

HIDROCONVERSIÓN DE HEPTANO SOBRE UNA BENTONITA COLOMBIANA Y UNA SAPONITA ESPAÑOLA PILARIZADAS CON ALUMINIO Y ACTIVADAS CON ÁCIDO

*Manuel Fredy Molina C., Sonia Moreno G.**

Recibido: 24/09/01 Aceptado: 14/12/01

Palabras clave: montmorillonita, activación ácida.

Keywords: Clay, pillared, montmorillonite, isomerization, bifunctional catalytic, acid activation.

RESUMEN

El presente trabajo estudia una arcilla tipo esmectita, una bentonita colombiana, la cual fue sometida a modificación por pilarización con especies de aluminio, y a modificación por tratamiento con ácido clorhídrico de diferentes concentraciones.

Igualmente, se empleó una saponita española modificada por pilarización con Al y tratada con ácido clorhídrico de diferentes concentraciones, con el objeto de establecer un paralelo entre los dos tipos de arcillas en su comportamiento frente a las modificaciones estudiadas.

Los sólidos fueron caracterizados por técnicas convencionales, tales como análisis químico, capacidad de intercambio catiónico, difracción de rayos

X, acidez total y análisis de textura. Los resultados indican que los dos tipos de arcilla fueron igualmente pilarizados con Al, independientemente del origen de la esmectita de partida.

Los resultados catalíticos en la hidroconversión de heptano, obtenidos sobre catalizadores bifuncionales (arcilla modificada impregnada con Pt) revelan que la AIP-saponita es más eficiente en la isomerización que la AIP-bentonita. Esta mayor eficiencia es atribuida a la presencia de sitios ácidos fuertes tipo Si-OH...Al, los cuales están presentes únicamente en las esmectitas, donde las sustituciones isomórficas están localizadas en las láminas tetraédricas. En montmorillonitas (bentonita), estas sustituciones se encuentran presentes en las láminas octaédricas, de manera que este tipo de sitios ácidos son reducidos o simplemente están ausentes.

ABSTRACT

Colombian montmorillonite (bentonite) and saponite have been pillared with oxo-hydroxyaluminium solutions, and

* Centro de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá. E-mail: smoreno@ciencias.ciencias.unal.edu.co

activated acid with clorhidric acid of different concentrations.

The solids have been examined by X-ray diffraction. The textural properties, residual cation exchange capacities, and acid contents have been established. The pillared clays exhibit stable thermally spacings, specific surface areas, and micropore typical of such materials.

The catalytic properties have been evaluated over Pt impregnated samples in the heptane hydroconversion reaction. Al-pillared saponite show superior catalytic performance. The higher activity is attributed to the higher content and strength of the acid sites associated with Si-OH—Al groups produced upon proton attack of the tetrahedral Si-O-Al bonds. Such strong acid sites are absent in Al-pillared montmorillonites.

INTRODUCCIÓN

La bentonita y la saponita corresponden a un tipo de arcilla denominado 2:1 porque sus capas están compuestas de dos tetraedros de silicio y un octaedro de aluminio. Las capas enfrentan laminas tetraédricas, lo que ubica oxígenos frontales, por lo cual se crea una repulsión electrostática, permitiendo con facilidad la ubicación de cationes en el espacio intercapa. Consecuentemente, se obtiene una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) y un amplio espacio basal en el material.

Una arcilla, como tal, posee propiedades catalíticas debido a la presencia de sitios ácidos (Lewis y Brönsted); sin embargo, una estructura de capas super-

puestas no permite un acceso fácil de la molécula hacia los sitios activos-ácidos. Una arcilla pilarizada utiliza básicamente el concepto de intercambio iónico de los iones presentes en la arcilla natural por otros de mayor tamaño, los cuales, al entrar en el espacio interlaminar, aumentan la distancia entre las capas (1, 2).

Los cationes comúnmente empleados como precursores de los pilares son los polihidroxidos inorgánicos, los cuales, después del tratamiento térmico, se transforman en óxidos metálicos; éstos constituyen los “pilares” o “columnas”.

Así, después de la calcinación, las láminas de la arcilla se mantienen a una distancia fija denominada “espacio basal”.

El espaciado basal obtenido por difracción de rayos X a partir de la posición de la raya $d(001)$ es una medida característica de cada arcilla pilarizada y está definida por la naturaleza de la arcilla de partida, y por la talla de los pilares.

La distribución de los pilares en el espacio interlaminar genera un arreglo de poros idealmente rectangulares, que convierte estos sólidos en tamices bidimensionales, capaces de desarrollar superficies específicas muy elevadas.

Dentro de las arcillas pilarizadas se presenta toda una gama de variedades. Tanto la naturaleza del catión metálico empleado como pilar, como los parámetros de síntesis, y la arcilla elegida como material de partida, van a tener una fuerte influencia sobre las propiedades estructurales, la estabilidad térmica, el

comportamiento ácido-base y, obviamente, sobre el desarrollo catalítico (2).

La pilarización con Al sobre esmecitas es el sistema más estudiado. Numerosas investigaciones se han consagrado a la hidrólisis y la condensación del Al en solución, lo cual ha ayudado a la comprensión del proceso de pilarización, así como al control de la influencia de varios parámetros de síntesis sobre las características del Al-PILC resultante. La aplicación de la espectroscopia RMN a las soluciones permite establecer la existencia de especies catiónicas tipo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, a las cuales se les atribuye el crecimiento del espaciado basal observado en las arcillas resultantes (3, 4).

Las arcillas pueden ser también modificadas por una activación ácida, la cual consiste en realizar tratamientos con ácidos inorgánicos diluidos; éstas provocan la remoción de iones octaédricos y generan sustituciones isomórficas en los tetraedros. Estas sustituciones originan cargas netas negativas, que son compensadas con protones (H^+), formando así sitios ácidos Brönsted y, consecuentemente, incrementando la actividad catalítica (3, 4).

De esta manera, tanto la pilarización como la activación ácida incrementan la acidez de la arcilla.

No se han reportado estudios de arcillas activadas que actúen como catalizadores bifuncionales, por lo que nos proponemos, inicialmente, establecer el comportamiento de la arcilla cruda activada, frente a la reacción de isomerización del n-heptano. Así, en el presente trabajo se llevó a cabo un estudio com-

parativo del catalizador bifuncional con los soportes: arcilla cruda, arcilla activada y arcilla pilarizada.

Las reacciones de isomerización son de gran importancia en la industria de los combustibles puesto que permiten mejorar el índice de octano de las gasolinas.

La hidroconversión del heptano es una reacción de tipo bifuncional, es decir que necesita la presencia de una fase metálica y de sitios protónicos-ácidos. La función del metal es la de deshidrogenar las moléculas de heptano en olefinas que son isomerizadas sobre los sitios ácidos, y de hidrogenar luego los isómeros.

Un catalizador bifuncional consiste básicamente en un metal altamente disperso (en este estudio, el platino) soportado en un sólido ácido. El balance de los dos sitios activos –sitio de hidrogenación-deshidrogenación (fase metálica, n_{Pt}) y sitio ácido (H^+ en la arcilla pilarizada, n_A)– y las características texturales (tamaño de poro), determinan la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador (5-7).

Los estudios de transformación del heptano en presencia de catalizadores bifuncionales muestran que los productos principales pueden ser divididos en tres familias:

- 1) Monorramificados: metilhexanos (2MH y 3MH) y etilpentano (3EP).
- 2) Multirramificados: dimetilpentanos (2,2DMP; 2,3DMP; 2,4DMP; y 3,3DMP).

- 3) Productos de craqueo: de C1 a C6; fracciones de butano y propano en cantidad equimolar.

PARTE EXPERIMENTAL

Material de partida

- Una bentonita proveniente del Valle del Cauca, sobre la cual Pinzón y colaboradores (8) realizaron trabajos de caracterización fisicoquímica y mineralógica, comprobando que se trata de un mineral tipo montmorillonítico y que se clasifica como una bentonita sódica. Su composición química corresponde a: 56,6% SiO₂, 19,0% Al₂O₃, 7,60% Fe₂O₃, 2,40% MgO, 0,84% TiO₂, 1,22% CaO, 2,96% Na₂O y 0,79% K₂O.
- Una saponita proveniente de España (esmectita de Yuncillos) que ha sido caracterizada en estudios previos (9). Esta arcilla presenta un 10% de contaminación con sepiolita y una composición química correspondiente a: 55,29% SiO₂, 5,40% Al₂O₃, 1,43% Fe₂O₃, 25,23% MgO, 0,15% TiO₂, 0,41% CaO, 0,75% Na₂O y 0,30% K₂O.

Método de pilarización

Moreno y colaboradores (10), entre otros, analizan varias variables de pilarización y proponen un método estándar que ofrece efectividad en la pilarización, y que, sobre todo, garantiza reproducibilidad del proceso.

Dicho método consiste en adicionar una solución pilarizante preparada desde

una solución comercial de Al (Clorhidrol) con una relación OH/Al = 2,4 y de 0,1 molar de concentración, sobre una suspensión de arcilla al 2%, de manera que se obtenga una relación final de 20 meq Al/g de arcilla. La solución resultante se envejece a 80°C por 2 h y luego se deja en contacto toda la noche a temperatura ambiente. Se lava por diálisis, se seca, y finalmente se calcina a 400°C/2h.

El sólido resultante será llamado AIP-B y AIP-S para la bentonita y la saponita modificadas.

Las arcillas naturales serán denominadas Bn y Sn para la bentonita y la saponita, respectivamente.

Tratamiento con ácido

En el presente estudio se tendrá en cuenta la fortaleza del tratamiento de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se trata la arcilla natural con ácido clorhídrico de concentraciones 0,5, 1,0 y 2,0 N, manteniendo una relación de 1g de arcilla por 100 ml de solución de ácido.

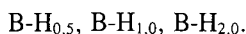
La mezcla se mantiene con agitación constante por un período de 24 h a temperatura ambiente.

Luego se lava por centrifugación hasta fin de cloruros y se seca a 60°C por una noche.

Los sólidos resultantes después de este procedimiento serán designados como sigue:

Arcilla-H_{concentración de ácido empleada}.

Así se obtienen:



Preparación del catalizador bifuncional

El sólido a evaluar (arcilla natural o modificada) es puesto en contacto con una solución de una sal de platino (cloruro de tetraaminplatino (II)) a razón del 1 % en peso de metal. La arcilla impregnada se seca a 60°C durante toda la noche. El sólido resultante se emplea en la reacción de hidroconversión del n-heptano.

Evaluación de las propiedades catalíticas

Los ensayos catalíticos son llevados a cabo en una unidad que opera con un microreactor de lecho fijo a presión atmosférica.

Una vez se carga el catalizador bifuncional en el reactor (200 mg), la activación se lleva a cabo de la siguiente forma:

A 400°C, se somete el sólido a un flujo de aire seco durante 2 horas. Posteriormente, el metal es reducido durante 2 horas a la misma temperatura.

Finalizado el período de activación, se enfría el reactor a 150°C y se estabiliza a esta temperatura. El flujo de H₂ saturado con heptano es generado por el paso de H₂ a través de un saturador de vidrio termostatado que contiene el heptano a una temperatura constante de 27°C.

El flujo total (H₂-heptano) es de 12 ml/min, y el WHSV es de 1,2 g heptano/g catalizador. h.

La reacción de hidroconversión de heptano es llevada a cabo desde 150°C hasta 400°C, elevando la temperatura a intervalos de 25°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min.

El análisis de la fase gaseosa, en línea con el cromatógrafo, es llevado a cabo en un cromatógrafo HP 5890 Serie II equipado con una columna capilar HP-1 (metilsilicona) de 5 m × 0,53 mm × 2,65 mm de espesor, y un detector FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica de los sólidos

En la tabla 1 se muestran los resultados de los diferentes análisis fisicoquímicos efectuados sobre las arcillas modificadas.

De manera cualitativa, el resultado del análisis químico del aluminio (por AA) indica su incorporación en la arcilla después de la modificación por pilarización. Se observa un valor equivalente en ambos tipos de arcilla ($\cong 7,4\%$ de Al es incorporado en ambos sólidos después de la pilarización), resultado que podría estar indicando que la naturaleza de la arcilla de partida no limita, en estos rangos de intercalación-pilarización, la cantidad de aluminio incorporado al sólido.

La distancia interlaminar de las arcillas pilarizadas, dada en Å, fue medida a partir de la raya de difracción de primer orden d(001). La evolución del espacia-

Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas de las bentonitas y saponitas

Sólido	% Al ₂ O ₃	CIC (meq/100g)	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Área externa (m ² /g)	Acidez total mmol NH ₃ /100 g
Bn	18,4	53,5	56	0,004	48	12,7
AIP-B	25,8	10,4	118	0,053	18	23,5
B-H _{0,5}	—	46,9	—	—	—	22,3
B-H _{1,0}	—	47,6	—	—	—	18,7
B-H _{2,0}	—	51,7	93	0,016	70	19,9
Sn	4,8	57,4	138	0,020	97	30,1
AIP-S	12,2	13,4	212	0,084	51	39,5

do basal con el tratamiento térmico fue evaluada en un intervalo comprendido entre 200 y 600°C. De esta manera, no sólo se analiza la evolución de la talla de los pilares, sino también la estabilidad térmica de la estructura pilarizada. En la tabla 2 se indican estos valores para las muestras pilarizadas examinadas después de secar a temperatura am-

biente y de tratar a las diferentes temperaturas.

Los resultados indican que ambas arcillas fueron exitosamente modificadas por pilarización y que con el tratamiento térmico la estructura del pilar se mantiene (el d001 es superior a 17 Å). Una segunda observación es que, al calcinar las arcillas modificadas, la calidad de los pi-

Tabla 2. Difracción de RX de las arcillas pilarizadas

Temperatura de tratamiento (°C)	AIP- Bentonita	AIP-Saponita		
	d001 (Å)	Ancho altura media (°2θ)	d001 (Å)	Ancho altura media (°2θ)
T. ambiente	20,5	1,9	19,9	1,50
200	18,7	1,5	19,0	1,30
400	18,3	1,6	18,0	1,40
600	17,1	2,5	16,7	1,40

lares (entendiendo por calidad del pilar el ordenamiento del mismo siguiendo una dirección privilegiada *c*) se conserva mejor en la saponita que en la bentonita. Esto puede indicar un posible mejor ordenamiento en la dirección *c* de los pilares en la arcilla tipo saponita. A pesar de las ligeras diferencias entre los dos tipos de arcillas, puede concluirse que ambos sólidos tienen un comportamiento similar ante la intercalación, puesto que ambos materiales fueron pilarizados con éxito, y que dichos pilares son estables térmicamente hasta 600°C, temperatura máxima de análisis en este estudio.

De manera similar se hizo con las bentonitas activadas con ácido. El estudio cualitativo de los difractogramas indica que las reflexiones características de la bentonita se mantienen y que no hay pérdida de cristalinidad del material con ninguno de los tratamientos con ácido evaluados.

La capacidad de intercambio catiónico inicial o residual es determinada por análisis Micro-Kjeldahl. Las muestras pilarizadas son previamente calcinadas a 400°C y puestas en contacto durante 24 horas con amonio (solución de acetato de amonio 2 M, pH = 7,2). Los valores obtenidos para las arcillas naturales son un poco bajos (normalmente están entre 80 y 120 meq/100 g). Este resultado posiblemente se deba a la presencia de contaminantes en el material. La bentonita tiene cerca de un 5% de cuarzo y feldespato, y la saponita alrededor de un 10% de sepiolita.

Con respecto a las muestras modificadas por activación ácida, la CIC resi-

dual es muy similar a la de la arcilla de partida. Estos valores confirman los resultados encontrados por otros autores para otras arcillas tipo montmorillonitas sometidas a una activación ácida (11), en los cuales se reporta una reducción de la CIC del material, por reducción, en parte, del Al del enrejado. En nuestro caso, la única variable fue la concentración del ácido (de 0,5 a 2,0 N), la cual, en primera aproximación, no tiene un efecto determinante en la modificación de las características de intercambio catiónico del sólido (los valores son muy similares).

Para el estudio del área superficial y microporosidad se empleó la teoría BET en la zona de presiones relativas de 0,05 a 0,25, y para determinar el área superficial externa y el volumen de microporo (V_{mp}) se empleó la curva t.

La saponita natural presenta un área superficial inusualmente alta, ocasionada principalmente por una contribución no despreciable de la microporosidad. En esmectitas, normalmente no espaciadas, no debe haber microporosidad o ésta debe ser muy reducida. La contaminación con sepiolita puede contribuir en unos 30-60 m²/g (10-20% del peso de la sepiolita, con área específica de ≈ 300 m²/g). Los valores típicos de esmectitas totalmente colapsadas están en el rango de 30-70 m²/g, como se observa en el caso de la bentonita natural. El área BET de la Bn está ubicada dentro de los valores ya obtenidos para esta arcilla (8); y el V_{mp} es muy bajo, lo cual es consecuente con la idea de que en este sólido los espacios interlaminares están muy cerrados.

Los valores de área superficial y de volumen de microporos en las arcillas pilarizadas se encuentran en el rango esperado; hay, sin embargo, significativas diferencias entre los dos tipos de arcillas. La saponita pilarizada tiene un V_{mp} mayor, lo cual puede reflejar una distribución más regular de los pilares en este tipo de arcilla.

Los valores de área superficial externa en los materiales modificados por pilarización son menores que los obtenidos para los sólidos de partida, a pesar de que el área BET de los materiales modificados es mayor. Este resultado indica claramente que el aumento del área BET en estos sólidos se debe a la generación de la microporosidad después de la pilarización.

El análisis de textura de la B-H_{2,0} indica que los materiales activados con ácido prácticamente no generan microporosidad, y que, por consiguiente, el área superficial externa es prácticamente idéntica al área superficial BET del sólido.

La acidez total se determinó por termodesorción de NH₃ entre 150 y 400°C. Los resultados reflejan el efecto benéfico de la pilarización. Las arcillas naturales (sin modificar) tienen una proporción de sitios ácidos que puede ser muy importante, pero que es inaccesible a la base. El propósito de la pilarización, en parte, es el de exponer los sitios ácidos y hacerlos accesibles a las moléculas reaccionantes.

El contenido ácido muestra importantes diferencias entre los dos tipos de arcillas pilarizadas, siendo quince veces más ácida la saponita que la bentonita.

Tales diferencias no se reflejan en la textura de las muestras correspondientes, pero sí son totalmente consistentes con las respectivas actividades catalíticas, como se verá en la parte correspondiente.

El efecto de la activación ácida también es el de incrementar la acidez del material, como puede concluirse de los resultados obtenidos para la bentonita. Se ha propuesto que esto se debe a la introducción de protones en las láminas del material.

Puesto que el tratamiento ácido no incrementa sustancialmente el espaciado interlaminar, se ha aceptado que muchos de los sitios ácidos Brönsted no necesariamente están asociados con la región interlaminar, sino que están presentes principalmente en la superficie externa del sólido (12). Este argumento es consistente con el pequeño aumento en el área superficial de la bentonita activada con ácido ($B-H_{2,0} = 93 \text{ m}^2/\text{g}$), en comparación con la bentonita sin modificar ($56 \text{ m}^2/\text{g}$).

Propiedades catalíticas: hidroconversión de heptano

La actividad de los catalizadores será comparada teniendo en cuenta la conversión del heptano en función de la temperatura, y las temperaturas a las cuales se alcanza el 10% de conversión en productos de isomerización, $T_{10 \text{ Iso}}$.

Las curvas de la figura 1 muestran la evolución de la conversión total en función de la temperatura de reacción para la bentonita natural y para las correspon-

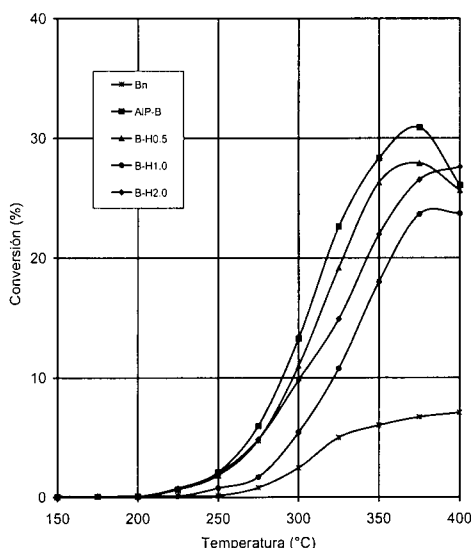


Figura 1. Conversión de heptano en función de la temperatura para las bentonitas.

dientes bentonitas modificadas (activación ácida y pilarización).

Un cambio muy importante se observa entre la bentonita de partida y las formas modificadas: para la bentonita natural, la curva de conversión se sitúa hacia temperaturas elevadas, con una inclinación moderada. Las modificaciones efectuadas al sólido producen un aumento importante de la actividad.

A partir de 250°C, dicho incremento es ligeramente más importante en la muestra modificada por pilarización, alcanzando un máximo de conversión de 31% a 375°C, contra un 7% alcanzado por la bentonita natural a esta misma temperatura.

Es notable el resultado catalítico de las bentonitas activadas con ácido, las cuales alcanzan conversiones cercanas

a las obtenidas con la arcilla pilarizada. La bentonita activada con el ácido de concentración más baja presenta una actividad catalítica ligeramente mayor que las arcillas activadas con ácido de concentración mayor (1,0 y 2,0 N). Este resultado concuerda perfectamente con la tendencia obtenida en la determinación de la CIC residual, donde la arcilla activada con el ácido más diluido presentaba una capacidad de intercambio residual menor a aquellas activadas con ácido 1,0 y 2,0 N, indicando una posible mayor sustitución de los cationes por protones y, consecuentemente, una mayor actividad catalítica para este sólido.

Tanto la bentonita activada con ácido 0,5 N como la bentonita pilarizada manifiestan una caída de actividad cuando la temperatura alcanza los 400°C (13). Este resultado podría indicar que estos

sólidos tienen poca estabilidad térmica frente a la reacción catalítica (presencia de reactivos y productos). Por el contrario, los sólidos activados con ácido de mayor concentración manifiestan una tendencia normal, es decir no hay una caída de actividad con el incremento de la temperatura.

En la tabla 3 se resume la información más relevante acerca del desempeño catalítico de los sólidos en la reacción de hidroconversión de heptano: la $T_{10\text{ Iso}}$ (temperatura a la cual el 10% de conversión correspondiente a isómeros del heptano), la $T_{\text{Máx. Iso.}}$ (temperatura a la cual la isomerización es máxima) y, a esa T , la conversión total, el rendimiento en isómeros ($Y_{\text{Iso.}}$) y el rendimiento en productos de craqueo ($Y_{\text{Cra.}}$), y la selectividad a isómeros del heptano (Sel. Iso.).

Además, las dos últimas columnas contienen los porcentajes relativos de isómeros mono y dirramificados.

Los contenidos de los productos de reacción dependen del catalizador y del nivel de conversión, como lo muestra la figura 2, presentada a título de ilustración.

El comportamiento de los sólidos es diferente. La bentonita y la saponita de partida, así como las arcillas activadas con ácido producen principalmente productos de craqueo, mientras que las arcillas pilarizadas favorecen la isomerización del heptano.

Con respecto a la serie obtenida a partir de la bentonita, puede observarse que el sólido más activo (menor $T_{10\text{ Iso}}$, menor $T_{\text{Máx. Iso.}}$, mayor conversión, mayor rendimiento en isómeros, mayor selectividad a isomerización, y mayor producción de isómeros voluminosos,

Tabla 3. Actividad Catalítica: Hidroconversión de heptano sobre arcillas.

Sólido	$T_{10\text{ Iso}}$ (°C)	$T_{\text{Máx. Iso.}}$ (°C)	Valores a la Temperatura de máxima isomerización.					
			Conv. (%)	Y_{iso} (%)	$Y_{\text{cra.}}$ (%)	Sel. Iso (%)	Mono (%)	Di (%)
Bn	-	350	6,0	3,5	2,5	58,3	100	0
AIP-B	290	350	28,3	26,5	1,8	93,6	93,5	6,5
B-H _{0,5}	298	350	26,3	22,8	3,5	86,7	94,6	5,4
B-H _{1,0}	308	375	24,9	17,2	7,9	68,8	93,9	6,1
B-H _{2,0}	308	375	26,5	20,9	5,6	78,9	94,5	5,5
Sn	253	325	55,5	45,3	10,2	82,4	86,2	13,8
AIP-S	230	290	73,1	65,9	7,2	90,2	85,9	16,8

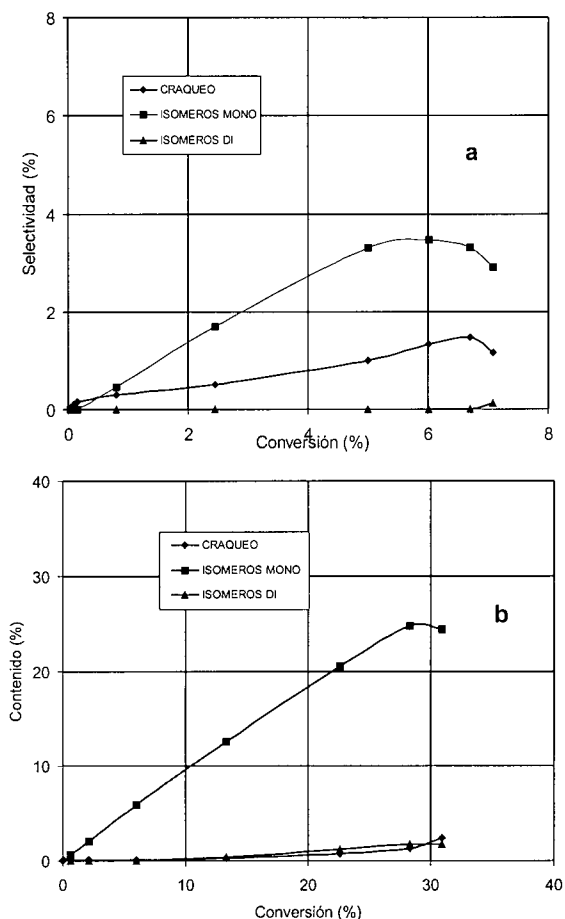


Figura 2. Selectividad de productos en la hidroconversión en función de la conversión (a) Bn (b) AIP-B.

dirramificados) corresponde a la arcilla modificada por pilarización.

Comparando los dos tipos de arcilla, sin modificar y modificadas por pilarización (figura 3), podemos deducir lo siguiente:

- La saponita es mucho más activa en la conversión de C₇ que la bentonita, logrando una selectividad a isómeros

del 82%, contra un 58% de la montmorillonita.

- Al pilarizar, el efecto benéfico en el incremento de la actividad y de la selectividad se logra en los dos tipos de arcillas, siendo más importante sobre la bentonita que sobre la saponita (el incremento en actividad es de ~ 22% y en selectividad de ~ 35% en la bentonita, contra un incremento de

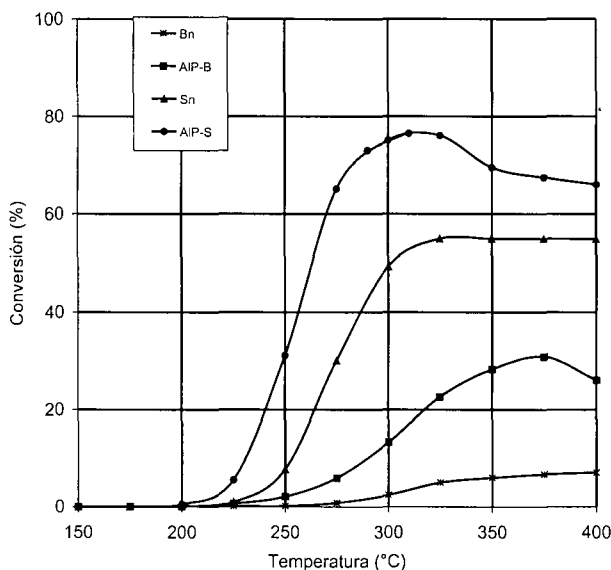


Figura 3. Efecto de la naturaleza de la arcilla en la hidroconversión de heptano.

actividad de $\sim 18\%$ y selectividad de $\sim 10\%$ en la saponita).

La mayor actividad de la saponita frente a la montmorillonita no puede ser explicada por las características de textura del material, o por las diferencias en el número o calidad de los pilares (ambos tipos de materiales exhiben espaciados similares –altura intergalerías– después de calcinar a 400°C).

En ese orden de ideas, podemos afirmar que la naturaleza de la arcilla de partida juega un papel primordial en la obtención de un catalizador con determinadas características catalíticas.

En las arcillas tipo saponitas, las sustituciones isomórficas de Si por Al que ocurren principalmente en las láminas tetraédricas, generan un ataque de los enlaces Si-O-Al para dar sitios

Si-OH...Al expuestos en la superficie de los microporos. En las arcillas tipo montmorillonitas pilarizadas, la acidez proviene principalmente de los grupos OH asociados al pilar.

Finalmente, se estableció una relación entre la acidez de los sólidos y la actividad catalítica en la hidroconversión del heptano.

Para ello, se emplearon los valores de acidez total y la actividad catalítica de las muestras, estimadas a partir de la $T_{10 \text{ Iso}}$. (a esta temperatura, la única reacción importante es la isomerización, y los productos serán los isómeros del heptano). Al graficar estos valores, se obtiene la relación indicada en la figura 4, la cual presenta un coeficiente de correlación aceptable ($R^2 = 0,971$) que indica que efectivamente existe una relación lineal

entre la acidez de las arcillas y la actividad catalítica de los sólidos en la hidroconversión – hidroisomerización del heptano, medida como la $T_{10\text{ Iso}}$.

CONCLUSIONES

- La bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca es un material que permite ser efectivamente modificado por activación ácida y por pilarización.
- La pilarización con Al se lleva a cabo de la misma manera sobre los dos tipos de esmectitas estudiados (montmorillonita y saponita). Es así como se encuentran cantidades similares de Al intercambiado y una distribución de pilares muy semejante en ambos tipos de arcilla.
- La pilarización con Al de la bentonita (montmorillonita) y la saponita ge-

nera sólidos microporosos (d_{001} 17-18 Å) estables térmicamente, que presentan características estructurales y texturales similares, pero diferente contenido ácido.

- La modificación por activación ácida se lleva a cabo de manera diferente en los dos tipos de arcilla. Mientras que con la bentonita se consiguen sólidos más ácidos y, por consiguiente, más activos en la reacción de catálisis ácida (isomerización de heptano), la saponita colapsa su estructura y se destruye en presencia de la solución ácida.
- Los resultados catalíticos de la hidroconversión de heptano, obtenidos sobre catalizadores bifuncionales (arcilla modificada impregnada con Pt), muestran que la AIP-saponita es más eficiente en la isomerización que la AIP-montmorillonita.

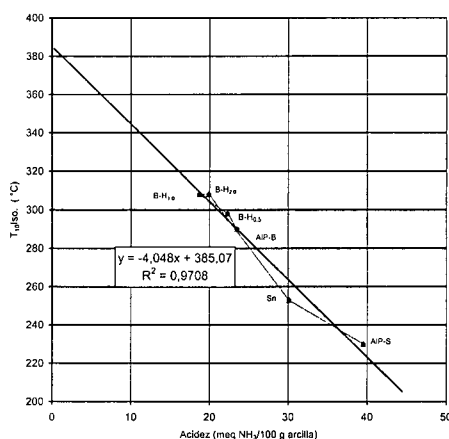


Figura 4. Relación entre la actividad catalítica ($T_{10\text{ Iso}}$) y la acidez de las arcillas.

- La actividad catalítica en la hidroconversión de heptano se relaciona directamente con el número de sitios ácidos presentes en la arcilla.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rupert, J.P.; Granquist, W. T.; Pinnaia, T. J. (1987). Catalytic Properties of Clay Minerals. En: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Logman Scientific and Technical Editions, pp. 275-317.
2. Figueras, F. (1988). Pillared Clays as Catalysts. *Catal. Rev.* 30 (3) 457-499.
3. Molina, R.; Vieira, A.; Poncelet, G. (1992). Hydroxy-pillaring of Concentrated Clay Suspensions. *Clays and Clay Miner.* 40 (4) 480-482.
4. Bottero, J.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E. (1980). Studies of Hydrolyzed Aluminium Species and Composition of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 84 2933-2939.
5. Blomsma, E.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. (1996). Mechanics of Heptane Isomerization on Bifunctional Pd/H-Beta Zeolites. *J. Catal.* 159 (2) 323-331.
6. Molina, R.; Poncelet, A. M. (1996). *Hydroisomerization of heptane over Al-pillared Clays Prepared from Concentrated Suspensions*. 11th International Congress on Catalysis-40th anniversary. Baltimore, Maryland, EE.UU., p. 38.
7. Álvarez, F.; Guianetto, G.; Guisnet, M.; Perot, G. (1987). Hydroisomerization and Hydrocracking of n-alkanes. *Appl. Cat.* 34 353-365.
8. Pinzón, J. A.; Requena, J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 35 (5) 337-344.
9. Moreno, S.; Sun Kou, M. R.; Poncelet, G. (1996). Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. *J. Catal.* 162 (2) 198-208.
10. Moreno, S.; Sun Kou, M. R.; Poncelet, G. (1997). Influence of Preparation Variables on the Structural, Textural, and Catalytic Properties of Al-Pillared Smectites. *J. Phys. Chem. B.* 101 (9) 1569-1578.
11. Mokaya, R.; Jones, W. (1995). Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic and Catalytic Properties. *J. Catal.* 153 (1) 76-85.
12. Mokaya, R.; Jones, W. (1994). Pillared Acid-Activated Clay Catalysts. *J. Chem. Soc. Commun.* 5 929-931.
13. Espinel, M.; Molina, M. F.; Oviedo, A.; Moreno, S. (2000). Bentonita colombiana pilareada con Al: Propiedades estructurales, texturales y catalíticas. En: *Memorias del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Oporto, Portugal, pp. 495-496.