

Síntesis de titanio silicalita (TS-1)

*Sol Elena Giraldo Buitrago, Liliana Patricia Henao Ruiz,
Mauricio Esteban Sánchez, Consuelo Montes de Correa **

Resumen

Se estudiaron varios parámetros en la síntesis de titanio silicalita (TS-1) tales como: relación Si/Ti, cantidad de compuesto orgánico adicionado y tiempo de añejamiento y agitación. La incorporación de titanio en la estructura se favoreció con bajas relaciones molares Si/Ti y con el aumento en la cantidad de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) en el gel. La máxima cantidad de titanio incorporado, expresada en términos de la relación molar $Ti/(Si + Ti)$, fue de 1,78. Se obtuvieron muestras altamente cristalinas cuando los geles bien homogéneos se añejaron durante 72 horas a temperatura ambiente antes del calentamiento. No obstante, en todos los materiales preparados se detectó, además del titanio incorporado, la presencia de una fase de óxido de titanio (TiO_2) sobre la superficie del silicato.

----- *Palabras clave:* zeolitas, síntesis, silicatos, titanio silicalita, óxido de titanio.

Abstract

The effect of the Si/Ti molar ratio, amount of organic template, as well as aging and stirring time was studied on the synthesis of Titanium Silicalite (TS-1). Ti incorporation increased with the Si/Ti ratio and was proportional to the amount of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH). The maximum amount of Ti in the structure, expressed as the ratio $Ti/(Si + Ti)$ was 1,78. Highly crystalline samples were obtained when the precursor gels were well homogenized and aged for 72 h at room temperature before heating the gel. However, the synthesized materials show an additional TiO_2 phase detectable by UV-VIS over the silicate surface.

----- *Key words:* zeolites, synthesis, silicates, titanium silicalite, titanium oxide.

* Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Catálisis Ambiental, Universidad de Antioquia.

1. Introducción

Desde el descubrimiento [1] de la malla molecular titanio silicalita (TS-1) en 1983, un amplio número de investigadores ha tratado de dilucidar los factores que influyen en la síntesis de este material, así como las reacciones y mecanismos que tienen lugar sobre los sitios de titanio, los cuales, le confieren propiedades especiales. En la TS-1 algunos de los átomos de Si^{4+} de la silicalita se sustituyen con átomos de Ti^{4+} . Este material presenta propiedades excepcionales para catalizar reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno diluido, entre las que pueden mencionarse: alquilación e isomerización de aromáticos, craqueo e hidrogenación de compuestos alifáticos, epoxidación de olefinas y oximación de aldehídos y cetonas.

Gontier [2] utilizó dos métodos diferentes para obtener TS-1. En el primer método se hidroliza la sílice en hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y luego se adiciona un alcóxido de titanio. En el segundo, la sílice y la fuente de titanio se hidrolizan simultáneamente en presencia de TPAOH. El TPAOH actúa como agente estructurante y provee la alcalinidad necesaria para la cristalización. Para ambos métodos se utilizaron varias fuentes de silicio (tetraetil ortosilicato (TEOS), ludox y sílica pirogénica) y se encontró que con tetraetilortosilicato se logra mayor incorporación de Ti.

En este trabajo se presenta la síntesis de TS-1 usando materias primas nacionales. Debido a que el costo del TEOS es alto y se hace aún más costoso, ya que debe ser importado, se decidió estudiar los parámetros que influyen en la síntesis de dicho material usando como fuente de silicio, sílice precipitada. Esta última, se obtiene a partir de metasilicato de sodio comercial, el cual, es barato y de fácil adquisición en nuestro medio.

El objeto de la síntesis fue obtener el material TS-1, para posteriormente evaluarlo en reacciones de oxidación por métodos limpios de varios

sustratos de interés en nuestro medio, como: el butiraldehído y la metil etil cetona. En particular, las oximas correspondientes son muy usadas como aditivos de pinturas, polímeros y en la flotación de minerales, entre otros.

2. Experimentación

La sílice precipitada se preparó por adición lenta de HCl (Cadearbe, 37 %) a una solución purificada de metasilicato de sodio comercial (PQP) hasta obtener $\text{pH} = 7,0$. El precipitado obtenido se lavó exhaustivamente con agua destilada hasta remover completamente el NaCl. Es decir, hasta que el agua de lavado dio prueba negativa de cloruros al ser tratada con nitrato de plata.

Las muestras de TS-1 se prepararon por modificación de los procedimientos descritos por Gontier *et al.* [2]. En un procedimiento típico se disolvieron 15,78 g de TPAOH (solución acuosa al 40 %, alfa) en 38,55 g de agua destilada y luego se adicionaron 5,55 g de sílica precipitada (0,63 moles de $\text{H}_2\text{O}/\text{mol}$ de SiO_2) agitando continuamente. Al cabo de una hora se agregaron 0,53 g de butóxido de titanio 99 % (Aldrich) previamente disuelto en 19 ml de alcohol isopropílico 99,5 % (alfa).

La mezcla se calentó entre 65 y 75 °C con agitación, hasta que alcanzó consistencia de gel. Seguidamente, el gel se agitó durante 24 horas y se envejeció por 72 horas a temperatura ambiente en reactores de acero con recubrimiento de teflón, luego los reactores se llevaron a una estufa por 48 horas a 170 °C.

Los cristales se recuperaron por centrifugación y filtración y se lavaron con agua destilada hasta pH neutro; finalmente se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron por 12 horas a 550 °C.

La composición química de los materiales obtenidos se determinó por absorción atómica (A.A.), la cristalinidad se controló por análisis de difracción de rayos X (DRX) y la presencia de titanio se evaluó por espectroscopia en la región infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para cada una de las muestras. Para de-

terminar la incorporación de titanio en la estructura se seleccionaron tres muestras representativas con relaciones de Si/Ti en el gel alta, media y baja y se analizaron por espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible (UV-Vis).

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se pueden apreciar las composiciones de los geles preparados.

Tabla 1 Composiciones de los geles preparados

Exp. N°.	Relación molar ^a				Relación Si/Ti (Molar)
	SiO ₂	TiO ₂	TPAOH	H ₂ O	
1	1,0	0,0200	0,4002	35,0036	50,02
2	1,0	0,0172	0,3423	30,0290	58,30
3	1,0	0,0251	0,4999	43,7391	39,89
4	1,0	0,0300	0,3997	35,0050	33,33
5	1,0	0,0200	0,4001	35,0024	49,93
6	1,0	0,0200	0,4999	34,9970	49,99
7	1,0	0,0199	0,3000	35,0198	50,18
8	1,0	0,0233	0,4107	31,2666	42,96
9	1,0	0,0232	0,3036	31,2539	43,12
10	1,0	0,0125	0,4108	31,2579	80,18
11	1,0	0,0296	0,5226	39,7816	33,83
12	1,0	0,0125	0,3036	31,2553	79,83
13	1,0	0,0160	0,5227	39,7760	62,41
14	10	0,0296	0,3864	39,7735	33,82
16	1,0	0,0160	0,3865	39,7774	62,55
17 ^b	1,0	—	0,4002	35,0036	—

a Relación molar experimental con respecto al SiO₂.
b Silicalita pura.

En los espectros de DRX de la figura 1 se observa una mejor definición y mayor altura de los picos de la figura 1a, en comparación con el

difractograma presentado en la figura 1b, lo que indica una muy buena cristalinidad y homogeneidad del sólido. Esto evidencia la importancia de la agitación y maduración del gel precursor.

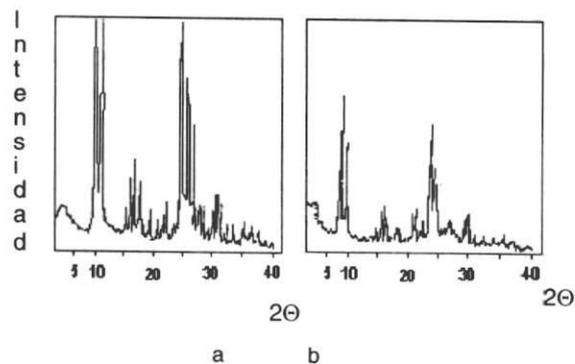


Figura 1 Difractogramas DRX para la muestra 1

a. Síntesis de TS-1 con agitación y añejamiento, b. síntesis sin agitación ni añejamiento.

Con base en los espectros de IR de la figura 2 se estudió el efecto de la relación TPAOH/SiO₂ manteniendo constante la relación Si/Ti en un valor de 33,5. Estos espectros muestran la banda característica de la vibración del titanio incorporado a la estructura alrededor de 970 cm⁻¹ donde se observa que para la relación TPAOH/

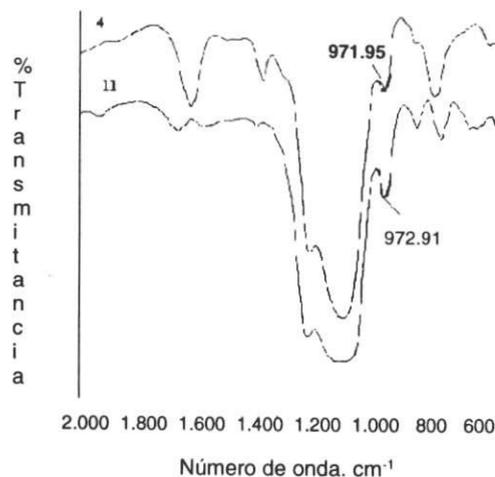


Figura 2 Comparación de los espectros de I.R., (4) TPAOH/SiO₂ = 0,40, (11) TPAOH/SiO₂ = 0,46 a relaciones de Si/Ti = 33,5

SiO₂ = 0,46, la intensidad del pico es mayor que para TPAOH/SiO₂ = 0,40. La misma tendencia se observó al comparar muestras con relaciones Si/Ti = 50 y TPAOH/SiO₂ de 0,40 y 0,50 y para muestras con relación Si/Ti = 80 con relaciones TPAOH/SiO₂ de 0,34 y 0,46. Esto es, a mayor cantidad de TPAOH en el gel mayor es la intensidad del pico de vibración del titanio en el espectro de IR, y por tanto mejor incorporación de éste en la estructura.

La influencia de las cantidades de silicio y titanio en el gel precursor sobre la incorporación de titanio en la estructura se analizó como la relación molar Si/Ti. En forma cualitativa el estudio se hizo con base en los espectros de IR para las diferentes muestras. En la figura 3 se analizó la influencia de la relación Si/Ti a una relación constante de TPAOH/SiO₂ = 0,40 y se encontró una relación de proporcionalidad directa entre la cantidad de titanio en el gel y el titanio incorporado en el sólido final; es decir que a menor relación Si/Ti en el gel (lo que implica mayor cantidad de titanio) mayor es la intensidad del pico característico alrededor de 970 cm⁻¹ y por consiguiente mejor es la incorporación de titanio en la estructura.

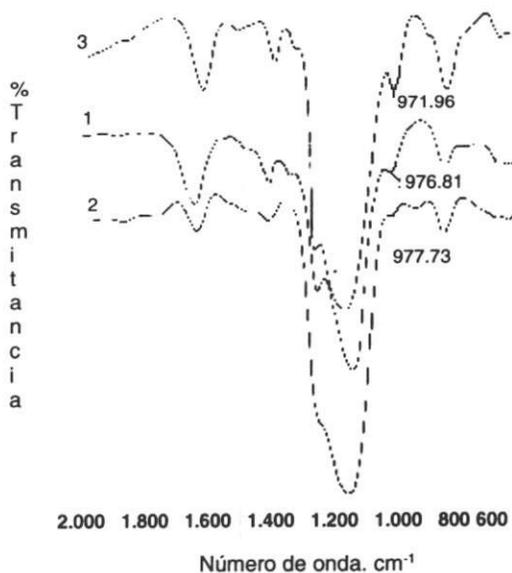


Figura 3 Comparación de los espectros de I:R., (3) Si/Ti = 39,9, (1) Si/Ti = 50,0, (2) Si/Ti = 58,3 a relaciones de TPAOH/SiO₂ = 0,40

Los resultados de los análisis de absorción atómica permiten determinar la cantidad de titanio total en el sólido ya sea en la forma de óxido superficial o incorporado a la estructura. En la tabla 2 se muestran los valores de las relaciones molares Si/Ti y Ti/(Si + Ti) para tres muestras representativas.

Tabla 2 Análisis químico del contenido de titanio

Muestra	Si/Ti gel	Si/Ti sólido	Ti/(Si + Ti) sólido
Exp. 14	33,8	40,4	2,42%
Exp. 6	50,0	52,0	1,89%
Exp. 10	80,2	85,1	1,16%

Los análisis de DR-UV-vis dan información acerca de la coordinación del titanio en el sólido. En el espectro de la figura 4 se observan dos bandas de vibración diferentes, en 49.000 cm⁻¹ si el titanio está incorporado en la estructura, o en 31.000 cm⁻¹ cuando el titanio está en forma de óxido por fuera de la red cristalina.

La figura 4 corresponde a la sustracción de los espectros de DR-UV-vis de la TS-1 y de la silicalita-1 pura, con el fin de eliminar la interferencia de otros factores diferentes a los que se pretende estudiar.

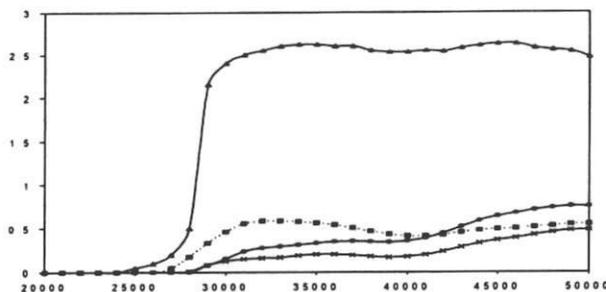
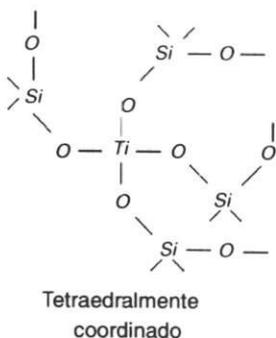
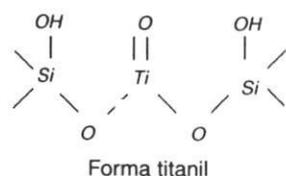


Figura 4 Espectros de DR-UV-vis, (Δ) TiO₂, (◊) Exp. 14 Si/Ti = 33,8, (◻) exp. 6 Si/Ti = 50,0, (x) Exp. 10 Si/Ti = 80,2

Las posibles formas en que se enlaza el titanio han sido estudiadas por Notari [13] quien sugiere que la dispersión atómica del Ti^{IV} en el cristal y su conexión con la actividad catalítica conduce a la representación de los centros activos como átomos enlazados a una matriz de sílica con cada átomo de titanio rodeado por O - Si - O - Si - O en todas las direcciones y no por enlaces Ti - O - Ti. Las dos estructuras propuestas para estos átomos de Ti^{IV} son la forma titanil y la forma tetraedralmente coordinada.



Boccuti *et al.* [14] demostraron que la forma titanil es muy improbable porque la absorción típica del grupo Ti = O está ausente en el espectro de UV-vis de la TS-1, similarmente a lo que ocurrió en nuestro caso, por lo que la forma más satisfactoria es la coordinación tetraedral.

Cualitativamente y con base en los espectros de I.R. de la figura 5 se puede decir que por la intensidad de los picos alrededor de 970 cm^{-1} la incorporación de titanio al sólido mejoró con el aumento de titanio en el gel (es decir con la disminución de la relación Si/Ti), pues es mayor la intensidad del pico para la muestra 14 con relación Si/Ti = 33,8 que para la muestra 6 con Si/Ti = 50,0 y éstas a su vez poseen un pico más intenso que la muestra 10 con una relación Si/Ti = 80,2.

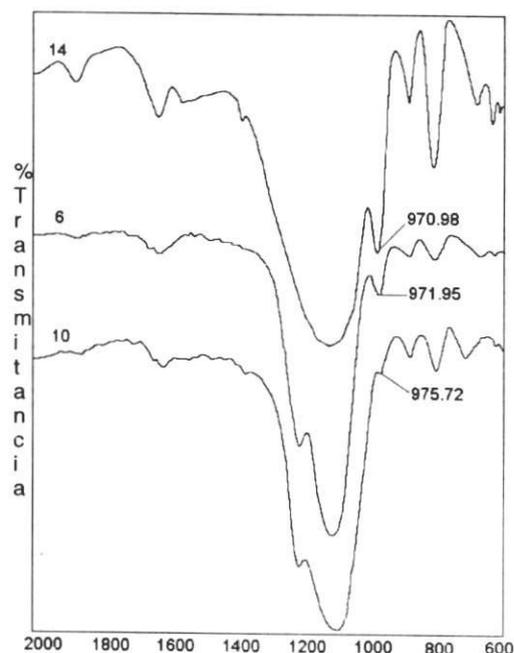


Figura 5 Comparación de los espectros de I.R. para las muestras: (14) Si/Ti = 33,8, (6) Si/Ti = 50,0, (10) Si/Ti = 80,2

En la figura 4 se observa que a menor relación Si/Ti en el gel, mayor es la intensidad del pico alrededor de 49.000 cm^{-1} que es la banda donde responde el titanio enlazado, lo que evidencia la mejor incorporación de titanio en la estructura; también puede una banda alrededor de 31.000 cm^{-1} , que es donde se detecta la vibración del TiO_2 superficial, lo que indica la presencia de óxido superficial en los sólidos.

Con los resultados de los análisis de DR-UV-vis combinados con los de absorción atómica, es posible determinar la proporción de titanio incorporado en la estructura con respecto al que se encuentra como óxido superficial y hacer un estimado de la cantidad de titanio en el sólido en sus dos formas según la relación de las absorbancias en 49.000 cm^{-1} y 31.000 cm^{-1} y la cantidad de titanio total. Los valores de dichos estimados para tres muestras representativas se listan en la tabla 3 donde puede observarse que la máxima incorporación de titanio alcanzada fue de una relación $Ti/(Si + Ti) = 1,78\%$.

Tabla 3 Estimado de la cantidad de titanio incorporado en la TS-1

Muestra	Si/Ti gel	Si/Ti incorporado (estimado)	Ti/(Ti + Si) incorporado (estimado)
Exp. 14	33,8	55,2	1,78%
Exp. 6	50,0	107,4	0,92%
Exp. 10	80,2	113,7	0,87%

Aunque la cantidad de titanio incorporado se encuentra en el rango reportado en la literatura [2, 5], con incorporaciones de titanio expresado como la relación $Ti/(Si + Ti)$ entre 1,3% y 2,5%, en todos los casos se observó la presencia una fase de óxido de titanio.

Heybrechts *et al.* [8] encontraron que la constante de rata para la descomposición catalizada del H_2O_2 en O_2 e H_2 se incrementaba abruptamente debido a un cambio de mecanismo de descomposición del H_2O_2 , cambio que es atribuido al efecto catalítico ejercido por el TiO_2 superficial, disminuyendo por consiguiente la eficiencia del catalizador.

Es de anotar la importancia que tiene sobre la formación de TiO_2 la pureza de los reactivos utilizados, ya que la presencia de cationes como aluminio desplaza la incorporación de átomos de titanio contribuyendo a la formación de óxido sobre la superficie del sólido. Razón por la cual, al utilizar reactivos grado comercial se observa la presencia de TiO_2 extraestructural.

Adicionalmente, es muy importante asegurarse de la limpieza de los equipos utilizados en la síntesis para evitar la presencia de cationes que puedan quedar impregnados en la TS-1. Notari [9] reportó que la presencia de impurezas como Fe^{3+} o Co^{2+} , aun a concentraciones tan bajas como 5-10 ppm, pueden catalizar la descomposición del peróxido por medio de la reacción de Fenton y disminuir por ende la selectividad de TS-1.

Conclusión

La agitación y envejecimiento del gel son factores importantes para obtener sólidos cristalinos y homogéneos.

El aumento de la cantidad de TPAOH en el gel mejoró la incorporación de titanio y en forma similar al aumentar la cantidad de titanio en el gel la incorporación en la estructura MFI fue mayor.

Al trabajar con reactivos grado comercial se observó la presencia de una fase de TiO_2 sobre la superficie de los catalizadores.

Referencias

1. Taramasso, Marco; Perego, Giovanni and Notari, Bruno. *US patent*. 4 410 501(1993).
2. Franklin, K. R. and Lowe, B. M., *Zeolites*. 8 (1988) 501.
3. Thangaraj, A.; Kumar, R.; Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P., *J. Catal.* 130(1991) 129.
4. Millini, E.; Massara, P.; Perego, G. and Bellusi, G. *J. Catal.* 137 (1992) 497.
5. Gontier, S. and Tuel, A. *Zeolites*. 16(1996) 184.
6. Tatsumi, T.; Nakamura, M.; Negishi, S. and Tominaga, H. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 476.
7. Tatsumi, T.; Nakamura, M.; Yuasa, K. and Tominaga, H. *Chem. Lett.*(1990) 297; *Catal. Lett.* 109 (1991) 259.
8. Huybrechts, D. R. C.; Buskens, P. L. and Jacobs, P. A. *J. Mol. Catal.* 71(1992) 129.
9. Notari, B. *Studies on surface science and catalysis*. Vol. 60, Elsevier, (1991) 343.
10. Notari, B. Titanium silicalites. *Catal. Today*. 18(1993) 163.
11. Astorino, E.; Peri, J. B.; Willwy, R. J. and Busca, G. *J. Catal.* 137 (1995) 482.
12. Henao, L. P.; Giraldo, S. E. and Sánchez, M. E. *Síntesis de titanio silicalita-1*. Tesis, Depto. Ing. Qca. U. de A., 1999. 104 p.
13. Notari, B. *Studies in surface science and catalysis*. 37(1989)413.
14. Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; Leofanti, G. and Petrini, G. *Studies in surface science and catalysis*. 48(1989)133.