

CIENCIA 22 (Número Especial), 121 - 128, 2014
Maracaibo, Venezuela

Síntesis y caracterización de zeolitas Y desaluminadas para la reacción de alquilación de benceno con dodeceno

Carlos Márquez, Roger Solano, María Arrieta, Vanessa Chávez, Roselyn Atencio, Eduardo González y Douglas Rodríguez*

Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC) "Prof. Eduardo Choren", Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 28-05-14

Resumen

Se realizó la síntesis y caracterización de zeolitas HY tratadas hidrotérmicamente a fin de utilizarlas para la reacción de alquilación de benceno con dodeceno. La composición química de los sólidos preparados fue estudiada mediante fluorescencia de rayos X, la cristalinidad por difracción de rayos X, las vibraciones estructurales utilizando espectroscopía infrarroja y la acidez con la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada. En cuanto a su actividad catalítica se observó un aumento en la conversión a medida que se incrementaba la relación Si/Al y la selectividad hacia la alquilación fue alta para todas las muestras, lo cual se atribuye al incremento en la eficiencia de los sitios ácidos a medida que disminuye la cantidad de aluminio de la red; sin embargo, los valores de conversiones alcanzados fueron bajos debido al efecto venenoso de los iones Na^+ remanentes luego del intercambio iónico simple.

Palabras claves: Zeolita Y, tratamiento hidrotérmico, alquilación.

Synthesis and characterization of dealuminated Y zeolites for the reaction of alkylation of benzene with dodecene

Abstract

The synthesis and characterization of hydrothermally treated HY zeolites aimed for the reaction of alkylation of benzene with dodecene was performed. The chemical composition of the solids prepared was studied using X-ray fluorescence, the crystallinity by X-ray diffraction, the structural vibrations were studied using infrared spectroscopy and the acidity using the desorption temperature of ammonia technique. Regarding their catalytic activity, an increase in conversion as the Si/Al ratio increased was observed, attributed to the increment of the efficiency of the acid sites along with the decrease of the amount of aluminum in the network; however, the conversion values achieved were low due to the poisonous effect of Na^+ ions remaining after a simple ion exchange.

Keywords: Y Zeolite, hydrothermal treatment, alkylation.

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

Introducción

La alquilación de benceno es uno de los procesos más importante en la industria química. Para llevar a cabo dicho proceso, se utilizan catalizadores del tipo Friedel-Crafts y ácidos de Brønsted, los cuales implican altos costos para las plantas comerciales (1). Por esta razón, en los últimos años numerosos grupos de investigación se han dedicado a estudiar catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas, las cuales son más selectivas, amigables con el ambiente, regenerables y reutilizables (2); específicamente se ha trabajado con zeolitas con topografía tridimensional, tales como: zeolitas FAU, MOR y BEA. Particularmente, la estructura porosa de la zeolita Y desaluminizada parece la adecuada para la reacción de alquilación de benceno (3). El proceso de desaluminización mediante tratamiento hidrotérmico consiste en una destrucción progresiva de los sitios débiles e intermedios, disminuyendo el número de sitios ácidos totales y formando nuevos sitios ácidos fuertes del tipo Brønsted, generando así zeolitas con un menor contenido de aluminio, mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, estables a altas temperaturas y alta actividad catalítica (4).

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar zeolitas tipo Y, modificadas por tratamiento hidrotérmico, en términos de su composición elemental, estructura cristalina y acidez, para su posterior evaluación en la reacción de alquilación de benceno con dodeceno.

Materiales y métodos

Síntesis de la zeolita

En base a los estudios realizados por Ginter y col. (5), la zeolita NaY se sintetizó a partir de una semilla (composición molar: $10.67\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$) y un gel madre (composición molar: $4.30\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$). Para la preparación de la semilla se disolvieron 9 g. de hidróxido de sodio Sigma-Aldrich (97% pure-

za) en 20 cm^3 de agua desionizada. A esta solución se agregaron 1,4 g. de aluminato de sodio (68% Al_2O_3 , 32% Na_2O) y posteriormente 18 cm^3 de sol de sílice coloidal acuoso Aldrich LUDOX® SM-30 (30% SiO_2) gota a gota, hasta homogeneizar. Luego, se sometió a una etapa de maduración a temperatura ambiente por 24 h. Para el gel madre se disolvieron 22 g. de hidróxido de sodio en 126 cm^3 de agua desionizada, se agregaron 9 g. de aluminato de sodio a dicha solución y posteriormente 112 cm^3 de sol de sílice coloidal acuoso gota a gota, hasta homogeneizar. Se añadieron 17 g del gel semilla al madre para formar el gel total (composición molar: $4.62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$), se maduró a temperatura ambiente por 72 h, en un reactor de teflón. La cristalización del gel se llevó a cabo en un autoclave a 100°C por 24 h. Luego, el sólido se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada. Finalmente, el sólido se secó a 100°C durante 24 h. Para obtener la zeolita protonada (HY), la zeolita NaY se sometió a un intercambio iónico con una solución de nitrato de amonio 0.5 M en condiciones de reflujo por 3 h a 80°C , utilizando una relación de 9 cm^3 de solución/g zeolita. Los sólidos se recuperaron por centrifugación (10000 rpm durante 7 min.) y se lavaron con agua destilada, 3 veces. Se secaron a 100°C por 24 horas y se calcinaron a 500°C por 2 h. A las zeolitas protonadas obtenidas, se les aplicó un tratamiento hidrotérmico mediante un sistema de generación de vapor de agua a 101325 Pa, el mismo se realizó a 500, 550 y 600°C , durante 2, y 6 h, para obtener las muestras HYSX-Z, donde X es el tiempo de tratamiento y Z la temperatura.

Caracterización de los sólidos

La composición química de los sólidos preparados se estudió mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, en un espectrómetro dispersivo de energía de alta sensibilidad Shimadzu EDX-700 HS con una fuente de rayos X de rodio. La cristalinidad se determinó mediante difracción de rayos X, se utilizó un difractómetro *Bruker D8 Focus*

equipado con un detector *LynxEye* (radiación Cu-K α). El porcentaje de cristalinidad se calculó como la suma de la intensidad absoluta de ocho picos de la zeolita sintetizada entre la suma de ocho picos característicos de la zeolita patrón (Linde SK-40), considerando esta última como 100% cristalina. La relación Si/Al de la red se determinó a partir del número de átomos de aluminio, obtenidos por la correlación de Sohn (6):

$$N_{Al} = 107,1 \cdot (a_0 / 0,9966 - 24,24) \quad [1]$$

donde N_{Al} es el número de átomos de aluminio de la red y a_0 es el parámetro de celda. Se utilizó espectroscopia infrarroja para determinar las vibraciones estructurales de las muestras, las cuales se diluyeron en KBr (pastillas de 2 mg de muestra/150 mg de KBr). Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, Perkin Elmer, modelo 1700. El carácter ácido de los sólidos se determinó por desorción de amoníaco a temperatura programada (NH₃-TPD), se colocaron 50 mg de muestra en un reactor de cuarzo, se secó por una hora en flujo de nitrógeno a 150°C. Posteriormente se llevó a cabo la adsorción dinámica de amoníaco, realizando pulsos a 100°C, utilizando nitrógeno como gas de arrastre; y la desorción desde 50 hasta 600°C, la cual se registró en un TCD.

Actividad catalítica

La actividad catalítica se determinó mediante la reacción de alquilación de benceno con dodeceno para producir alquilbencenos como producto principal, realizada en flujo continuo a 200°C y 1,5 MPa, presión alcanzada con nitrógeno. Se colocaron 200 mg de muestra en un reactor de acero inoxidable. La alimentación líquida fue una mezcla de benceno y dodeceno con una proporción 5:1 molar. Transcurridos 12 minutos de reacción se tomó la primera muestra del producto, el resto se recolectó cada 20 minutos hasta 112 minutos. El producto se analizó por cromatografía de gas en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, provis-

to de un detector de ionización a la llama (FID). A partir de los datos experimentales se calculó la conversión (X) y la selectividad hacia la alquilación (Sa) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$X = (\text{moles que reaccionaron} / \text{moles totales}) \cdot 100 \quad [2]$$

$$S_a = (\text{moles de productos de alquilación} / \text{moles que reaccionaron}) \cdot 100 \quad [3]$$

Resultados y discusión

Fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición química de los sólidos preparados se muestra en la tabla 1. Se observa que la misma no varía con los tratamientos aplicados, lo que comprueba que el tratamiento hidrotérmico solo remueve aluminio de la estructura, y no, del sólido. Así mismo, se puede notar que un intercambio simple no es suficiente para remover todos los iones Na⁺ presentes en la muestra.

Difracción de rayos X (XRD)

La figura 1 muestra el difractograma de rayos X del sólido sintetizado y la zeolita patrón, los cuales se corresponden con el de la zeolita Y (7). El difractograma de la muestra sintetizada (NaY) presenta una menor intensidad de picos en comparación con la muestra patrón. El porcentaje de cristalinidad resultó de un 68%, el cual se atribuye a diferencias en la morfología y tamaño del cristal durante la preparación (8).

La figura 2 muestra los patrones de difracción de las muestras tratadas hidrotérmicamente, puede observarse una disminución en la intensidad de picos al compararse con el difractograma de la muestra NaY; además, conforme aumenta la temperatura de tratamiento puede observarse una mayor disminución en la intensidad, indicando pérdida de cristalinidad. Salman y col. (9) proponen que a partir de 500°C el tratamiento hidrotérmico está acompañado de la

Tabla 1
Composición química, parámetro de celda y relación Si/Al de la red

Muestra	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Na ₂ O	a ₀ (nm)	Si/Al _{red}
Patrón	71,73	23,98	3,29	2,4640	2,50
HYS2-500	72,38	25,60	2,02	2,4629	3,56
HYS2-550	72,28	25,54	2,17	2,4586	4,12
HYS2-600	72,10	25,79	2,10	2,4565	4,45
HYS6-500	72,59	25,24	2,17	2,4606	3,84
HYS6-550	72,28	25,43	2,29	2,4589	4,08
HYS6-600	72,15	25,62	2,23	2,4552	4,68

a₀ = Parámetro de celda en nanómetros.

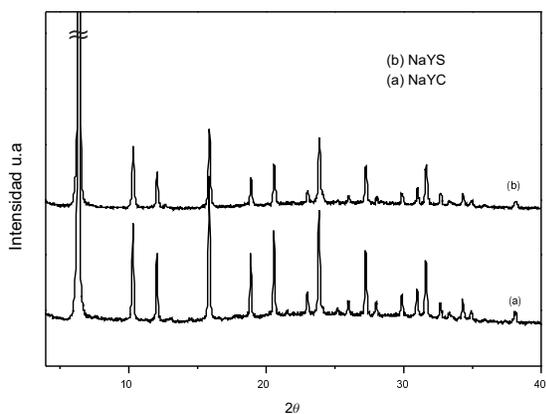


Figura 1. Difractograma de rayos X del sólido NaY y de la zeolita patrón.

amorfitización parcial de la zeolita, por la formación de diferentes especies aluminicas extrarreticulares y de una disminución significativa del tamaño del cristal.

En la tabla 1 se presenta el parámetro de celda de las muestras, obtenido a partir del indexado de los perfiles de difracción. Se aprecia una disminución del parámetro de celda a medida que aumenta la temperatura y tiempo de tratamiento; debido a la contracción en la celda unitaria, luego del tratamiento hidrotérmico (desaluminización), lo cual había sido observado previamente por Xu y col. (10). Siguiendo la correlación de Sohn (5) se determinó la relación Si/Al de la

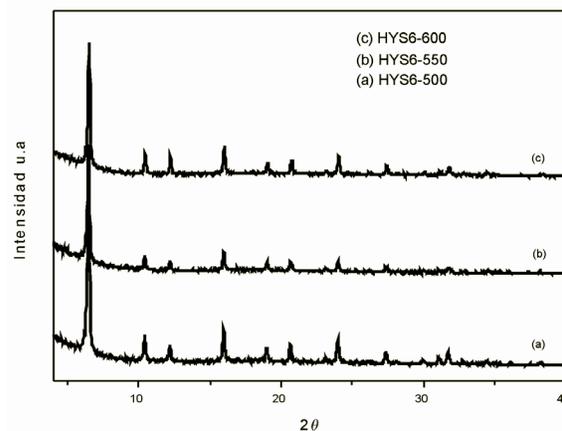
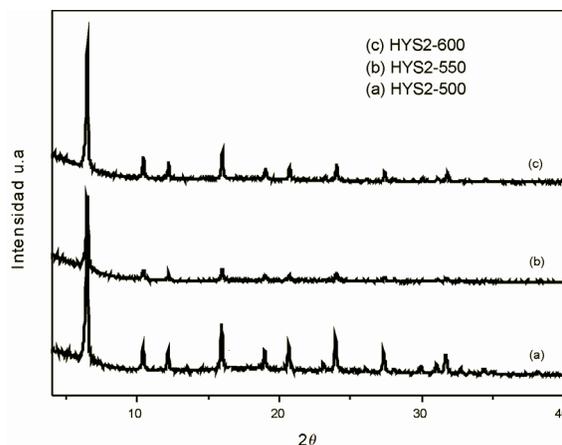


Figura 2. Difractograma de las zeolitas tratadas.

red de cada una de las muestras (tabla 1). Se observa el aumento en la relación Si/Al a medida que se aumenta el tiempo y temperatura de tratamiento, similar al reportado en la literatura (9).

Espectroscopia infrarroja (IR)

En la figura 3 se presenta el espectro IR de la muestra NaY y la zeolita patrón. Los espectros son muy similares entre sí y, a su vez, corresponden al de una zeolita tipo Y (11). La menor cristalinidad de la zeolita sintetizada se corrobora con la disminución en la intensidad de la banda alrededor de 580 cm^{-1} , con respecto al patrón (12).

El espectro IR de los sólidos se presenta en la figura 4. De acuerdo con Shikunov y col. (13) las bandas: en la región de $540\text{ a }640\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Al, entre $670\text{ y }780\text{ cm}^{-1}$ se asigna al enlace Al-O covalente, entre $770\text{ y }800\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O, (aunque la banda entre $700\text{ y }800\text{ cm}^{-1}$ también es característica de las vibraciones de los enlaces Al-O en una coordinación tetraédrica), y la banda intensa entre $800\text{ y }1100\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de los enlaces Si-O en coordinación tetraédrica. Adicionalmente, se ha encontrado que las vibraciones en la región $540\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ están ligadas a la relación Si/Al, esto se evidencia en la figura, donde se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento, aumentando así la relación Si/Al, la banda se desplaza hacia valores de mayor número de onda. Este fenómeno ha sido atribuido al aumento de la fuerza del enlace como consecuencia de la extracción del aluminio de la red (13).

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD)

En la figura 5, se presentan los perfiles de desorción obtenidos mediante esta técnica, en todas las muestras se aprecian al menos dos picos de desorción, uno situado en un rango entre $100\text{-}200^\circ\text{C}$; y otro pico situado en un rango entre $200\text{-}400^\circ\text{C}$. Tam-

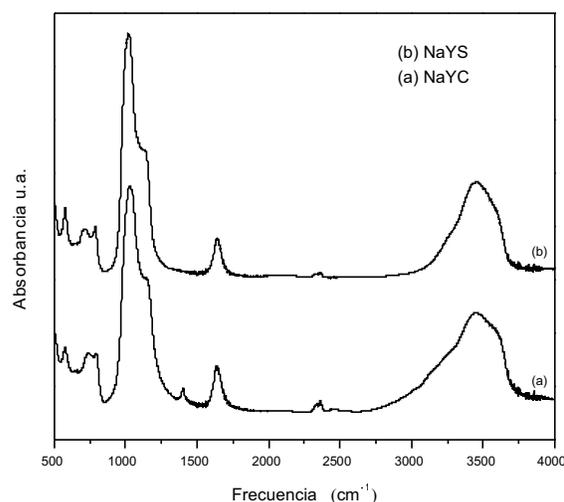


Figura 3. Espectro IR del sólido NaY y de la zeolita patrón.

bién ocurre un desplazamiento hacia la izquierda en la posición del valle entre los picos a medida que se aumenta la temperatura de desaluminización para todos los tiempos de tratamiento, evidenciando el efecto de la desaluminización sobre la acidez de las muestras.

Las temperaturas de los máximos de los picos se corresponden a las reportadas por Thomas y col. (14), quienes además asignan el primer pico a sitios débiles y el segundo a sitios de acidez media-fuerte. El desplazamiento hacia la izquierda en la posición del valle entre los picos (desorción de la molécula de amoníaco a menor temperatura) se debe principalmente a la disminución en la cantidad de sitios ácidos que están presentes en la red cristalina del sólido. Dicho comportamiento también fue observado por Chumbhale y col. (15) quienes notaron que el valle entre los picos del espectro de desorción del amoníaco se mueve a menores temperaturas a medida que se aumentaba la temperatura del tratamiento hidrotérmico de catalizadores HY.

Mediante el cálculo del área de los picos, tomando un rango de integración variable, se determina el porcentaje de acidez débil y media-fuerte (tabla 2). Se observa que con el in-

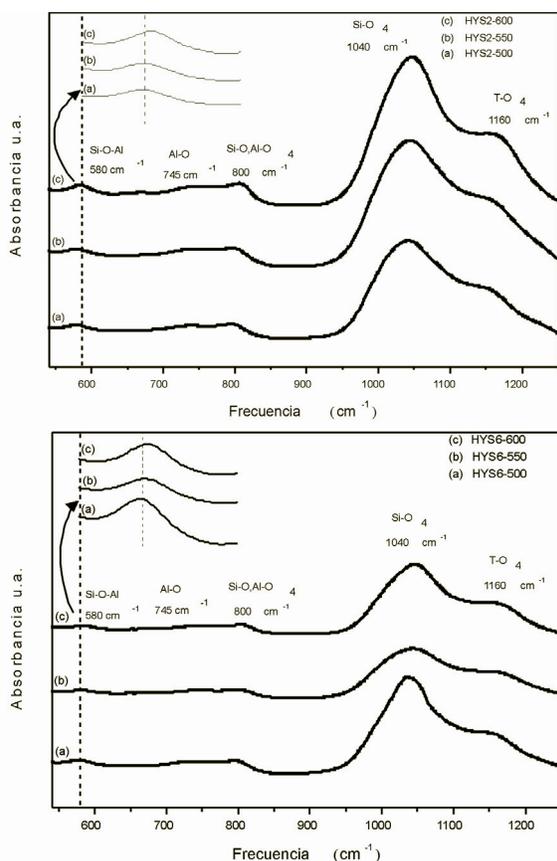


Figura 4. Espectro IR de los sólidos en la región 500-1200 cm^{-1} .

cremento de la relación Si/Al, aumenta el porcentaje de acidez media-fuerte para la muestras tratadas a 2 horas, tendencia que no se observó de forma tan marcada para la serie HYS6. Los sitios ácidos remanentes luego de la desaluminización son más fuertes, comparados con los de la zeolita inicial, por lo tanto, a pesar que la densidad de sitios ácidos en el sólido disminuye, se incrementa su fuerza ácida. La destrucción de sitios ácidos débiles que ocurre durante el tratamiento hidrotérmico, ocasiona además, un aumento en el porcentaje de sitios de acidez media-fuerte (4). Adicionalmente, con la desaluminización se crean especies aluminicas extrarreticulares, las cuales al interactuar con los sitios débiles, aumentan la fuerza ácida de los mismos (16).

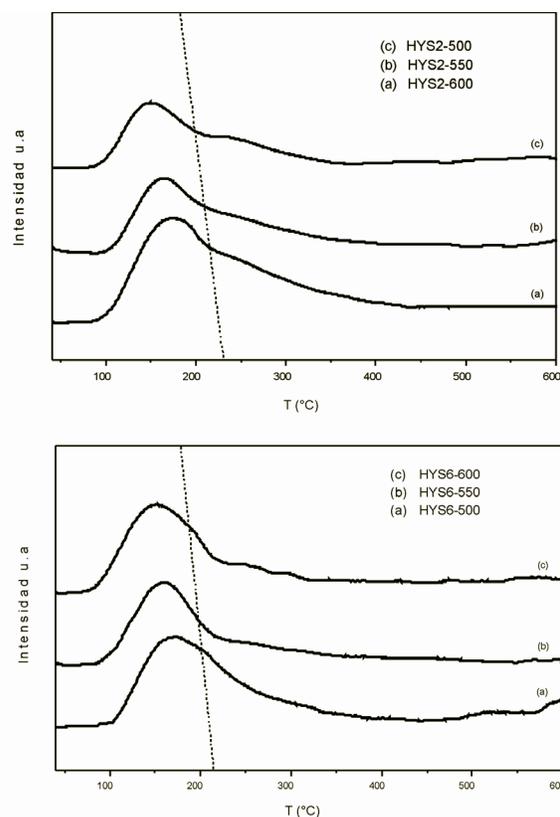


Figura 5. Perfiles de NH_3 -TPD para los sólidos sintetizados.

Alquilación de benceno con dodeceno

En la tabla 2 se muestra la conversión de dodeceno y la selectividad hacia productos de alquilación. Cinco isómeros de C_{12}C_6 se obtuvieron como productos de la reacción de alquilación: 2-dodecil-benceno ($2\text{C}_{12}\text{C}_6$), 3-dodecil-benceno ($3\text{C}_{12}\text{C}_6$), 4-dodecil-benceno ($4\text{C}_{12}\text{C}_6$), 5-dodecil-benceno ($5\text{C}_{12}\text{C}_6$) y 6-dodecil-benceno ($6\text{C}_{12}\text{C}_6$). La conversión aumenta con el grado de desaluminización y la selectividad hacia alquilación fue alta para todas las muestras. Cao y col. (17) reportaron tendencias similares, las cuales fueron atribuidas al incremento en la eficiencia de los sitios ácidos a medida que disminuye la cantidad de aluminio de la red. De acuerdo a Rabo y col. (18) la eficiencia del sitio ácido está relacionada con la fuerza del

Tabla 2
Resultados de NH₃-TPD y alquilación de benceno con dodeceno

Muestra	%AD	%AMF	X	S _A
HYS2-500	55	45	14	99
HYS2-550	48	52	22	97
HYS2-600	47	53	25	95
HYS6-500	53	47	30	85
HYS6-550	54	46	29	92
HYS6-600	50	50	32	92

%AD y %AMF: Porcentaje de acidez débil y media-fuerte respectivamente.

mismo, y ha sido asignada al decrecimiento del número de tetraedros como vecinos próximos más cercanos (NNN Next Nearest Neighbours) del grupo OH puente (Si-OH-Al), como resultado del incremento de la longitud del enlace.

Se ha reportado además, que la porosidad del sólido tiene una fuerte influencia sobre la conversión y selectividad hacia la reacción de alquilación. La desaluminización con vapor, crea mesoporos, los cuales, mejoran la difusión de los reactivos y productos a través del poro (19). Esto permite inferir que durante el tratamiento hidrotérmico, ocurrió la formación de dichos mesoporos, los cuales mejoraron la actividad catalítica de las muestras hacia la alquilación.

Las conversiones alcanzadas fueron bajas (máximo de conversión fue 32% para la muestra HYS6-600). Esto, puede atribuirse a los iones Na⁺ residuales luego del intercambio iónico, los cuales neutralizan y debilitan los sitios ácidos. Con la disminución de la fuerza de estos sitios, se disminuye el tiempo de vida de los iones carbenio intermediarios generados por la adición de un protón a la olefina C₁₂, reduciendo la oportunidad de adicionar el ión carbenio a la molécula de benceno, y efectuar la reacción (20).

Conclusiones

El XRF confirmó la presencia de iones Na⁺ luego del intercambio iónico. Mediante XRD se obtuvo el difractograma típico de una zeolita Y, sin embargo se observó una menor intensidad de picos, indicando una menor cristalinidad que la zeolita patrón. El análisis por IR mostró las bandas correspondientes a los aluminosilicatos. Mediante el TPD de amoníaco, se determinaron dos tipos de sitios ácidos, uno de acidez débil y otro de media-fuerte. Se observó un aumento en la conversión para la reacción de alquilación a medida que se incrementaba la relación Si/Al, no obstante, todos los valores fueron bajos a causa del efecto venenoso de los iones Na⁺.

Referencias bibliográficas

1. CEJKA J., WICHTERLOVÁ B. *Catal Rev* 44(3): 375-421. 2002.
2. PREGO C., INGALLINA P. *Catal Today* 73(1-2): 3-22. 2002.
3. ASLAM W., BARI SIDDIQUI M., RABINDRAN JERMY B., AITANI A., CEJKA J., AL-KHATTAF S. *Catal Today* 227: 187-197. 2014.

4. DAMJANOVIC L., AUROUX A. **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial** (Eds. Chester A.W., Derouane D.G.). Springer. Londres (Inglaterra). 105-107. 2010.
5. GINTER D., BELL A., RADKE C. **Zeolites**, 12(6): 742-749. 1992.
6. SOHN J., DECANIO S., LUNSFORD J., O'DONNELL D. **Zeolites**, 6(3): 225-227. 1986.
7. BRECK D., FLANIGEN E. **Molecular Sieves** (Eds. Barrer R.M). Society of Chemical Industry. Londres (INGLATERRA). 47-61. 1986.
8. KOKOTAILO G.T., FYFE C.A. **The Rigaku Journal** 12(1): 1-8. 1995.
9. SALMAN N., RUSCHER C., BUHL J., LUTZ W., TOUFAR H., STOCKER M. **Micro-porous Mesoporous Mater** 90(1-3): 339-346. 2006.
10. XU B., BORDIGA S., PRINS R., VAN BOKHOVEN J. **Appl Catal A** 333 (2): 245-253. 2007.
11. FLANIGEN E.M., KHATAMI H., SZYMANSKI H.A. **Molecular Sieves**. American Chemical Society, Advances in Chemistry. Washington (USA). 201-229. 1974.
12. KOSSLICK H., TUAN V.A., FRICKE R., PEUKER C. **Ber Bunsenges Phys Chem** 96(11): 1761-1765. 2010.
13. SHIKUNOV B.I., LAFER L.I., YAKERSON V.I., MISHIN I.V., RUBINSHTEIN A.M. **Russ Chem B+** 21 (1): 201-203. 1972.
14. THOMAS B., DESPANDEY U., SUGUNAN S. **J Mater Sci** 41(5): 1611-1616. 2006.
15. CHUMBHALE V.R., KIM J., LEE W., SONG S., LEE S., CHOI, M. **J Ind Eng Chem** 11(2): 253-260. 2005.
16. ZI G., YI T., YUGIN Z. **Appl Catal** 56(1): 83-94. 1989.
17. CAO Y., KESSAS R., NACCACHA C., TAARIT Y.B. **Appl Catal A-Gen** 184(2): 231-238. 1999.
18. RABO J.A., GAJDA G. J. **Catal Rev Sci Eng** 31(4): 385-430. 1989-1990.
19. HUDEC P., NOCIARA., SMIESKOVA A., JAKUBIK T. **Stud Surf Sci Catal** 158(1): 1795-1802. 2005.
20. WANG B., LEE C.W., CAI T., PARK S. **Bull Korean Chem Soc** 22(9): 1056-1058. 2001.