



ESTUDIO DE LA ACIDEZ DE ZEOLITAS EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DEL α -PINENO

STUDY OF ACIDITY OF ZEOLITES IN THE ISOMERIZATION REACTION IN THE α -PINENE

Alejandro Pérez Larios*
Michail Ostroumov**
Ricardo Gómez***
José Luis Rico****

Recepción 12/02/2012
Evaluación 18/04/2012
Aprobado 17/07/2012

Resumen

A fin de favorecer la producción del canfeno, producto de la isomerización del α -pineno, en este trabajo se prueban las zeolitas clinoptilolita, natural (disponible en nuestro país, específicamente en Michoacán), así como las zeolitas comerciales ZSM-5 y mordenita, como catalizadores para esta reacción, en un intervalo de 130 a 230°C. Se ha encontrado que el material natural con un tratamiento simple (dos lavados con agua desionizada), presenta buena conversión en la isomerización del α -pineno y mayor selectividad hacia canfeno, en comparación con las zeolitas comerciales.

Palabras clave: Canfeno, α -pineno, zeolitas, catalizadores e isomerización.

* Doctor en Química, profesor docente del Laboratorio de Catálisis, FIQ, UMSNH. Morelia, Mich., México; Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, México. Correo electrónico: mciqualex@gmail.com

** Doctor en Química, profesor investigador titular del Departamento de Geología, IIM, UMSNH. Morelia, Mich., México.

*** Doctor en Química, profesor investigador titular de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto de Química, México.

**** Doctor en Química, docente de Laboratorio de Catálisis, FIQ, UMSNH. Morelia, Mich., México.

Abstract

In order to encourage the camphene production, isomerization product of α -pinene, in this study are tested the clinoptilolite zeolites, natural (available in our country, Mexico, specifically in Michoacan), as well as comercial zeolites ZSM-5, as a catalyst for this reaction, in the range of 130 to 230°C. It was found that the natural material with a simple treatment (two washed with deionized water) shows good conversión in the isomerization of α -pinene and higher selectivity towards camphene, compared with comercial zeolites.

Keywords: Camphene, α -pinene, zeolites, catalysts and isomerization.

Introducción

El α -pineno es uno de los terpenos más importantes en la naturaleza, usado como solvente y precursor para la producción de canfeno, el cual es un componente en la industria de las fragancias. Aunque algunos sólidos ácidos se han usado como catalizadores para esta reacción, como zeolitas [1-5], montmorilonita modificada [6], arcillas [7-9], MCM-41 funcionalizada [10] y zirconia sulfatada [11], que han sido probadas para la isomerización del α -pineno, el desarrollo de nuevos catalizadores para esta reacción es todavía un tópico de investigación en muchos laboratorios. En este trabajo de investigación se prueban una zeolita clinoptilolita natural, así como zeolitas comerciales (ZSM-5 y mordenita), como catalizadores en la isomerización del α -pineno, en un intervalo de 130 a 230°C.

Experimentación

Preparación y caracterización de catalizadores

La zeolita clinoptilolita se trituroó, se lavó con agua desionizada y posteriormente se secó a 120°C durante 4h. Después del secado, el catalizador se calcinó a 350°C durante 4 h. El área de la zeolita natural ya calcinada fue de 27.3 m²/g y un tamaño de poro entre 18-45 Å. La mordenita (Zeolyst, con relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 90 y área de 500 m²/g) y la HZSM-5 (Zeolyst, con relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 30 y área de 400 m²/g) se calcinaron a 350°C durante 4 h, y después se procedió a formar pastillas sometiendo el polvo en una prensa. Las pastillas se trituraron suavemente para tener una porción de tamaño de partícula uniforme de 0.71-0.425 mm para todos los catalizadores. La caracterización de la acidez de los materiales se realizó en un espectrómetro de infrarrojo, FTIR Nicolet Nexus



470, equipado con una celda de vidrio que permitió seguir la adsorción de la piridina en función de la temperatura. Para esto, el polvo se secó previamente a 300°C durante 1 h, y después se impregnó de piridina. Se tomaron espectros desde 25°C hasta los 300°C, haciendo lecturas cada 50°C.

Reacción de isomerización del α -pinoeno

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes de 100ml, Parr, Multi Reactor System, agregando 0.5 g de catalizador en 50mL de α -pinoeno. La reacción transcurrió durante 2 h, a 500 rpm, a presión atmosférica, y en ambiente de Argón. Las temperaturas de reacción probadas fueron 130, 150, 170, 190, 210, 230°C. Después de 2 h de reacción, el producto fue analizado en un cromatógrafo de gases, Agilent 6820, equipado con una columna capilar HP-FFAP de 25 m de largo y 0.32 mm de diámetro interno.

Resultados y discusión

La isomerización del α -pinoeno procede por dos vías: una que es capaz de producir productos bi y tricíclicos tales como canfeno, α -pinoeno, triciclono y bornileno, y la otra que da compuestos monocíclicos como dipenteno, terpinoleno, limoneno, α -terpinoeno, α -terpinoeno y para-cimeno. Los productos que pueden formarse en la primera etapa de isomerización de α -pinoeno, a partir del intermediario, se muestran en la Figura 1 y son canfeno, triciclono y Δ^3 -Careno. Por la transformación de limoneno se puede obtener α y γ -terpinoeno, α y β felandreno.

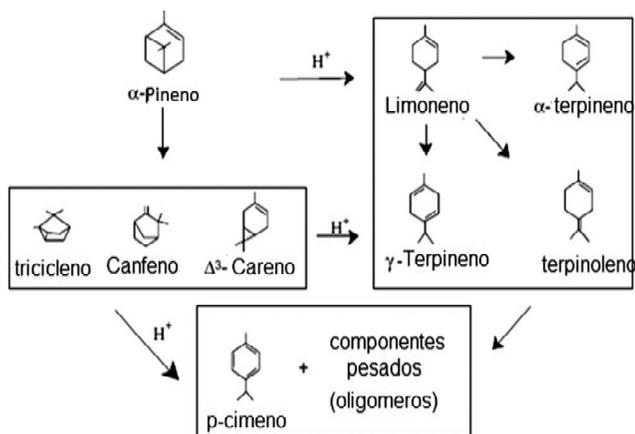


Figura 1. Esquema de transformación de α -pinoeno.

En la Figura 2 se observa el mecanismo de reacción propuesto. Nos sugiere que los sitios ácidos Lewis tienen influencia en la reacción de isomerización en la obtención de canfeno, pues cuando se tienen ambos sitios ácidos — Lewis y Bronsted— se llega a producir Canfeno, Δ^3 Careno y Triciclano en diferentes proporciones. Estas proporciones dependen de la temperatura a la que se lleve la reacción, debido a que las zeolitas comerciales contienen ambos sitios, que no son tan estables y pueden tener influencia en la obtención de varios subproductos.

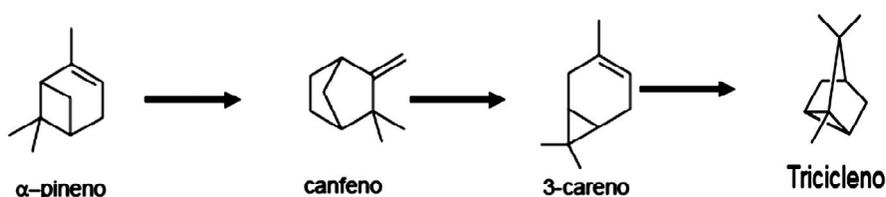


Figura 2. Mecanismo de reacción en la isomerización del α -pineno.

Fisorción de N_2

En la Tabla 1 se muestran los datos de fisorción, los cuales pueden ser considerados en la clasificación convencional del tipo IV. Las curvas de histéresis son típicas de materiales porosos entre dos planos cristalinos, para la estructura de la zeolita natural clinoptilolita [14, 15]. En la Tabla 1 se presentan los resultados de área superficial específica utilizando el método BET, y la distribución de tamaño de poro con el método BJH. Las zeolitas comerciales presentan áreas superficiales de $490\text{m}^2/\text{g}$ y $387\text{m}^2/\text{g}$ para la Mordenita y ZSM-5, respectivamente, las cuales son acordes con la literatura [16]. La zeolita clinoptilolita exhibe la menor área superficial, de $25\text{m}^2/\text{g}$, debido a las impurezas formadas en ambientes naturales.

Zeolita	Área Superficial (m^2/g)	Promedio del tamaño de poro (Å)
Clinoptilolita	25	12
Mordenita	490	48
ZSM-5	387	30

Tabla 1. Datos de fisorción de los materiales usados.



Adsorción de piridina por FT-IR

Después de la adsorción de la piridina a temperatura ambiente, se tomaron las muestras y se observaron las bandas que se asocian con la quimisorción de la piridina a 1454cm^{-1} , 1491cm^{-1} y 1547cm^{-1} . De acuerdo con resultados reportados sobre la quimisorción de la piridina [6, 7], la banda en posición 1454cm^{-1} se asigna a la piridina coordinada a los sitios Lewis, mientras que la banda en posición de 1491cm^{-1} está conformada por bandas debido a sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted; y, finalmente, la banda a 1547cm^{-1} se asigna a iones piridinium adsorbidos en sitios ácidos tipo Brönsted. En la Figura 3, para la mordenita se observa la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted, donde predominan los sitios ácidos Brönsted con temperaturas de 250°C . La Figura 2 muestra que en la zeolita natural predomina la acidez moderada tipo Lewis, inferior a la que presentan las zeolitas comerciales, lo que sugiere que los sitios son estables para las reacciones de isomerización. No se ven cambios significativos con el aumento de la temperatura, solo una disminución pequeña de las bandas alrededor de 1450 y 1490cm^{-1} . La Figura 5 muestra el espectro para la zeolita ZSM-5, el cual indica que predomina la acidez tipo Brönsted.

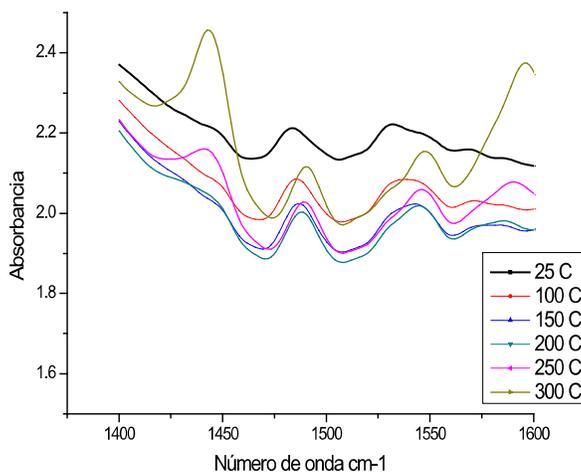


Figura 3. FT-IR de la zeolita mordenita

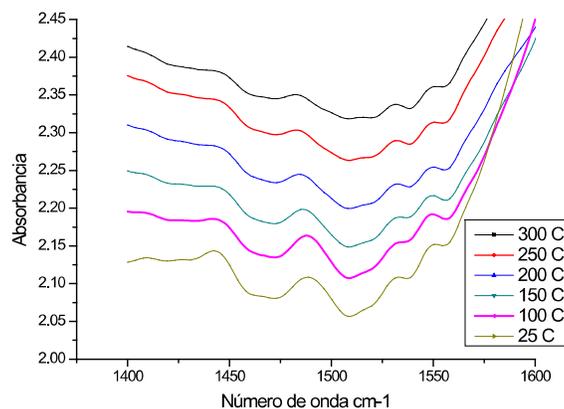


Figura 4. FT-IR de la zeolita natural clinoptilolita

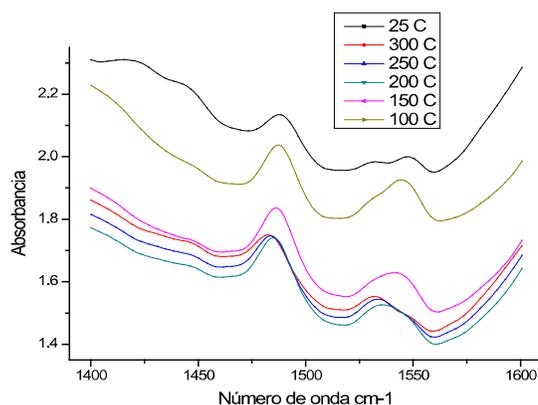


Figura 5. FT-IR de la zeolita ZSM-5

Reacciones de isomerización

La Figura 7 muestra la conversión de α -pineno a las 2h de reacción, en función de la temperatura. A temperaturas bajas, las zeolitas comerciales indican mayor conversión de α -pineno que las naturales, pero a temperaturas mayores, los tres catalizadores presentan conversiones similares. Sin embargo es interesante observar la producción de Canfeno, Figura 8, y de los demás productos, agrupados como subproductos, en la Figura 9. Esta información se complementa con la Tabla I. Podemos observar que la zeolita



natural presenta para todas las temperaturas, excepto a 130°C, una relación subproductos/Cafeno, S/C, más pequeña (por ejemplo, a 150°C, S/C es de 1.26) que las zeolitas comerciales, lo cual es interesante. Cabe también mencionar el hecho de que la zeolita natural es la de menos área superficial específica.

De acuerdo con Severino et. al. [2], el canfeno y los productos bicíclicos se forman preferentemente sobre sitios ácidos tipo Lewis, debido a que estos son más débiles que los sitios ácidos tipo Brönsted. Nuestros resultados sobre la zeolita natural clinoptilolita para la producción del canfeno soportan esta idea. En otro estudio, López et. al., [1], reportan que a 120°C se tiene una selectividad mayor del 36% hacia Canfeno, usando una zeolita mordenita.

Por otra parte, estas reacciones nos sugieren que los sitios ácidos de Lewis tienen influencia sobre la obtención de Canfeno, y que la consecución de subproductos para la zeolita natural se debió posiblemente a la estabilidad de los sitios ácidos Lewis, Figura 4, no así para los otros dos catalizadores utilizados en esta reacción, ya que los subproductos logrados para estas reacciones van encaminados con la mezcla de los sitios ácidos Lewis y Brönsted. Lo que nos indica que cuando hay combinación de sitios ácidos, las reacciones no se ven favorecidas hacia un tipo de producto buscado en la industria de las fragancias [13].

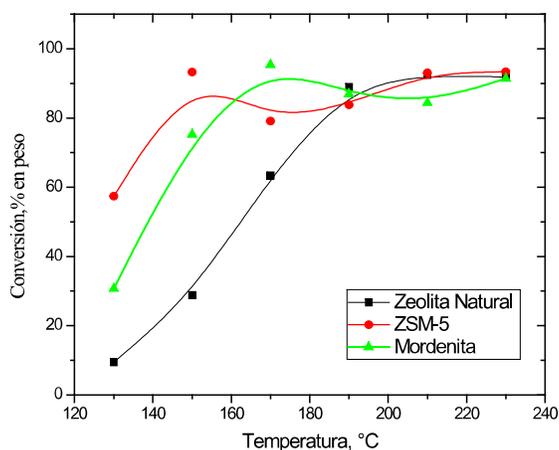


Figura 6. Efecto de la temperatura en la conversión de α -pinoeno.

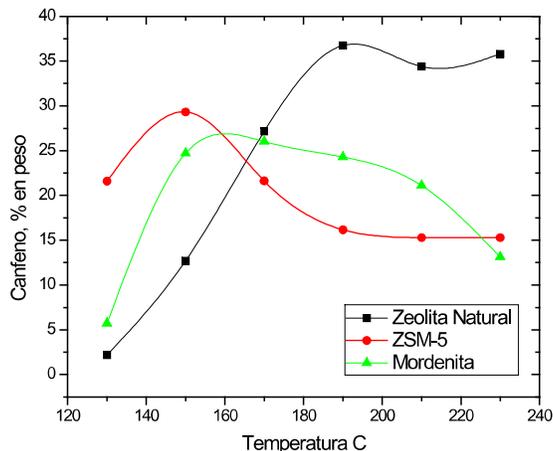


Figura 7. Efecto de la temperatura en la producción de canfeno.

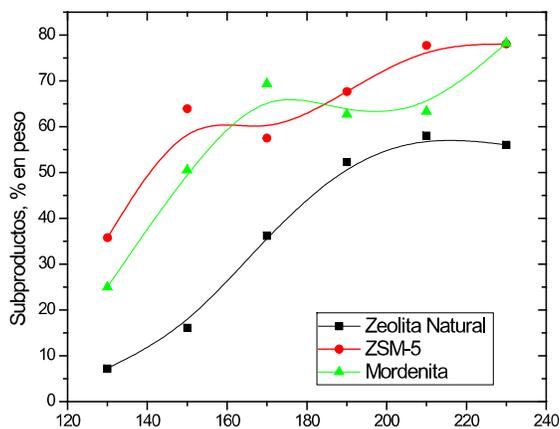


Figura 8. Efecto de la temperatura en la obtención de subproductos.

T, °C	Natural			ZSM-5			Mordenita		
	C	S	S/C	C	S	S/C	C	S	S/C
130	2.2	7.2	3.27	21.6	35.8	1.65	5.7	25.0	4.38
150	12.7	16.1	1.26	29.3	64.0	2.18	24.7	50.5	2.04
170	27.1	36.2	1.33	21.6	57.5	2.66	26.0	69.3	2.66
190	36.7	52.2	1.42	16.2	67.7	4.18	24.3	62.6	2.57
210	34.4	58.0	1.68	15.3	77.8	5.08	21.1	63.3	3.00
230	35.8	56.0	1.56	15.3	78.1	5.10	13.1	78.2	5.97

Tabla 2. Producción de Canfeno (C), subproductos (S) y la relación S/C, en por ciento en peso, a las 2 h de reacción.



Conclusiones

Los resultados indican que los tres materiales estudiados tienen acidez capaz de realizar la isomerización del α -pinoeno, y que la reacción se puede llevar a cabo en sitios ácidos Lewis y Brønsted. La zeolita natural clinoptilolita tiene una acidez baja, tipo Lewis, y requiere de temperaturas mayores para aumentar la conversión de α -pinoeno, comparada con los otros catalizadores, sin embargo, produce menos subproducto con respecto a la ZSM-5 y mordenita. La zeolita natural muestra una conversión de α -pinoeno de alrededor de 90% a 190°C, y una relación S/C de 1.42, mucho más pequeña que las zeolitas comerciales mordenita y ZSM-5, lo cual indica una mayor selectividad hacia el canfeno.

Agradecimientos

Agradecemos a Conacyt-Gobierno del Estado de Michoacán, México, por su apoyo mediante el proyecto n° 2005-01-022, para la realización de este proyecto.

Referencias

- [1] C.M. López, F.J. Machado, K. Rodríguez, B. Méndez, M. Hasegawa & S. Pekarar, *Appl Catal A*, vol. 173, pp. 75, 1998.
- [2] A. Severino, A. Esculcas, J. Rocha, J. Vital & L.S. Lobo, *Appl Catal A*, vol. 142, pp. 255, 1996.
- [3] A.D. Stefanis, G. Pérez & A.A.G. Tomlinson, *Appl Catal A*, vol. 132, pp. 353, 1995.
- [4] T. Yamamoto, T. Matsuyama, T. Tanaka, T. Funabaki & S.J. Yoshida, *J Mol Catal A*, vol. 155, pp. 271, 2000.
- [5] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger & B. Sulikowski, *J Catal*, vol. 252, pp. 161, 2007.
- [6] M. Yadav, C. Chudasama & R. Jasra, *J Mol Catal A*, vol. 216, pp. 51, 2004.
- [7] C. Volzone, O. Masini, N.A. Comeli, L.M. Grzona, E.N. Ponzi & M.I. Ponzi, *Appl Catal A*, vol. 214, pp. 213, 2001.
- [8] S. Kullaj & B. Shkoncave, *Nature*, vol. 43, pp. 81, 1989.



- [9] M. Nazir, M. Ahmed & F.M. Chaudhary, *J Sci Ind Res*, vol. 19, pp. 175, 1976.
- [10] M. Román-Aguirre, Y.P. Gochi, A. Robau, L. de la Torre & A. Aguilar-Elguezabal, *Appl Catal A*, vol. 334, pp. 59, 2008.
- [11] N.N.A. Comelli, E.N. Ponzi & M.I. Ponzi, *Chem Eng J*, vol. 117, pp. 93, 2006.
- [12] F. Ebmeyer, *J Mol Struc (Theochem)*, vol. 582, pp. 251, 2002.
- [13] F. Tzompantzi, M. Valverde, A. Pérez, J.L. Rico, A. Mantilla & R. Gómez, *Topics in Catalysis*, vol. 53, pp.1176–1178, 2010.
- [14] C. Volzone, O. Masini, N. A. Comelli, L. M. Grzona, E. N. Ponzi & M. I. Ponzi, *Applied Catalysis A: General*, vol. 214, pp. 213–218, 2001.
- [15] M. T. Olguín, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 2009.
- [16] K.S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniewska, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure & Appli. Chem.*, vol. 57, pp. 603, 1985.