

Preparación de sistemas estructurados con CuCe-SBA-15 para la reacción de COPrOx

Mauro Eberhardt, Ma. Belén Sihufe

FIQ/UNL

Ingeniería Química

INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos son de gran interés científico, siendo muy utilizados en procesos de catálisis y técnicas de adsorción gracias a su elevada superficie y al ordenamiento de poros que presentan. La Unión Internacional de Química Aplicada define a los materiales mesoporosos como aquellos que presentan un tamaño de poro entre 2 y 50nm, es decir que se encuentran entre los microporosos y los macroporosos. Estos sólidos muestran un tamaño de poro definido y un elevado volumen del mismo, lo cual se logra mediante la utilización de surfactantes que actúan como agentes directores de estructura.

Dentro de los materiales que presentan gran interés científico se encuentra la SBA-15 cuya estructura combina microporosidad con mesoporosidad. Este sólido es un silicato no cristalino altamente ordenado, sintetizado partiendo de un surfactante no iónico y una fuente de sílice, P123 y TEOS. La reacción se produce en condiciones fuertemente ácidas.

La SBA-15, al igual que el resto de los mesoporosos, presenta elevada porosidad, gran estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica, basándose en estas características la aplicabilidad de dichos materiales. Para su utilización en catálisis o adsorción los mismos deben ser modificados con la incorporación de moléculas orgánicas u otros elementos, los cuales le proporcionarán la actividad necesaria para la aplicación final.

Es importante destacar el desarrollo de sistemas donde el material sintetizado es soportado en una estructura monolítica, lo que permite incrementar la eficiencia de diversos procesos. El objetivo del trabajo en su totalidad (síntesis del material-incorporación de partículas activas-deposición sobre monolitos) consiste en una importante aplicación catalítica, la oxidación preferencial de CO (COPrOx), la cual tiene como punto de interés purificar corrientes de H₂ usadas en celdas de combustible que actualmente son alternativas fundamentales como sistemas de generación energética.

OBJETIVOS

- Síntesis de materiales mesoporosos (SBA-15).
- Incorporación de nanopartículas como fases activas en los materiales mesoporosos.
- Uso de técnicas de deposición para soportar los materiales en estructuras monolíticas.
- Caracterización básica de catalizadores.
- Aplicación de los materiales en la reacción de oxidación preferencial de CO.

METODOLOGÍA

La **SBA-15** es obtenida a partir del surfactante P123 y del precursor silíceo TEOS, para lo cual se lleva a cabo una síntesis hidrotermal en medio fuertemente ácido.

La relación molar utilizada es 1TEOS:5,87HCl:194H₂O:0,017P123.

La síntesis comienza con la incorporación de agua destilada y ácido clorhídrico al surfactante. A continuación se realiza una combinación de ultrasonido y agitación hasta la total disolución del P123. En ese momento se agrega la fuente de sílice y se

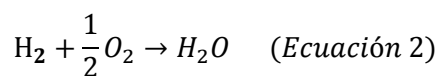
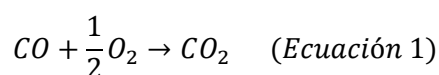
calienta hasta 45°C, continuando en agitación durante 7,5hs. Luego se lleva el material a estufa a 80°C durante 15,5hs, proceso denominado envejecimiento. Finalizada esta etapa se filtra a vacío lavando el material con abundante agua destilada, a fin de eliminar el exceso de surfactante, y se seca en estufa a 50°C.

La calcinación de la SBA-15 se realiza en mufla durante 24hs, con una rampa de temperatura de 1°C/min hasta llegar a 550°C, donde se mantiene 6hs. Mediante esta operación se elimina el surfactante que quedó ocluido en el material, determinándose por diferencia de pesada el porcentaje de pérdida.

La técnica utilizada para la activación es la impregnación a humedad incipiente, que consiste en el llenado de los poros del sustrato con una cantidad exacta de solución de sal precursora, en este caso nitratos de cobre y cerio. El método se basa en la incorporación de un compuesto sobre la superficie de un soporte sin que exista reacción química entre los mismos. Se preparan soluciones de relación Cu/Ce 0,55 y 2,2 molar, disolviendo los reactivos con etanol hasta obtener el punto de humedad incipiente. A continuación se agrega la solución al material a impregnar, homogeneizando de manera constante hasta que se integre totalmente.

En lo referido a la **deposición sobre monolitos cerámicos** (cordierita), la técnica utilizada es la denominada “washcoating”, que consiste en el recubrimiento del monolito por inmersión en una solución del material a depositar. Se sumerge el monolito durante 30 segundos con los canales del mismo orientados en posición vertical, se lo retira y se elimina el exceso de solución que obstruye los poros a través de un soplado con bomba; el monolito se protege externamente con teflón para lograr que el material se deposite únicamente en los canales del mismo.

Finalmente los materiales impregnados con CuCe depositados en las estructuras monolíticas fueron sometidos a **la reacción de COPrOx**, en un sistema de flujo con un reactor de lecho fijo. Los catalizadores se probaron con una alimentación compuesta por: 40% de H₂, 1% de CO, 1% de O₂ y balance de He. La relación masa de catalizador/flujo total (W/F) fue de 2,1 mg.min/ml evaluándose la conversión de CO a CO₂ bajo la influencia de diferentes valores de temperatura. Se pretende disminuir la concentración de CO a valores menores que 10ppm (ecuación 1). Es importante mencionar que durante la COPrOx ocurre una reacción secundaria no deseada, la oxidación del H₂ (ecuación 2), que indudablemente se debe minimizar. Las reacciones involucradas son las siguientes:



RESULTADOS

Síntesis de SBA 15. Los resultados obtenidos para estos materiales se muestran en la Tabla 1, con porcentajes de masa perdida luego de la calcinación entre 50-55%, observándose la reproducibilidad de los sólidos sintetizados. Partiendo de la relación molar utilizada se duplicaron los volúmenes para la preparación de una síntesis doble, la cual arrojó resultados positivos al comparar los porcentajes de pérdida.

Cabe señalar que los materiales mencionados en esta tabla son aquellos que, previa activación de los mismos, fueron depositados en los soportes monolíticos.

Caracterización de catalizadores en polvo. Las imágenes TEM muestran la SBA-15 originalmente sintetizada, y con las nanopartículas incorporadas (Figura 1).

Tabla 1: Síntesis de SBA-15.

Polvo	Peso (g)	Peso post-calcinación (g)	Pérdida de masa (%)
SBA 15 I	2,7976	1,3816	50,61
SBA 15 II (doble)	5,4964	2,4237	55,90
SBA 15 III	2,7884	1,2804	54,08
SBA IV	2,5397	1,2415	51,12

La imagen frontal de la SBA-15 muestra el ordenamiento poroso con valores de diámetro de poro y espesor de pared alrededor a 6,3 y 4,3 nm respectivamente. La microfotografía del material impregnado (relación molar Cu/Ce 2,2) muestra las nanopartículas distribuidas en la estructura existiendo una dispersión relativamente homogénea.

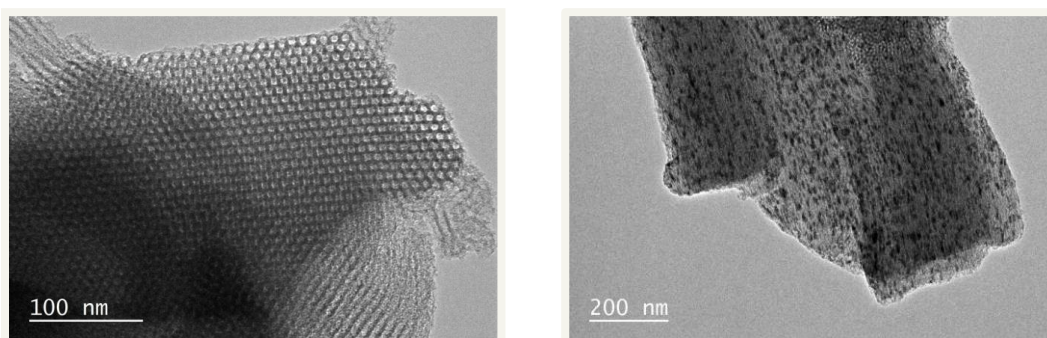


Figura 1: Imágenes TEM: SBA-15 sintetizada (izq.), CuCe-SBA-15 (der.).

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ (Figura 2) para todos los materiales muestran la forma característica de los sólidos mesoporosos verificándose la conservación de la estructura. El área superficial y el volumen de poro de los catalizadores preparados resultaron alrededor de 400 m²/g y 0,5 cm³/g menores en comparación a la SBA-15 original (600 m²/g y 0,8 cm³/g), debido a la impregnación de las nanopartículas.

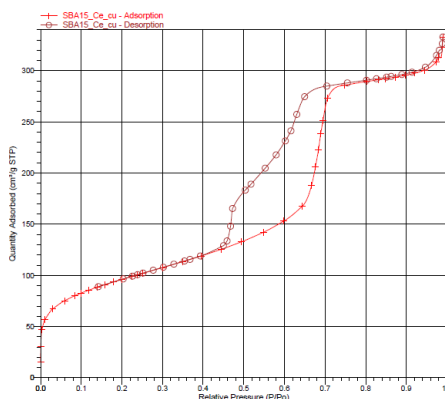


Figura 2: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para CuCe-SBA-15 (relación molar Cu/Ce 2,2).

Catalizadores estructurados. La Tabla 2 muestra las características de los catalizadores soportados en monolitos de cordierita. Se puede observar la relación inversa que existe entre el número de inmersiones realizadas y la concentración de la solución con el material a depositar, siendo esta última un parámetro limitante debido a la elevada viscosidad que aparece en las soluciones más concentradas.

Tabla 2: Características de CuCe-SBA-15 en sistemas soportados.

Monolito	Conc. de la solución (%w)	Nº wc	Masa catal. (mg)	Masa total ganada (%w)	Cu/Ce rel. molar
M1	10	11	121	30,5	0,55
M2	20	8	139	23,8	0,55
M3	15	7	116	20,1	0,55
M4	20	5	146	24,8	2,2

Actividad catalítica. Finalmente podemos apreciar en la Figura 3 el comportamiento catalítico de los materiales estructurados M2 y M4 (CuCe-SBA-15 sobre cordierita) en comparación con sus correspondientes polvos P2 y P4. El material impregnado con relación molar igual a 0,55 fue el catalizador más activo en polvo, con un 100% de conversión de CO a 150 °C. Mientras el monolito correspondiente M2 alcanzó una muy buena conversión, del 90% a 175 °C. Por otro lado, la conversión alcanzada con la relación 2,2 fue baja, alrededor del 30% a 200 °C con el material en polvo mejorando notablemente cuando se depositó sobre el monolito (M4), con valores de 75% a 190 °C aproximadamente.

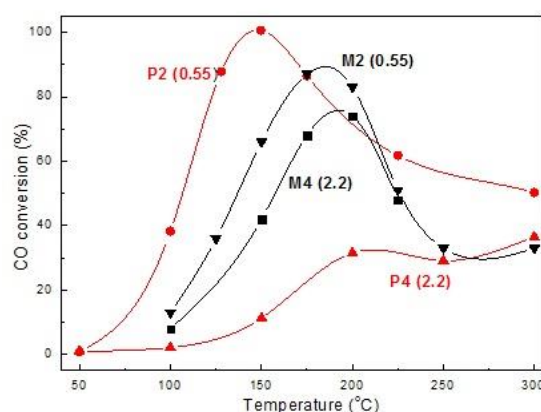


Figura 3: Conversión de CO para la reacción de COPrOx en catalizadores CuCe-SBA-15. Monolitos M2 y M4; polvos P2 y P4.

CONCLUSIONES

Se puede mencionar la correcta obtención del material mesoporoso SBA-15 debido a la óptima reproducibilidad lograda. La impregnación a humedad incipiente realizada conduce a nanopartículas de óxidos altamente dispersas en los canales del soporte sin alterar el ordenamiento hexagonal del mismo. Se obtuvieron interesantes resultados de conversión de CO al utilizar los materiales impregnados con Ce y Cu como catalizadores (100% a 150 °C). Además se pudo observar una influencia de la relación molar de Cu/Ce en los materiales en polvo, siendo menos notoria en los catalizadores estructurados.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Meynen V., Cool P., Vansant E.** 2009. Verified syntheses of mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 125, 170-210.
- Pérez H., Navarro P., Montes M.** 2010. Deposition of SBA-15 layers on Fecralloy monoliths by washcoating. *Chem. Eng. J.*, 158, 325-332.