

Aplicaciones de arcillas pilareadas con óxido de hierro en la deshidrogenación de etil benceno

Lenín Huerta y Alfredo Meyer*

*Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias
Universidad del Zulia, Apartado 526. Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 13-09-98 Aceptado: 11-11-99

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó una arcilla pilareada con óxido de hierro y se analizó su actividad catalítica para la deshidrogenación de etil benceno. La arcilla original fue intercalada con el complejo $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$, mediante intercambio catiónico y posteriormente filtrada, secada y calcinada. El sólido obtenido mostró una elevación del contenido de hierro hasta un 52,1 %p/p, además de un área superficial de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y 18,65 Å de espaciado basal. Las pruebas catalíticas se realizaron en un micro reactor de vidrio, a 410°C aproximadamente. El etil benceno fue introducido al micro reactor mediante arrastre con nitrógeno gaseoso desde un saturador. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases. La arcilla pilareada con óxido de hierro demostró ser catalíticamente activa para la deshidrogenación del etil benceno y altamente selectiva para la formación de estireno.

Palabras clave: Arcillas expandidas; deshidrogenación; estireno; etil benceno; PILC Fe.

Application of iron pillared clays in the ethylbenzene dehydrogenation

Abstract

In this work a pillared clay with iron oxide was synthesized and its catalytic activity for the ethylbenzene dehydrogenation was analyzed. The original clay was intercalated with the $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ complex, by means of cationic exchange and later filtered, dried and calcined. The obtained solid showed an elevation of the iron content until to 52,1 %w/w, besides a surface area of $150 \text{ m}^2/\text{g}$ and 18,65 Å of basal spacing. The catalytic test was carried out in a glass microreactor at approximately 410°C . Ethylbenzene was fed to the reactor by passing nitrogen through the ethylbenzene saturator, and the reaction products were analyzed by gas chromatography. The iron pillared clay show catalytic activity for the ethylbenzene dehydrogenation and high selectivity to styrene formation.

Key words: Dehydrogenation; ethylbenzene; Fe PILC; pillared clays; styrene.

Introducción

Los sólidos microporosos obtenidos mediante la intercalación de grandes complejos metálicos entre las láminas de la estructura

de las arcillas expandibles, o esmectitas, continúan siendo objeto de investigación con el fin de sintetizar sólidos con características adecuadas para una reacción dada, con el propósito de encontrarles nuevas

* Autor para la correspondencia. E-mail: ljuerta@luz.ve

aplicaciones o simplemente probar los PILC (Pillared InterLayered Clays) conocidos, como catalizadores heterogéneos o adsorbentes en nuevos procesos, aprovechando la economía que presenta la materia prima de estos sólidos.

Los PILC obtenidos mediante el reemplazo de los cationes intercambiables originalmente presentes en la estructura de las esmectitas, por complejos de hierro de mayor tamaño, han sido objeto de varias investigaciones en los últimos años: Occelli *et al.* (1), Rightor *et al.* (2), Vitale (3), Yang *et al.* (4), Meyer *et al.* (5), Chondary *et al.* (6) son sólo algunos de los trabajos realizados.

En la actualidad el estireno se produce a nivel industrial utilizando catalizadores con alto contenido de hierro. Por otra parte existe un constante interés en la búsqueda de nuevos catalizadores y reacciones alternas para la obtención de estireno (7-11). Una detallada revisión sobre las alternativas catalíticas existentes para la obtención de estireno a partir de etil benceno y los posibles mecanismos se ha publicado recientemente por Cavani F y Trifirò (7). En acuerdo con estas ideas el objetivo del presente trabajo es demostrar la actividad catalítica de los PILC - Fe en la obtención de estireno a partir de etil benceno.

Materiales y Métodos

Se obtuvo el complejo de hierro $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ siguiendo el procedimiento descrito por Yamanaka y Hattori (12). Este complejo fue caracterizado previamente por espectroscopía infra-roja y análisis químico (5). La arcilla utilizada para la preparación de la arcilla pilareada provino de un yacimiento ubicado en la región de Tinaquillo, Estado Cojedes, Venezuela, purificada previamente hasta obtener un tamaño de partícula menor o igual a $2 \mu\text{m}$ como se describe a continuación: la muestra fue sometida a un proceso de molienda, tamizado, tratamiento con Na_2CO_3 , desmembramiento ultrasónico, filtrado y sucesivas etapas de

centrifugación y decantado hasta obtener una fracción de arcilla pura con un diámetro de partícula del orden de los $2 \mu\text{m}$ (13). La muestra se dispersó (1% p/p) en agua destilada durante 30 minutos y luego se agregó lentamente la solución que contenía el complejo de hierro en una cantidad igual a 5 veces la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la arcilla. Se agitó por 3 horas aproximadamente, a 25°C , permitiendo que se efectuara el intercambio de los cationes originales del mineral por el complejo agregado al sistema. Se agregó un agente floculante (NaCl) al sistema, una vez finalizado el intercambio catiónico. La arcilla intercambiada se filtró por succión, se lavó con agua destilada, se secó en corriente de aire a 40°C por aproximadamente 12 horas y finalmente se calentó desde temperatura ambiente hasta 450°C a una velocidad de $7^\circ\text{C}/\text{min}$ manteniéndose esta temperatura durante 4 horas. Este sólido se llamó PILC-Fe.

La caracterización de la arcilla original comprendió: la determinación de la CIC por micro-Kjeldahls (14); análisis elemental por microanálisis de energía dispersa de rayos X (EDX) con un microanalizador marca EDAX acoplado a un microscopio electrónico Philips y realizado con la mínima magnificación posible que tomase la mayor cantidad de la muestra colocada; determinación del espaciamiento basal de la estructura por Difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro Philips PW 1130 utilizando una fuente de cobalto; y del área superficial específica mediante la determinación de isotermas de fisiorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido y posterior aplicación de la ecuación BET (15) utilizando para ello una línea de vacío y una microbalanza CAHN. Las mismas caracterizaciones se le realizaron a la arcilla pilareada con hierro, excepto la determinación de la CIC.

La actividad catalítica de la arcilla original y de la pilareada, para la deshidrogenación de etil benceno se estudió como sigue: El reactante fue introducido al micro reactor de vidrio mediante arrastre con ni-

Tabla 1
Características de la arcilla y del PILC-Fe

Sólido	CIC (meq/100g)	Area (m ² /g)	d ₀₀₁ (Å)
Arcilla	76,05	75	9,94
PILC-Fe	-	150	18,65

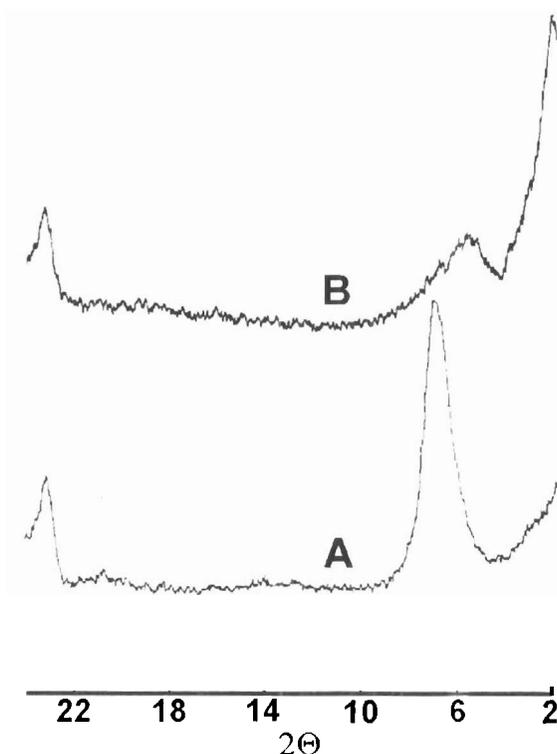


Figura 1. DRX de la arcilla original (A) y del PILC - Fe (B).

trógeno a velocidades de 5, 15 y 30 mL/min aproximadamente. La temperatura de reacción fue de $410 \pm 5^\circ\text{C}$, manteniendo el catalizador a esta temperatura por 30 minutos antes de abrir el paso de etil benceno al reactor. El peso del catalizador utilizado fue de 160 mg. Se hicieron inyecciones cada 5 minutos de los productos de reacción, mediante una válvula acoplada al cromatógrafo de gases. Los productos de la reacción catalizada fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer autosystem XL con un detector de ionización a la llama (FID). Se

utilizó una columna capilar de silica fundida Carbowax 20M de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. La temperatura del horno fue de 70°C , y la velocidad del gas de arrastre (N_2) fue de 25 mL/min. Para el procesamiento de los cromatogramas obtenidos se utilizó una microcomputadora. Para el estudio del efecto de la temperatura sobre la actividad, el catalizador se dejó reaccionar por un tiempo de 30 horas a 410°C y un flujo de 30 ml/min; posteriormente la temperatura del reactor se elevó hasta 435°C , dejándola estable por 5 min para luego inyectar al cromatógrafo. Lo mismo se realizó consecutivamente para las temperaturas de 465 y 490°C .

Resultados y Discusión

Síntesis y caracterización del PILC-Fe

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de la arcilla original y del sólido sintetizado o PILC-Fe. Se observa un incremento del área superficial específica del sólido obtenido de dos veces el valor de la arcilla original luego del proceso de pilarización, lo mismo se puede apreciar en relación a la distancia d_{001} . La distancia d_{001} se llevó hasta 18,65 Å lo cual implica la creación de poros de aproximadamente 9,05 Å (18,65-9,60 Å).

Es importante mencionar que para muestras que presenten hierro en su composición química la fuente adecuada para DRX es la de cobalto, utilizar una fuente de cobre darían resultados equivocados que corresponderían a una arcilla deslamada (estructura de casa de naipes) con ausencia de la banda d_{001} (5), debido a que el hierro interfiere con la radiación X de esta fuente.

La Figura 1, muestra los difractogramas para el PILC-Fe y la arcilla original en la región de la banda d_{001} , donde se puede observar el desplazamiento típico de esta banda hacia ángulos más pequeños indicando un aumento en la separación interbasal del PILC-Fe.

La Tabla 2 muestra la composición química, determinada por EDX, donde se observa que se logró duplicar la cantidad de hierro presente en el sólido luego del proceso de pilarización mientras que la relación Si/Al de aproximadamente 3 se conserva. En trabajos anteriores (16) se han comparado los análisis de la composición química de estos sólidos determinada por AA y por EDX, observándose que son muy parecidos, por lo tanto se decidió tomar EDX como técnica de análisis.

Pruebas catalíticas

La Figura 2 muestra la variación de la composición de las corrientes de salida del micro reactor con el tiempo de uso del catalizador cuando se utilizó la arcilla original como catalizador. Se obtuvo una conversión máxima de etil benceno de aproximadamente el 11% p/p a los 15 minutos. El principal producto de la reacción fue estireno, y benceno como producto secundario (0,61% p/p). Después de 60 minutos de uso del catalizador la conversión de etil benceno era del 7% p/p aproximadamente. Esta prueba demostró la actividad catalítica de la arcilla

para la reacción indicada y su estabilidad como catalizador.

La Figura 3 muestra la variación de la composición de las corrientes de salida con el tiempo de uso del catalizador para flujos de 5, 15 y 30 mL/min, cuando se utilizó el PILC-Fe como catalizador. Se obtuvieron conversiones máximas de etil benceno de 37, 28 y 16% p/p respectivamente. Se produjo estireno como principal producto de reacción, y benceno como producto secundario. Las composiciones máximas de estireno fueron 25, 17 y 15% p/p respectivamente.

Para medir la actividad del catalizador a mayores tiempos, se dejó éste reaccionando por un lapso de 33 horas, con un flujo de

Tabla 2
Análisis elemental de la arcilla y del PILC-Fe determinado por EDX (% p/p)

Sólido	Al	Si	Fe
Arcilla	15,5	53,1	26,3
PILC-Fe	11,8	31,9	52,1

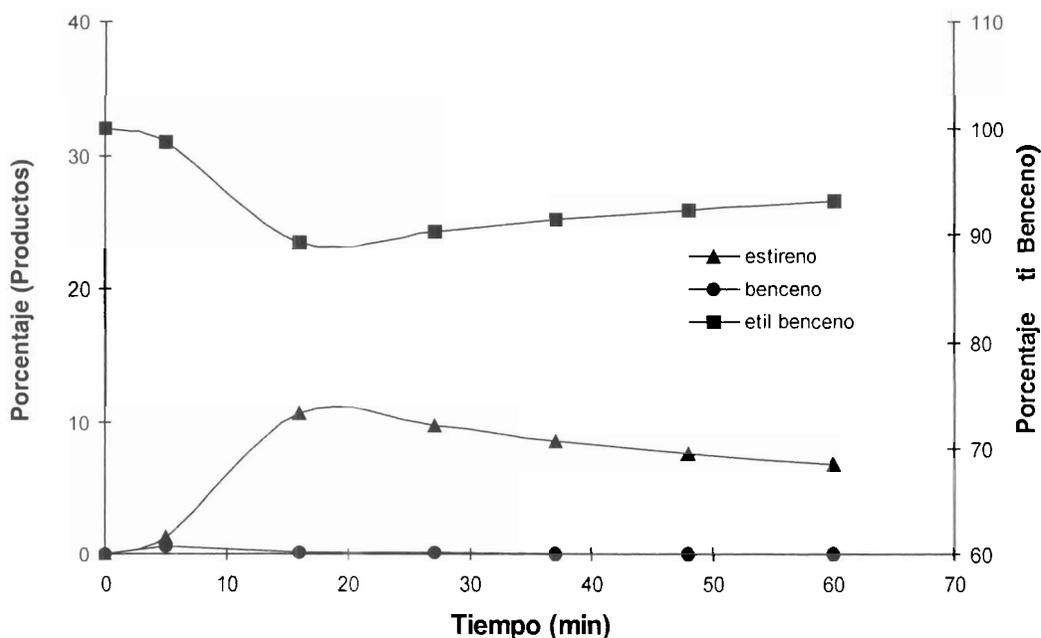


Figura 2. Resultados de la reacción catalizada por la arcilla con flujo de 15 mL/min.

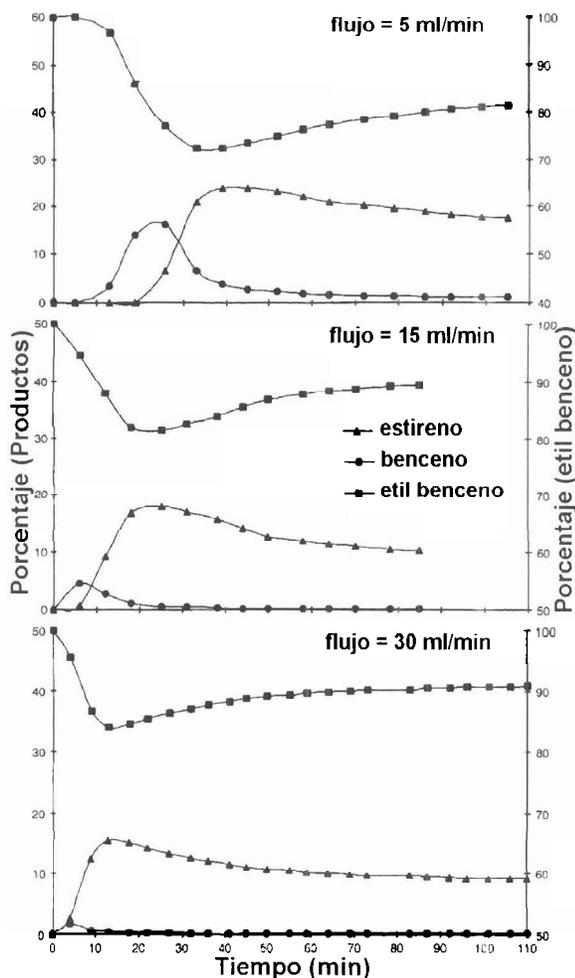


Figura 3. Resultados de la reacción catalizada por el PILC-Fe con flujo de 5 mL/min, 15 mL/min y 30 mL/min.

30 mL/min y una temperatura de 410°C. Los primeros 110 minutos a este flujo se presentaron en la Figura anterior. Desde el minuto 90 aproximadamente, se consiguieron porcentajes de formación de estireno bastante estables, de un 8% p/p, y a los 250 minutos del orden de 5% p/p, permaneciendo estable hasta el final del experimento (33 horas).

Cavani *et al.* (7) han comparado varios catalizadores para la deshidrogenación del etil benceno para obtener estireno, presentando los porcentajes de conversión y selectividad para cada uno. Para catalizadores del tipo de óxidos metálicos, el máximo porcentaje de conversión es del 76% con una selectividad del 90% a estireno. Estos valores fueron obtenidos para una reacción de deshidrogenación oxidativa. Por otra parte, Francos *et al.* (8) encontraron en un trabajo de deshidrogenación de etil benceno sobre una laterita venezolana, que la presencia de oxígeno en el gas diluyente favoreció la deshidrogenación. Es de esperar que el PILC-Fe utilizado en nuestro trabajo, aumente sus porcentajes de conversión de etil benceno y selectividad a estireno en una deshidrogenación oxidativa.

Los resultados obtenidos muestran que las arcillas pilareadas con hierro son moderadamente activas para la conversión del etil benceno, siendo capaces de conservar esta actividad por tiempos prolongados a las condiciones experimentales estudiadas. La Tabla 3 resume los datos más resalantes de las figuras anteriores.

Tabla 3
Resumen de las pruebas catalíticas realizadas con el PILC-Fe

Flujo (mL/min)	W/F (g x min/mL)	Conversión max. de etil benceno (% p/p)	Prod. max. de estireno (% p/p)	Tiempo (min)
5	0,032	37	25	35
15	0,010	28	17	20
30	0,005	16	15	15

Analizando los productos de reacción se encuentra que estos sólidos presentan una alta selectividad hacia la formación de estireno, llegándose a obtener hasta un 99% de éste, un 0,8% de benceno, y un 0,2% de productos no identificados. La variación de la selectividad respecto al flujo se presenta en la Tabla 4.

En esta Tabla se puede observar, que al aumentar el flujo del reactante la selectividad a estireno aumenta, aunque disminuye la conversión del etil benceno y la producción de estireno. Esto se podría explicar ya que a menor flujo, es decir mayores tiempos de contacto, el etil benceno queda el tiempo suficiente en la superficie del catalizador para permitir que se den reacciones colaterales no deseadas, disminuyendo por ende la selectividad a estireno. Esto se supera trabajando a flujos altos, es decir, a menores tiempos de contacto, trayendo como consecuencia una disminución de la cantidad de etil benceno adsorbido sobre el catalizador favoreciendo así la reacción primaria deseada, es decir, la deshidrogenación del etil benceno.

A fin de tener una idea de la capacidad de la arcilla pilareada para catalizar la reacción a mayores temperaturas, se realizó un breve estudio de la influencia de la misma sobre la actividad del catalizador, lo cual se presenta en la Figura 4.

Es importante resaltar que este estudio se realizó sobre la muestra de PILC - Fe que llevaba treinta horas de uso con el etil benceno reaccionando a 410°C, produciendo para este tiempo porcentajes constantes de estireno del orden del 5% p/p. Estos resultados nos indican, que aún luego de 30 horas de uso, el catalizador presenta una acti-

Tabla 4
Variación de la selectividad con el flujo del reactante

Sólido	Flujo (mL/min)	% de selectividad a estireno (60 min)
Arcilla	15	99
PILC-Fe	5	95
PILC-Fe	15	98
PILC-Fe	30	99

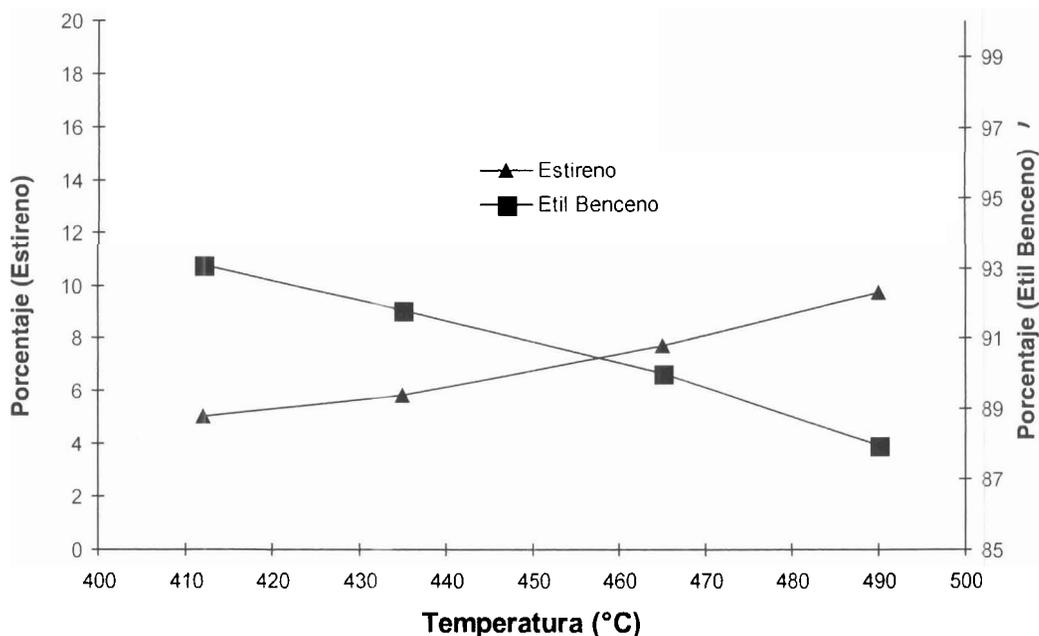


Figura 4. Efecto de la temperatura en la reacción catalizada por el PILC-Fe.

vidad tal que produce hasta un 9% p/p de estireno a 490°C. Este hecho pudiera ser un indicativo de la estabilidad térmica de la estructura pilarizada formada, ya que de haber un colapsamiento de la estructura con el correspondiente descenso de área superficial del sólido, no se hubiese conseguido el aumento en la producción de estireno.

Como se mencionó en la introducción de este trabajo, el objetivo del mismo es el estudio de la potencialidad del PILC-Fe para catalizar la deshidrogenación del etil benceno. La determinación de la reacción específica que está ocurriendo en este sistema requiere más experimentos. La producción de estireno vía deshidrogenación directa del etil benceno no está permitida termodinámicamente a las temperaturas a las cuales se realizaron los experimentos aquí descritos. Por otra parte, la deshidrogenación oxidativa del etil benceno mediante oxígeno proveniente de la estructura es una reacción exotérmica ($\Delta H_{298}^{\circ} = -29,7$ Kcal/mol), y en base a los resultados mostrados en la Figura 4 de este trabajo, la reacción que aquí está ocurriendo es endotérmica. Estos hechos nos llevan a pensar en una opción distinta a las indicadas para fundamentar los resultados aquí obtenidos.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el financiamiento al proyecto N° 986-91, y al Centro de Superficies y Catálisis (CESUC) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia por su valiosa colaboración.

Referencias Bibliográficas

1. OCELLI M., STENCEL J., SUIB S. *J Mol Catal* 64:221-236, 1991.
2. RIGTOR E., TZOU M., PINNAVAIA T. *J Catal* 130:29-40, 1991.
3. VITALE G. Preparación y caracterización de pilares de hierro y su uso en la hidrogenación de monóxido de carbono. (Trabajo Especial de Grado), Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela), pp. 102, 1992.
4. YANG R., CHEN J., KIKKINIDES E., CHANG L., HCICHANOWICZ J. *Ind Eng Chem Res* 31: 1440-1445, 1992.
5. MEYER A., HUERTA L., DE LA CRUZ C. *Ciencia* 2: 97-102, 1994.
6. CHOUDARY B., KANTOM M., SATEESH M., RAO K., SANTHI P. *Appl Catal A* 149: 257-264, 1997.
7. CAVANI F., TRIFIRO F. *Appl Catal A* 133: 219-239, 1995
8. FRANCO C., ANGULO J., MAURY M. *Rev Soc Ven Cat* 2: 34-47, 1988.
9. SUGINO M., SHIMADA H., TURUDA T., MIURA H., IKENAGA N., SUZUKI T. *Appl Catal A* 121: 125-137, 1995.
10. OGANOWSKI W., HANUZA J. KEPISKI L. *Appl Catal A* 171: 145-154, 1998.
11. NEUMANN R., DROR I. *Appl Catal A* 172: 67-72, 1998.
12. YAMANAKA S., HATTORI M. *Catal Today* 2: 261-270, 1988.
13. MEYER A. Síntesis, caracterización y aplicaciones de tamices moleculares obtenidos a partir de arcillas. (Tesis Doctoral), Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela), pp 180, 1990.
14. DINAUER R. *Methods of soil analysis*, American Society of Agronomy, (USA), pp. 897-902, 1965.
15. BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E. *J Ame Chem Soc* 2: 309-310, 1938.
16. HUERTA L. Síntesis y caracterización de arcillas expandidas con pilares de óxido de hierro. (Trabajo Especial de Grado), Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp 96, 1994.