

FUNCIONALIZACIÓN DE UN COMPOSITO DE SiO₂-C PARA SU UTILIZACIÓN COMO SOPORTE CATALÍTICO

Federico M. Perez, Martin N. Gatti, Francisco Pompeo, Nora N. Nichio*

CINDECA - Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 esq. 47, La Plata

***nnichio@quimica.unlp.edu.ar**

Introducción

En la actualidad han surgido un gran número de reacciones catalíticas de interés orientadas a la conversión de productos de la biomasa a productos químicos de alto valor agregado.

Debido a que las corrientes de biomasa contienen gran cantidad de agua, resulta un desafío el desarrollo de catalizadores metálicos soportados que sean estables frente a las severas condiciones hidrotérmicas de las reacciones. Se han estudiado una gran variedad de catalizadores metálicos soportados en óxidos como sílice, alúmina, etc. Muchos de estos clásicos soportes sufren profundos cambios en su estructura por el contacto con el medio de reacción, lo que limita su utilización. Los materiales de base carbonosa resultan ser soportes más atractivos para estas aplicaciones debido a las propiedades hidrofóbicas del carbón. En un trabajo previo hemos desarrollado un composito de SiO₂-C que presenta buenas propiedades como soporte, tales como alta superficie BET, mesoporos de aproximadamente 200 Å, y muy estable frente a tratamientos en agua caliente a 250°C durante 24 hs. Sin embargo, este material posee un punto de carga cero PZC= 7 y una muy baja acidez superficial que conducen posteriormente a una débil interacción metal-soporte en el catalizador. Una forma de mejorar las propiedades ácidas de un material carbonoso se basa en generar grupos oxigenados superficiales a través de un tratamiento de oxidación en fase líquida utilizando ácidos como agentes oxidantes, proceso denominado funcionalización [1,2]. Las variables operativas que afectan el grado de funcionalización son el tipo de ácido utilizado, la temperatura, la concentración del ácido y el tiempo bajo tratamiento [3].

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de funcionalización del composito SiO₂-C con ácido nítrico y correlacionar las propiedades ácidas con las variables operativas mencionadas.

Experimental

El soporte de SiO₂-C fue sintetizado a partir de un precursor de sílice TEOS (tetra-etoxi-silano) (SILBOND 40-AKZO) y una resina fenólica RL 43003 (ATANOR, Argentina) [4]. Para llevar a cabo el proceso de funcionalización se utilizaron soluciones de ácido nítrico de distintas concentraciones (30 a 90 % en peso) variando la temperatura (80 a 100 °C) y el tiempo de funcionalización (2 a 6 h).

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de superficie BET y distribución de tamaño de poros para el composito de SiO₂-C tratado con diferentes concentraciones de ácido, temperatura y tiempo. Se observa que los tratamientos a 80°C con 30, 60 y 90% p/p de HNO₃ y a 90°C con 60 % p/p de HNO₃ durante 2 h provocan un aumento de la superficie BET. Esto podría deberse a que el proceso de oxidación en estas condiciones genera nuevos microporos por gasificación del carbón [5]. Por otra parte, condiciones más severas como el tratamiento a 100°C provocan una disminución en la superficie BET. Esta disminución en la superficie específica podría deberse a la mayor generación de los grupos oxigenados que terminan destruyendo las paredes de los

microporos y provocando el colapso de los mismos [2]. Los resultados de la titulación potenciométrica con N-butilamina se muestran en la Tabla 2. El potencial inicial E_i indica la máxima fuerza de los sitios ácidos. El valor del potencial al que se alcanza el plateau es indicativo del número total de sitios ácidos del sólido titulado. El punto final de la titulación dado por el punto de inflexión de la curva (no mostrada aquí) es una buena medida para comparar la acidez total de las diferentes muestras en meq de N-butilamina titulados por gramo de muestra [6].

Tabla 1

Material	Tratamiento	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
SC	-	208	0,28	0,02	54
SC ₈₀₋₃₀₋₂	80 °C - 30 % - 2 h	285	0,51	0,03	90
SC ₈₀₋₆₀₋₂	80 °C - 60 % - 2 h	290	0,51	0,03	90
SC ₈₀₋₉₀₋₂	80 °C - 90 % - 2 h	301	0,52	0,04	93
SC ₉₀₋₆₀₋₂	90 °C - 60 % - 2 h	245	0,42	0,03	70
SC ₁₀₀₋₆₀₋₂	100 °C - 60 % - 2 h	176	0,30	0,01	33
SC ₁₀₀₋₆₀₋₆	100 °C - 60 % - 6 h	152	0,24	0,01	32

En la Tabla 2 se observa que la acidez total para todos los materiales tratados es muy similar, sin embargo los materiales SC₈₀₋₉₀₋₂ y SC₉₀₋₆₀₋₂ presentan algunos sitios ácidos muy fuertes.

Tabla 2

Material	E_i (mV)	Fuerza del sitio ácido	Acidez total (m_{eq}/gr)
SC	12,6	Fuerte	0,05
SC ₈₀₋₃₀₋₂	82,5	Fuerte	0,26
SC ₈₀₋₆₀₋₂	98,1	Fuerte	0,28
SC ₈₀₋₉₀₋₂	172,5	Muy fuerte	0,27
SC ₉₀₋₆₀₋₂	157,8	Muy fuerte	0,27

La reacción de deshidratación de isopropanol (IPA) ha sido reportada como una medida indirecta para caracterizar acidez y basicidad de los sitios activos y su fuerza. Los mismos son clasificados de acuerdo a su capacidad de deshidratar o deshidrogenar, conduciendo a la formación de propileno, diisopropil éter y agua en el primero de los casos o acetona e hidrógeno en el segundo. Cuando los productos de reacción son propileno y diisopropil éter, los sitios son del tipo ácidos y básicos fuertes de Lewis, mientras que si existe la presencia de propileno y acetona los sitios son del tipo básicos fuertes o ácidos débiles de Lewis. Si el único producto de reacción es propileno, entonces los sitios son ácidos fuertes de Lewis o Brønsted. Los materiales que presentan por titulación potenciométrica algunos sitios ácidos muy fuertes son SC₈₀₋₉₀₋₂ y SC₉₀₋₆₀₋₂. Los resultados de la reacción de deshidratación de IPA indican que estos materiales no son los más activos, lo que podría deberse a la pérdida de superficie específica. La mayor conversión de isopropanol se obtiene con el material SC₈₀₋₆₀₋₂. En cuanto a las selectividades, todos los materiales presentan alta selectividad a propileno y baja selectividad a acetona, indicando la presencia de sitios superficiales ácidos débiles de Lewis.

Conclusiones

A partir de estos resultados se determinó que el tratamiento más efectivo para funcionalizar el composito es a 80°C durante 2 h utilizando una solución de HNO₃ al 60% en peso, dado que le proporciona al material la mayor acidez superficial sin pérdida de superficie específica.

Referencias

- [1] S. Kundo et al. Journal of Physics Chemistry Carbon 112 (2008) 16869-16878.
- [2] N. Mager et al. Applied Catalysis B Environmental 148-149 (2014) 424-435.
- [3] H. P. Bohem. Carbon 40 (2002) 145-149.
- [4] B. Lombardi et al. Materials Letters 106 (2013) 393-395.
- [5] C. Alegre et al. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 7180-7191.
- [6] L. Pizzio y M. Blanco. Microporous and Mesoporous Materials 103 (2007) 40-47