

Isomerización de 1-buteno catalizada por nanoarcillas ácidas

*Vanessa Molina y Alexander Moronta**

*Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado 15251, Maracaibo 4003 A, Venezuela.*

Recibido: 10-09-07 Aceptado: 30-06-08

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento ácido sobre las propiedades texturales y catalíticas de una arcilla sintética (TS-1). La arcilla fue tratada con un surfactante no-iónico (Igepal CO-720) y óxido de magnesio (TSM). Las arcillas TS-1 y TSM tratadas con distintas concentraciones de ácido nítrico fueron caracterizadas por adsorción de N_2 , XRF, TGA y XRD, y se evaluó la actividad catalítica mediante la reacción de isomerización de 1-buteno a 300 °C. El tratamiento de TS y TSM con contenidos de ácido moderados y altos condujo al colapso de la estructura laminar. El tratamiento de la arcilla TS con 1,2 y 2,4 mmol H^+ /g fue menos severo y resultó con una reducción del contenido de MgO de 31,1% y 27,6%, respectivamente. Se evidenció que los catalizadores fueron sólidos mesoporosos ($S_{meso} = 208-624 \text{ m}^2/\text{g}$). Los resultados de XRD indicaron que la activación de las arcillas con una cantidad mínima de ácido nítrico (1,2 mmol H^+ /g) conllevó a la delaminación parcial de la estructura y se observó que a bajas concentraciones de ácido, aumentó la conversión, produciendo entre 16% y 30% de *cis*-2-buteno. La mayor conversión, de 37,9%, hacia la producción de *cis*-2-buteno se observó utilizando el catalizador TSM-12H.

Palabras claves: arcilla sintética, isomerización de 1-buteno, nanoarcillas, tratamiento ácido.

Isomerization of 1-butene catalyzed by acid nanoclays

Abstract

In this work the effect of acid treatment over the textural and catalytic properties of a synthetic clay (TS-1) was studied. The clay was treated with a non-ionic surfactant (Igepal CO-720) and magnesium oxide (TSM). TS-1 and TSM clays were treated with different concentrations of nitric acid. The catalysts were characterized by using N_2 adsorption, XRF, TGA and XRD and the activity was evaluated with the isomerization of 1-butene at 300 °C. Moderated and severe acid treatment over TS and TSM caused the collapse of the lamellar structure. The treatment of TS clay with 1.2 and 2.4 mmol of acid was less severe and resulted in a reduction of MgO content (31.1 and 27.6 wt.%). It was evidenced that the catalysts were mesoporous solids. XRD results indicated that the activation of the clay with a minimum quantity of nitric acid (1.2 mmol H^+ /g) caused the partial delamination of the sheets. At low acid concentrations an increase of the conversion was observed, giving 16-30% conversion of *cis*-2-butene. The highest conversion towards *cis*-2-butene was obtained using TSM-12H catalyst (37.9%).

Key words: acid treatment, isomerization of 1-butene, nanoclays, synthetic clay.

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

Introducción

Los minerales arcillosos están entre los materiales más importantes para uso industrial en el mundo. Ellos tienen un rol importante en geología, agricultura y construcción. Los catalizadores basados en arcillas han sido usados en una gran variedad de reacciones químicas por muchos años. Estos minerales son altamente versátiles, con uso tanto en la industria petrolera como en aplicaciones de laboratorio (1, 2). Recientemente estos materiales han recibido una considerable atención debido a que las agencias de protección ambiental quieren desarrollar procesos industriales menos contaminantes, y las arcillas son una fuente conveniente, barata y una alternativa para disminuir costos de manufactura de catalizadores.

Las arcillas naturales poseen una capacidad muy baja para catalizar reacciones en medio polar o no polar. Sin embargo, se pueden modificar las propiedades estructurales de estos materiales por medio de varios métodos de activación con la finalidad de producir catalizadores con alta acidez, área superficial, porosidad y estabilidad térmica.

Las arcillas activadas con ácido han sido usadas como fuente efectiva de protones por un período considerable y se han encontrado particulares aplicaciones en procesos industriales, tales como la alquilación de fenoles (3), la polimerización de hidrocarburos insaturados (4, 5), la clarificación de aceites comestibles (6) y la elaboración de papel de fotocopiado libre de carbón (7). El tratamiento ácido incrementa el área superficial (desde *ca.* 40 m²/g hasta *ca.* 500 m²/g) (8) de las arcillas minerales mediante la disgregación de partículas, eliminación de impurezas minerales, remoción de cationes metálicos intercambiables e intercambio protónico, razones por las cuales ellas son comúnmente conocidas como *tratamiento de activación ácida* (9, 10).

En años recientes, la síntesis de tamices moleculares porosos de sílice o aluminosilicatos, reportada por primera vez en 1992

por científicos de la Mobil (11,12), ha estimulado un gran interés en investigación. En este enfoque novedoso, el uso de surfactantes (sales de amonio cuaternarias) en solución acuosa forma micelas que se orientan en una estructura bien definida. La fuente de sílice adicionada es condensada alrededor de las micelas, formando matrices de sílice embebidas con los agentes orientadores de estructura. Los agentes orientadores o plantillas son eliminados normalmente por calcinación para crear una red continua de poros que simula el tamaño y la forma del orientador. Las ventajas de este procedimiento son que el volumen de poro es controlado por el volumen de la fracción del orientador constituyente y que el tamaño de poro es controlado por el tamaño de la micela del surfactante. Usando el método de orientadores de estructura, se pueden obtener sólidos con una estructura mesoporosa uniforme y un volumen de poro grande. Sin embargo, usualmente se observa poca acidez y una pobre capacidad de intercambio en estas superficies.

Cuando se adsorben olefinas ligeras sobre arcillas intercambiadas con cationes metálicos, la reacción produce una mezcla compleja de productos de isomerización, oligomerización, condensación, esterificación, hidratación y ciclización (13). Recientemente se ha reportado que el 1-buteno produce un buen rendimiento de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno sobre organoarcillas activadas con ácido, cuando ellas son inicialmente intercambiadas con el organocación y luego activadas con ácido (conversiones máximas de 70%), mientras que usando el procedimiento inverso se observó una reducción de la actividad catalítica (51%) (14). De igual modo, la reacción de isomerización de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno produjo buenos rendimientos sobre arcillas activadas con ácido e intercambiadas con iones activos (Al, Cr, Fe y Ni) (15).

El objetivo de este trabajo fue preparar nanoarcillas con MgO activas con ácido, estudiar sus propiedades texturales y evaluar la

actividad catalítica de los materiales sintetizados usando la isomerización de 1-buteno.

Materiales y métodos

Material de partida

Se utilizó una arcilla sintética TS-1 (del tipo esmectita, referida de ahora en adelante como TS, arcilla trioctaédrica de MgO), obtenida de CO-OP Chemical Co. Inc. y usada como fue recibida. Esta arcilla fue seleccionada debido a su alta área superficial ($S_{\text{BET}} = 488 \text{ m}^2/\text{g}$). Las arcillas en su forma natural usualmente tienen áreas superficiales pequeñas.

Preparación de los catalizadores

La nanoarcilla de MgO fue preparada dispersando 2,5 g de TS en 70 ml de agua de-ionizada. La suspensión fue agitada por 1 h para homogenizar la mezcla. Se adicionaron 5 g de surfactante Igepal CO-720, de fórmula $4-(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n \approx 12$), obtenido de la Aldrich. La agitación se extendió por 2 h adicionales para favorecer el proceso de mezclado. A la mezcla se le adicionaron, gota a gota, 2,5 ml de una solución 2,5 M de acetato de magnesio tetrahidratado (99,0% Wako) y la agitación se mantuvo por 2 h. La suspensión fue transferida a un reactor autoclave que se mantuvo a 100 °C por dos días en constante agitación. El sólido fue recuperado por centrifugación, lavado tres veces con agua de-ionizada, secado a 110 °C toda la noche y calcinado a 500 °C por 20 h. La muestra se identificó como TSM.

Las arcillas activadas con ácido fueron preparadas empleando 1 g de TS o TSM dispersado en 25 ml de agua de-ionizada, adicionando volúmenes seleccionados de ácido nítrico (Fluka, 65%) para preparar soluciones con un contenido acuoso de 1,2; 2,4; 12; 48; 72 y 120 mmolH⁺/g de arcilla. Las muestras fueron agitadas toda la noche. Luego se centrifugaron por 30 min a 11.000 rpm y se lavaron tres veces con 30 ml de agua de-ionizada, centrifugando después de cada lavado. Posteriormente, las muestras fueron se-

cadadas en horno a 110 °C durante toda la noche. Finalmente, se molieron y se identificaron de acuerdo a su preparación: por ejemplo, la muestra TSM-12H corresponde a la arcilla modificada tratada con 12 mmol de ácido. Para estudiar el efecto del tiempo de tratamiento ácido, se seleccionó la muestra TSM y se trató con 1,2 mmol de ácido por 4 y 8 h; las muestras se identificaron como: TSM-1,2H4h y TSM-1,2H8h.

Caracterización de los catalizadores

La composición química de las arcillas y nanoarcillas activadas con ácido se determinó por fluorescencia de rayos X, empleando el espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS y trabajando en base seca y a alto vacío.

El área superficial de los catalizadores preparados se determinó por adsorción de nitrógeno a -196 °C, usando un porosímetro Micromeritics, modelo Géminis 2375. Las muestras fueron calentadas a 300 °C en vacío por 1 h antes de realizar las medidas de adsorción. El área superficial (S_{BET}) se calculó usando el método BET. El volumen total de poro fue calculado a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa cercana a la unidad. El área de microporo (S_{micro}) se determinó por el método t-plot y el área de mesoporo (S_{meso}) se calculó sustrayendo el valor de S_{micro} del valor de S_{BET} .

La acidez superficial se determinó utilizando la desorción de ciclohexilamina seguida por análisis termogravimétrico (TGA). Las muestras, secadas previamente a 120 °C toda la noche, fueron expuestas a los vapores de la ciclohexilamina por 48 h. Se utilizó una termobalanza Mettler TG50 equipada con un procesador TC11 para determinar la pérdida de peso entre 240 y 350 °C y evaluar la acidez en términos de los milimoles de ciclohexilamina desorbidos por gramo. Para esta determinación se pesaron 10-20 mg que fueron sometidos a un programa de calentamiento desde 35 hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en flujo de nitrógeno (60 cm³/min). En general,

las muestras fueron acondicionadas en flujo de nitrógeno por 15 min hasta que se registró un peso estable.

Los diagramas de difracción de rayos fueron obtenidos en un difractor Philips PW 1120, operando a 40 kV y 20 mA, a una velocidad de barrido de 2°/min, desde 2° hasta 80° de 2 θ , usando la radiación Co-K α .

Actividad catalítica

La reacción de isomerización de 1-buteno fue realizada a 300 °C para evaluar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados. Esta reacción se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable conectada a un reactor de lecho fijo que contenía 100 mg de catalizador. El reactor fue construido con un tubo de vidrio Pyrex en forma de U, de 6 mm de diámetro exterior. El catalizador fue sometido a un tratamiento de limpieza a 300 °C por 2 h en flujo de nitrógeno; luego se realizaron inyecciones del reactivo cada 10 min (1,02 μ mol). Los productos obtenidos fueron separados en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, modelo Autosystem XL, con una columna capilar de AT Alúmina de 30 m y un TCD. La temperatura del horno se reguló a 80 °C, la del inyector, a 100 °C y la del TCD, a 150 °C.

Resultados y discusión

La composición química de las arcillas y nanoarcillas activadas con ácido se muestra en la tabla 1. La composición porcentual en peso de arcilla de partida (TS) es la siguiente: 67,7% de SiO₂, 28% de MgO y 4,3% de Na₂O. Luego de la incorporación de MgO, vía surfactante, se confirma que el sodio fue desplazado por magnesio para formar la nanoarcilla de MgO luego de la calcinación. El tratamiento a bajas cantidades de ácido (1,2 y 2,4 mmol H⁺/g) sobre la arcilla TS causó un completo intercambio de los cationes de sodio, aumentando ligeramente el contenido de SiO₂ y MgO para 1,2 mmolH⁺/g. Sin embargo, cuando se utilizaron 2,4 mmol

Tabla 1
Composición química (% en peso)
de los sólidos sintetizados.

Muestra	SiO ₂	MgO	Na ₂ O
TS	67,7	28,0	n.d.
TS-1,2H	68,9	31,1	n.d.
TS-2,4H	72,4	27,6	n.d.
TS-12H	100,0	n.d.	n.d.
TS-48H	100,0	n.d.	n.d.
TS-72H	100,0	n.d.	n.d.
TS-120H	100,0	n.d.	n.d.
TSM	63,8	36,2	n.d.
TSM-1,2H4h	68,2	31,8	n.d.
TSM-1,2H8h	67,9	32,1	n.d.
TSM-1,2H	68,6	31,4	n.d.
TSM-2,4H	70,2	29,8	n.d.
TSM-12H	95,3	4,7	n.d.
TSM-48H	100,0	n.d.	n.d.
TSM-72H	100,0	n.d.	n.d.
TSM-120H	100,0	n.d.	n.d.

n.d.: no detectado.

H⁺/g se observó una leve lixiviación del MgO estructural. A tratamientos ácidos más severos de 12-120 mmol H⁺/g se observó que todo el MgO estructural fue disuelto, quedando básicamente una estructura netamente constituida por SiO₂, lo cual indicó un colapso estructural a medida que aumenta la severidad del tratamiento ácido. Para el caso de TSM tratada a 4, 8 y 12 h con 1,2 mmol H⁺/g, se observó una reducción del contenido de MgO de alrededor de 4%, lo que indica que esta muestra fue sensible al ataque ácido aun a tratamiento suave. No hubo cambios significativos en la composición química con el tiempo de tratamiento. Al igual que TS, un tratamiento ácido severo sobre TSM causó un colapso estructural. Se ha reportado que el efecto del tratamiento ácido a temperatura ambiente es más sensible sobre aquellas arcillas en las cuales la lá-

mina octaédrica está básicamente constituida por MgO, siendo las constituidas por alúmina más resistentes al tratamiento ácido (16, 17).

En la tabla 2 se muestran los valores de área superficial, diámetro y volumen de poro para los materiales de partida (TS y TSM) y los catalizadores derivados del tratamiento ácido. La arcilla TS presentó un área superficial de 488 m²/g y un área de mesoporo de 373 m²/g, lo cual concuerda con los resultados reportados por Moronta y col. (18). La incorporación de MgO vía surfactante incrementa el área superficial en 668 m²/g y la mesoporosidad en 586 m²/g, que corresponde a un aumento del 37% y 57%, respectivamente. El tratamiento menos severo de 1,2-12 mmol H⁺/g sobre la arcilla TS causó un aumento significativo del área su-

perficial (23%), del área de mesoporo (24%) y del volumen total de poro (13%). Este incremento de área superficial es producido por la lixiviación de la lámina octaédrica, donde se crean cavidades superficiales debido a la desintegración de partículas (9,10). A tratamientos ácidos más severos (48-120 mmol H⁺/g), se confirma una disminución considerable del área superficial (35%), área de mesoporo (40%) y volumen total de poro (34%). Estos valores fueron logrados comparando los resultados obtenidos para TS tratada con 12 y 120 mmol H⁺/g. En las nanoarcillas tratadas con ácido, se observa que la activación causa una reducción del área superficial desde tratamientos leves, moderados y severos. El tiempo de exposición de 4, 8 y 12 h no modifica sustancialmente los valores de área superficial, área de mesoporo,

Tabla 2
Área superficial y tamaños de los poros de las muestras.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	Vt (cm ³ /g)	Dp (Å)	mmol H ⁺ /g 100-300 °C
TS	488	115	373	0,31	25	0,5
TS-1,2H	548	138	410	0,33	26	1,1
TS-2,4H	544	118	426	0,33	28	1,6
TS-12H	602	138	464	0,35	23	1,6
TS-48H	454	246	208	0,24	21	1,7
TS-72H	469	226	243	0,24	21	1,7
TS-120H	389	112	277	0,23	18	0,8
TSM	668	83	586	0,55	33	1,3
TSM-1,2H4h	600	37	563	0,43	36	1,3
TSM-1,2H8h	570	31	539	0,41	36	1,3
TSM-1,2H	608	43	565	0,42	37	1,3
TSM-2,4H	592	41	552	0,42	36	1,3
TSM-12H	396	21	375	0,49	39	1,6
TSM-48H	655	31	624	0,44	27	1,7
TSM-72H	596	140	456	0,33	22	1,8
TSM-120H	523	138	385	0,29	22	1,8

S: área superficial; Vt: volumen poroso; Dp: diámetro de poros de las muestras.

volumen total y diámetro de poro. Sorprendentemente, se observó que la nanoarcilla tratada con 12 mmol H⁺/g presentó unos parámetros superficiales menores que aquellas muestras sometidas a un tratamiento ácido más fuerte. Cabe destacar que esta muestra fue preparada por duplicado y se obtuvieron valores muy similares, y no se tiene una razón que justifique este comportamiento. Se debería esperar que los parámetros texturales fueran disminuyendo a medida que se aumenta la severidad del tratamiento ácido.

En general, para todas las muestras se obtuvo una menor contribución de los microporos al área superficial total, siendo la de los mesoporos mucho más importante, como se corrobora con los valores de las áreas de microporos S_{micro} y mesoporos S_{meso} . En cuanto al volumen total de poros V_t , las muestras exhibieron valores bajos, por lo que puede decirse que eran sólidos de porosidad mediana, con diámetros de poro promedios entre 20 y 40 Å.

Todas las muestras se saturaron con vapores de ciclohexilamina para poder determinar la concentración de sitios ácidos presentes. La figura 1 presenta los diagramas derivativos para la nanoarcilla TSM tratada con ácido. Las muestras derivadas de TS mostraron diagramas similares. En los diagramas se observan dos bandas centradas a 60 °C y 160 °C, las cuales son atribuidas a la pérdida de ciclohexilamina fisisorbida y a la desorción de la ciclohexilamina de los sitios ácidos, respectivamente. Se ha reportado en la literatura que en la desorción de ciclohexilamina hay una tercera banda alrededor de los 600 °C adscrita a la evolución CO₂ producida por depósitos carbonosos no desorbidos a más bajas temperaturas (19,20), pero esta banda está ausente en los diagramas mostrados en la figura 1 para la TSM sometida a tratamientos ácidos moderado y severo. Este comportamiento pudiera ser quizás debido a la baja o moderada fuerza ácida de las muestras, que no favorece una fuerte interacción con la base, la cual es

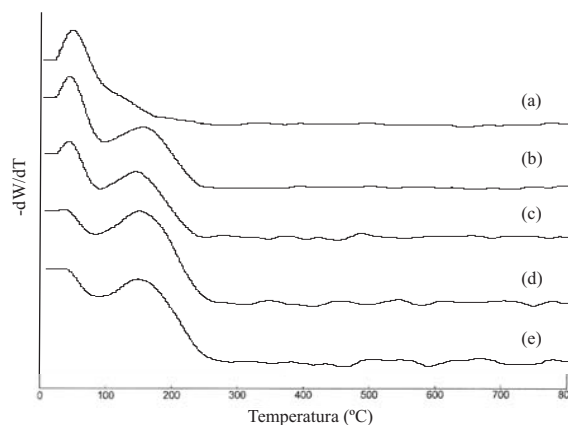


Figura 1. Curvas DTA de la desorción de ciclohexilamina para la nanoarcilla TSM y sus derivadas tratadas con ácido. (a) TSM, (b) TSM-12H, (c) TSM-48H, (d) TSM-72H, (e) TSM-120H.

desorbida casi completamente a temperaturas cercanas a los 300 °C. La región comprendida entre 110 y 300 °C proporciona una medida directa de la concentración de iones ciclohexilamonio coordinados a los sitios ácidos de Brønsted de las muestras, es decir, la concentración de protones disponibles en la arcilla para interactuar con la ciclohexilamina (20).

A partir de los termogramas obtenidos, se calculó la acidez restando el peso de la muestra a la región establecida de temperatura (100-300 °C); luego se dividió entre el peso molecular de la amina y el peso de la muestra analizada, y se obtuvieron así los milimoles de amina/g-arcilla. Se asumió que una molécula de ciclohexilamina reaccionó con un sitio ácido (20). Los resultados son mostrados en la tabla 3. Se observó que la acidez total aumenta con el incremento en el tratamiento ácido. No hubo diferencias significativas con el tiempo de tratamiento ácido, y los sólidos derivados de las nanoarcillas resultaron ser ligeramente más ácidos que los obtenidos de la arcilla sintética. Por lo tanto, es de esperar que los primeros presenten una mejor actividad hacia la reacción de isomerización de 1-buteno.

Tabla 3
Acidez superficial de las muestras.

Muestra	
TS	0,5
TS-1,2H	1,1
TS-2,4H	1,1
TS-12H	1,6
TS-48H	1,6
TS-72H	1,7
TS-120H	1,7
TSM	0,8
TSM-1,2H4h	1,3
TSM-1,2H8h	1,3
TSM-1,2H	1,3
TSM-2,4H	1,3
TSM-12H	1,6
TSM-48H	1,7
TSM-72H	1,8
TSM-120H	1,8

La arcilla TS presentó un espaciamiento laminar de 15,8 Å y otros picos de reflexión bien definidos, los cuales correspondieron a los planos 003, 104, 211 y 033 de las especies $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (18) (figura 2a). La incorporación del MgO vía surfactante, y la posterior calcinación (TSM) no modificaron el patrón de difracción (figura 2b), indicando la presencia de las mismas especies y la alta estabilidad térmica que posee la nanoarcilla.

En los diagramas de XRD de las muestras tratadas con ácido (no mostrados) se observó que la activación de la arcilla y nanoarcilla con una cantidad mínima de ácido nítrico de 2,4 mmol H^+ /g produjo la desaparición de las señales observadas en la figura 2, indicando claramente la delaminación de la estructura cristalina. Se observó un comportamiento similar a mayores cantidades de ácido. Estos resultados están en absoluta concordancia con los valores de composición

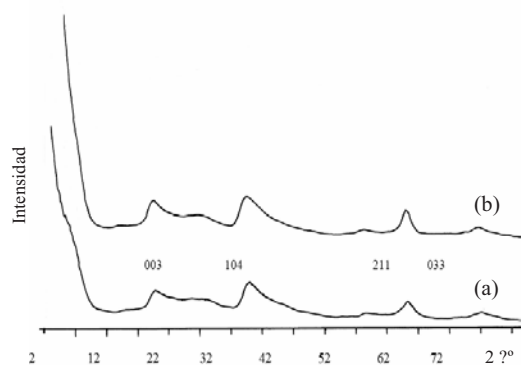


Figura 2. Perfil de XRD para (a) TS y (b) TSM.

química (tabla 1) y parámetros texturales (tabla 2), en los cuales se demostró que ocurre una lixiviación de la lámina octaédrica a bajas cantidades de ácido y se mantiene la estructura laminar, mientras que un aumento en la severidad del tratamiento ocasiona el completo colapso estructural debido a la desintegración de la lámina octaédrica.

La actividad para la isomerización de 1-buteno es debida a la presencia de sitios ácidos en la superficie del catalizador. La alta actividad puede resultar a partir de (a) un gran número de sitios ácidos o (b) una alta fuerza ácida de los sitios (21). Por lo tanto, la reacción de isomerización de 1-buteno fue realizada a 300 °C para medir la fortaleza ácida de los catalizadores preparados. En la tabla 4 se lista la composición de la corriente para la isomerización de 1-buteno obtenida, empleando las arcillas TS y TSM tratadas con ácido. La reacción catalítica favoreció la selectividad hacia la formación del isómero *cis*-2-buteno.

La arcilla TS en su forma natural mostró una baja conversión hacia el *cis*-2-buteno (11,4%). El tratamiento de TS con bajas cantidades de ácido (1,2 y 2,4 mmol H^+ /g) mostró un incremento a más del doble de la conversión. No se observaron diferencias significativas al comparar las conversiones utilizando los diferentes tratamientos ácidos sobre la arcilla TS, la cual se mantuvo alrededor del 26%. Esta observación indica que

Tabla 4
Composición de la corriente (%) para la
isomerización de 1-buteno a 300 °C.

Muestra	1-buteno	Cis-2-buteno
TS	88,6	11,4
TS-1,2H	72,3	27,7
TS-2,4H	73,2	26,8
TS-12H	72,2	27,8
TS-48H	74,2	25,8
TS-72H	72,9	27,1
TS-120H	74,9	25,1
TSM	84,2	15,9
TSM-1,2H4h	77,3	22,7
TSM-1,2H8h	83,6	16,4
TSM-1,2H	71,6	28,4
TSM-2,4H	70,7	29,4
TSM-12H	62,1	37,9
TSM-48H	80,2	19,8
TSM-72H	82,1	17,9
TSM-120H	81,3	18,7

no hay una influencia directa del tratamiento ácido sobre la conversión y que se obtienen las mismas conversiones usando un tratamiento ácido suave o severo.

En la nanoarcilla (TSM) sin tratamiento ácido se observó una mayor conversión (15,9%) en comparación con la TS. El tratamiento ácido sobre TSM muestra que a cantidades bajas y moderadas (1,2-12 mmol H⁺/g), se obtiene un incremento en la conversión hasta de 37,9%. Sin embargo, el uso de cantidades mayores de ácido conlleva a una disminución dramática de 50% en la conversión hacia el isómero *cis*-2-buteno. La nanoarcilla presentó mejores rendimientos catalíticos que la arcilla de partida TS, lo cual indica que con la modificación con surfactante y MgO se mejoraron las propiedades texturales de la arcilla, aumentando el área superficial y la estabilidad térmica de la arcilla, como se discutió anteriormente.

Es importante resaltar que los productos de reacción pueden ser divididos en los siguientes grupos (22): (a) productos de isomerización del doble enlace (*cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno); (b) productos de isomerización esquelética (isobuteno); (c) productos de hidrogenación (*n*-butano e isobutano); (d) productos de craqueo (C4) (metano, etano, etileno, propano y propeno); (e) residuos carbonosos superficiales; (f) butadieno y compuestos de alto peso molecular. Sin embargo, en este estudio solo se detectó la presencia de *cis*-2-buteno. Este isómero es menos estable termodinámicamente y se produce a una mayor velocidad que el *trans*-2-buteno (23). Adicionalmente, se ha reportado que la formación de isobutileno (isomerización esquelética) necesita sitios ácidos Bronsted más fuertes que los que se requieren para la isomerización del doble enlace (24, 25). Por lo tanto, los catalizadores preparados no fueron lo suficientemente ácidos para catalizar la isomerización esquelética, pero sí lo suficiente para inducir la isomerización de 1-buteno hacia el isómero *cis*-2-buteno.

No se observó una correlación directa de la mesoporosidad y la actividad para las muestras derivadas de TS, que mostraron una conversión casi constante a lo largo del tratamiento ácido, pero ocurre una caída del área de mesoporo a medida que aumenta la severidad del tratamiento ácido (tabla 2). De igual modo, tampoco se observó una buena correlación para los catalizadores derivados de TSM. Sin embargo, se notó que la conversión aumenta con la acidez hasta un punto máximo para ambas series de catalizadores. En las muestras TSM activadas con ácido se observó que la máxima conversión se obtiene con un tratamiento ácido de 12 mmol H⁺/g. A medida que se aumentó la severidad del tratamiento, se observó un aumento de la acidez, pero una caída en la actividad, la cual es atribuida, como se discutió anteriormente, al colapso de la estructura laminar.

La muestra que presentó mayor conversión fue la TSM-12H, con el 37,9%. Esta tendencia puede ser atribuida al mayor diá-

metro promedio de poros (39 Å), lo cual pudiera favorecer un mayor acceso a las moléculas de 1-buteno en la estructura porosa del catalizador y alcanzar los sitios ácidos. Sin embargo, esta conversión es menor en comparación con otros sólidos catalíticos estudiados. Moronta y col. (14) obtuvieron mejores conversiones para la isomerización de 1-buteno en las mismas condiciones experimentales usadas en este trabajo, de 70% y 47% para arcillas SWy-2 y STx-1, respectivamente, inicialmente tratadas con tetrametilamonio (TMA) y luego activadas con ácido; y conversiones de 51% y 25% para SWy-2 y STx-1, respectivamente, activadas con ácido y luego intercambiadas con TMA. Adicionalmente, Moronta y col (15) reportaron mejores conversiones para la isomerización de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno empleando arcillas ácidas derivadas de F-24 y F-124 intercambiadas con aluminio, níquel, cromo y hierro. La máxima conversión para la isomerización de *cis*-2-buteno fue de 75%, mientras que la máxima conversión para el *trans*-2-buteno fue de 53%. El orden de actividad fue: arcilla ácida Al > Ni ≈ Cr > Fe. Los resultados de actividad en ambos trabajos fueron directamente correlacionados con la acidez superficial obtenida en los catalizadores preparados.

Conclusiones

La modificación de la arcilla TS con surfactante y óxido de magnesio condujo a una mejoría de sus propiedades texturales y catalíticas. Un tratamiento ácido no severo sobre los materiales estudiados produjo una delaminación parcial de la estructura octaédrica. Por el contrario, con el uso de tratamientos ácidos moderados y fuertes se obtuvo un colapso estructural. La nanoarcilla TSM resultó ser más resistente al ataque ácido y produjo una mejor conversión del 1-buteno en *cis*-2-buteno.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia y al

Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación (Proyecto G-2005000433) por el financiamiento otorgado.

Referencias bibliográficas

1. LASZLO P. *Acc. Chem. Res.* 19: 121-127, 1986.
2. BALLANTINE J.A., PURNELL J.H., THOMAS J.M. *Clay Miner.* 18: 347-356, 1983.
3. KAPLAN H. *U.S. Patent* 3,287,422, 4, 1966.
4. HOJABRI F. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21: 87-89, 1971.
5. NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R. *Clay Miner.* 22: 145-156, 1987.
6. MORGAN D.A., SHAW D.B., SIDEBOTTOM M.J., SOON T.C., TAYLOR R.S. *J. Am. Oil Soc.* 62: 292-299, 1985.
7. FAHN R., FENDERL K. *Clay Miner.* 18: 447-458, 1983.
8. TAYLOR D.R., JENKINS D.B. *Soc. Min. Eng. AIME Trans.* 282: 1901-1910, 1986.
9. VICENTE M.A., SUÁREZ M., LÓPEZ-GONZÁLEZ J.D., BAÑARES-MUÑOZ, M.A. *Langmuir* 12: 566-572, 1996.
10. MENDIOROZ S., PAJARES J.A. *Langmuir* 3: 676-681, 1987.
11. KRESGE C.T., LEONOWICZ M.E., ROTH W.J., VARTULI J.C., BECK J.S. *Nature* 359: 710-712, 1992.
12. BECK J.S., VARTULI J.C., ROTH W.J., LEONOWICZ M.E., KRESGE C.T., SCHMITT K.D., CHU C.T.W., OLSON D.H., SHEPPARD E.W., MCCULLEN S.B., HIGGINS J.B., SCHLENKER J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 10834-10843, 1992.
13. MORONTA A., TAYLOR S., BREEN C. *Clay Miner.* 50: 265-271, 2002.
14. MORONTA A., FERRER V., QUERO J., ARTEAGA G., SÁNCHEZ J. *Appl. Catal. A* 230: 127-135, 2002.
15. MORONTA A., LUENGO J., RAMÍREZ Y., QUIÑONES J., GONZÁLEZ E., SÁNCHEZ J. *Appl. Clay Sci.* 29: 117-123, 2005.
16. JANEK M., KOMADEL P. *Geol. Carpath. Ser. Clays* 44: 59-64, 1993.

17. BREEN C., ZAHOOR F.D., MADEJOVÁ J., KOMADEL P. *J. Phys. Chem.* 101: 5324-5331, 1997.
18. MORONTA A., IWASAN., FUJITA S.I., SHIMOKAWABE M., ARAI M.
19. *Clay Miner* 53: 622-630, 2005.
20. BALLANTINE J.A., GRAHAM P., PATEL I., PURNELL J.H., WILLIAMS K.J., THOMAS J.M. *Proc. Int. Clay Conf.* Denver 1985. The Clay Mineral Society, Bloomington (USA), pp. 311-318, 1987.
21. BREEN C. *Clay Miner* 26: 487-496, 1991.
22. PINES H., HAAG W. *J. Am. Chem. Soc.* 82: 2471-2483, 1960.
23. PERISSINOTTO M., LENARDA M., STORARO L., GANZERLA R. *J. Mol. Catal. A* 121: 103-107, 1997.
24. PINES H., HAAG W. *J. Am. Chem. Soc.* 82: 2488-2494, 1960.
25. PATRONO P., LA GINESTRA A., RAMIS G., BUSCA G. *Appl. Catal. A* 107: 249-266, 1994.
26. DAMON J.P., DELMON B., BONNIER J.M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73: 372-380, 1977.