

Compuestos de arcilla-sílice mesoporosa modificada con óxido de hierro como catalizadores para la deshidrogenación de etilbenceno

Clay-mesoporous silica modified with iron oxide composites as catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene

Lopes, Genisis¹; Tosaya, Adriana¹; Solano, Roger²; Rodríguez, Douglas¹;
Moronta, Alexander¹; González, Eduardo^{1,*}

¹Instituto de Superficies y Catálisis Eduardo Choren. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

²Universidad de Antioquia. Bloque 1-317. Ciudad Universitaria. Medellín. Colombia.

* egonzalez@fing.luz.edu.ve

Resumen

Se prepararon compuestos de arcilla-sílice mesoporosa mediante la ruta de los complejos atrano. Estos sólidos fueron modificados con óxido de hierro a través de dos vías: en síntesis con relaciones molares Si/Fe de 5, 10, 20 y 40, e impregnación a humedad incipiente con cargas de óxido de hierro de 5, 7, 9 y 12 %. Los materiales preparados fueron caracterizados por fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X, desorción de amoníaco a temperatura programada y reducción a temperatura programada. Se evaluó la actividad catalítica de dichos materiales para la reacción de deshidrogenación catalítica de etilbenceno a estireno. Los materiales obtenidos mostraron mejores propiedades texturales que el material de partida, destacando la formación de mesoporos de aproximadamente 3nm con una distribución estrecha de tamaños de poro. Se obtuvieron mejores propiedades texturales para la serie preparada en impregnación. Los ensayos de TPR mostraron que el hierro fue incorporado en el entramado de sílice en diferentes formas. En general, se observaron bajas conversiones y altas selectividades. La baja actividad fue atribuida a la rápida desactivación de las especies de hierro mediante la formación de coque. Resultados afirmaron que el método de incorporación de hierro ejerció influencia en su desempeño catalítico.

Palabras claves: deshidrogenación, estireno, etilbenceno, materiales mesoporosos, óxido de hierro.

Abstract

Clay-mesoporous silica composites were prepared by the atrane complexes route. These solids were modified with iron oxide through two routes: in synthesis with Si/Fe molar ratios of 5, 10, 20 and 40, and incipient wet impregnation with iron oxide loads of 3, 5, 7, 9 and 12 %. The prepared materials were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction, ammonium desorption at programmed temperature and reduction at programmed temperature. The catalytic activity of these materials was evaluated for the catalytic dehydrogenation reaction of ethylbenzene to styrene. The obtained materials showed better textural properties than the starting material, emphasizing the formation of mesopores of approximately 3nm with a narrow distribution of pore sizes. Better textural properties were obtained for solids prepared by impregnation. The TPR tests showed that iron was incorporated into the silica framework in different forms. In general, low conversions and high selectivity were observed. The low activity was attributed to the rapid deactivation of iron species by the formation of coke. Results affirmed that the incorporation methods of iron influenced its catalytic performance.

Keywords: dehydrogenation, ethylbenzene, iron oxide, mesoporous material, styrene.

1 Introducción

La necesidad de desarrollar catalizadores novedades que permitan mejorar los procesos convencionales para la producción de combustibles o intermediarios químicos, con la finalidad de hacerlos amigables con el ambiente, o bien una optimización de los mismos desde el punto de vista de sustentabilidad, ha impulsado el uso de las arcillas como materia prima para la obtención de catalizadores diseñados bajo una perspectiva racional. (Zhou 2011, Anastas y col., 2001, Bravo y col., 2013).

Una gran variedad de materiales basados en arcillas con aplicaciones diversas han sido ampliamente reportados (Zhou y col., 2013). Específicamente en el ámbito de la procesos catalíticos y adsorbentes, destacan los PILCs (Pillared Interlayered Clays) y las organoarcillas. La baja dimensionalidad, estructura, capacidad de intercambio catiónico de las arcillas, permiten su modificación mediante el uso de complejos orgánicos, inorgánicos u organometálicos, permitiendo la obtención de materiales con diferentes propiedades. (McCabe y col., 2013, Vicente y col., 2000, Bayoli y col., 2018, Pinto y col., 2012).

Adicionalmente, los avances en la preparación de sólidos mesoporos mediante la utilización de surfactantes como plantillas orgánicas para la preparación de materiales como; MCM-41, SBA-15, HMS (Galo y col., 2002, Meynen y col., 2009), también ha generado gran interés en la obtención de sólidos mesoporos basados en arcillas, principalmente debido las condiciones de síntesis y el elevado costo de los surfactantes.

En este sentido, Cabrera y col. (2000), Huerta y col. (2006), proponen una ruta de síntesis basada en el uso de complejos atranos como precursores en la síntesis de materiales mesoporosos. La ventaja de método es la obtención de complejos hidrosolubles mediante la reacción entre la trietanolamina y alcóxidos o sales metálicas, que en condiciones de química suave permiten la obtención de un material con una elevada área superficial y volumen de poro, denominado UVM-7.

Por otra parte, Galarneau y col. (1997), mediante el uso de plantillas orgánicas y una arcilla fluorohectita, sintetizaron un nuevo derivado con poros más grandes, designado como PCHs, Porous Clay Heteroestructures, bajo un esquema de síntesis similar al empleado por la Mobil en el desarrollo de la familia M41S (Beck y col., 1992). Los PCHs ofrecen nuevas oportunidades para el diseño racional de sistemas catalíticos heterogéneos. La modificación de éstos sólidos con Al, Fe, Ti, Cu, entre otros, los hace potencialmente útiles en diversas reacciones orgánicas, (Pinto y col. 2014 Chmierlaz y col., 2009). González y col. (2014) evaluaron las propiedades ácidas mediante la isomerización de 1-buteno de este tipo de materiales modificados con aluminio, mientras que Chmierlaz y col. (2017) ha reportado

materiales modificados con titanio, cobre y hierro y los evaluó la reducción selectiva de NO a NH₃.

Basados en lo expuesto anteriormente, el interés de este trabajo se basó en la preparación de un material compuesto de arcilla-sílice mesoporosa, el cual se modificó con hierro para conferirle propiedades catalíticas para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno, la cual es una reacción industrial de mucha importancia por la alta demanda del estireno, y debido a la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores que no se desactiven tan rápidamente, ya que a nivel industrial, se utiliza en su mayoría óxido férrico en forma de hematita, Fe₂O₃, promovido por los K₂O, Ce y/o Cr., el cual requiere el uso grandes cantidades de vapor de agua para favorecer la reacción mediante el suministro de energía y la reducción de la formación de coque (Gómez y col., 2015, Mediero y col., 2016).

2. Métodos utilizados y condiciones experimentales

2.1. Síntesis de materiales

Se empleó como arcilla de partida la SWy-2, denominada SW en este trabajo, una montmorillonita sódica natural obtenida del Clay Mineral Repository de la Clay Mineral Society, USA. Para la elaboración de los sólidos se utilizó un método similar al propuesto por Cabrera y col. (2000). Se prepararon 30 g de arcilla-sílice mesoporosa mezclando 0,45 mol de tetraetilortosilicato (TEOS, Si(C₂H₅O)₄, 98 %, Baker) con 1,58 mol de trietanolamina (TEA, (C₂H₅)₃Al, 99,3 % pureza, Fisher Scientific) en agitación, calentando lentamente hasta 160 °C durante 30 min, luego, se bajó la temperatura hasta 120 °C para la incorporación de 0,11 mol de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br, Sigma, 99 %), manteniendo la temperatura por 30 min, luego de eso, se bajó la temperatura a 80 °C y se añadió la arcilla SW dispersa en 40,5 moles de agua desionizada, la cual se mantuvo 30 min en agitación previos a su adición. Se mantuvo la mezcla en agitación durante 2 h sin calentamiento, para su posterior lavado con abundante agua destilada. El sólido obtenido se secó en aire a 75 °C en la estufa por 24 h, y finalmente se calcinó a 600 °C en aire por 48 h, empleando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Al sólido así obtenido se denominó MC.

Para la impregnación se utilizó el método de humedad incipiente. Se preparó una solución acuosa 4,05 M de nitrato de hierro (III) (Fe(NO₃)₃·9(H₂O), (Fisher Scientific 99,4%) y se agregó la cantidad correspondiente de solución de acuerdo al %p/p de metal a incorporar (5, 7, 9 y 12 %) para 3g de soporte MC. Los materiales así obtenidos fueron denominados: 5FeMC, 7FeMC, 9FeMC y 12FeMC.

Otra serie de materiales modificados hierro fueron preparados introduciendo la sal de nitrato férrico en el gel

de síntesis. Siguiendo el mismo procedimiento descrito para el sólido MC. Se prepararon diferentes muestras variando la relación molar Si/Fe (5, 10, 20 y 40). Para la obtención de 2 g de sólido, se utilizaron 0,03 mol de (TEOS - x moles Fe), 0,105 mol de TEA, 0,0075 de CTAB y 2,7 mol de H₂O. Los sólidos así obtenidos fueron denominados MC-SiFe5, MC-SiFe10, MC-SiFe20 y MC-SiFe40.

2.2 Caracterización

Se determinó el área superficial (BET), volumen de poro y distribución de tamaño de poro (BJH) de los sólidos mediante el uso de un equipo Micromeritics ASAP 2010. Previamente se secó la muestra de 200 mg con un flujo de N₂ a 300 °C por 550 min. El análisis de fluorescencia de rayos X se realizó en un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, marca Shimadzu EDX-700HA con lámpara de Rh. Se usaron portamuestras con papel de polipropileno de alta pureza de 6 µm de espesor. Se utilizó el método de polvo en atmósfera de vacío, operando a 50 kV y 30 mA. Los difractogramas de rayos X de los sólidos mesoporosos fueron obtenidos por medio de un difractómetro PANalytical Empyrean. Se operó con una radiación Cu K α a 45 kV y 40 mA, una velocidad de barrido de 2,4° 2 θ /min con un tamaño de paso de 0,5 s y en un rango de medición 2 θ desde 2 hasta 50°. Se evaluó la acidez superficial de los sólidos empleando la desorción de amoníaco en un reactor de vidrio Pyrex de 6 mm en forma de U, un lecho de lana de vidrio y 50 mg de muestra. La muestra fue sometida primeramente a un tratamiento térmico hasta 500 °C en un flujo 30 cm³/min de nitrógeno. Luego se enfrió a 100 °C y posteriormente se enviaron pulsos de amoníaco hasta saturación. Finalmente, se bajó a temperatura a 30 °C y luego se incrementó 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las variaciones en la composición de la corriente de salida se monitorearon mediante un detector de conductividad térmica con filamentos de tungsteno-oro. Las pruebas de reducción a temperatura programada se realizaron en una línea de reacción construida en acero inoxidable, empleando un reactor de cuarzo de 6 mm en forma de U, un lecho de lana de cuarzo y 50 mg de muestra. Las variaciones en la composición de la corriente de salida se monitorearon usando un detector de conductividad térmica con filamentos de tungsteno-oro. Las muestras fueron inicialmente sometidas a un tratamiento de secado a 120 °C por 1 h en flujo de argón de 30 cm³/min, luego se esperó hasta que el reactor estuviese a temperatura ambiente. Para la reducción se usó una mezcla de 5 % de hidrógeno en argón a un flujo de 30 cm³/min, se llevó hasta los 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.3 Actividad catalítica

La reacción de deshidrogenación de etilbenceno se llevó a cabo un reactor de vidrio Pyrex® de 6 mm en forma de U con una carga de catalizador de 50 mg con lecho de lana de vidrio. El etilbenceno se alimentó al reactor por arrastre con una corriente de Ar, empleando un saturador sumergido en un baño de hielo a 0 °C. La reacción se llevó a cabo a 500 °C con un flujo de argón saturado de con etilbenceno de 30 cm³/min. La composición de la corriente de salida del reactor fue evaluada mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con una columna capilar de 5% fenil-metilpolisilohexano AT-5 y un detector FID. Adicionalmente se estudió el efecto de la temperatura de reacción empleando los sólidos con mayor contenido de hierro, MCSiFe5 y 12FeMC.

3 Resultados y Discusiones

En la Tabla 1 se muestra la composición química de la arcilla de partida SW, el compuesto de arcilla-sílice sintetizado, y ambas series de muestras modificadas con hierro. Se pueden observar los elementos típicos de la familia de filosilicatos; CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, SiO₂ y Al₂O₃. El contenido de SiO₂ para la serie obtenida mediante la adición del precursor de hierro en el gel de síntesis fue decreciendo conforme al aumentó el contenido de hierro en la estructura. A pesar de haber empleado bajas relaciones molares Si/Fe, la incorporación de este metal en fue baja, limitada posiblemente por una escasa formación del complejo de hierro o una baja velocidad de hidrólisis del mismo. La presencia de Br es atribuida a restos de surfactante en el sólido, siendo estos porcentajes muy bajos. Si se detalla el porcentaje de óxido de silicio, este incremento con respecto al de la arcilla original, es debido a la incorporación de sílice en la estructura. Por otro lado, la disminución del contenido de calcio es atribuido a que dicho elemento se encuentra como catión interlamilar y puede ser intercambiado con las moléculas de surfactante o cationes de hierro.

Respecto a las propiedades texturales, el incremento sustancial del área del compuesto de arcilla-sílice mesoporosa respecto a la arcilla natural, evidencia la formación de una galería de poros en la matriz de sílice incorporada. Dicho valor de área (680 m²/g) se asemeja al reportado por Chmielarz y col. (2009) elaborado a partir de una Na-montmorillonita cuyo valor fue 675 m²/g. Se puede observar que la incorporación de hierro disminuye las propiedades texturales, siendo más significativa la pérdida de dichas propiedades cuando se incorpora el hierro durante la síntesis. Este comportamiento pudiese ser atribuido a una contracción de la boca del poro, similar a al comportamiento observado González y col. (2014),

para sólidos mesoporosos modificados con aluminio, sintetizados por la ruta de los complejos atranos.

Tabla 1. Composición química elemental.

Muestra	Al ₂ O ₃	Br	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂
% p/p								
SW	23,7	-	2,9	8,3	1,0	2,7	0,1	61,3
MC	13,3	-	0,4	2,7	0,4	1,5	-	81,7
MCSiFe5	20,4	0,2	0,9	16,6	0,6	2,5	-	58,6
MCSiFe10	20,7	0,1	1,2	12,4	0,7	2,2	-	62,7
MCSiFe20	23,3	0,2	1,3	10,1	0,8	2,7	0,1	61,5
MCSiFe40	15,7	-	-	7,6	0,3	1,6	-	74,7
5FeMC	12,8	-	0,7	4,7	0,2	1,4	-	80,1
7FeMC	12,6	-	0,7	6,4	0,3	1,4	-	78,5
9FeMC	12,7	-	0,7	7,4	0,3	1,4	-	77,4
12FeMC	12,2	-	0,7	11,2	0,3	2,4	-	73,2

Tabla 2. Propiedades Texturales.

Muestra	S _{BET}	V _p	D _p
% p/p			
	m ² /g	cm ³ /g	nm
SW	28	0,06	14,4
MC	680	0,57	3,1
MCSiFe5	189	0,34	7,4
MCSiFe10	267	0,33	5,1
MCSiFe20	465	0,51	4,8
MC-SiFe40	620	0,67	4,4
5FeMC	608	0,67	4,4
7FeMC	584	0,65	4,3
9FeMC	576	0,64	4,3
12FeMC	580	0,65	4,4

S_{BET}: Área superficial específica. V_p: Volumen total de poros por BJH, D_p: Diámetro de poro promedio.

Para la serie de muestras preparadas por impregnación se observan valores de área superficial similares al compuesto de arcilla-sílice no modificado. Chmielarz y col. (2009) también observaron que la incorporación de Cu y Fe no influyeron de forma significativa sobre las propiedades texturales de las heteroestructura porosa de arcilla empleada como soporte. La arcilla SW mostró un tamaño de poro promedio mayor que los sólidos modificados, esto es debido a los mesoporos formados en regiones desordenadas de la arcilla, referidas usualmente como estructuras tipo casa de naipes, sin embargo, la arcilla posee una escasa porosidad respecto a los materiales compuestos como se aprecia en las Figuras 1 y 2. En el

caso de los compuestos de arcilla-sílice, los poros generados por las plantillas orgánicas poseen un diámetro menor y tienden a ser más uniformes. La disminución del área superficial y volumen de poro a medida que aumenta el contenido de hierro parece indicar que el hierro puede estar promoviendo la contracción del tamaño de poro, como se mencionó anteriormente.

La Figura 1 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados y de la arcilla de partida. La isoterma para el material MC, es muestra cambios respecto a la observada para la arcilla SW, la cual manifestó un mayor volumen adsorbido y un salto en el volumen adsorbido a presiones relativas intermedias. Esta isoterma es del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, exhibiendo un lazo de histéresis del tipo H3 (Thommes y col., 2015), correspondientes a la agregación de poros creados en forma de hendidura con tamaños no uniformes. El incremento de la adsorción de nitrógeno observada a presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0,3$) a moderadas indican la presencia de mesoporos, así como el salto presiones relativas cercanas a 1 puede ser indicativo de la formación de macroporos, asociados a los espacios inter-partículas.

En el caso de la serie en síntesis se observa un menor volumen absorbido conforme decrece de la relación molar Si/Fe, lo cual puede ser atribuido a un bloqueo parcial de los poros por la fase activa, o contracción de la boca del poro. La serie preparada por impregnación mostró la misma forma observada para el soporte, indicando que la incorporación de hierro por impregnación no afecta de manera significativa dicha porosidad, la deposición de partículas de óxido de hierro no ejercen un efecto de bloqueo de la boca del poro, contrario a lo observado para los sólidos modificados vía síntesis, donde existe una marcada pérdida de porosidad. Este efecto puede ser observado con más claridad en curvas de distribución de tamaño de poro mostradas en la Figura 2.

En la Figura 3 se muestran los difractogramas para la arcilla SW y los materiales sintetizados. En cuanto a la arcilla, se observaron señales de difracción a 9, 19, 20, 22 y 35° de 2 θ . La reflexión a 19° es atribuida a las capas de la montmorillonita correspondiente al plano 100, mientras que las señales 20° y 22° son pertenecientes a las deflexiones hk. La difracción a 20° de 2 θ es la suma de los índices de hk 02 y 11 (planos d020 y d110). La difracción a 35° corresponde a la superposición de los índices 13 y 20 (planos d130 y d200). El pico ubicado aproximadamente a un valor 27° de 2 θ refleja impurezas de cuarzo.

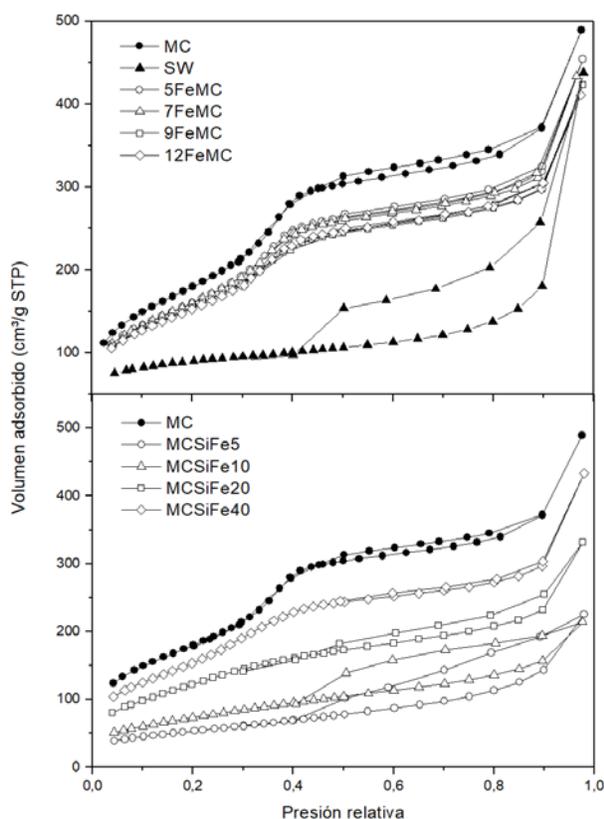


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

En la figura se indican los ángulos donde se esperaba observar las señales más intensas para el rango evaluado de 2θ de las fases de óxido de hierro, Fe_2O_3 en su forma de hematita (JCPDS 84-0311), y Fe_3O_4 en su fase magnetita (JCPDS 79-0419). Las muestras preparadas por ambos métodos, e incluso la arcilla sin modificación, muestran una débil señal a 24° y 37° , siendo más apreciable las señales para el sólido 12FeMC, indicando la presencia en su mayoría del óxido de hierro en su fase magnetita. La escasa aparición de picos de difracción para el sólido MCSiFe5, pudiese ser debido a que parte del hierro se encuentra formando parte de la estructura. En general, la ausencia o baja intensidad de las señales de las fases de óxido de hierro, puede ser causada por la formación de partículas muy pequeñas sobre la superficie de los sólidos, formación de fases amorfas, o posible inserción del hierro en la estructura de la sílice para los materiales obtenidos mediante la incorporación del hierro en el gel de síntesis.

En la Figura 4 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco de los materiales sintetizados. Los sólidos presentaron una acidez baja, mostrando un pico asimétrico a bajas temperaturas y centrado alrededor de $110^\circ C$. Dicha señal es atribuida a la desorción del amoníaco de sitios ácidos del tipo Lewis, átomos de aluminio o hierro

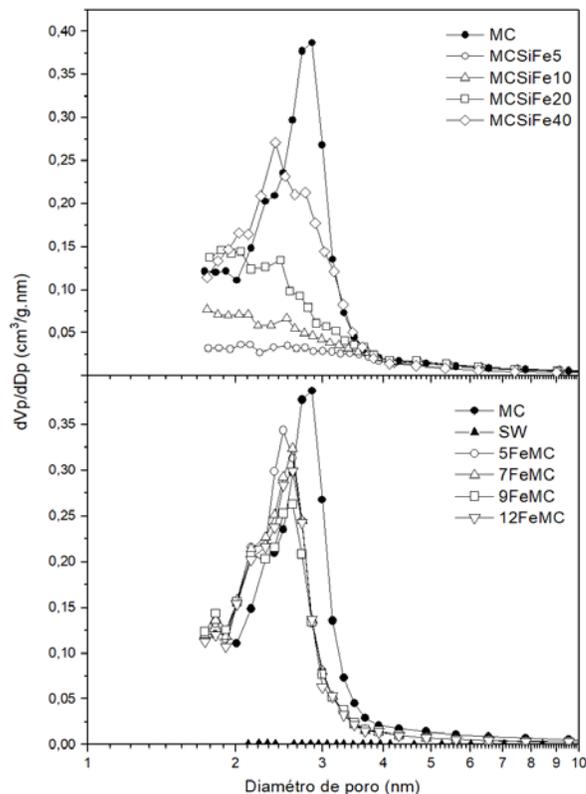


Figura 2. Curvas de distribución de tamaño de poro.

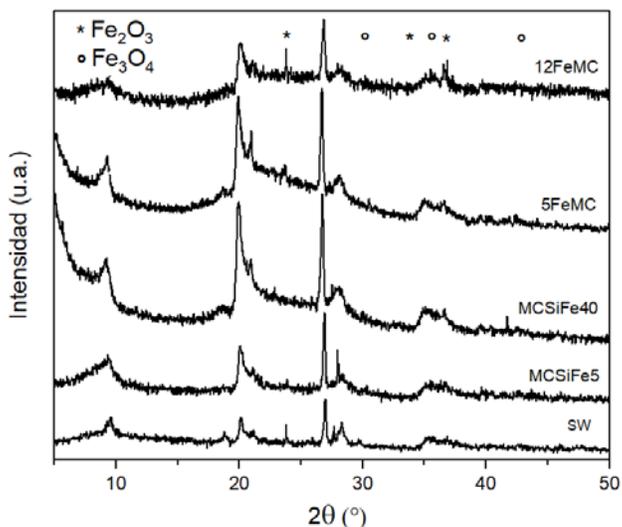


Figura 3. Difractogramas de rayos X de: a) SW, b) MCSiFe5, c) MCSiFe40, d) 5FeMC y e) 12FeMC

extra-red y átomos de aluminio o hierro estructural. Resultados similares han sido reportados Chmielarz y col. (2006, 2009) para este tipo de materiales. Para el caso de la serie en síntesis se observan rangos de desorción un poco más amplios en comparación con el soporte, desde $50^\circ C$ hasta aproximadamente los $250^\circ C$, lo cual es

indicativo de que el amoníaco permanece quimisorbido en la superficie de dichos sólidos a mayores temperaturas, pudiendo inferir la existencia de algunos sitios ácidos de mayor fuerza. En general, no se evidenciaron señales de desorción a altas temperaturas, lo que es consistente con la baja acidez de los aluminosilicatos, evidenciado que la incorporación de hierro no mejora de forma drástica la acidez superficial.

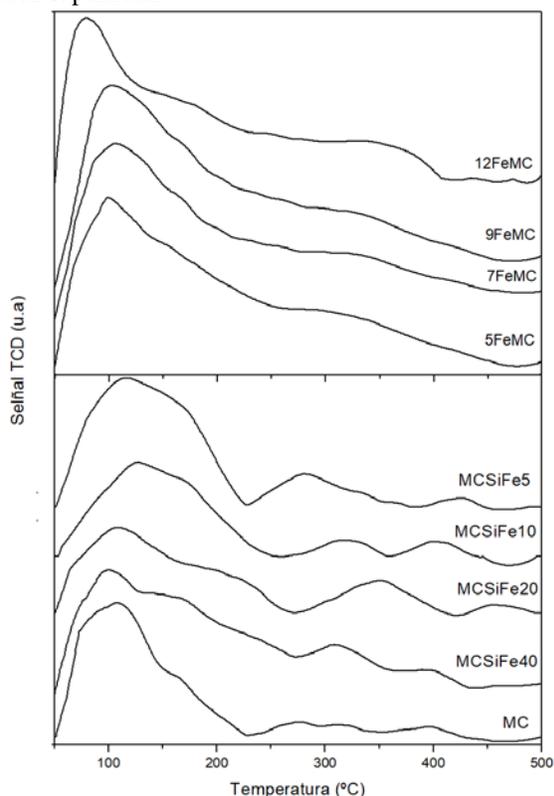


Figura 4. TPD-NH₃ para la serie de muestras en síntesis (a) e impregnación (b).

En la Figura 5 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada. Las especies de hierro para ambas series parecen mostrar perfiles diferentes. El consumo de hidrógeno en las muestras impregnadas ocurre en dos etapas, con máximos entre 420-550 °C y entre 550 y 650 °C, siendo el máximo a menor temperatura el que más incrementa con la carga de óxido de hierro. Este comportamiento es consistente con la reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ y de Fe₃O₄ a Fe⁰ reportado Ryu y col. (2008). También se observa que las muestras con menor contenido de hierro se reducen claramente a mayor temperatura, debido a una mayor interacción metal-soporte. Por otra parte, en la otra serie de sólidos, los consumos de hidrógeno ocurren como una banda muy ancha donde casi no se aprecia la reducción por etapas de las especies de hierro. Giecko y col. (2008) señalan, para catalizadores de hierro soportados sobre alúmina, que el consumo de hidrógeno entre 400 y 550 es indicativo de la

presencia de la fase de Fe₂O₃, mientras que la fase de Fe₃O₄ másica es evidenciada como una señal amplia a mayores temperaturas, de ser así, la impregnación favorece la formación de ambas especies de hierro, y el predominio de alguna fase dependerá de la carga, mientras que la inserción de hierro en el gel de síntesis favorece la formación en mayor proporción de la fase Fe₃O₄. Desafortunadamente, los análisis de difracción de rayos x no mostraron señales que permitieran identificar y estimar la formación de éstas fases.

En la Figura 6 se muestran los resultados de los ensayos de actividad catalítica. Tanto la arcilla, como el material MC, mostraron ser activos en la deshidrogenación de etilbenceno, con un desempeño muy bajo, siendo las conversiones observadas del 2% aproximadamente. Esto evidencia que el hierro estructural de la arcilla es activo catalíticamente. El comportamiento observado de la serie de muestras modificadas por impregnación, es muy similar en todos los casos. Una rápida desactivación causada por la deposición coque según el color negruzco de los catalizadores observado luego de la reacción, sin embargo, se puede apreciar que los materiales con mayor carga metálica mostraron una conversión inicial mayor. Respecto a los sólidos obtenidos mediante la incorporación del hierro en el gel de síntesis, la conversión inicial fue menor para los sólidos de mayor carga, acompañado de un ligero máximo, mientras que las muestras de menor carga se comportaron como los sólidos impregnados, donde la máxima conversión se observa a los primeros instantes de la reacción.

González y col. (2002) y Huerta y col. (2003) observaron un periodo de inducción en la formación del estireno sobre catalizadores de arcillas modificados con óxidos de cobalto o hierro, siendo la etapa inicial de la reacción gobernada por la formación de productos de craqueo o hidrogenólisis. El hecho de que la actividad inicial se favoreció con el contenido metálico en materiales obtenidos por impregnación, y el comportamiento contrario se observó la serie en síntesis, puede ser atribuido a la drástica disminución del área superficial cuando se incrementa el contenido de hierro en el gel de síntesis, además de posibles cambios en la naturaleza de las especies de hierro, ya que los perfiles de reducción indicaron que estas especies de hierro se reducen a mayor temperatura cuando la carga es baja, indicando que la naturaleza de la especie de hierro tienen una mayor influencia que la dispersión de las mismas en el material. En general, la baja actividad observada, debido a la formación de coque, estuvo acompañada de una alta selectividad hacia la formación de estireno.

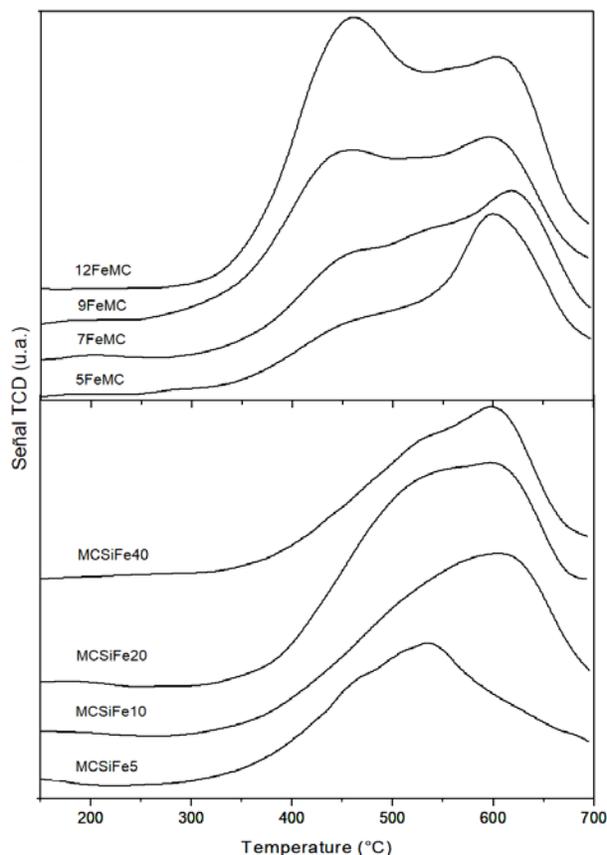


Figura 5. TPR-H₂ de la serie de muestras impregnadas

El efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico se evaluó empleando las muestras MCSiFe5 y 12FeMC. Como era de esperarse, un incremento de la temperatura favorece la conversión (Figura 7), ya que es una reacción endotérmica. Cuando se llevó la temperatura de reacción a 600 °C se incrementó la actividad sin una pérdida de selectividad, sin embargo, el catalizador se desactiva muy rápido. Los ensayos a 700 °C, confirman el comportamiento esperado, con un notable incremento de la conversión. La aparente estabilidad del catalizador, al mostrar conversiones casi constantes, es producto de que ocurre una desactivación aún más rápida de las especies de hierro en los primeros instantes de la reacción, mientras que la conversión se ve favorecida sobre sitios menos reactivos, que solo pueden catalizar la reacción a altas temperaturas. Por otra parte, el incremento de la temperatura a 700 °C favoreció la formación de benceno y tolueno como productos secundarios de reacciones de craqueo e hidrogenólisis, tal como puede observar en la Figura 8. De forma similar el Ni y el Co en un material tipo PILCs mostraron la misma pérdida de selectividad a mayor temperatura (Pérez y col. 1997).

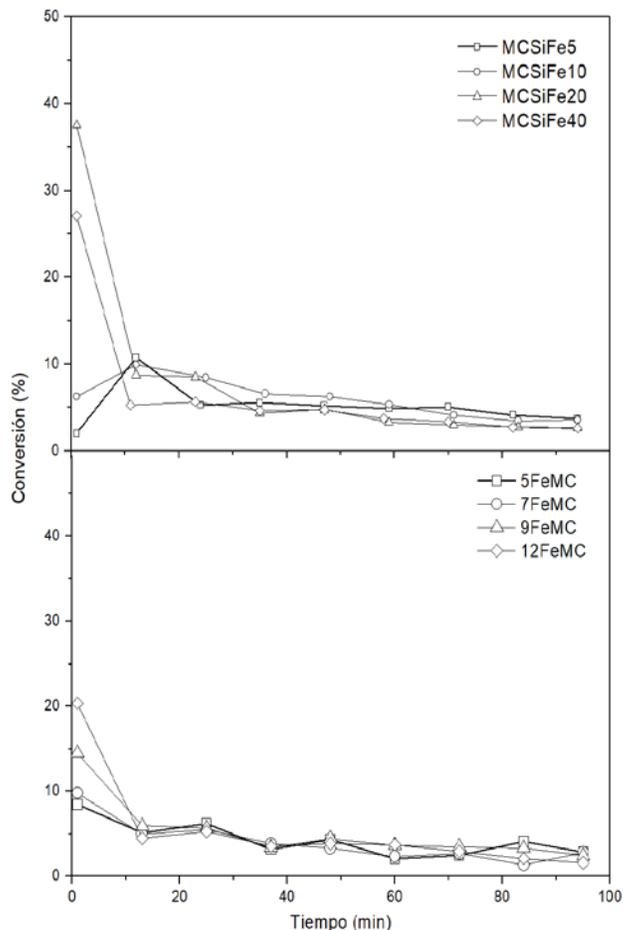


Figura 6. Deshidrogenación de etilbenceno a 500 °C sobre serie de muestras en síntesis e impregnación.

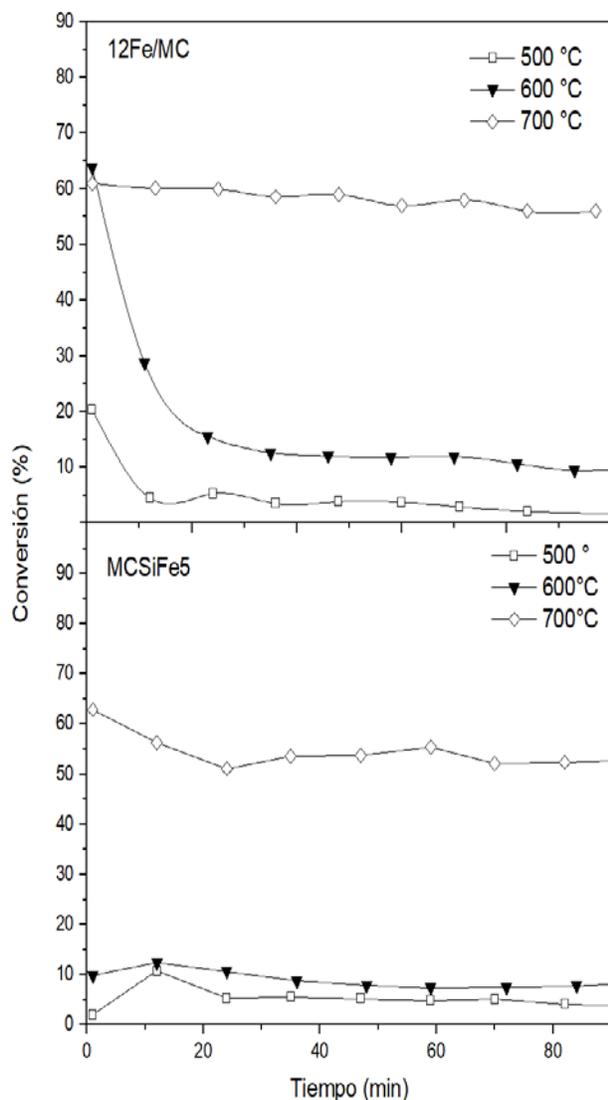


Figura 7. Deshidrogenación de etilbenceno a estireno a diferentes temperaturas sobre los sólidos MCSiFe5 y 12Fe/MC.

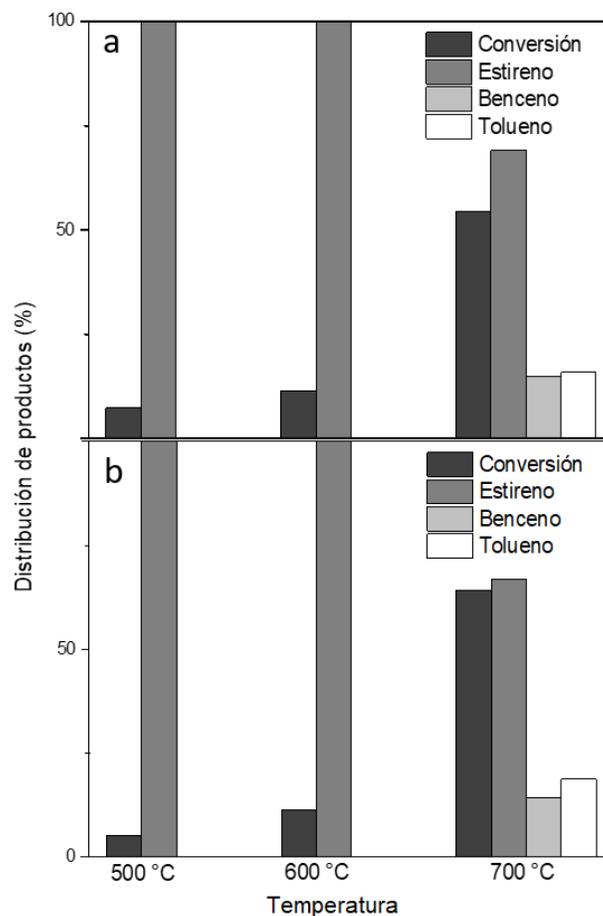


Figura 8. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos. Condiciones estacionarias.

4 Conclusiones

La ruta de los complejos atranos permitió la síntesis compuestos de arcilla-sílice mesoporosa modificados con hierro con excelentes propiedades texturales. El método de incorporación del hierro puede afectar la reducibilidad de las especies de hierro y las propiedades texturales del soporte según el contenido de hierro empleado. La incorporación de hierro por los métodos usados no causó un incremento apreciable de la acidez superficial, observándose una baja acidez, típica de los aluminosilicatos. Los materiales sintetizados mostraron ser poco activos y altamente selectivos hacia la formación de estireno. La forma de incorporación del hierro incidió en las propiedades texturales, la naturaleza de las especies de hierro y por ende en su actividad catalítica.

5Agradecimientos

Agradecemos al Grupo de Investigación de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia, Colombia, por los análisis de difracción, y al Consejo de Desarrollo Técnico, Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento otorgado a la presente investigación mediante el Proyecto CC-191-17.

Referencias

Anasta P, Kirchhoff M, Willianson T, 2001, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Applied Catalysis A: General* Vol. 221, No. 1, pp. 3–13.

Bayoli J, Ntho T, Moma J, 2018, Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review, *RSC Advance*, Vol. 8, pp. 5197-5211.

Beck J, Vartulli J, Roth W, Leonowicz M, Kresge C, Schmitt K, Chu C, Olson D, Sheppard E, McCullen S, Higgins J, Schlenker J, 1992, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal American Chemical Society*, Vol. 114, No. 27, pp. 10834-10843.

Bingham P, Forder S, Gorin C, Al-Khattaf S, Gladden L, Midgley P, 2016, Structural changes in FeOx/ γ -Al₂O₃ catalysts during ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis, structure and reactivity*, Vol. 2, No.1, pp. 25-32.

Bravo J, Chaudhari R, Subramaniam B, 2013, Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC., pp. 1-68.

Cabrera S, El Haskouri J, Guillem C, Latorre J, Beltrán A, Beltrán D, Marcos M., Amorós P., 2000, Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route, *Solid State Sciences*, Vol. 2, No. 4. Pp. 405-420.

Chmielarz L, Kustrowski P, Drozdek M, Dziembaj R, Cool P, 2006, Vansant E, Selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen over PCH modified with copper and iron species, *Catalysis Today*, Vol. 114, No.2, pp. 319-325.

Chmielarz L, Kustrowski P, Piwowska Z, Dudek B, Gil B, Michalik M, 2009, Porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars and modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process *Lucjan, Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 91, No.1-2, pp. 449–459.

Chmielarz L, Piwowska Z, Kuśrowski P, Węgrzyn A, Gil B, Kowalczyk A, Dudek B, Dziembaj R, Michalik M, 2011, Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process” *Applied Clay Science*, Vol. 53, No. 2, pp. 64–173.

Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T, 1997, Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts, *Chemical*

Communications Vol. 17, pp. 1661–1662.

Galo J, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J, 2002, Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chemical Review*, Vol. 102, No. 11, pp. 4093–4138.

Giecko G, Borowiecki T, Gac W, Kruk J, 2008, Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts for the N₂O decomposition in the nitric acid industry, *Catalysis Today*, Vol.137, No. 2-4, pp. 403-409.

Gomez S, McMillan L, McGregor J, Axel J, Al-Yassir N, Al-Khattaf S, Gladden L, 2015, new perspective on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene: the influence of side-reactions on catalytic performance, *Catalysis Science and Technology*, DOI: 10.1039/c5cy00457h.

González E, Moronta A, Rodríguez D, Zarraga J, Ramos M, 2014, Síntesis y propiedades ácidas de materiales compuestos de arcilla-sílice mesoporosa modificados con aluminio, *Ciencia*, Vol. 22, No. especial, pp. 157–164.

González E, Oberto T, Meyer A, 2002, Aplicaciones de arcillas pilareadas e impregnadas con cobalto y aluminio en la deshidrogenación de etilbenceno, *Ciencia*, Vol. 10, No. 2, pp. 178-184.

Huerta L, Guillem C, Latorre J, Martínez R, Beltrán A, Marcos M, Beltrán D, Amorós P, 2006. Bases for the synthesis of nanoparticulated silicas with bimodal hierarchical porosity, *Solid State Sciences*, Vol. 8, No.8, pp. 940-951.

Huerta L, Meyer A, Choren E, 2003, Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 57, No.3, pp. 219-227.

Mccabe R, Adans J, 2013., *Clay Minerals as Catalysts, Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*, Vol. 5, pp. 491-538.

Meynen V, Cool P, Vansant E, 2009, Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 125, No. 3, pp.170-223.

Mediero M, McGregor J, McMillan L, Al-Yassir N, 2013, Structural changes in FeOx/ γ -Al₂O₃ catalysts during ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis, Structure & Reactivity*, Vol. 2, No. 1, pp. 25-32.

Perez G, De Stefanis A, Tomlinson A, 1997, Pillared layered structures vs. zeolites as sorbents and catalysts. Part 3. Comparison between some alumina-PILCs in ethylbenzene conversions to diethylbenzene and to styrene, *Journal of Material Chemistry*, Vol. 7, No. 2, pp. 351–356.

Pinto L, Saini V, Guil J, Pires J, 2014, Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties, *Applied Clay Science*, Vol. 101, pp. 497–502.

Pinto M, Pires J, 2012, Porous and hybrid clay based materials for separation of hydrocarbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 151, No.1, pp. 403-410.

Ryu J, Lee D, Kang K, Park C, Kim J, Kim Y, 2008, Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, No. 2, pp. 252-260.

Thommes M, Kaneko K, Neimark A, Olivier J, Rodriguez F, Rouquerol J, Sing K, 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, Vol 87, No. 9-10, pp.1051-1069.

Zhou C, 2011, An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis, *Applied Clay Science*, Vol. 53, No. 2, pp. 87-96.

Zhou C, Keeling J, 2013, Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology, *Applied Clay Science*, Vol. 74, pp. 3-9.

Recibido: 24 de enero de 2017

Aceptado: 27 de marzo de 2018

López, Génesis: Ingeniera Química, Universidad Rafael Urdaneta (URU), MSc. en Ingeniería Química, Universidad del Zulia (LUZ). Correo electrónico: genisislopes@gmail.com

Tosaya, Adrina: Ingeniera Química, y MSc. en Ingeniería Química, Universidad del Zulia (LUZ). Correo electrónico: itsukatosaya@gmail.com

Solano, Roger: Ingeniero Químico, MSc. en Ingeniería Química, Dr. en Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Profesor Titular de la Universidad del Zulia. Correo electrónico: rjsolano@fing.luz.edu.ve

Rodríguez, Douglas: Ingeniero Químico, MSc. en Ingeniería Química, Dr. en Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Profesor Titular de la Universidad del Zulia. Correo electrónico: dorodriguez@fing.luz.edu.ve

Moronta, Alexander: Licenciado en Química, MSc. en Ingeniería Química, Universidad de Zulia, PhD. en Química, University of Sheffield, Profesor Jubilado de la Universidad del Zulia. Correo electrónico: amornta@fing.luz.edu.ve

González, Eduardo: Licenciado en Química, MSc. en Ingeniería Química, Dr. en Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Profesor Titular de la Universidad del Zulia.