



Influencia de la variación de $H_3[P(W_3O_{10})_4] \times H_2O$ sobre mesoporosos MCM-41, en la reacción de isomerización de n-pentano

**Lynda Belandria*, Edder Garcia, Jairo Rondón, Freddy Imbert*,
Alvaro Uzcátegui, Marlin Villarroel, Mauricio Marín**

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA),
La Hechicera, Mérida, 5101, Venezuela

(*) lyndabelandria@ula.ve

Recibido: 17/10/2009

Revisado: 08/12/2009

Aceptado: 28/01/2010

Resumen:

La conversión de n-pentano y su selectividad hacia la isomerización son afectadas por cambios en la acidez del catalizador. Para este estudio se utilizó como soporte el sólido mesoporoso MCM-41, al cual se le incorporó Pt por el método de intercambio iónico en estado sólido, y el ácido tungstenofosfórico ($H_3[P(W_3O_{10})_4] \times H_2O$ (HPW)) en solución alcohólica. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a 350°C en flujo de hidrógeno. El catalizador se caracterizó mediante las siguientes técnicas: DRX, Adsorción de N_2 , MET, TPD- NH_3 y Difracción de electrones. La mayor actividad se obtuvo cuando se utilizó el catalizador 30%HPW/70%(1%Pt/MCM-41).

Palabras clave: isomerización; n-pentano; mesoporosos; ácido tungsteno fosfórico y platino

Abstract

Conversion of n-pentane and selectivity to isomerisation are affected by changes in the acidity of the catalyst. In this study, the mesoporous MCM-41 was used as the support, and Pt was incorporated by the method of solid-state ion exchange, and tungsten phosphoric acid ($H_3 [P (W_3O_{10})_4] \times H_2O$ (HPW)) in alcohol solution. The catalytic tests were carried out at 350 °C in hydrogen flow. The catalyst was characterized by the following techniques: XRD, N_2 adsorption, TEM, TPD- NH_3 and electron diffraction. The 30% HPW/70% (1%Pt/MCM-41) was the most active.

Keywords: isomerization, n-pentane; mesoporous; tungsten phosphoric acid and platinum

Introducción

En los inicios de 1990 se sintetizaron por primera vez los tamices moleculares mesoporosos del tipo M41S¹⁻², desde entonces, estos sólidos han sido modificados intensamente, con el objeto de conferirles actividad catalítica. La sustitución isomórfica de diferentes cationes, entre ellos el más importante Al, en la estructura M41S, ha sido ampliamente utilizada. Sin embargo, la acidez de este material es mucho mas baja en comparación con las zeolitas, y similares a aquellas observadas para silica-alúmina amorfa³. Encapsular heteropoliácidos⁴⁻⁶, en materiales mesoporosos, ha sido muy utilizado, para la generación de sitios ácidos, con alta estabilidad térmica⁷. Los heteropoliácidos pueden ser usados como catalizadores en varias reacciones a temperaturas moderadas⁸. Sin embargo, una de las principales desventajas de estos materiales en aplicaciones catalíticas es su baja área

superficial específica (<5 m²/g). Por lo tanto, es importante para algunas aplicaciones catalíticas, la dispersión de los heteropolicompuestos sobre sólidos con alta área superficial.

En la industria petrolera, las reacciones de isomerización de n-parafinas han sido muy estudiadas, debido a que los isómeros ramificados incrementan el número de octanos del combustible. Anteriormente, los catalizadores ácidos homogéneos eran utilizados para la obtención de estos isómeros, y debido a diversas regulaciones ambientales, han sido remplazados por catalizadores sólidos ácidos.

En este trabajo, se estudió la influencia de la variación de la acidez, sobre la reacción de isomerización de n-pentano, utilizando catalizadores bifuncionales soportados sobre MCM-41; donde función la ácida (HPW) se varió de la siguiente manera: 20%, 25%, 30%, 35%, y 40%., y la función hidro-deshidrogenante (Pt) fue de 1%.

Parte experimental

Síntesis del catalizador

Para la preparación de la MCM-41 se utilizó el método descrito en la patente original⁹, mediante la síntesis hidrotérmica. La relación molar para el gel de síntesis fue: 1SiO₂: 0,15CTABr: 0,26TMAOH: 24,3H₂O¹⁰⁻¹¹.

La fuente de sílice empleada fue sílice fumante. La fuente de OH fue hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). La especie surfactante utilizada fue haluro de alquiltrimetilamonio (CTABr)⁹.

La eliminación de cationes, CTA⁺, que compensan los grupos silanoles de la estructura MCM-41, se llevó a cabo calcinando el sólido (~2g) en un reactor, hasta una temperatura de 540°C, con una velocidad de 3°C/min y bajo el flujo de N₂. Después de permanecer 1h el sólido a la temperatura de calcinación, se hizo pasar a la misma temperatura, una corriente de aire durante 6 horas para quemar el coke formado. En ambos casos el flujo fue de 100-130ml/min⁹⁻¹².

Para la incorporación de Pt(1%), se utilizó la técnica de impregnación seca, utilizando una sal de tetra amonio de cloruro de platino (II) monohidratado (Cl₂Pt(NH₃)₄.H₂O)

(PM=352,12 g/mol, 55-56% Pt, Merck +99). Este procedimiento se realizó durante 40 min en un mortero de ágata. El sólido precursor fue calcinado con flujo de Nitrógeno de 30 ml/min, calentando la muestra con una rampa de 2 °C/min hasta llegar a los 500C, y aquí se dejó por un lapso de 2 h.

El HPW fue introducido en el catalizador Pt/MCM-41 según las proporciones de la tabla 1. La incorporación se realizó mezclando en solución alcohólica el Pt/MCM-41 y HPW durante 18h. Luego la muestra fue secada en un horno a 100°C.

Técnicas de caracterización

Los análisis de DRX, se realizaron en un difractómetro Rigaku X-Ray Geigertex, usando el método de polvo, empleando una radiación de K_α de Cu, de 40KV y 2m. Las condiciones operacionales se llevaron a cabo en modo de barrido continuo, con una velocidad de 0.5°/min, y en un rango de 2θ: 1-20°¹².

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión, se tomaron en un microscopio JEOL JEM 1200-EX; realizadas puntualmente para observar la estructura del soporte¹².

Tabla 1. Composición de los catalizadores

Código	Catalizador	% HPW	% Pt/MCM-41
M1	1%Pt/20%HPW/80%MCM-41	20	80
M2	1%Pt/25%HPW/75%MCM-41	25	75
M3	1%Pt/30%HPW/70%MCM-41	30	70
M4	1%Pt/35%HPW/65%MCM-41	35	65
M5	1%Pt/40%HPW/60%MCM-41	40	60

Los análisis de adsorción y desorción de N₂, fueron obtenidos en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010.

Para el análisis de XPS, se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab 200R, con un analizador hemisférico de radiación monocromatizada de rayos X, y como fuente de excitación se utilizó Mg K_α (hν = 1253,6 eV), operada a 10 mA y 12 kV.

Las medidas de TPD-NH₃ se llevaron a cabo en un sistema de adsorción y termo-desorción de gases Marca Micromeritics, Modelo TPD/TPR 2900. Para las medidas de acidez, se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U, el cual contenía dentro lana de cuarzo y 80 mg de catalizador. Las muestras se sometieron a pretratamiento en un flujo de helio de 30 ml/min, desde temperatura

ambiente hasta 200 °C por 60 min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El análisis se realizó haciendo pasar a través del reactor un flujo de amoníaco de 30 ml/min a temperatura ambiente con la finalidad de saturar la muestra con la molécula básica. Para eliminar el exceso de amoníaco presente en el sistema se hizo pasar un flujo de Helio de 30 ml/min en un lapso de 30 min. La desorción programada se realizó utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C hasta una temperatura de 600 °C por un período de 30 min, el amoníaco desorbido de la muestra, es atrapado en 50 ml de una solución de ácido bórico 0,4 M.

Reacción catalítica

Previo a las pruebas catalíticas, se realizó la activación del catalizador, haciendo pasar un flujo de H₂ de 30ml/min, en

una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta los 200°C¹³. El ensayo catalítico se llevó a cabo a 350°C en un reactor de lecho fijo conectado en línea a un cromatografo de gases (Perkin Elmer), usando como gas de arrastre hidrógeno (30ml/min), el cual pasa por un saturador de n-pentano, que se encuentra en un baño a -3°C.

Nota: el % de Pt fue de 1% para todas las pruebas catalíticas.

Resultados y discusión

Los patrones de difracción de rayos X para la MCM-41 se muestran en la figura 1. Los planos de difracción obtenidos para los índices (h,k,l), d(100), d(110), d(200) y d(210); corresponden a una estructura hexagonal con simetría P6 para los planos de difracción (hk0), indicando que no existen planos para $l \neq 0$ ⁶⁻⁷. Por otro lado, un indicativo del carácter amorfo del material mesoporoso es que no aparecen reflexiones a mayores ángulos de difracción.

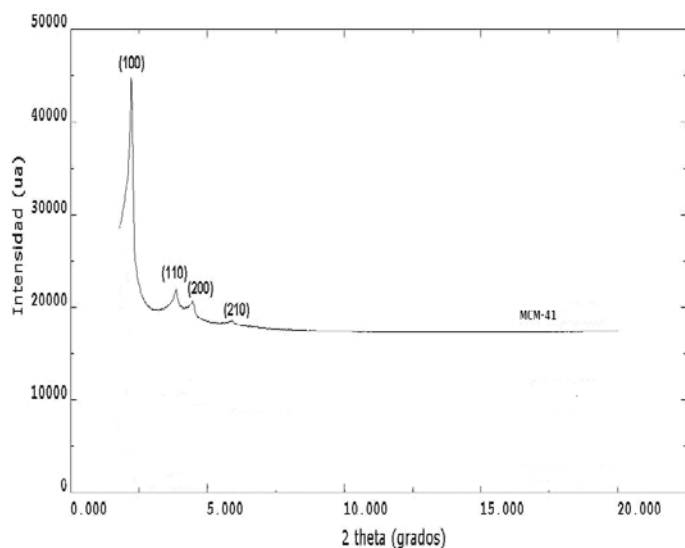


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X de: MCM-41.

En la tabla 2 se observa la distancia interplanar d_{100} (nm) y las características texturales tales como: área superficial específica (BET), diámetro del poro, volumen total de poro (V_T) y el espesor de la pared, para los sólidos MCM-41 y Pt/MCM-41 y M3, los cuales concuerdan con los materiales mesoporosos. El área superficial específica (BET) del catalizador M3, es menor que la del MCM-41 y Pt/MCM-41, debido a que el HPW está incorporado dentro de los poros del mesoporoso.

La figura 2, muestra en un plano perpendicular el arreglo de los canales de la muestra MCM-41, confirmando nuevamente la obtención del sólido completamente ordenado. El patrón de difracción de electrones (figura 3), muestra que la onda incidente se encuentra en la dirección del plano (001), lo que confirma la periodicidad de la estructura y que no existen variaciones en la estructura hexagonal.

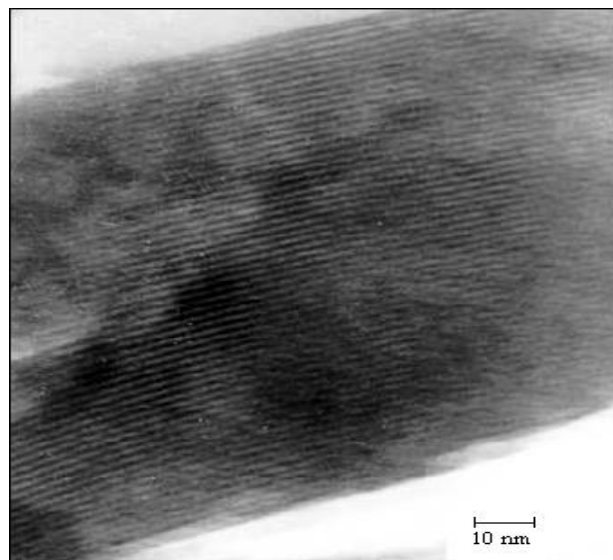


Figura 2: Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de la MCM-41.

Tabla 2: Caracterización textural de las muestras MCM-41 y Pt/MCM-41

Muestra	d_{100} (nm)	BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Espesor de la pared (nm)	V_T (cc/g)
MCM-41	4,1	1469	3,3	0,8	2,4
Pt/MCM-41	3,9	1305	3,1	0,9	2,2
30%HPW/70%(1%Pt/MCM-41)		457	3,0		0,29

Los resultados de los TPD-NH₃ para los catalizadores M1, M2, M3, M4 y M5; son resumidos en la tabla 3. Se puede observar que cuando se incrementa el contenido de HPW de 20-30%, aumenta la acidez del sólido; pero al seguir

incorporando más ácido en el catalizador (30%<), la acidez disminuye debido a que al saturarse toda la superficie catalítica con HPW, el ácido ya no se va a dispersar, sino que se va a incorporar en el sólido en forma

de agregados, disminuyéndose así la acidez del catalizador. Este mismo comportamiento ha sido reportado para la MCM-48¹⁴.

Los resultados de las pruebas catalíticas para la conversión de n-pentano se muestran en la figura 4. En esta gráfica se observa que la conversión del n-pentano incrementa a media que se aumenta la concentración de sitios ácidos; pero a concentraciones de HPW mayores de 30%, la conversión se ve disminuida, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por TPD-NH₃, donde se obtuvo que el sólido M3, es el que contiene mayor cantidad de sitios ácidos.

Tabla 3: Resultados de TPD-NH₃ para los catalizadores M1, M2, M3, M4 y M5

Catalizadores	mequiv/g
M1	0,842
M2	1,817
M3	2,270
M4	1,816
M5	1,380

El rendimiento a isopentano (%) en función del tiempo de reacción, se muestra en la figura 5, y este se incrementa de la siguiente manera: M1 < M5 < M4 < M2 < M3; siendo el catalizador 30%HPW/1%Pt/MCM-41, el que produce mayor porcentaje de isomerización del n-pentano. Los valores de selectividad (%) en función de la conversión (%), son representados en la figura 6. Aquí se observa que la selectividad varió de 67-94%; y que los sólidos mesoporosos son selectivos, como es reportado por otros autores^{15,16}.

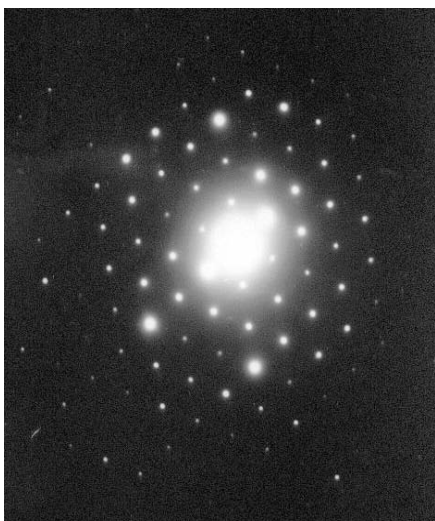


Figura 3: Patrón de difracción de electrones de la MCM-41

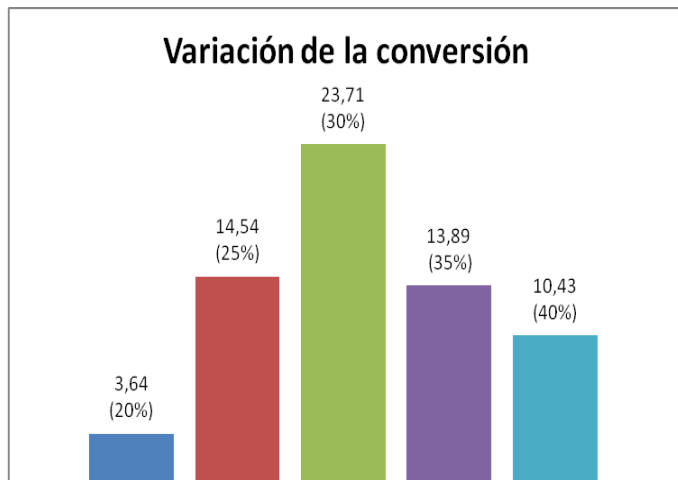


Figura 4: Conversión (%) de n-pentano para diferentes concentraciones de HPW (%).

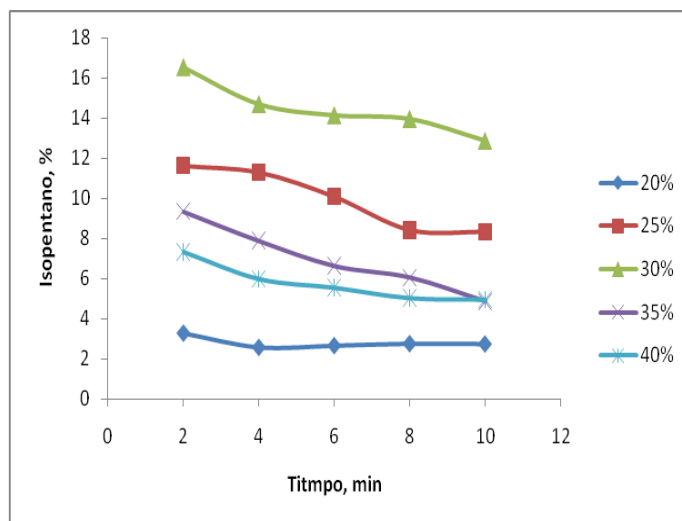


Figura 5: Rendimiento de isopentano.

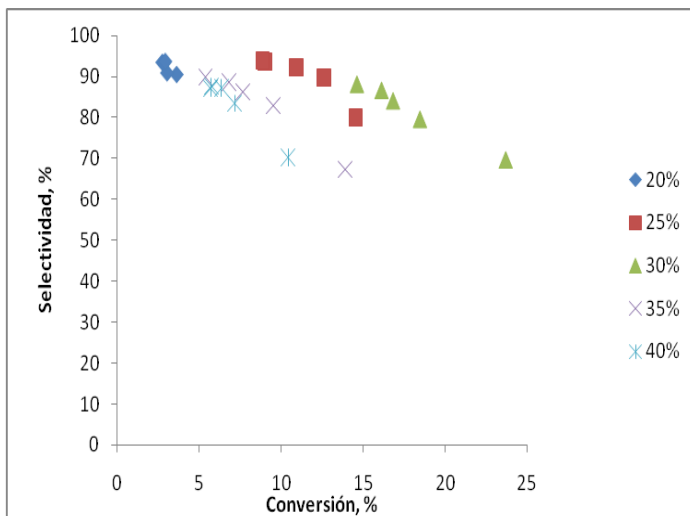


Figura 6: Selectividad de isopentano vs conversión

Conclusión

El método de síntesis empleado para preparar el sólido mesoporoso MCM-41 es efectivo; esto fue comprobado por las técnicas de DRX, difracción de electrones.

Los perfiles de TPD-NH₃ revelaron que el catalizador M3 era el que presentaba mayor acidez.

La acidez total, y la actividad catalítica pasan por un máximo a 30% de HPW, indicando que la dispersión del ácido es óptima a esta concentración. Al introducir más ácido en el catalizador, la conversión (%) disminuye, debido a que el ácido se va a incorporar en forma de agregados sobre la superficie del sólido mesoporoso.

La selectividad obtenida hacia iso-pentano varió entre 67 y 93%, indicando que estos mesoporosos son selectivos hacia reacciones de isomerización.

Referencias

- 1 J Vartuli, K Schmitt, C Kresge, W Roth, M Leonowicz, S McCullen, S Hellring, J Beck Schlenker, D Olson, E Sheppard. Development of a formation mechanism for MCM41S materials. **Studies in Surfaces Sciences and Catalysis**, **84**, 53-60 (1992).
- 2 J Beck, J Vartuli, G Kennedy, C Kresge, W Roth, S Schramm. Molecular or supramolecular templating defining the role of surfactant chemistry in the formation of M41S and zeolitic molecular sieves. **Studies in Surfaces Sciences and Catalysis**, **98**, 15-16 (1995).
- 3 A Corma, V Fornés, M Navarro, J Pérez-Pariente. Acidity and stability of MCM-41 Crystalline aluminosilicates. **J. Catal.**, **148**(2), 569-574 (1994).
- 4 I Kozhevnikov, A Sinnema, R Jansen, K Pamin, H Bekkum. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. **Catal. Lett.** **30** (1-4), 241-252 (1994).
- 5 I Kozhevnikov, K Kloetstra, A Sinnema, H Zandbergen, H Bekkum. Study of catalysts comprising heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MCM-41 molecular sieve end amorphous silica. **J. Mol. Catal. A**, **114**, 278-298 (1996).
- 6 K Nowínska, W Kaleta, R Fórmaniak, A Waclaw. Heteropoly compounds incorporated into mesoporous material structure. **Appl. Catal. A**, **256**, 115-123 (2003).
- 7 T Okuharu, N Mizuno, M Misono. Catalysis by heteropolycompounds. **Studies in Surfaces Sciences and Catalysis**, **44**, 267-278 (1989).
- 8 Y Izumi, K Urabe. Acidic salts of heteropolyacids as solid acid catalysts of liquid-phase organic reactions. **J. Catal.**, **90**, 1-8 (1994).
- 9 J Beck. Method for synthesizing mesoporous crystalline material. **U. S. Patent 5, 057**, (1991) 296.
- 10 J Beck, C Chu, I Johnson, C Kresge, M Leonowicz, W Roth, W Vartuli. Synthetic mesoporous crystalline material **WO Patent 91/11390** (1991)
- 11 J Vartuli, C Kresge, W Roth, R McCullen, J Beck, K Schmitt, M Leonowics, J Luther, E Sheppard. Chapter 1: Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents. In: *Advances in Catalysis and Nanostructured Materials*. Elsevier. pp.1-19 (1996).
- 12 M Marín. Hidrogenación estereo y enantioselectiva de compuestos orgánicos sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-41. Tesis doctoral, Escuela de Graduados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile. 2004.
- 13 L Belandria, E Garcia, F Imbert, A Uzcátegui, M Villarroel, M Marín, E Sosa. Isomerización de n-pentano sobre mesoporosos MCM-41 modificado con H₃[P(W₃O₁₀)₄] × H₂O. Activación del Catalizador. Simposio Iberoamericano de Catálisis, Málaga España. Pág 1020-1028 (2008).
- 14 E García. Síntesis de estructuras mesoporosas tipo MCM-48 y modificación mediante la incorporación de ácido tungstenofosfórico. Tesis de pregrado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Venezuela. 2007.
- 15 A Ivanov, T Vasina, V Nissenbaum, L Kustov, M Timofeeva, J Houzvicka. Isomerization of n-hexane on the Pt-promoted Keggin and Dawson tungstophosphoric heteropolyacids supported on zirconia. **App. Catal. A**, **259**, 65-72 (2004).
- 16 T Suzuki, T Okuhara. Direct evidence of intramolecular rearrangement in skeletal isomerization of n-butane over bifunctional catalysts. **Catal. Lett.**, **72** (1-2), 111-113 (2001).