

CIENCIA 21(1), 36 - 43, 2013
Maracaibo, Venezuela

Isomerización de 1-buteno sobre sílices mesoporosas modificadas con aluminio

Eduardo González^{1,*}, Odra González¹, Douglas Rodríguez¹, Alexander Moronta¹,
Lenín Huerta², Miguel Ramos³, Luis Corredor³ y Reinaldo Atencio³

¹Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
P.O. Box 15251, Maracaibo 4005, Venezuela.

²Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Química,

Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo 4005, Venezuela.

³Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, Km 15 vía la Cañada de Urdaneta, Venezuela.

Recibido: 30-01-12 Aceptado: 28-01-13

Resumen

Se sintetizaron sílices mesoporosas del tipo UVM-7 modificadas con aluminio a partir de geles con diferentes relaciones molares Si/Al (10, 20 40 y 80). Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), fisisorción de nitrógeno y resonancia magnética nuclear de ángulo mágico para el núcleo de ²⁷Al (²⁷Al MAS NMR). La actividad catalítica fue evaluada usando la reacción de isomerización de 1-buteno a 250 °C. La ruta sintética utilizada permitió la incorporación de aluminio en la estructura de la sílice según los espectros de resonancia magnética nuclear. La incorporación de aluminio en la red causó una disminución del tamaño de poro y del área superficial, sin embargo, los sólidos mostraron una gran accesibilidad a los sitios de reacción y una fuerza ácida moderada. La conversión total estuvo alrededor del 80% en todos los sólidos, siendo los principales productos de reacción los isómeros *trans* y *cis*-2-buteno. La proporción del producto isobuteno fue baja e incrementó cuando se disminuyó la relación Si/Al en los materiales, indicando la formación de sitios ácidos fuertes.

Palabras clave: isomerización de 1-buteno; sílices mesoporosas; sistema bimodal de poros; UVM-7.

1-butene isomerization over mesoporous aluminum modified silica

Abstract

Mesoporous silicas of type UVM-7 modified with aluminum were synthesized from gels with different Si/Al ratios (10, 20, 40 and 80). The obtained solids were characterized by means of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and ²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance (²⁷Al MAS NMR). The catalytic activity of the synthesized materials was evaluated using the isomerization of 1-butene at 250 °C. The synthetic route utilized led to incorporation of aluminum into the silica structure, as evidenced by nuclear mag-

* Autor para la correspondencia: egonzalez@fing.luz.edu.ve

netic resonance spectra. The aluminum incorporation into the lattice decreased the pore size and surface area, however, solids showed a high accessibility to reaction sites and moderate acid strength. The total conversion was around 80% in all solids, being *trans* and *cis*-2-butene isomers the main reaction products. The isobutene product proportion was low and increased when Si/Al ratio decreased in the materials, indicating the formation of strong acids sites.

Keywords: bimodal pore system; 1-butene isomerization; mesoporous silica; UVM-7.

Introducción

La creciente demanda de isobuteno, materia prima para la elaboración de aditivos de la gasolina como el éter metil-terbutílico, aditivos de aceites lubricantes y para la preparación de polímeros, no puede ser satisfecha actualmente mediante el craqueo de fracciones de petróleo en las refinerías a través de los procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC) y craqueo térmico, por lo que la isomerización de 1-buteno podría ser una nueva fuente de olefinas ramificadas (1-3).

Desde el punto de vista mecanístico, la isomerización esqueletal del 1-buteno es de gran interés debido a que involucra la formación de carbocationes primarios altamente inestables, por lo que existe la necesidad de esclarecer el verdadero mecanismo de formación del isobuteno sobre sólidos ácidos. Las olefinas mayores a C4 pueden generar carbocationes secundarios y la formación de productos puede ser explicada suponiendo un mecanismo unimolecular, mediante la formación de especies intermediarias tales como ciclopropanos protonados. Sin embargo, la formación de estas especies también da lugar a la generación de un carbocatión primario en el caso de los butenos (4). Cuando la reacción se lleva a cabo sobre zeolitas, se observa en los productos de reacción la presencia de dímeros y otros compuestos mayores a C4, lo que puede sugerir la formación de isobuteno mediante un mecanismo bimolecular que involucre la formación de un dímero, rearreglo del intermediario C8 y posterior craqueo (4, 5).

Por otra parte, la isomerización de 1-buteno sobre distintos sólidos ácidos tales como zeolitas y materiales relacionados ha

sido ampliamente estudiada, ya que la formación y distribución de los productos de reacción provee información sobre la naturaleza y fuerza ácida de los sitios activos. La formación de los productos *cis-trans* ocurre con facilidad sobre sitios débilmente ácidos, mientras que la ruptura del enlace C-C ó el rearreglo esqueletal ocurre sólo sobre sitios ácidos fuertes (4-9).

Las sílices mesoporosas son una nueva clase de tamices moleculares que ha despertado gran interés en la comunidad científica, desde que fue reportado por la Corporación Mobil el desarrollo de una familia de sílices mesoporosas conocida como M41S. Los sólidos de ésta familia poseen tamaños de poros mucho mayor al de las zeolitas, ampliando el rango de los tamaños de poros de microporos (inferior a 1 nm) a mesoporos (entre 2 y 50 nm). Dentro de la familia M41S destaca el sólido MCM-41, el cual posee un sistema de poros cilíndricos con arreglo hexagonal (10-13).

Otras sílices mesoporosas, tales como la MSU, HMS, entre otras, han sido sintetizadas bajo distintas condiciones, con la finalidad de mejorar la eficiencia de la síntesis y las propiedades texturales respecto a la sílice MCM-41, como consecuencia de querer incrementar la eficiencia de los catalizadores, la cual depende en cierto grado del tamaño e interconexión de los poros, propiedades que garantizan la máxima difusión de los reactantes y productos (14-16).

Recientemente, se ha reportado una nueva sílice mesoporosa con un sistema de poros bimodal (meso-macro) conocida como UVM-7 (17, 18). La síntesis del material amerita la formación de complejo de silicio,

“complejo atrano”, mediante la reacción de un alcóxido de silicio con trietanolamina. Los materiales sintetizados por esta vía, denominada “ruta de los atranos”, poseen una elevada área superficial y volumen de poro, y están constituidos por pequeñas partículas seudoesféricas de sílice meso-estructurada, cuyos mesoporos son generados a partir del uso de surfactante como plantilla, mientras que los macroporos están asociados a los espacios generados por el empaquetamiento de las partículas seudoesféricas. Otra ventaja del método es que permite la incorporación de otros hetero-átomos en la estructura de la sílice, confiriéndoles propiedades catalíticas. Basados en lo expuesto anteriormente, el interés de este trabajo fue evaluar una serie de sílices porosas bimodales tipo UVM-7 modificadas con aluminio como catalizadores para la reacción de isomerización esquelética del 1-buteno.

Materiales y métodos

Síntesis de los materiales mesoporosos

Las sílices mesoporosas tipo UVM-7 modificadas con aluminio fueron sintetizadas usando un método similar al descrito por Cabrera y col. (18). Para tal fin, se hicieron reaccionar 3,5 moles de trietanolamina (Fisher Scientific, 99,3%), (1-x) moles de tetraetilortosilicato (Acros Organic, 98%) y x moles de cloruro de aluminio (Fisher scientific, USP) según las relaciones molares Si/Al deseadas (10, 20, 40 y 80). La mezcla resultante se calentó lentamente hasta 160 °C bajo agitación durante 30 min. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 120 °C y se adicionaron 0,25 moles de bromuro de cetiltrimetilamonio (Sigma-Aldrich, 99%), manteniendo la agitación durante 30 min más. Finalmente, se dejó enfriar hasta 80 °C, y se incorporó 90 moles de agua, agitando la mezcla durante 2 h. El sólido precipitado se recuperó por filtración al vacío y se lavó con abundante agua destilada hasta observar la ausencia de espuma en el agua de lavado. El material mesoestructurado, se secó a 70 °C

por 8 h en la estufa y posteriormente se calcinó a 550 °C durante 48 h, empleando una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

Los materiales mesoporosos sintetizados fueron denominados de la siguiente manera: MM-Si, material preparado solamente con silicio y MM-SiAlX, para los materiales sintetizados con una relación molar Si/Al en el gel de síntesis dada, donde X es la relación molar.

Técnicas de caracterización

La composición química elemental fue determinada mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro dispersivo de energía Shimadzu EDX-700HS equipado con una lámpara de Rh, operando a 50 kV y 30 mA. Las propiedades texturales se determinaron mediante la adsorción física de nitrógeno a -196 °C, usando un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010. Las muestras fueron tratadas previamente a 200 °C por 2 h en vacío. El área superficial se calculó aplicando el método BET, la distribución de tamaño de poro se estimó por el método de BJH en la rama de adsorción. El orden de la estructura fue corroborado mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker D8 Focus equipado con un detector LynxEye, empleando una fuente de radiación CuK α operada a 40 kV y 40 mA. Las muestras fueron colocadas en un portaobjeto y se transfirieron al goniómetro. El barrido de 2 θ se realizó desde 1,5° hasta 5°. El ambiente químico del aluminio incorporado se estudió mediante los espectros de resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico para el núcleo ²⁷Al (²⁷Al MAS NMR), obtenidos mediante espectrómetro Bruker AVANCE 300, operando a 78,17 MHz, con una velocidad de giro de 5000 rpm. El pulso de 90° para aluminio fue de 4 μ s y se utilizó un tiempo entre pulsos de 1 s.

Evaluación catalítica

El desempeño catalítico de los sólidos preparados fue evaluado mediante la reac-

ción de isomerización de 1-buteno a 250 °C, la cual también provee información acerca de la acidez superficial de los sólidos. Las muestras fueron secadas a 250 °C en flujo de nitrógeno (Praxair 99,96%) (30 cm³ min⁻¹). Luego se enviaron 9 pulsos (30 μmoles) de 1-buteno (Matheson 99,00%) utilizando helio como gas de arrastre (30 cm³ min⁻¹). Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo Perkin-Elmer AutoSystem XL, provisto con un detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar de 50 m × 0,25 mm × 0,35 mm de Al₂O₃/KCl. La temperatura de horno se mantuvo isotérmica a 100 °C.

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra los resultados de la composición química y las propiedades texturales de los materiales mesoporosos tipo UVM-7. La sílice mesoporosa sin aluminio posee una elevada área superficial y un volumen total de poro alrededor de 2 cm³ g⁻¹, propiedades muy similares a las reportadas por Huerta y col. (17) para los sílices mesoporosos tipo UVM-7. La incorporación de aluminio a la red de sílice causó, en general, una disminución del área superficial y del volumen total de poros. Los sólidos preparados a partir de relaciones molares mayores a 20, mostraron propiedades similares a las del material sin aluminio.

Las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, mostradas en la figura 1 evi-

dencian una disminución de la capacidad adsorptiva a medida que se incrementó el contenido de aluminio. El material MM-Si y los sólidos modificados con aluminio, exceptuando los materiales MM-SiAl10 y MM-SiAl20, muestran una isoterma tipo IV y un lazo de histéresis tipo H1, consistente con materiales mesoporosos con poros uniformes, tipo canales y poros generados por aglomerados de partículas esféricas (17, 19). Para el caso de los materiales MM-SiAl10 y MM-SiAl-20 las isotermas tienden a parecerse a la tipo II, correspondiente a sólidos microporosos con una débil interacción adsorbato-adsorbente (20). Según Huerta (19), el incremento de la cantidad de aluminio en la estructura, induce a la formación de partículas de mayor tamaño, pasando de tamaños de partículas de aproximadamente 25 nm para relaciones molares Si/Al de 50, hasta partículas de aproximadamente 200 nm para relaciones molares de 10.

Las curvas de distribución de tamaño de poro mostradas en la figura 2, permiten observar claramente tal contracción del sistema de poros. Los sólidos con bajo contenido de aluminio poseen una distribución estrecha y centrada alrededor de 3 nm, mientras que los sólidos con alto contenido de aluminio muestran una distribución amplia con tendencia hacia los microporos y un pequeño hombro centrado alrededor de 2,5 nm.

La figura 3 corresponde a los difractogramas de rayos X de los materiales sinteti-

Tabla 1
Composición química, área superficial y volumen total de poro de los materiales tipo UVM-7 sintetizados con cloruro de aluminio

Muestra	SiO ₂ % m/m	Al ₂ O ₃ %m/m	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _p _{BJH} cm ³ g ⁻¹
MM-Si	100	0	1109	1,888
MM-SiAl10	91,1	8,9	888	0,554
MM-SiAl20	92,7	7,3	959	0,662
MM-SiAl40	96,6	3,4	1140	1,074
MM-SiAl80	98,1	1,9	1023	2,130

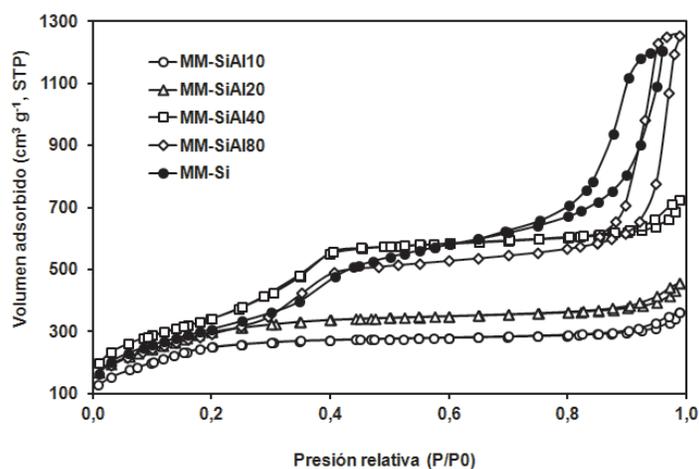


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las sílices mesoporosas sintetizadas.

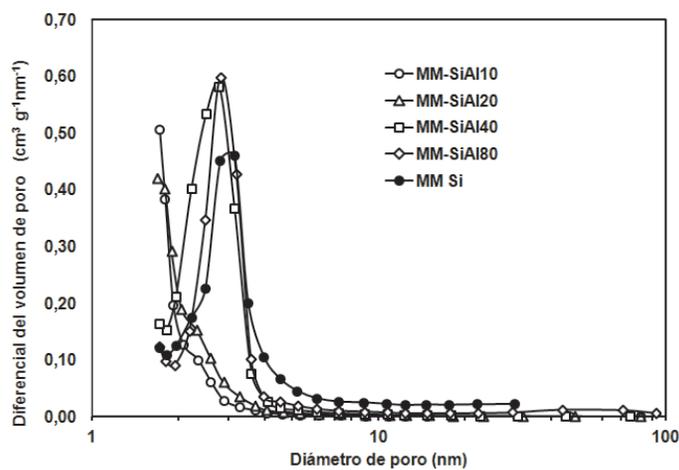


Figura 2. Curvas de distribución de tamaños de poros de las sílices mesoporosas sinterizadas.

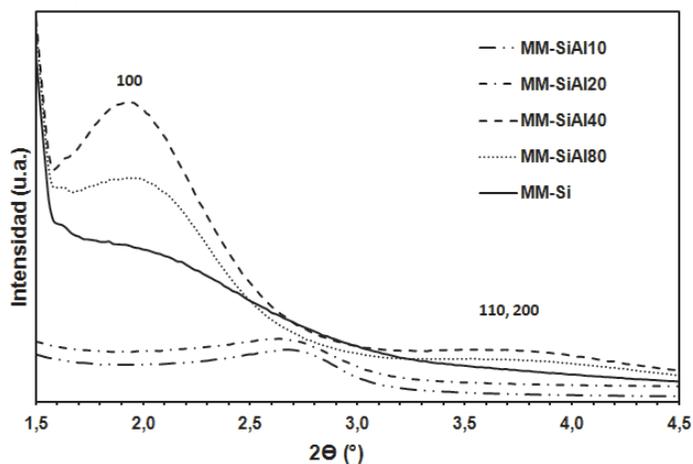


Figura 3. Difractogramas de rayos X de las sílices mesoporosas sintetizadas.

zados. A diferencia de los sólidos tipo MCM-41, los sólidos tipo UVM-7 no presentan las tres señales bien definidas, correspondientes a un sistema de poro con arreglo hexagonal. Sólo se observan una o dos señales, la primera señal de mayor intensidad asignada a la reflexión 100 y otra de menor intensidad correspondiente a la reflexiones 110 y 200 solapadas, que evidencian un ordenamiento pseudo hexagonal (17, 21). La baja intensidad del material de MM-Si respecto a los materiales modificados, parece indicar que a relaciones Si/Al altas se incrementa la estabilidad térmica, manteniendo el orden pseudo hexagonal del sistema de poro y el tamaño de poro. Para los materiales con relaciones molares bajas sí se afectó el tamaño de poro, en concordancia con los resultados de fisorción de nitrógeno, corroborando la contracción de la red a medida que incrementa el contenido de aluminio.

Los espectros ^{27}Al MAS NMR de las sílices mesoporosas modificadas son ilustrados en la figura 4. Para todos los espectros de resonancia se observan dos señales, una a 0 ppm correspondiente a los átomos de aluminio en ambiente octaédrico (Oh) y otra alrededor de 54 ppm correspondiente a átomos de aluminio en ambiente tetraédrico (Td). La señal a 54 ppm indica la incorporación de los átomos de aluminio a la red de sílice, mientras que la señal a 0 ppm es usualmente atribuida a fases Al_xO_y , es decir, aluminio extrarreticular (22). Basados en la intensidades de los picos, se determinó que alrededor del 70% de los átomos de aluminio del material se encuentran en ambiente tetraédrico, es decir, dentro de la estructura de la sílice.

Los resultados de la isomerización de 1-buteno sobre las sílices mesoporosas se muestran en la figura 5. Todos los sólidos mostraron una conversión similar, siendo los principales productos los isómeros *trans* y *cis*-2-buteno. El producto de la isomerización esquelética fue observado en baja pro-

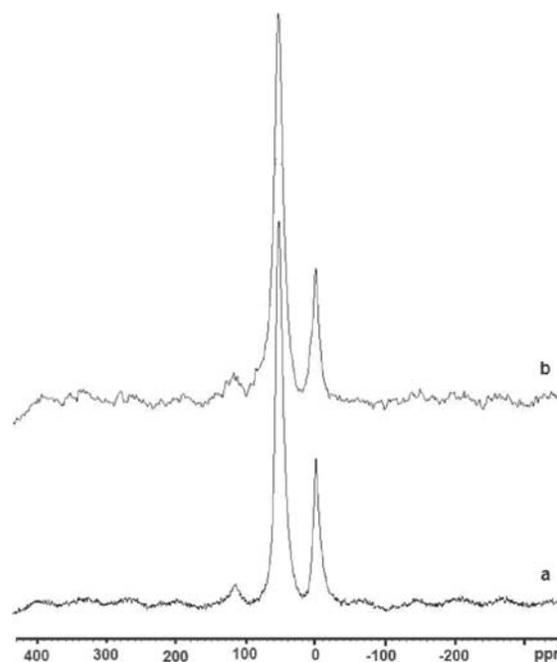


Figura 4. Espectros ^{27}Al MAS NMR de: a) MM-SiAl10 y b) MM-SiAl40.

porción y se favoreció con un aumento del contenido de aluminio en el sólido, indicando la formación de sitios ácidos fuertes a menores relaciones Si/Al. La disminución del contenido de aluminio desfavorece la formación de dichos sitios, sin embargo, no se nota una disminución de la conversión total y la relación entre los isómeros *cis* y *trans*. Esto puede ser atribuido a que los sólidos con menor contenido de aluminio poseen mayor área superficial y por lo tanto, una mayor exposición de átomos de aluminio en la superficie, es decir, varía la densidad superficial de sitios de aluminios pero permanece casi constante la proporción de sitios expuestos para la catálisis. La alta accesibilidad a los sitios de reacción se ve también reflejada en la mayor proporción del producto *trans* respecto al *cis*, sugiriendo que el producto *cis* es readsorbido y convertido al isómero *trans*, isómero favorecido termodinámicamente (23).

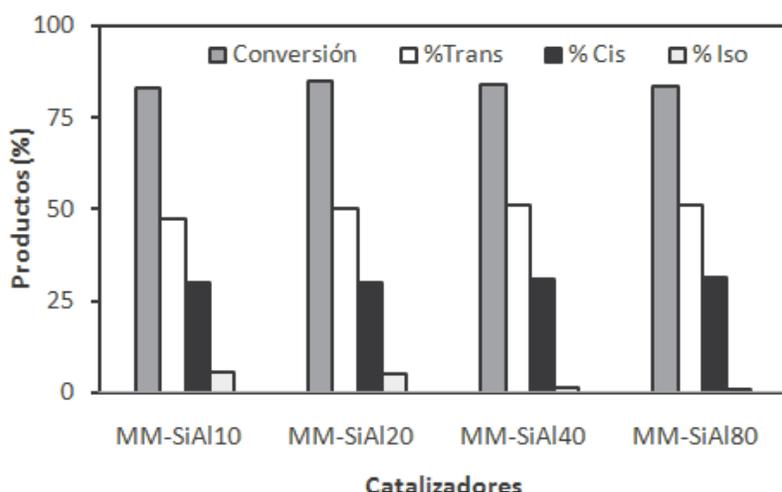


Figura 5. Conversión total y distribución de productos de la isomerización de 1-buteno a 250°C sobre las sílices mesoporosas.

Conclusiones

Los sólidos tipo UVM-7 sintetizados mostraron buenas propiedades texturales, aún cuando son sintetizados con bajas relaciones molares Si/Al. La incorporación de aluminio en la red en altas proporciones, disminuye el tamaño y volumen de poro. El método de síntesis utilizado permitió una alta incorporación de aluminio en la red, según se observó en los espectros de ^{27}Al MAS NMR. Los sólidos mostraron una gran accesibilidad a los sitios de reacción y una fuerza ácida de moderada a fuerte. Bajas relaciones molares Si/Al favorecieron la formación de los sitios ácidos fuertes, siendo los sólidos con menor área superficial, pero con mayor densidad de sitios ácidos, los más activos para la conversión de 1-buteno a isobuteno.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación por el financiamiento otorgado mediante los proyectos CC-0062-11 y G-20050000433 respectivamente.

Referencias bibliográficas

1. DE MÉNORVAL B., AYRAULT P., GNEP N.S., GUISET M. *Appl Catal A* 304(1): 1-13. 2006.
2. ASENSI M., CORMA A., MARTÍNEZ A., *J Catal* 158(2): 561-569. 1996.
3. BORONAT M., VIRUELA P., CORMA A. *J Phys Chem A* 100(2): 982-989. 1998.
4. GUISET M., ANDY P., GNEP N.S., BENAZZI E., TRAVERS C. *Oil Gas Sci Technol* 54(1): 23-28. 1999.
5. KLERK A. *Ind Eng Chem Res* 43(20): 6325-6330. 2004.
6. IVANOV P., PAPP H. *Langmuir* 16(20): 7769-7772. 2000.
7. GUISET M., ANDY P., *J. Catal.* 158(2): 551-560. 1996.
8. PERISSINOTTO M., LENARDA M., STORARO L., GANZERLA R. *J Mol Catal A* 121(1): 103-109. 1997.
9. GÓMEZ M., MÉRIDA J., GURBANI A., RODRÍGUEZ E., JIMÉNEZ A. *J Solid State Chem* 180(3): 1130-1140. 2007.
10. KRESGE C., LEONOWICZ M., ROTH W., VARTULI J., BECK J. *Nature* 359: 710-712. 1992.

11. BECK J., VARTULI J., ROTH W., LEONOWICZ M., KRESGE C., SCHMITT K., CHU C., OLSON D., SHEPPARD E., MCCULLEN S., HIGGINS J., SCHLENKER J. **J Am Chem Soc** 114(27): 10834-10843. 1992.
12. BECK J., VARTULI J., KENNEDY G., KRESGE C., ROTH W., SCHRAMMT S. **Chem Mater** 6(10): 1816-1821. 1994.
13. VARTULI J., SCHMITT K., KRESGE C., ROTH W., LEONOWICZ M., MCCULLEN S., HELLRING S., BECK J., SCHLENKER J., OLSON D., SHEPPARD E. **Chem Mater** 6(12): 2317-2326. 1994.
14. LIU Y., KIM S., PINNAVAIA T. **J Catal** 225(2): 381-387. 2004.
15. SARTORI G., MAGGI R. **Chem Rev** 106(3): 1077-1104. 2006.
16. LINDÉN M., SCHACHT S., SCHUTH F. **J Porous Mater** 5(3-4): 177-193. 1998.
17. HUERTA L., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., MARTÍNEZ R., DOLORES M., BELTRÁN D., AMORÓS P. **Solid State Sci** 8(8): 940-951. 2006.
18. CABRERA S., EL HASKOURI J., GUILLEM C., LATORRE J., BELTRÁN A., BELTRÁN D., MARCOS M., AMORÓS P. **Solid State Sci** 2(4): 405-420. 2000.
19. HUERTA L. "Síntesis, caracterización y propiedades de nuevos materiales meso, macroporosos y con sistemas de poros mixtos" (Para obtener el título de Doctor en ciencias químicas), Instituto de Ciencia de los Materiales. Universidad de Valencia. Valencia (España). 450 pp. 2004.
20. LEOFANTI G., PADOVAN M., TOZZOLA G., VENTURELLI B. **Catal Today** 41(1-3): 207-219. 1998.
21. THANABODEEKIJ N., SADTHAYANON S., GULARI E., WONGKASEMJIT S. **Mater Chem Phys** 98(1): 131-137. 2006.
22. POLVEREJAN M., LIU Y., PINNAVAIA T. **Chem Mater** 14(5): 2283-2288. 2002.
23. MORONTA A., LUENGO J., RAMÍREZ Y., QUIÑONEZ J., GONZÁLEZ E., SÁNCHEZ J. **Appl Clay Sci** 29(2): 117-123. 2005.