

## Dehidroisomerización de n-butano sobre catalizadores bifuncionales tipo Al-MCM-41 y Ga-MCM-41 impregnados con Pt o Ga

**Francisco J. Machado\*, Virginia Sazo, Yván Campos, Dino Brisigotti**

Centro de Catálisis, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Apartado 47102,  
Caracas 1020-A, Venezuela. E-mail: [fmachado@ciens.ucv.ve](mailto:fmachado@ciens.ucv.ve)

Recibido: 09/05/2006

Revisado: 22/05/2006

Aceptado: 23/05/2006

### RESUMEN

Se preparó una serie de catalizadores bifuncionales del tipo Al-MCM-41 y Ga-MCM-41 con relaciones Si/Me de 15 y 50, impregnados con 0,5 % en peso de Pt ó Ga. La deshidroisomerización del n-butano se estudió a 773 K. Los catalizadores de Pt sobre Al-MCM-41 fueron menos selectivos a la deshidrogenación (más hidrogenolizantes) que los soportados sobre Ga-MCM-41. Sobre estos últimos se observó segregación de Ga a posiciones extra-estructurales que podrían ejercer un efecto geométrico sobre las especies de Pt inhibiendo la hidrogenólisis. El catalizador Ga/Al-MCM-41 mostró el comportamiento más cercano al catalizador ideal de deshidroisomerización. **Palabras Clave:** Deshidroisomerización, n-butano, Pt y Ga soportados, Al y Ga-MCM-41

### ABSTRACT

A series of bi-functional catalysts was prepared by using Al-MCM-41 and Ga-MCM-41 with Si/Me ratios of 15 and 50 impregnated with 0,5 Wt% of Pt or Ga. The n-butane dehydroisomerization was studied at 773 K. Catalysts based on Pt/Al-MCM-41 were less selective (more hydrogenolyzing) than those based on Ga-MCM-41. For the latter, Ga species segregated to extra-framework positions might exercise a kind of geometric effect on the Pt clusters inhibiting hydrogenolysis. The catalyst Ga/Al-MCM-41 showed the closest approach to the ideal dehydroisomerization catalyst. **Keywords:** Dehydroisomerization, n-butane, supported Pt and Ga, Al and Ga-MCM-41

### Introducción

Una de las alternativas que ha generado mucho esfuerzo de investigación en los últimos años para la valorización de n-butano, es su transformación en iso-butileno y en iso-butano, materias primas para la fabricación de aditivos para gasolinas reformuladas. Particularmente interesante ha sido el esfuerzo realizado para desarrollar sistemas catalíticos que posibiliten la transformación en un solo paso de n-butano en iso-butileno<sup>1</sup>. Además de la ruta deseada de deshidrogenación de n-butano seguida de la isomerización esqueletal de los n-butenos formados, otras reacciones colaterales como la ruptura por hidrogenólisis y craqueo, y la re-hidrogenación de iso-butileno a isobutano, entre otras, pueden producir-

se en diversa extensión dependiendo de la acidez del soporte y de las condiciones de reacción. La formación de iso-butano puede ocurrir directamente a través de una ruta alterna con la participación de centros metálicos, mediante un mecanismo análogo al de la hidrogenólisis<sup>2</sup>. La transformación de n-butano a iso-butano a 773 K está limitada termodinámicamente a 36 %.

La reacción de deshidrogenación de n-butano es altamente endotérmica, está favorecida a altas temperaturas pero limitada termodinámicamente a 14 % de conversión a 773 K. La isomerización esqueletal de n-butenos a iso-butileno es ligeramente exotérmica (limitada a un 37 % a 773 K). Consecuentemente, un catalizador ideal de

deshidroisomerización de n-butano (máximas deshidrogenación e isomerización) convertiría por paso solamente el 5 % del n-butano alimentado isobutileno, lo cual impondría alternativas tecnológicas (separaciones in situ y recirculación) para esquivar las limitaciones termodinámicas y para minimizar la hidrogenólisis, reacción indeseable que compite con la deshidrogenación sobre los mismos sitios metálicos, la cual no está limitada termodinámicamente. En estudios previos, llevados a cabo en nuestro laboratorio, se ha observado una acción inhibitoria de la hidrogenólisis al incorporar galio extra-estructural y manganeso estructural a un catalizador base de Pt/SAPO-11, durante la hidrot transformación de n-butano, hecho que hemos atribuido a un efecto geométrico "decorativo" de estas especies sobre los agregados de Pt<sup>3,4</sup>. Además, se ha encontrado que las especies deshidrogenantes de Ga extra-estructural (EFGS) no quimisorben H<sub>2</sub> y no son hidrogenolizantes.<sup>4,5</sup> La influencia de las especies estructurales de Al (generadoras de acidez) sobre la dispersión de especies oxídicas metálicas soportadas sobre sólidos microporosos tipo zeolitas y su capacidad hidrogenolizante ha sido reportada, encontrándose que a mayor acidez más hidrogenólisis<sup>6</sup>. No obstante, tanto la ubicación y dispersión de las especies deshidrogenantes como su selectividad, podrían verse afectadas por las restricciones espaciales que operan en este tipo de soportes.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de Al ó Ga en tamices moleculares mesoporosos ordenados, libres de restricciones espaciales, sobre la actividad y selectividad durante la deshidroisomerización de n-butano de catalizadores bifuncionales de Pt ó Ga impregnados sobre estos materiales. Para ello, la estructura del MCM-41 se presenta como un soporte interesante. Así, recientemente se reportó que la incorporación de Al en el sólido Pt/MCM-41 mejoró la reducción selectiva de NO y la estabilidad de las especies reducidas de Pt, especialmente para una relación Si/Al = 50<sup>7</sup>. Otro interesante trabajo ha mostrado que la accesibilidad de los átomos de aluminio y su distribución, en pares ó aislados, en Al-MCM-41 (lo cual incide en su fuerza ácida), dependen de la relación Si/Al<sup>8</sup>. Así, a mayor

relación Si/Al mayor cantidad de sitios catiónicos accesibles en los canales y, paradójicamente, mayor proporción de átomos apareados de aluminio.

## Experimental

Todas las síntesis se hicieron a partir de una mezcla reaccionante con la siguiente composición molar: SiO<sub>2</sub> : X AlO<sub>2</sub> : 0.23 Na<sub>2</sub>O : 0.12 CTMABr : 132 H<sub>2</sub>O (0 ≤ X < 0.07). Primero se disuelve el agente orientador bromuro de cetil trimetil amonio (CTMABr de Aldrich) en agua destilada y se le añade una solución 2M de NaOH dejándose agitar la mezcla por espacio de 2h. Luego se le añade TEOS (Aldrich) como fuente de silicio y se deja agitando por 1h adicional. Finalmente, se añade NaAlO<sub>2</sub> como fuente de aluminio, en cantidades variables dependiendo de la relación Si/Al deseada (15, 25, 50 y 100), y se ajusta el pH a 11 con una solución diluida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> continuándose la agitación por 2h. En todas las etapas se mantuvo la velocidad de agitación constante a 775 rpm (velocidad media). La mezcla resultante en cada caso se trasvasa a una autoclave de teflón y se deja cristalizar estáticamente a 363 K por 12 h. El producto resultante se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado se aproxime a 7 y el exceso de agua del sólido resultante se elimina por calentamiento en estufa a 333 K por 12 h. El surfactante se elimina por calentamiento en un reactor tubular bajo corriente de N<sub>2</sub> seco a 523 K, por 3 h, seguido de calcinación bajo corriente de aire seco a 833 K, durante 8 h.

Los metales soportados, Pt ó Ga, se incorporaron por impregnación incipiente, utilizando soluciones de Pt(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ó Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. El exceso de humedad se eliminó en rotavapor a 343 K por 8 h y la calcinación se realizó bajo corriente de aire seco a 573 K. La reducción de las especies metálicas se hizo "in situ" por 2 h, a 773 K, bajo corriente de H<sub>2</sub>. Los soportes (S) se designan con el símbolo Me-S (Me = Al ó Ga), seguido de la relación Si/Me entre paréntesis.

Los difractogramas se tomaron en un equipo Siemens-Bruker AXS, modelo D8 Advanced, utilizando como fuente CuK $\alpha$  a un tiempo de paso de 0.100° 2 $\theta$ , en el rango 1° < 2 $\theta$  < 8°, lo cual

permitió evaluar la distancia interplanar ( $d_{100}$ ). El área superficial específica (ASE), diámetro (Dp), y volumen poroso (Vp) se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , con la ayuda de un equipo Micromeritics ASAP 2000, utilizando el método computarizado BJH para muestras mesoporosas. A partir de los parámetros  $d_{100}$  y Dp se calculó el espesor de pared (Ep). Los experimentos de termodesorción programada de amoníaco entre 423 K y 873 K se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, a razón de 10 K/min. Los termogramas mostraron dos zonas de desorción bien definidas, la primera a baja temperatura, entre 423 K y 623 K, con un máximo centrado alrededor de 473 K. La segunda, a alta temperatura, entre 673 K y 873 K, con un máximo centrado alrededor de 773 K, se tomó en este trabajo para evaluar la acidez Brønsted (AB).

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un equipo ThermoQuest TPD/R/O 1100 con un espectrómetro de masa acoplado. Los espectros de  $^{71}\text{Ga}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (Resonancia Magnética Nuclear con Rotación a Ángulo Mágico) se tomaron en un espectrómetro Bruker AM 300, con frecuencias de resonancia de 91,53 y 78,17 para los núcleos  $^{71}\text{Ga}$  y  $^{27}\text{Al}$ , respectivamente y velocidad de rotación entre 10 y 24 KHz. Los análisis se hicieron a las muestras calcinadas.

La transformación de n-butano se llevó a cabo a 773 K, a presión atmosférica, en un reactor tubular de flujo continuo hecho en vidrio, con relaciones de flujo de entrada n-butano: $\text{H}_2$ : $\text{N}_2$  de 1:5:5 y velocidad espacial (VEHP) de  $0,267 \text{ h}^{-1}$ .

### Discusión de resultados

Todas las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno resultaron del tipo IV con una bien marcada inflexión en el rango de  $P/P_0$  entre 0.2 y 0.4, sin presentar histéresis apreciable, comportamiento típico de sólidos mesoporosos ordenados. Los difractogramas de rayos X mostraron, igualmente, el patrón característico de la estructura MCM-41, pudiéndose apreciar claramente, en todos los casos, al menos tres líneas de difracción, a saber: 100, 110 y 200. La acidez

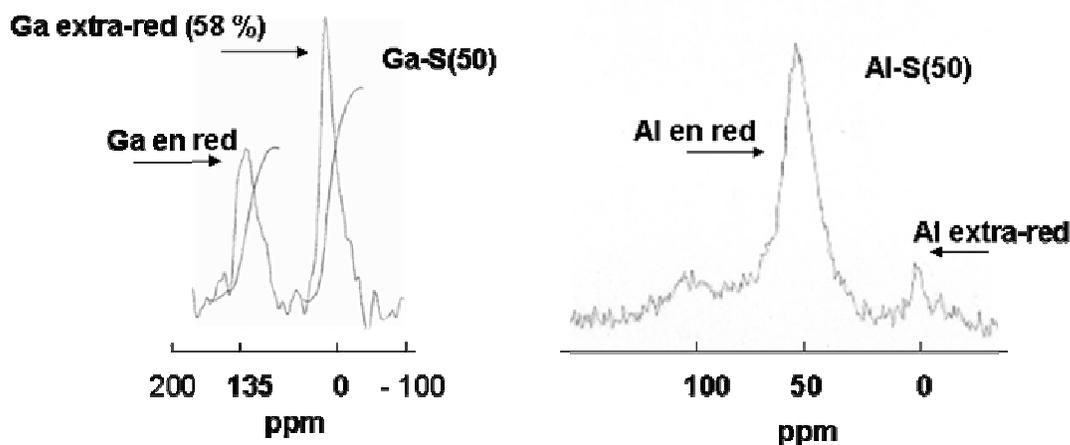
fuerte se evaluó a partir de los termogramas TPD- $\text{NH}_3$  tomando la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbida entre 673 K y 873 K.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros cristalográficos y texturales y los datos de acidez. Este último parámetro se presenta normalizado (AN) con respecto al valor mayor observado, en este caso para el soporte Ga-S(50). Puede observarse que la incorporación metálica en la estructura produjo una significativa reducción del área superficial específica (ASE) y del volumen de poros (Vp), particularmente fuerte para los sólidos con Al. El diámetro promedio de poros (Dp) se mantuvo entre 24 y 26 Å y las distancias interplanares ( $d_{100}$ ) entre 34 y 42 Å, valores que están en el rango típico para la estructura MCM-41. A partir de la distancia interplanar se calcula la distancia centro-centro ( $a_0$ ) de los canales hexagonales ( $a_0 = 1,155 d_{100}$ ). Si a este parámetro le sustraemos el diámetro de poro obtenemos el espesor de pared (Ep) cuyos valores, superiores a 12 Å, sugieren una buena estabilidad mecánica. Los valores de acidez normalizada (AN) indican que la mayor accesibilidad de las moléculas de  $\text{NH}_3$  a los sitios ácidos generados por los metales incorporados al sólido, la presentan los soportes con la mayor relación Si/Me. Esta observación está en correspondencia con los resultados de Dedecek et al.<sup>8</sup>, quienes observaron que al aumentar la relación Si/Al en Al-MCM-41 se incrementaba la proporción de átomos de aluminio ubicados en posiciones accesibles en la superficie de los canales.

Los análisis de  $^{71}\text{Ga}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR mostrados en la Figura 1 revelaron que, contrariamente a lo observado para las muestras con aluminio, el galio es segregado fácilmente de la estructura del MCM-41 hacia posiciones extra-estructurales (EFGS), siendo la contribución de la señal octaédrica respecto a la sumatoria de ambas señales de 36% y 58% para los sólidos Ga-S(15) y Ga-S(50), respectivamente. En el caso de los sólidos con aluminio, la señal octaédrica, asociada al Al extra-red (EFAL), no se observó para el sólido con el mayor contenido de aluminio (Si/Al = 15) pero sí estuvo presente, aunque en muy poca proporción, para el sólido con la mayor relación Si/Al.

**Tabla 1.** Propiedades texturales, estructurales y acidez de los soportes mesoporosos

Catalizador	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Dp (Å)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>100</sub> (Å)	a <sub>o</sub> (Å)	Ep (Å)	AN
S(0)	1180	24	0.71	34	39	15	0
Al-S(50)	728	26	0.44	42	48	22	0,42
Al-S(15)	586	26	0.49	38	44	18	0,27
Ga-S(50)	877	24	0.40	37	43	19	1,00
Ga-S(15)	906	25	0.61	35	41	16	0,44

**Figura 1.** Espectros de <sup>71</sup>Ga y <sup>27</sup>Al MAS NMR de las muestra Ga-S(50) y Al-S(50)

Paradójicamente, para ambos metales la contribución de la señal octaédrica fue mayor para el sólido con el menor contenido metálico. Este comportamiento, que ha sido observado por otros investigadores, podría racionalizarse en términos de la distribución de átomos estructurales de Al (extendida a los átomos de Ga), de acuerdo con la cual a mayor relación Si/Al la proporción de átomos de aluminio apareados del tipo NNN (next nearest neighbors: Al-O-Si-Al-Si y Al-O-Si-O-Si-O-Al) respecto a los aislados (-Si-O-Al-O-Si-) aumenta<sup>8</sup>. Siendo los sitios apareados menos estables que los aislados, no es de extrañar que a mayores relaciones Si/Me se observe una mayor migración metálica hacia posiciones extra-estructurales. Si a este hecho le agregamos la mayor inestabilidad intrínseca de los átomos de Ga en coordinación tetraédrica

respecto a los de Al, originada por su mayor tamaño y mayor distancia de enlace, podría también explicarse la mayor proporción de EFGS con respecto a EFAL.

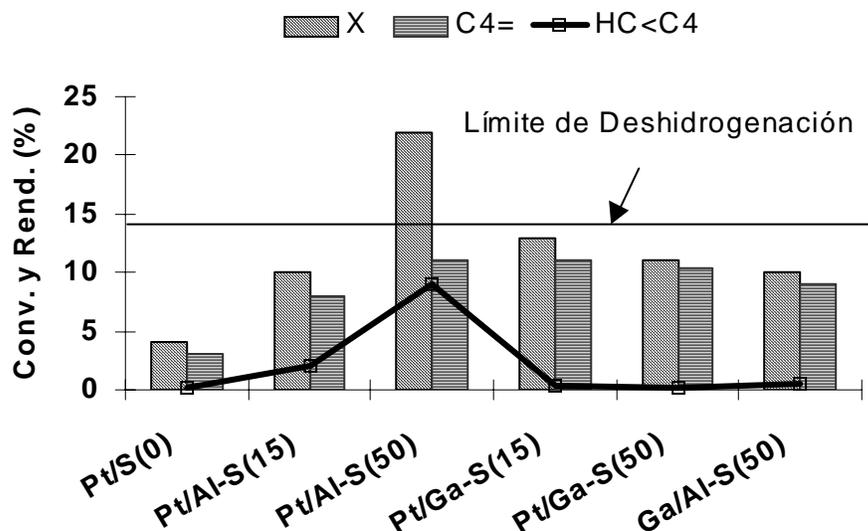
Los análisis de H<sub>2</sub>-TPR mostraron una sola señal de reducción del Pt soportado sobre S(0) ubicada alrededor de 423 K, correspondiente a especies de Pt fácilmente reducibles. Al incorporar aluminio aparece una nueva señal a alta temperatura (alrededor de 700 K), mucho más intensa que la de baja temperatura. Sobre los soportes con Ga, esta señal es mucho menos pronunciada y la de baja temperatura se desplaza a temperaturas más altas (entre 433 y 463 K), sugiriendo una interacción del Ga extra-red con las especies de Pt lo cual disminuiría su reducibilidad. Algunos autores

atribuyen la señal a alta temperatura a aglomerados de Pt poco dispersos, difíciles de reducir, cuando el contenido de Pt supera el 1 % en peso<sup>7</sup>. No obstante, dada la baja cantidad de este metal impregnada en el presente caso (0,5 % en peso), nos inclinamos a pensar en otro tipo de especies, no platínicas, probablemente extra-estructurales, que estarían reaccionando con H<sub>2</sub> a altas temperaturas. De hecho, los consumos de H<sub>2</sub> medidos fueron 64 y 42  $\mu\text{mol/g}$  para Pt/Ga-MCM-41(15) y Pt/Ga-MCM-41(50) y 158 y 186  $\mu\text{mol/g}$  para sus homólogos con Al, respectivamente (el valor teórico, considerando solamente la reducibilidad de las especies de Pt, es de 51  $\mu\text{mol/g}$ ). Los valores más altos (más del triple del teórico) observados para los soportes con aluminio refuerzan la idea de la co-existencia de especies diferentes al platino oxidado en estos catalizadores.

En la Figura 2 se presentan la conversión total de n-butano y los rendimientos a butenos totales (ambos

en barras) y a hidrocarburos con menos de 4 átomos de carbono (en línea continua).

Puede observarse en la Figura 2 que, para la serie con Pt soportado sobre los sólidos con aluminio en la red (serie Al-S), la conversión total (X) y los rendimientos deshidrogenante (rendimiento a butenos) e hidrogenolizante, se incrementan proporcionalmente con la acidez del soporte, a pesar de que el contenido de Pt es el mismo en todos los casos. Este hecho sugiere que los sitios ácidos y en particular su distribución espacial, juegan un papel importante en la dispersión y accesibilidad de los agregados de Pt. Sin embargo, sobre los soportes basados en galio (serie Ga-S) este comportamiento no se observa. Este hecho puede explicarse con base a la segregación de galio a posiciones extra-estructurales, observada en la Fig. 1 lo cual ejercería un efecto geométrico sobre los átomos de platino modificando su dispersión e inhibiendo la hidrogenólisis.



**Figura 2.** Conversión de n-butano y distribución de productos a los 20 minutos de corrida.

La relación parafina/olefina en la fracción livianos para la serie con Pt soportado sobre MCM-41 y sobre los dos soportes con aluminio fue superior a 20, lo cual es una clara indicación de que el mecanismo de ruptura operante es la hidrogenólisis. Más aún, para la serie sin galio la fracción de co-

productos minoritarios está constituida esencialmente por iso-butano, producto que puede formarse con la participación centros metálicos (Pt), a través de un mecanismo similar al de hidrogenólisis<sup>2</sup>.

En la Tabla 2 se presentan las selectividades porcentuales de deshidrogenación (D) e hidrocarburos livianos (L). La diferencia faltante para llegar a 100 % [100-(L+D)], la representan otros co-productos minoritarios tales como iso-butano e hidrocarburos con más de 4 átomos de carbono. También se muestran dos índices de eficiencia, a saber: Eficiencia de Deshidrogenación (ED), calculada como una aproximación porcentual

al límite termodinámico para esta reacción (14 %) y la Eficiencia de Isomerización Esqueletal (EIE), calculada como una aproximación al límite termodinámico para el re-arreglo esquelético de n-butenos (37 %), tanto para los catalizadores con metales soportados (Me/S) como para los soportes solos (S). Estos datos se tomaron a los 20 minutos de uso del catalizador.

**Tabla 2.** Selectividades porcentuales de los productos de transformación de n-butano

Cat.	D (%)	L (%)	ED (%)	EIE (%)	
				Me/S	S
Pt/S(0)	88	6	22	0	0
Pt/Al-S(15)	83	12	60	31	33
Pt/Al-S(50)	50	38	78	45	67
Pt/Ga-S(15)	85	4	81	25	42
Pt/Ga-S(50)	92	2	71	10	19
Ga/Al-S(50)	84	5	61	60	67

*D = Deshidrogenación, L = Hidrocarburos livianos; ED = Eficiencia de deshidrogenación EIE = Eficiencia de isomerización esquelética de n-butenos*

Los catalizadores con galio mostraron las mayores selectividades deshidrogenantes, con una fracción liviana muy pequeña cuya relación parafina/olefina fue menor que 5, sugiriendo una ruptura vía oligomerización + craqueo y/o craqueo protolítico. De hecho, para estos catalizadores la fracción minoritaria de co-productos la representan fundamentalmente hidrocarburos con más de 4 átomos de carbono, lo cual no es de extrañar por cuanto es conocida la capacidad deshidro-oligomerizante de las EFGS. La acción inhibidora de la hidrogenólisis que sobre el platino ejercen las EFGS ha sido observada y discutida previamente en términos de un efecto geométrico (decorativo) que operaría en tales casos<sup>4</sup>.

La incorporación de Pt sobre los diferentes soportes conduce, en general, a una reducción de la EIE, la cual depende fuertemente de la fuerza ácida del soporte. A mayor fuerza, mayor EIE. Compárese. Las especies de galio reducidas parecieran no ejercer el mismo efecto pernicioso sobre la acidez. En efecto, tal como se muestra en la Tabla 2, las especies de Pt soportadas sobre el sólido Al-S(50) provocaron una reducción del 33 % de EIE,

mientras que las de galio solo afectaron en un 6 % la eficiencia de isomerización esquelética. Así, pues, el comportamiento catalítico del sistema Ga/Al-S(50) resultó muy interesante ya que además de una alta selectividad deshidrogenante se observó la mayor EIE.

### Conclusiones

La actividad catalítica deshidrogenante e hidrogenolizante de las especies reducidas de platino se incrementa cuando aumenta la acidez del soporte, al incorporar metales trivalentes como Al y Ga en la estructura MCM-41. La mayor inestabilidad del galio frente al aluminio al coordinarse tetraédricamente en la red silícea de la estructura MCM-41, conduce a su segregación hacia posiciones extrared, las cuales minimizan la actividad hidrogenolizante del platino sin menoscabo de la reacción deseada de deshidrogenación. El sólido que más se acercó al catalizador ideal de deshidroisomerización del n-butano (alta selectividad deshidrogenante e isomerizante) fue Ga/Al-S(50), lo cual lo hace atractivo como alternativa catalítica para la valorización de n-parafinas.

## Referencias

1. G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher. "Dehydroisomerization of n-butane over Pt-ZSM-5 (I): Effect of the metal loading and acid site concentration", *J. Catalysis* 186 (1999) 188-200
2. B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Chemical Engineering Series, 236, Mc Graw Hill, 1979 (capítulo III) y referencias dadas allí.
3. A. Vieira, M. Tovar, C. Pfaff, B. Méndez, C. López, F.J. Machado, J. Goldwasser, M. Ramírez. "The transformation of n-butane over platinum-promoted Mn-aluminophosphate molecular sieves", *J.Catalysis* 177 (1998) 60-71
4. A. Vieira, M. Tovar, C. Pfaff, P. Betancourt, B. Méndez, C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser, M. Ramírez. "Dehydroisomerization of n-butane over Pt promoted Ga-substituted silicoaluminophosphates", *Stud. Surf. Sci. Catalysis* 130 (2000) 269-274
5. F. Machado, C. López, Y. Campos, A. Bolívar, S. Yunes. "The transformation of n-butane over Ga/SAPO-11: The role of extra-framework gallium species" *Appl. Catalysis* 226 (2002) 241-252
6. G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher. "Direc conversion of n-butane to iso-butene over Pt-MCM-22", *J. Catalysis* 190 (2000) 374-386
7. S. Shen, S. Kawi. "Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons in the presence of excess oxygen using Pt/MCM-41 catalysts", *Appl. Catalysis*, 45 (2003) 63-76
8. J. Dedecek, N. Zilkova, J. Cejka. "Experimental study of the effect of Si/Al composition on the aluminum distribution in Al-MCM-41", *Mic. Mes. Materials* 44-45 (2001) 259-26