 cm^{-1} se deben a las vibraciones del estiramiento asimétrico ($\nu^{\text{as}}_{\text{SiO}^-}$) y la flexión (ρ_{SiO^-}), respectivamente de los grupos SiO^- superficiales o terminales [4]. La banda observada a 1226 cm^{-1} se debe a la vibración del estiramiento asimétrico de los puentes Si-O-Al [5]. Las muestras NaMOR modificadas durante 6 y 18 horas presentaron un corrimiento de 13 cm^{-1} de la banda correspondiente al grupo SiO^- hacia mayores números de onda. Probablemente, esto se debe al intercambio de iones Na^+ por iones hexadeciltrimetil correspondientes al surfactante. Por último, se observa una banda a 1401 cm^{-1} para el soporte M-MCM41-18 calcinada asignada a moléculas de template residuales.

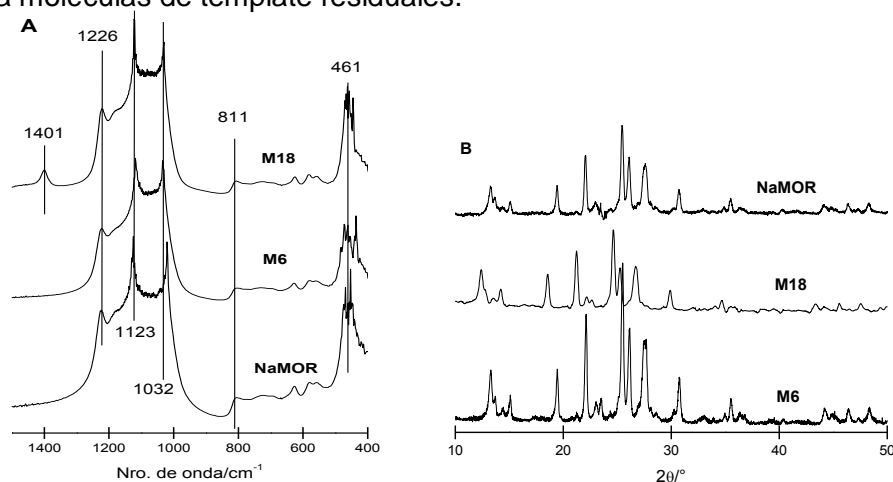


Fig. 3. (A) FTIR y (B) DRX de las muestras

En la Figura 3B se presentan los difractogramas obtenidos para el soporte NaMOR comercial y las muestras modificadas calcinadas. Para todas las formulaciones

estudiadas se observan todos los picos de difracción correspondientes a la zeolita cristalina NaMOR. Esto indicaría que, luego de modificar con surfactante durante 6 y 18 horas de síntesis, se mantiene la estructura cristalina del soporte original.

Test de adsorción/desorción de tolueno

En la Figura 4A se presentan las curvas de quiebre obtenidas luego de adsorber 8000 ppm de tolueno a 100°C. Además, la Fig. 4B muestra los perfiles de desorción luego de aumentar la temperatura entre 100 y 400°C. Se observa que la cantidad de tolueno adsorbida por el material puramente mesoporoso es baja, aumentando cuando el soporte presenta microporosidad. El soporte M/MCM41 muestra un comportamiento similar al NaMOR, siendo la cantidad adsorbida levemente superior.

Al analizar los perfiles de TPD se observa que la interacción entre el tolueno y el sólido MCM41 es débil. Sin embargo, los otros soportes presentan dos regiones de desorción, a baja temperatura vinculada al tolueno adsorbido débilmente y otra fracción a mayor temperatura que se relaciona al hidrocarburo quimisorbido. Cabe destacar que el soporte micro/mesoporoso retiene HC a mayores temperaturas que la Na-mordenita.

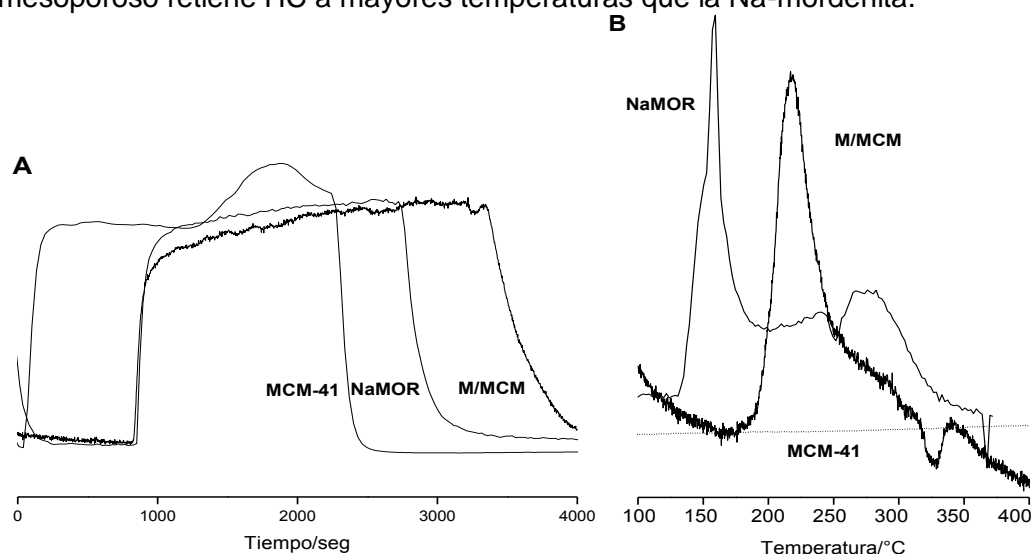


Fig. 4. (A) Curvas de quiebres y (B) Perfiles de desorción obtenidos con las muestras

CONCLUSIONES

Se obtuvieron soportes micro/mesoporosos a partir de la zeolita NaMOR comercial, catalíticamente activos para reacciones de reducción selectiva de NO_x.

Mediante FTIR y DRX se verificó que se mantiene la estructura cristalina del soporte original y la interacción entre los iones Na⁺ y las moléculas de surfactante.

BIBLIOGRAFIA

- [1]D. Kaucký, A. Vondrová, J. Dedecek, B. Wichterlová; J. Catal. 194 (2000) 318-329.
- [2]W. Zhou, J. Klinowski, Chem. Phys. Lett. 292 (1998) 207-212.
- [3]A. A. Romero, M. D. Alba, W. Z. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5294-5300.
- [4]R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kawakita, K. Ogura, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 12184-12191.
- [5]K. S. Hui, C. Y. H. Chao, J. Hazard. Mat. 137 (2006) 1135-1148.