

Isomerización de 1-buteno catalizada por arcillas activadas con ácido

**Roger Solano¹, Victor Ferrer¹, Daniel Urdaneta², Jorge Sánchez¹,
Alejandra Nucette², Eduardo Choren¹ y Alexander Moronta^{1*}**

¹Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado Postal 15251, Maracaibo 4003A Venezuela. ²Escuela de Ingeniería Química,
Universida Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela

Recibido: 26-07-02 Aceptado: 19-09-02

Resumen

En esta investigación se estudió la relación entre la actividad catalítica y la acidez superficial de arcillas activadas con ácido. Se trataron dos montmorilonitas, SWy-2 (Wyoming, USA) y STx-1 (Texas, USA) a temperatura ambiente con soluciones de HCl desde 0,04 hasta 3,2 M (equivalentes a 1,2-120 mmol H⁺). Las arcillas activadas con ácido se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (XRD). La actividad catalítica se determinó usando la isomerización de 1-buteno a *cis*- y *trans*-2-buteno a 300°C. La acidez superficial se determinó por desorción de ciclohexilamina, obteniendo valores máximos de 0,30 mmol H⁺/g-arcilla para la serie derivada de SWy-2 y 0,35 mmol H⁺/g-arcilla para la serie derivada de STx-1. La capacidad adsorptiva de los sólidos preparados se midió siguiendo la desorción de 1-butanol, la cual fue mayor para la serie STx-1 que para la SWy-2, debido a la presencia de centros ácidos fuertes en la primera. Por XRD se demostró que con el tratamiento ácido empleado no se alcanzó la destrucción completa de la lámina octaédrica en los catalizadores preparados, no obstante se observó una pérdida de cristalinidad en las muestras estudiadas. La conversión obtenida para las dos series de catalizadores fue excelente, 86% para SWy-2 y 84% para STx-1. Ambas series de catalizadores mostraron selectividad al isómero *trans*-2-buteno (alrededor del 50% en todos los casos).

Palabras clave Activación ácida; butenos; isomerización; montmorilonitas.

Isomerization of 1-butene catalyzed by acid-activated clays

Abstract

In this work, the relation of the catalytic activity and the surface acidity of acid-activated clays was studied. Two montmorillonites, SWy-2 (Wyoming, USA) and STx-1 (Texas, USA), were treated at room temperature with HCl solutions from 0.04 to 3.2 M (equivalent to 1.2-120 mmol H⁺). Acid activated clays were characterized by using thermogravimetric analysis (TGA) and X ray diffraction (XRD). The catalytic activity was determined using the isomerization of 1-butene to *cis*- and *trans*-2-butene at 300°C. The surface acidity was determined by the desorption of cyclohexylamine, obtaining maximum values of 0.30 mmol H⁺/g-clay for SWy-2 series and

* Autor para la correspondencia. E-mail: amoronta@luz.ve; amoronta@cantv.net

0.35 mmol H⁺/g-clay for STx-1 series. The adsorptive capacity of the prepared acid clays was measured by the desorption of 1-butanol, which was greater for STx-1 series than for SWy-2, due to the presence of stronger acid sites in the former. By XRD it was demonstrated that with the acid treatment used in the prepared catalysts, a complete destruction of the octahedral sheet was not achieved; however, a loss of crystallinity was observed in the studied samples. The conversion obtained for the two series of catalysts was excellent, 86% for SWy-2 and 84% for STx-1. Both series of catalysts showed selectivity towards the *trans*-2-butene isomer (around 50% in all the cases).

Key words: Acid activation; butenes; isomerization; montmorillonites.

Introducción

Las arcillas naturales no tratadas poseen muy poca capacidad de catalizar reacciones químicas. No obstante, las propiedades estructurales de éstos materiales pueden ser modificadas por varios métodos de activación, con el propósito de obtener sólidos con alta acidez, área superficial, porosidad y buena estabilidad térmica. Uno de los métodos de activación más utilizados es el tratamiento con ácidos, con el cual se obtienen arcillas con buena capacidad adsorbente y alta área superficial (1-4). Estas arcillas son usadas industrialmente como co-reactantes en la obtención de papel de fotocopiado libre de carbón (5) y en la decoloración de aceites vegetales (6). Sin embargo, dependiendo del tipo de arcilla, el tratamiento ácido puede ser muy severo, con la consecuente delaminación de la lámina octaédrica, removiendo hierro, aluminio y magnesio. La activación ácida de arcillas para uso en catálisis es bien conocida, siendo usadas como catalizadores de craqueo hasta los años 60, en procesos industriales como polimerización (7), deshidratación de alcoholes (8, 9), alquilación (10), isomerización (11), entre otras. A su vez, la activación ácida es usada no sólo para incrementar el área superficial de los minerales arcillosos, sino también para obtener sólidos porosos con una población abundante de sitios ácidos, que favorecen las aplicaciones catalíticas de los sólidos obtenidos.

Muy recientemente, se han realizado estudios sobre el desplazamiento de los iones de compensación de las arcillas con di-

ferentes organocaciones por un intercambio catiónico simple, de esta forma se pudo combinar el tratamiento ácido y el intercambio con organocaciones para proporcionar un ambiente rico en protones y espaciado interlaminaar expandido. Los estudios realizados por Breen y Moronta (1) demostraron que los cationes de tetrametilamonio (TMA⁺) son capaces de competir efectivamente por sitios de intercambio cuando están presentes altas cantidades de HCl (120 veces la capacidad de intercambio catiónico). Breen y col. (12,13) prepararon muestras con cantidades fijas de organocaciones o policationes, desplazándolos luego (parcial o totalmente) de la superficie de la arcilla usando tratamiento ácido. Breen y Watson (12) obtuvieron, en muestras de montmorillonitas SWy-2 (Na-montmorillonita) y SAz-1 (Ca-montmorillonita) activadas con ácido que no contenían policationes, que la conversión total de α -pineno incrementó para ambas arcillas (77% para SWy-2 y 65% para SAz-1) cuando se activaron con HCl en caliente, en comparación a cuando se realizó el tratamiento con HCl en frío (43% para SWy-2 y 15% para SAz-1). Moronta y col. (14) evaluaron la resistencia al desplazamiento de protones (H⁺) por TMA⁺, cuando muestras de montmorillonitas SWy-2 y STx-1 fueron inicialmente activadas con HCl en frío y luego intercambiadas con TMA⁺ (muestras H/TMA), comparando la actividad catalítica para la isomerización de 1-buteno a *cis*- y *trans*-2-buteno con muestras inicialmente intercambiadas con TMA⁺ y luego con ácido (muestras TMA/H). Se encontró que el método de pre-

paración influye significativamente en la acidez superficial y contenido de TMA⁺; siendo el método de preparación TMA/H el más conveniente para obtener catalizadores con alta actividad. Se obtuvieron conversiones totales entre 60-70%. Sin embargo, éstos resultados no se compararon con muestras de arcillas tratadas en ausencia de TMA⁺. Por lo tanto, el objetivo de ésta investigación fue estudiar la influencia del tratamiento de activación ácida con HCl en frío sobre las propiedades catalíticas de las montmorilonitas SWy-2 y STx-1 en la reacción de isomerización de 1-buteno a 300°C.

Parte Experimental

Materiales

Se estudiaron dos arcillas de diferente composición elemental y substitución isomorfa: Na-montmorilonita (SWy-2, bentonita dioctaédrica rica en aluminio, Wyoming-USA) y una Ca-montmorilonita (STx-1, bentonita dioctaédrica de bajo contenido de hierro, Texas-USA). Las arcillas fueron obtenidas del *Clay Mineral Repository* de la *Clay Mineral Society* y se usaron sin emplear ningún método de purificación. Las capacidades de intercambio catiónico (CEC) de SWy-2 y STx-1 son 0,87 y 0,80 mEq(g-arcilla)⁻¹.

Preparación de los catalizadores

Las arcillas activadas con ácido se prepararon adicionando una solución de 0,04; 0,4; 0,8; 1,5; 2,2; 2,7 ó 3,5 M de HCl (Baker, 36,5-38%), equivalentes a 1,2 hasta 120 mmol H⁺, a 1 g de SWy-2 ó STx-1. Las muestras fueron agitadas por 12 h y luego centrifugadas. Los centrifugados se lavaron con 30 cm³ de agua destilada; nuevamente las muestras fueron centrifugadas y posteriormente secadas por 12 h a 120°C. Finalmente, las arcillas fueron molidas a un tamaño de partícula < 0,2 mm, para ser almacenadas. La identificación de las muestras fue la siguiente: por ejemplo, SW-1,2H significa que la arcilla SWy-2 fue tratada con 1,2 mmol de ácido.

Técnicas Experimentales

Los datos termogravimétricos se obtuvieron usando una termobalanza Mettler TG50 equipada con un procesador TC11. Se pesaron 10-15 mg de muestra en una canastilla de cerámica y se sometieron a un programa de calentamiento desde 35 hasta 800°C a 20°C min⁻¹ en un flujo de helio de 20 cm³min⁻¹. Para la determinación de la acidez superficial, las muestras se expusieron a los vapores de ciclohexilamina (grado reactivo) por períodos mayores a 48 h. La pérdida de peso observada entre 210 y 340°C se usó para medir la acidez en términos de mmol de ciclohexilamina desorbida, asumiendo que una molécula de base reacciona con un sitio ácido (15). La desorción de 1-butanol se utilizó para obtener información cualitativa sobre la fuerza de los centros ácidos (16), los picos máximos se presentaron alrededor de 90 y 220°C y la diferencia de peso entre estos límites representó la cantidad de 1-butanol desorbida.

Los perfiles de XRD fueron obtenidos usando la radiación Cu-K α y ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en un difractómetro Philips PW1310, operando a 36 kV y 20 mA a una velocidad de barrido de $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$. Las muestras fueron corridas como polvo presado en un portamuestras de dispersión.

Se usó la isomerización de 1-buteno (Matheson, 99%) a *cis*- y *trans*-2-buteno como reacción sonda para determinar la actividad catalítica de las arcillas activadas con ácido. Los experimentos fueron realizados en una línea de reacción de acero inoxidable diseñada para trabajar en pulso. Se utilizó un tubo de pyrex en forma de U como reactor con un diámetro externo e interno de 6 y 4 mm. Los productos de reacción de cada pulso fueron colectados a la salida del reactor con una trampa fría por 2 min. La trampa consistió de un tubo de acero inoxidable de 15 cm (1/8 " d.e.) relleno hasta la mitad con Chromosorb PAW (60/80 mallas). La trampa fue enfriada a 193 K utilizando una mezcla de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido. Los gases colectados en la trampa fueron

analizados con un detector TCD equipado con una columna de acero inoxidable de 12,2 m, rellena con Chromosor PAW-DMCS (60/80 mallas) y 20% de carbonato de propileno. La temperatura de la columna se mantuvo en 273 K. Se usó un *loop* de 0,025 cm³ como volumen calibrado para los pulsos de 1-buteno. El reactor fue cargado con 100 mg de arcilla y calentado hasta 300°C por 1 h a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ en un flujo de helio de 30 cm³ min⁻¹. Una vez seca la muestra, se envió un pulso de 1-buteno (en flujo de He) al reactor a 300°C, los productos de reacción fueron colectados en la trampa a la salida del reactor y posteriormente inyectados (usando agua caliente) a la columna cromatográfica para su análisis. Un total de 12 pulsos fueron inyectados al reactor. No se observó isomerización a 300°C en ausencia de catalizador.

Resultados y Discusión

Análisis Termogravimétrico

La acidez superficial fue determinada utilizando las curvas de pérdida de peso y la primera derivada negativa de las arcillas saturadas con ciclohexilamina. Los cálculos se llevaron a cabo restando los pesos correspondientes a 210 y 340°C, la diferencia obtenida fue dividida por el peso molecular de la base (99 g mol⁻¹) y el peso de la arcilla. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

De los valores de acidez obtenidos para los sólidos producidos a partir de SWy-2, se observa un ligero aumento entre la arcilla natural y la tratada con 1,2 mmol H⁺, además de un incremento moderado conforme aumenta la severidad del tratamiento ácido, llegando a un valor máximo de 0,30 mmol H⁺ (g arcilla)⁻¹ para las arcillas activadas con 96 y 120 mmol H⁺. Para los catalizadores obtenidos a partir de la arcilla STx-1 se nota una ligera disminución en los valores de acidez entre la arcilla natural y las arcillas activadas lo cual posiblemente se deba a la presencia de Ca²⁺ y Mg²⁺ en la interlámina de la arcilla no tratada, que es removida a medida

que se aumenta el tratamiento ácido. Esto se fundamenta en el trabajo realizado por Yariv y Heller (17), quienes estudiaron la adsorción de ciclohexilamina en montmorillonitas intercambiadas con diferentes cationes metálicos, y observaron que no hubo protonación de la base con cesio y muy poco con sodio, pero con el resto de los cationes estudiados (e.g., calcio, magnesio, etc.) ocurrió la formación del ión ciclohexilamonio.

Para las arcillas activadas con ácido los valores de acidez permanecen casi constantes alrededor de 0,35 mmol H⁺ (g arcilla)⁻¹, lo cual puede ser atribuido al empleo de un tratamiento a temperatura ambiente. Breen y col. (18) activaron montmorillonitas con ácido a altas concentraciones (6M HCl) y 95°C variando el tiempo de tratamiento. Para las muestras tratadas por menor tiempo (30 min), obtuvieron valores de acidez superficial hasta tres veces mayores que los mostrados por la serie STx-1.

En general, la acidez superficial para la serie STx-1 fue constante y mayor que la observada en la serie derivada de SWy-2, donde la acidez de esta última fue aumentando gradualmente con el incremento del tratamiento ácido. Este comportamiento se fundamenta en los resultados obtenidos por Breen y Moronta (1) quienes reportaron el análisis químico de las arcillas SWy-2 y

Tabla 1
Acidez superficial (mmol H⁺ g⁻¹)
de las arcillas activadas

	SWy-2	STx-1
Natural	0,18	0,37
1,2 H ⁺	0,22	0,34
12 H ⁺	0,24	0,35
24 H ⁺	0,27	0,35
48 H ⁺	0,28	0,35
72 H ⁺	0,29	0,35
96 H ⁺	0,30	0,34
120 H ⁺	0,30	0,34

STx-1, y observaron la presencia de mayores cantidades de Al y Fe (alrededor de un 4% más de ambos metales) en la lámina octaédrica de la arcilla SWy-2, los cuales son más difíciles de remover. Por otra parte, la arcilla STx-1 posee mayor cantidad de Mg^{2+} , el cual es más fácilmente removido de la lámina octaédrica (19, 20) que quizás pudiera estar favoreciendo el aumento de la acidez superficial de esta serie de catalizadores.

Debido a que la arcilla STx-1 presentó un contenido mayor de Mg^{2+} en la lámina octaédrica en comparación con la arcilla SWy-2, el efecto del ataque ácido sobre la estructura de STx-1 es mucho más efectivo, causando la disolución de dicha lámina, creando mayor superficie disponible donde los protones pueden ser alojados y ocasionar un aumento significativo de la acidez superficial. En la arcilla SWy-2 este efecto es menos pronunciado debido a que el Fe es más difícil de desplazar (1).

De los resultados de la desorción de 1-butanol, mostrados en la Tabla 2, se observa que la serie de catalizadores producidos a partir de la arcilla STx-1 exhiben en todos los casos una mayor capacidad adsorptiva que los preparados utilizando la arcilla SWy-2, de lo cual pudiera deducirse que la fuerza ácida de la serie STx-1 es mayor que las derivadas de SWy-2.

Difracción de Rayos X (XRD)

Los valores de espaciado interbasal (d_{001}) obtenidos de los diagramas de difracción de rayos X, fueron 15,3, 15,2, 14,8 y 15,3 Å para los catalizadores derivados de la arcilla STx-1 tratados con 1,2, 12, 48 y 120 mmol H^+ (Figura 1).

Estos resultados evidencian que la severidad del tratamiento ácido no provoca cambios significativos en el espaciado interlamilar, sin embargo los difractogramas muestran un pico agudo correspondiente al plano 001 que va disminuyendo en intensidad y se hace más ancho a medida que se incrementa la concentración de ácido. Este

Tabla 2
Desorción de 1-butanol (mmol g^{-1})
de las arcillas activadas

	SWy-2 ($\times 10^{-2}$)	STx-1 ($\times 10^{-2}$)
Natural	0,74	1,41
1,2 H^+	1,39	1,43
12 H^+	1,11	1,54
24 H^+	1,15	1,51
48 H^+	1,30	1,53
72 H^+	1,36	1,42
96 H^+	1,35	1,50
120 H^+	1,22	1,49

comportamiento sugiere que las arcillas tratadas con mayor concentración de ácido están considerablemente más desordenadas que las tratadas con concentraciones bajas, lo que pudiera ser atribuido a la disolución gradual de la estructura laminar por efecto del ataque ácido.

Sin embargo no se observó la transformación de las arcillas estudiadas a sílice libre, debido a que no se detectó la formación de una banda ancha entre 15–30° (2θ) correspondiente a este cambio. Por el contrario, Benito y col. (21) quienes estudiaron la evolución estructural de montmorilonitas tratadas con diferentes concentraciones de ácido, observaron la desaparición de la reflexión basal de primer orden y la aparición de la banda ancha antes mencionada en una muestra activada con HCl 4M a 80°C.

Actividad Catalítica

En la Figura 2 se muestra la distribución de productos para los catalizadores derivados de la arcilla SWy-2 (la arcilla STx-1 mostró un comportamiento análogo). En ambas series de catalizadores la selectividad fue hacia la formación de *trans*-2-buteno, obteniéndose aproximadamente un 50% de este isómero y alrededor de 32% para el *cis*-2-buteno. Los datos graficados son valores promedios de los pulsos realizados, y se

comprobó que los catalizadores preparados son estables debido a que la variación de la conversión entre los pulsos fue mínima, a diferencia de los resultados mostrados por Moronta y col. (14) quienes demostraron que la conversión total disminuyó a medida que se aumentó el número de pulsos, al utilizar organoarcillas activadas con ácido.

En la Figura 3 se ilustra la influencia del tratamiento ácido sobre la conversión total del 1-buteno. La conversión para ambas series de catalizadores fue prácticamente constante, siendo la actividad de los sólidos obtenidos a partir de SWy-2 ligeramente mayor que la de STx-1. La mayor conversión obtenida para la serie STx-1 fue la mostrada por la arcilla tratada con 12 mmol H⁺ (84%), mientras que para la serie derivada de SWy-2 la conversión más elevada fue mostrada por la arcilla activada con 96 mmol H⁺ (86%).

La conversión total de los catalizadores obtenidos en esta investigación fue ligeramente mayor que la reportada por Moronta y col. (14) quienes utilizando arcillas tratadas primero con TMA⁺ y luego con ácido, lograron conversiones de hasta 70% para la misma reacción. Esto se debe a que el organocación utilizado reduce la población de centros ácidos (vía desplazamiento iónico) con la correspondiente caída de la actividad catalítica.

En otros trabajos, Breen y Moronta (1,22) estudiaron el comportamiento de bentonitas activadas con aluminio, aluminio/tetrametilamonio (TMA⁺) y organoarcillas activadas con ácido para la reacción de isomerización de α -pineno a canfeno y limoneno, con las que alcanzaron conversiones de 90% para todos los casos.

Los resultados obtenidos en este trabajo son bastante satisfactorios y comparables con las arcillas activadas con aluminio, aluminio/TMA⁺, y organoarcillas activadas con ácido. Sin embargo, hay que tomar en consideración que los problemas de difusión molecular del 1-buteno son mucho menores que los del α -pineno y esto podría en cierta forma estar favoreciendo el acceso de las

Figura 1. Tratamiento ácido (mmol H⁺),

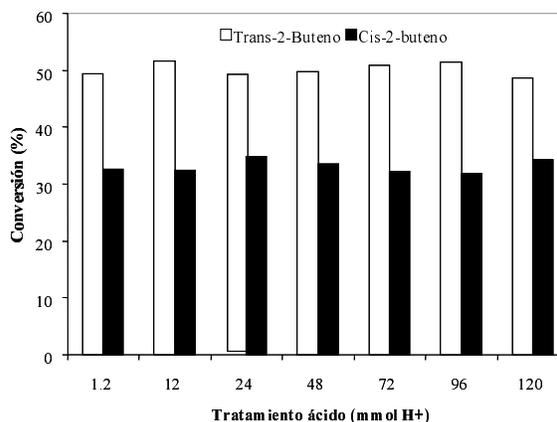


Figura 2. Distribución de productos para los catalizadores derivados de SWy-2.

moléculas de buteno a través los poros y del espaciado interlaminar, donde el reactante puede interactuar con los centros ácidos y reaccionar con mayor efectividad; el α -pineno en este respecto podría presentar mayor dificultad y quizás esto explica las conversiones observadas.

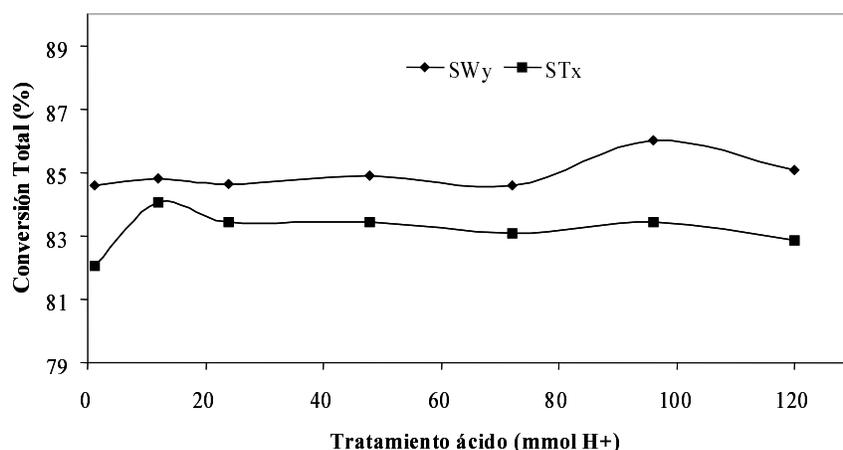


Figura 3. Conversión total de las arcillas activadas con ácido preparadas a partir de SWy-2 (*) y STx-1 (■).

Conclusiones

La naturaleza química de las arcillas influyó en la acidez superficial. Las condiciones de activación ácida empleada en las arcillas causaron sólo una disolución parcial de la lámina octaédrica, aunque se observó una pérdida de cristalinidad de las mismas. Los centros ácidos de la serie STx-1 resultaron ser ligeramente más fuertes que los de SWy-2, por lo que la capacidad adsorptiva de la primera fue mayor que en la última. Los sitios ácidos presentes en las arcillas sólo produjeron la isomerización del 1-buteno a *cis*- (32%) y *trans*-2-buteno (50%). Las conversiones obtenidas son comparables con las obtenidas en arcillas activadas con aluminio, aluminio/TMA⁺ y organoarcillas activadas con ácido. La determinación de la acidez usando la desorción de ciclohexilamina no se correlaciona de forma lineal con la actividad, pero es un buen método para determinar semi-cuantitativamente la población de sitios ácidos.

Agradecimiento

Esta investigación fue parcialmente financiada por el Consejo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES), y por el Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología. Los autores expresan su agradecimiento a Yolanda Ng Lee del Laboratorio de Caracteri-

zación de Materiales de la UCV por la obtención de los diagramas de XRD.

Referencias

1. BREEN C., MORONTA A. *J Phys Chem B* 103: 5675-5680, 1999.
2. MENDIOROZ S., PAJARES J.A. *Langmuir* 3: 676-681, 1987.
3. VICENTE M.A., SUÁREZ M., LÓPEZ-GONZÁLEZ J., BAÑAREZ-MUÑOZ M.A. *Langmuir* 12: 566-572, 1996.
4. GRANQUIST W.T., GARDNER-SUMNER G. *Clays Clay Miner* 6: 292-308, 1959.
5. FAHN R., FENDERL K. *Clay Miner* 18: 447-458, 1983.
6. KHEOK S.C., LIM E.E. *J Am Oil Chem Soc* 59: 129-131, 1982.
7. SOLOMON D.H., ROSSER M.J. *J Appl Polymer Sci* 9: 1261-1271, 1965.
8. BALLANTINE J.A., DAVIES M., PATEL I., PURNELL J.H., RAYANAKORN M., WILLIAMS K. *J Mol Catal* 26: 37-56, 1984.
9. HAFFAD D., CHAMBELLAN A., LAVALLEY J.C. *Catal Lett* 34: 227-233, 1998.
10. HETTINGER W.D. *Appl Clay Sci* 5: 445-468, 1991.
11. SEVERINO A., VITAL J., LOBO L.S. *Heterogeneous Catalysis and fine chemicals III* 78: 685-692, 1993.

12. BREEN C., WATSON R. *Appl Clay Sci* 12: 479-494, 1998.
13. BREEN C., WATSON R., MADEJOVÁ J., KOMADEL P., KLAPYTA Z. *Langmuir* 13: 6473-6479, 1997.
14. MORONTA A., FERRER V., QUERO J., ARTEAGA G., CHOREN E. *Appl Catal A* 230: 127-135, 2002.
15. BREEN C., DEANE A.T., FLYNN J.J. *Clay Miner* 22: 169-178, 1987.
16. BREEN C., FLYNN J.J., PARKES G.M.B. *Clay Miner* 28: 123-137, 1993.
17. YARIV S., HELLER L. *Israel J Chem* 8: 935-945, 1970.
18. BREEN C., MADEJOVÁ J., KOMADEL P. *Appl Clay Sci* 10: 219-230, 1995.
19. BREEN C., ZAHOR F.D., MADEJOVÁ J., KOMADEL P. *J Phys Chem* 101: 5324-5331, 1997.
20. OSTHAUS B.B. *Clays Clay Miner* 4: 301-321, 1956.
21. BENITO I., PESQUERA C., GONZÁLEZ F., BLANCO C., MENDIOROZ S., PAJARES J.A. *Langmuir* 3: 676-681, 1987.
22. BREEN C., MORONTA A. *J Phys Chem* 104: 2702-2708, 2000.