

Alkylation of benzene with 1-dodecene catalyzed by modified clays

Tania Oberto, Jorge Sánchez, Eduardo González, Roger Solano, Gabriela Carruyo, César Morán and Alexander Moronta*

*Instituto de Superficies y Catálisis "Prof. Eduardo Choren", Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo 4003, Venezuela.
amoronta@cantv.net; amoronta@luz.edu.ve. Telf. 58-261 7598791*

Abstract

A natural smectite clay (STx-1, USA), was ion-exchanged with Al, Cr and Fe or pillared with the same cations. Samples combining these two treatments were also obtained. The prepared solids were characterized by X-ray fluorescence diffraction (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and N₂ adsorption. The catalytic activity was evaluated by using the alkylation of benzene with 1-dodecene. XRF results showed an increase in the metal content, giving evidence that the metal was effectively exchanged or deposited over the starting material. Al- and Fe-pillared clays showed a significant increase of the surface area, but this was not observed for the Cr-pillared one. Ion exchanged clays showed similar surface areas to that of the starting clay. From XRD results, only the Al-pillared clay gave an increase of the *d*-spacing. All catalysts showed low conversions towards the product of interest, and this is perhaps attributed to lack of molecular accessibility in the clay gallery or that there are no strong acid sites able to catalyze the alkylation, but strong enough to induce 1-dodecene isomerization. Moderate conversions were observed (27% for the most active catalyst, Cr/ST-P-Al).

Key words: Alkylation, clays, ion-exchanged, pillared clays.

Alquilación de benceno con 1-dodeceno catalizada por arcillas modificadas

Resumen

Una arcilla natural esmectita (STx-1, USA) fue intercambiada con Al³⁺, Cr³⁺ y Fe³⁺ o pilareada con complejos de los mismos metales. También se prepararon arcillas pilareadas intercambiadas. Los sólidos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y adsorción de N₂. La actividad catalítica fue evaluada usando la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno. Los resultados de XRF mostraron un incremento en la cantidad del metal incorporado en las arcillas tratadas, lo cual indica que el catión intercambiado fue depositado sobre el material de partida. Los sólidos pilareados con aluminio o hierro, a excepción del pilareado con cromo, mostraron incrementos del área superficial. Las áreas superficiales de las arcillas intercambiadas fueron similares a la de la arcilla de partida. Los resultados de XRD mostraron un aumento del espaciado basal sólo para la ST-P-Al, producto de la expansión de las láminas. Los catalizadores mostraron bajas conversiones hacia el producto de interés, debido posiblemente a que no hay acceso de las moléculas a la región interlaminar o que los sitios ácidos no son lo suficientemente fuertes para catalizar la alquilación, pero si lo suficientemente fuerte para inducir la isomerización del dodeceno. Se observaron conversiones moderadas (27% para el catalizador más activo, Cr/ST-PAl).

Palabras clave: Alquilación, arcillas, arcillas pilareadas, intercambio iónico.

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales tipo tamices moleculares, que mejoren o complementen algunas propiedades de los materiales zeolíticos (*e.g.*, poros de mayor tamaño, acidez) y que puedan ser empleados como adsorbentes o catalizadores ha despertado un gran interés en muchos investigadores por estudiar sólidos basados en materiales arcillosos de menor costo, llamados PILC (pillared interlayered clays) o arcillas pilareadas [1, 2]. Las arcillas en su estado natural poseen poca habilidad para catalizar reacciones químicas. Sin embargo, las propiedades de estos materiales pueden ser mejoradas notablemente empleando diferentes métodos de activación; por ejemplo la activación ácida, empleando ácidos minerales, mejora considerablemente el área superficial, el volumen de poro y la acidez superficial [3-6]. Pilarización, que consiste en el desplazamiento a través del intercambio de los cationes interlaminares de la arcilla (Na^+ , K^+ , y Ca^{2+}) por un agente pilareante, el cual puede ser un compuesto orgánico o inorgánico [7, 8]. El tratamiento por intercambio iónico, con iones altamente polarizantes, de pequeño radio iónico (*i.e.*, Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) proveen sitios ácidos Brønsted que mejoran la acidez superficial [9].

Las arcillas pilareadas han sido usadas como catalizadores en reacciones de Friedel-Craft [10], deshidrogenación de etilbenceno a estireno [11], craqueo de etilbenceno con formación de etileno y benceno en arcillas pilareadas con aluminio y con hierro [12], alquilación de benceno con etileno empleando arcillas pilareadas con aluminio y aluminio/galio [13] y metilación de tolueno con etileno en PILC-AlGa [14], entre muchas otras. En la actualidad, la tendencia es combinar diferentes métodos de activación de arcillas a fin de obtener catalizadores potenciales en reacciones de interés comercial e industrial.

Por otra parte, en los últimos años numerosos grupos de investigación se han dedicado a la búsqueda de sólidos ácidos que reemplacen a los problemáticos catalizadores líquidos (HF y H_2SO_4), usados en reacciones de alquilación para producir bases de detergentes [15]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la activación a través del intercambio catiónico con Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} , la pilarización con óxido de

estos metales, y la combinación de estos dos tratamientos en una arcilla natural, con la finalidad de mejorar las propiedades ácidas superficiales sin afectar la estructura laminar del material de partida, y así obtener catalizadores ácidos potenciales en la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno.

Procedimiento Experimental

La arcilla fue obtenida del Clay Mineral Repository de la Clay Mineral Society y se utilizó sin emplear ningún tipo de purificación. Esta es una Ca-montmorillonita (STx-1) con bajo contenido de hierro, de Texas-USA, con una capacidad de intercambio catiónico de 0,84 meq/g de arcilla. La arcilla STx-1 (referida como ST) fue sometida a tratamientos de intercambio iónico con soluciones de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98%) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck (99%) según el procedimiento descrito por Moronta *et al.* [16]. Las muestras derivadas de este tratamiento son identificadas como ST-Al, ST-Cr y ST-Fe. La síntesis de los complejos metálicos de aluminio, hierro y cromo para los procesos de pilarización fue seguida usando los métodos descritos por Oberto [13], Starke [17] y Pérez Zurita *et al.* [18]. Las arcillas pilareadas se prepararon colocando en contacto cada uno de los complejos preparados previamente con la arcilla ST. El proceso de intercambio se llevó a cabo de la siguiente manera: se preparó una suspensión al 1% p/v de la arcilla en agua, se dejó 2 h en agitación constante y luego se agregó lentamente la solución del complejo pilareante. La mezcla resultante se dejó en agitación por 2 h adicionales para garantizar el proceso de intercambio, luego se decantó el sobrenadante y el sólido fue lavado tres veces y centrifugado. Finalmente, la muestra fue secada toda la noche a 120°C y calcinada a 400°C por 3 h. Las muestras son identificadas con ST-P-Al, ST-P-Cr y ST-P-Fe. Para la síntesis de las arcillas pilareadas-intercambiadas se tomaron dos muestra de la arcilla pilareada con aluminio. La primera fue colocada en contacto con una solución acuosa 0,1 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Cr/ST-P-Al) y la otra con una solución acuosa de 0,1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fe/ST-P-Al). Esta suspensión fue colocada en bolsas de diálisis, sumergidas en agua destilada, por dos días, con el propósito de lavar y eliminar los iones Cl^- y NO_3^- . Luego fue se-

parada por decantación y posteriormente secada a 120°C. Se aplicó el mismo procedimiento a las arcillas pilareadas con cromo (intercambiada con Al y Fe, Al/ST-P-Cr y Fe/ST-P-Cr) y hierro (intercambiada con Al y Cr, Al/ST-P-Fe y Cr/ST-P-Fe).

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} . Los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores arcillosos fueron obtenidos en un difractómetro Philips PW 1120, operando a 40 kV y 20 mA a una velocidad de barrido de 2°/min desde 2° hasta 50° de 2θ , usando la radiación Co-K α . La composición química fue determinada por XRF usando un equipo Shimadzu EDX-700 HS. Las muestras en forma de polvo fueron soportadas sobre una película de polipropileno de 5 μm y analizadas en vacío.

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 base por 48 h. Se utilizó una temobalanza 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. 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 un flujo de nitrógeno (60 cm^3/min). En general las muestras fueron acondicionadas en flujo de nitrógeno por 15 min hasta que se registró un peso estable.

La actividad catalítica fue evaluada empleando la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno en una relación de 5:1, para producir dodecibenceno como producto principal. La reacción se llevó a cabo en una línea de acero inoxidable. El catalizador fue tratado *in situ* a

200°C en un reactor de acero a presión atmosférica en flujo de Ar de 30 cm^3/min . Se colocaron 200 mg del catalizador, en flujo de líquido de 0,5 cm^3/min , luego se aumentó la presión a 2000 kPa (presión de reacción) manteniendo la temperatura inicial. La mezcla de reacción fue analizada por cromatografía de gas utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer Auto System XL equipado con un FID y una columna capilar con 5% de metil fenil silicona de 30 m de longitud, un diámetro interno de 250 μm y un espesor de película de 0,25 μm .

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra la composición química y las relaciones M_xO_y/SiO_2 , determinada por XRF de la arcilla de partida y la de los sólidos sintetizados. La arcilla intercambiada con aluminio muestra un ligero incremento de este metal con respecto al contenido inicial en ST; para ST-Fe y ST-Cr se observa claramente el aumento tanto de hierro como de cromo, indicando que con el tratamiento se logró el desplazamiento del calcio. De igual forma en las arcillas pilareadas con aluminio, hierro y cromo, se observa un aumento mayor de la cantidad de metal correspondiente, debido a que en este caso se empleó un agente pilareante con mayor cantidad de metal por molécula intercambiada, por ejemplo en el caso del hierro el complejo contiene 3 átomos de hierro por molécula. Las arcillas pilareadas-intercambiadas también mostraron un aumento en el contenido de metal. Estos valores evidencian que con los procesos de activación se logró una incorporación efectiva de los metales en la arcilla de partida.

La Tabla 2 reporta los valores de área superficial, volumen total de poro, microporos y espaciado basal de las arcillas de partida, pilareadas, intercambiadas y pilareadas-intercambiadas. Las arcillas intercambiadas con aluminio, hierro y cromo presentaron valores muy similares de área superficial, área de mesoporo y volumen de poros. Sin embargo, el área y volumen de microporos aumentaron. Esto es debido a que durante los procesos de intercambio se originan alteraciones en el modelo de apilamiento de las láminas de la arcilla de partida [19]. El área superficial de la arcilla pilareada con aluminio o hierro incrementó de 76 a 176 y 140 m^2/g , res-

Tabla 1
Composición química de la arcilla de partida y de los sólidos sintetizados, determinada por XRF. Los valores entre paréntesis reflejan la relación en peso, M_xO_y/SiO_2

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O
ST	74,0	19,4 (0,26)	3,2	0,8 (0,01)	0,3	2,2	-	0,1
ST-Al	75,0	20,9 (0,27)	2,9	0,8	0,3	-	-	0,1
ST-Cr	74,1	19,6	3,0	0,8	0,3	-	2,1 (0,03)	0,1
ST-Fe	72,7	19,3	2,8	3,8 (0,05)	0,3	0,8	-	0,1
ST-P-Al	68,8	27,1 (0,39)	2,8	0,8	0,3	-	-	0,1
Fe/ST-P-Al	68,2	25,1 (0,37)	2,8	3,3 (0,05)	0,3	0,1	-	0,1
Cr/ST-P-Al	69,0	25,6 (0,37)	2,5	-	0,3	-	1,9 (0,03)	0,1
ST-P-Fe	62,0	16,6	2,5	18,5 (0,29)	0,4	-	-	0,1
Al/ST-P-Fe	61,6	17,3 (0,28)	2,7	18,1 (0,29)	-	0,1	-	0,1
Cr/ST-P-Fe	60,1	16,4	2,5	19,8 (0,32)	-	-	1,2 (0,02)	0,1
ST-P-Cr	67,8	18,2	2,8	0,9	-	-	10,2 (0,15)	0,1
Al/ST-P-Cr	68,3	18,3 (0,27)	2,7	0,9	0,3	0,5	8,9 (0,13)	0,1
Fe/ST-P-Cr	66,8	17,9	2,4	3,2 (0,05)	0,3	-	9,5 (0,14)	-

Tabla 2
Características superficiales de los catalizadores preparados

Arcilla	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{μp} (cm ³ /g)	d ₀₀₁ (Å)
ST	76	9	66	0,118	0,004	14.4
ST-Al	78	19	58	0,118	0,010	14.4
ST-Fe	77	20	57	0,120	0,010	14.2
ST-Cr	78	22	56	0,118	0,011	14.2
ST-P-Al	176	103	72	0,111	0,054	16.4
Fe/ST-P-Al	179	109	70	0,106	0,057	16.3
Cr/ST-P-Al	177	118	58	0,102	0,061	16.3
ST-P-Fe	140	45	95	0,121	0,024	nd
Al/ST-P-Fe	159	26	132	0,166	0,014	nd
Cr/ST-P-Fe	165	45	120	0,132	0,024	nd
ST-P-Cr	87	15	71	0,214	0,007	nd
Al/ST-P-Cr	80	14	66	0,200	0,006	nd
Fe/ST-P-Cr	91	20	70	0,214	0,009	nd

nd: No detectable.

pectivamente, y hubo un ligero incremento del área en las arcillas pilareadas-intercambiadas. Este resultado era esperado, ya que los procesos de pilarización crean una mayor microporosidad y mesoporosidad, debido a la expansión de las láminas y que el pilar genera área superficial dentro de las galerías de la arcilla. En la arcilla pilareada con cromo no se observaron cambios significativos en el área, indicando que no hubo expansión de las láminas. Vaccari [1] explica que en algunos casos el proceso de pilarización no se logra sino que ocurre la deposición de los óxidos metálicos sobre la superficie externa de la arcilla.

La Figura 1 ilustra los patrones de XRD para las arcillas ST, ST-Al, ST-Cr y ST-Fe. Se observa la señal correspondiente a la reflexión d_{001} para los cuatro sólidos. Esta señal se encuentra bien definida y es más intensa en comparación con los otros picos de reflexión, lo que indica un alto grado de ordenamiento laminar. Adicionalmente, aparecen picos de reflexión a $22,5^\circ$ y 35° característicos de arcillas esmectitas [20]. En el patrón de difracción de la arcilla pilareada con aluminio (no mostrado) se observó el pico del plano cristalográfico d_{001} que corresponde a un espaciado de $16,4 \text{ \AA}$. Sin embargo, en los patrones de las arcillas pilareadas con Cr y Fe no se observó la señal correspondiente al plano d_{001} , esto es atribuido a la pérdida del orden laminar originado por los diferentes procesos de intercambio.

En los patrones de difracción para las arcillas pilareadas-intercambiadas Fe/ST-P-Al y Cr/ST-P-Al (no mostrados) no hubo cambios en la señal d_{001} , indicando que el tratamiento de intercambio sobre la arcilla pilareada no modifica la estructura del sólido. Zhu *et al.* [21] encontraron que el patrón de difracción de una montmorillonita pilareada con aluminio e intercambiada con Cu o Ni mantuvo la posición de la señal d_{001} después de haberla sometido a los procesos de intercambio, lo que indica que la estructura se mantuvo después de los tratamientos.

Los resultados de acidez superficial determinados por desorción de ciclohexilamina (CHA) se muestran en la Tabla 3. Se observa que los valores más altos los presentan la arcilla intercambiada con aluminio y la pilareada con aluminio, alrededor de $0,63$ y $0,65 \text{ mmolCHA}^+/\text{g}$, respectivamente. Esto es debido a la mayor habilidad que tiene el Al de polarizar moléculas de agua, gene-

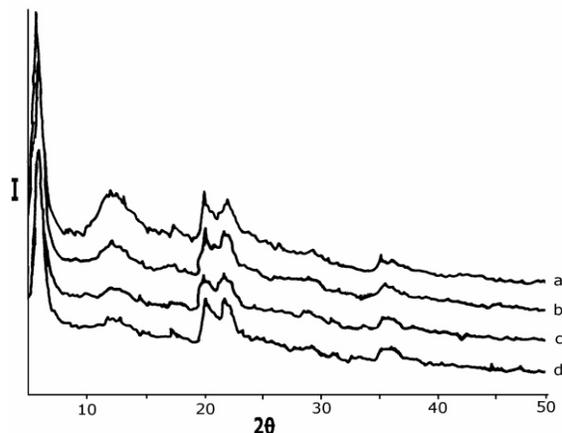


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X para (a) ST (b) ST-Al (c) ST-Fe y (d) ST-Cr.

Tabla 3
Acidez superficial (mmol CHA/g)
de los catalizadores

Muestra	Acidez/mmol CHA/g
ST	0,34
ST-Al	0,63
ST-Cr	0,41
ST-Fe	0,28
ST-P-Al	0,65
Fe/ST-P-Al	0,33
Cr/ST-P-Al	0,36
ST-P-Fe	0,21
Al/ST-P-Fe	0,26
Cr/ST-P-Fe	0,20
ST-P-Cr	0,33
Al/ST-P-Cr	0,33
Fe/ST-P-Cr	0,18

rando una mayor concentración de protones (sitios Bronsted) [22] ya que su relación carga/radio ($0,076$) es mayor que la del Fe y Cr ($0,046$ y $0,049$). El valor relativamente alto de la acidez obtenido en la arcilla ST se debe al alto contenido de calcio, capaz de interactuar con la base [23]. El alto valor de acidez mostrado para el sólido pilareado con aluminio, es quizás debido a que du-

rante la deshidroxilación del catión de Johanson se formó óxido de aluminio y al mismo tiempo se generaron protones [24]. La acidez de las arcillas pilareadas-intercambiadas con aluminio, cromo y hierro pueden correlacionarse con los valores de la relación carga/radio. El orden de acidez encontrado fue el siguiente: ST-P-Al > ST-Al > ST-Cr > Cr/ST-P-Al > ST > Fe/ST-P-Al = ST-P-Cr = Al/ST-P-Cr > ST-Fe > Al/ST-P-Fe > ST-P-Fe > Cr/ST-P-Fe > Fe/ST-P-Cr.

La Figura 2 muestra el porcentaje de conversión inicial total para las arcillas natural, intercambiadas, pilareadas y las pilareadas-intercambiadas. Los catalizadores preparados mostraron actividad hacia la formación de productos de isomerización del 1-dodeceno y alquilación de benceno (Figura 3). Los catalizadores Al/ST-P-Fe y Fe/ST-P-Al mostraron actividades muy bajas de 2,4 y 3%, correspondientes a productos de

craqueo. Los catalizadores más activos para la alquilación de benceno con 1-dodeceno y para la isomerización del 1-dodeceno fueron Cr/ST-P-Al, ST-Fe, ST-Al, ST-P-Al y ST-Cr. Las arcillas intercambiadas con aluminio, cromo y hierro mostraron conversiones cercanas a la de la arcilla pilareada con aluminio, lo que permite pensar que la reacción se da a nivel superficial debido a que el catalizador ST-P-Al, con propiedades más favorables para catalizar la reacción (*e.g.*, mayor área superficial, acidez y espaciado interlamilar) debería ser el más activo. La arcilla pilareada con aluminio e intercambiada con cromo fue la que mostró una mayor actividad hacia la producción de alquilbenceno debido a que esta muestra presenta una alta área superficial ($177 \text{ m}^2/\text{g}$) a pesar de poseer una acidez moderada ($0,36 \text{ mmol CHA/g}$). Geatti *et al.* [10] sintetizaron una arcilla pilareada con aluminio e intercambiadas con K,

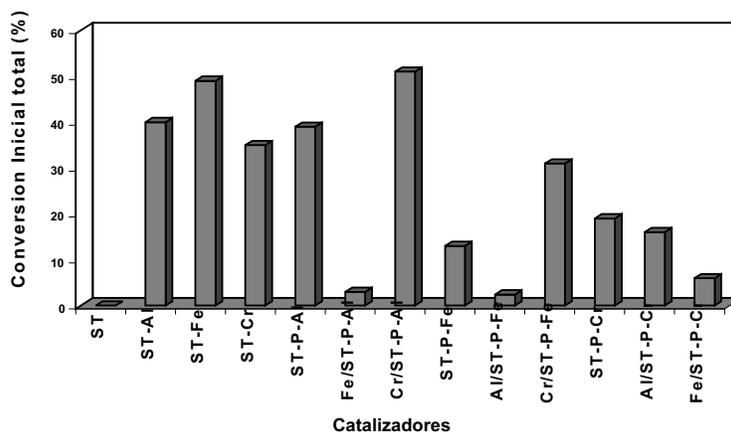


Figura 2. Conversión inicial total de los productos en la reacción de alquilación de benceno con dodeceno para las arcillas natural, intercambiadas, pilareadas y pilareadas-intercambiadas.

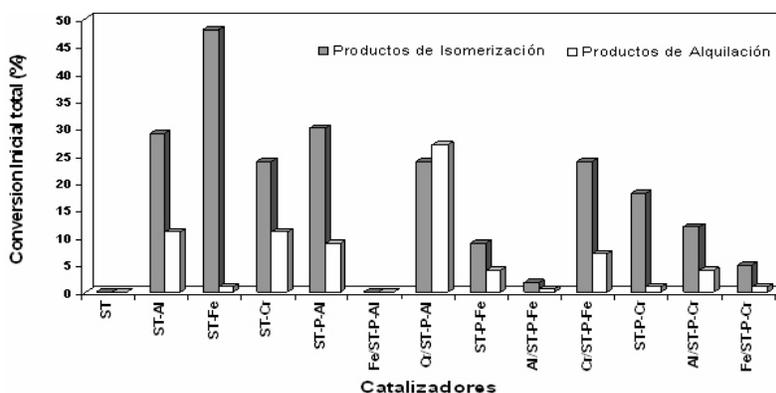


Figura 3. Distribución de productos en la alquilación de benceno con 1-dodeceno para las arcillas natural, intercambiadas, pilareadas y pilareadas-intercambiadas.

Al y La, y evaluaron la acidez con la adsorción de piridina seguida por IR. Estos autores encontraron ambos tipos de acidez, siendo la acidez Bronsted mayor en el sólido intercambiado con aluminio. La actividad catalítica para la alquilación de benceno con propeno presentó bajas conversiones, y esta estuvo fuertemente relacionada con la población de sitios ácidos fuertes de Lewis. Es conocido que la alquilación de Friedel-Crafts con olefinas es catalizada por un catalizador ácido de Lewis, en presencia de una pequeña proporción de un co-catalizador donador de protones. Este hecho pudiera, quizás, explicar el comportamiento del catalizador Cr/ST-P-Al, en el cual según la caracterización por IR realizada por Geatti *et al.* [10], el PILC-Al mostró una concentración elevada de sitios ácidos tipo Lewis y debido a que el cromo tiene la propiedad de polarizar moléculas de agua y generar protones que aumentan la acidez Brönsted [9]. Por lo tanto, el catalizador derivado de la arcilla pilareada con aluminio-intercambiada con cromo posee las propiedades ácidas adecuadas para catalizar la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno. Otra posibilidad es que ocurra la sustitución isomorfa del Cr por Si después de la calcinación lo cual crearía un potencial sitio ácido de Lewis.

En general todos los catalizadores preparados mostraron bajas conversiones hacia el producto de interés; sólo el catalizador Cr/ST-P-Al produjo una conversión favorable (aprox. 27%) para el alquilato. Estos resultados hacen presumir lo siguiente: (a) que los sitios activos no son lo suficiente ácidos para inducir la alquilación, pero si lo suficientemente efectivos para catalizar la isomerización del 1-dodeceno; (b) que las conversiones relativamente altas para el producto de isomerización de 1-dodeceno hace pensar que hay una competencia de ambas moléculas reactantes por el sitio activo; y/o (c) que no hay acceso conjunto de las moléculas de reactante a la región interlaminar debido a sus dimensiones moleculares.

Conclusiones

La idea original de este trabajo fue sintetizar sólidos ácidos potenciales para la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno. Desafortunadamente, los catalizadores basados en arcillas intercambiadas, pilareadas y pilareadas-intercambiadas no fueron activos para la reacción

de interés. Sin embargo, se observaron conversiones hacia la isomerización del 1-dodeceno. Se piensa que los sitios ácidos no son lo suficientemente fuerte para catalizar la alquilación, pero si lo suficiente para inducir la isomerización. Además se evidencia que existe una competencia de ambas moléculas reactantes por los sitios activos y/o que no hay acceso molecular en la región interlaminar debido al gran tamaño de ambas moléculas.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia y al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación (Proyecto No. G-2005000433) por el financiamiento otorgado.

T.O. agradece al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) el otorgamiento de la beca-crédito para la culminación de sus estudios de maestría.

Referencias Bibliográficas

1. Vaccari A.: "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catal. Today* Vol. 41 (1998) 53-71.
2. Vaccari A.: "Clays and catalysis: a promising future". *Appl. Clay Sci.* Vol. 14 (1999) 161-198.
3. Been C., Madejová J., Komadel P.: "Correlation of catalytic activity with infra-red, ^{29}Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites". *Appl. Clay Sci.* Vol. 10 (1995) 219-230.
4. Vicente Rodríguez M.A., López González J.D., Muñoz Bañares M.A.: "Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponita". *Microporous Mater.* Vol. 4 (1995) 251-264.
5. Flessner U., Jones D.J., Roziere J., Storaro L., Lenarda M., Pavan M., Jiménez-Lopez A., Rodríguez-Castellón E., Trombetta M., Busca G.: "A study of the surface acidity of acid treated montmorillonite clay catalysts". *J. Mol. Catal. A*, Vol. 168 (2001) 247-256.
6. Moronta A., Ferrer V., Quero J., Arteaga G., Choren E.: "Influence of the preparation

- method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays". *Appl. Catal. A*, Vol. 230 (2002) 127-135.
7. Breen C., Moronta A.: "Characterization and catalytic activity of aluminum- and aluminum/tetramethylammonium-exchanged bven-tonites". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104 (2000) 2702-2708.
 8. Klopogge T., Evans R., Hickey L., Frost R.: "Characterisation and Al-pillaring of smectites from Milles, Queensland (Australia)". *Appl. Clay Sci.* Vol. 20 (2002) 157-163.
 9. Gregory R., Smith D.J.H., Westlake D.J.: "The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts". *Clay Miner.* Vol. 18 (1983) 431-435.
 10. Geatti A., Lenarda L., Storaro L., Ganzerla R., Perissinotto M.: "Solid acid catalysts from clays: cumene synthesis by benzene alkylation with propene catalyzed by cation exchanged aluminum pillared clays". *J. Mol. Catal. A*, Vol. 121 (1997) 111-118.
 11. González E., Moronta A.: "The dihydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by a natural and a Al-pillared clays impregnated with cobalt compounds: a comparative study". *Appl. Catal. A*, Vol. 258 (2004) 99-105.
 12. T. Oberto, "Síntesis de arcillas naturales y acidificadas pilareadas con aluminio y su evaluación en reacciones con hidrocarburos en fase gaseosa". Trabajo Especial de Grado. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 2001.
 13. Lenarda M., Storaro L., Pellegrini G., Piovesan L., Ganzerla R.: "Solid acid catalysts from clays: Part 3: benzene alkylation with ethylene catalyzed by aluminum and aluminum gallium pillared bentonites". *J. Mol. Catal. A*, Vol. 145 (1999) 237-244.
 14. Benito I., Del Riego A., Martínez M., Blanco C., Pesquera C., González F.: "Toluene methylation on Al₁₃- and GaAl₁₂-pillared clay catalysts". *Appl. Catal. A*, Vol. 180 (1999) 175-182.
 15. Tanabe K., Holderich W.F.: "Industrial application of solid acid-base catalysts". *Appl. Catal. A* Vol 181 (1999) 399-434.
 16. Moronta A., Luengo J., Ramírez Y., Quiñónez J., González E., Sánchez J.: "Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectites-type clays". *Appl. Clay Sci.* Vol. 29 (2005) 117-123.
 17. Starke K.: "Remarks on the trinuclear acetato complexes of iron(III), chromium(III) and aluminium" *J. Inorg-Nucl. Chem.* Vol. 13 (1960) 254-260.
 18. Pérez Zurita J.M., Hernández Y., Sazo V., Arias D., Bolívar C., Scout C., Ramírez Corredores M.M.: "Arcillas pilareadas con cromo en adsorción y catálisis" *Rev. Soc. Vzlna. Catal.* Vol. 13 (1999) 40-45.
 19. Narayanan S., K. Deshpande K.: "Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylolation and aniline ethylation". *Appl. Catal. A*, Vol. 193 (2000) 17-27.
 20. A. Meyer, "Síntesis, caracterización y aplicaciones de tamices moleculares obtenidos a partir de arcillas". Tesis Doctoral. UCV. Caracas-Venezuela. 1990.
 21. Zhu H.Y., Zhu Z.H., Lu G.Q.: "Controlled Doping of Transition Metal Cations in Alumina Pillared Clays" *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5674-5680.
 22. Breen C., Forsyth J., Yarkwood J., Hughes T.: "Thermal desorption-degradation of cyclohexylamine over Ni²⁺- and Al³⁺-exchanged bentonite studied using evolved gas analysis (TG-EGA) and diffuse reflectance spectroscopy (DRIFTS)". *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 2 (2000) 3887-3892.
 23. Yariv S., Heller L.: "Sorptions of cyclohexylamine by montmorillonites". *Israel J. Chem.* Vol. 8 (1970) 935-945.
 24. Trombetta M., Busca G., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R., Piovesan L., Jiménez López A., Alcantara-Rodríguez M., Rodríguez-Castellón E.: "Solid acid catalysts from clays: Evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH₃-TPD and catalytic tests" *Appl. Catal. A*, Vol. 193 (2000) 55-69.

Recibido el 09 de Octubre de 2006

En forma revisada el 07 de Mayo de 2007