

## ACIDEZ E HIDROISOMERIZACIÓN DE HEPTANO EN UNA VERMICULITA COLOMBIANA MODIFICADA CON ALUMINIO

## ACIDITY AND HIDROISOMERIZATION OF HEPTANE OVER A COLOMBIAN VERMICULITE MODIFIED WITH ALUMINUM

Ana María Campos, Sonia Moreno y Rafael Molina\*

Recibido: 01/03/05 – Aceptado: 08/06/05

### RESUMEN

Una vermiculita colombiana ha sido modificada mediante un proceso de pilarización. En un primer paso, con el objetivo de disminuir la carga interlamina, se realizó un tratamiento ácido seguido de calcinación. Las especies extra-red fueron removidas por un ácido complejante y luego llevadas a la forma homoiónica. Finalmente se realizó una pilarización con aluminio. En el sólido modificado se verificó una reducción en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y un incremento en la acidez, evaluada por desorción de amoníaco y espectroscopia DRIFT. Los cambios estructurales y texturales se confirmaron por difracción de rayos-X (DRX) y sortometría. El comportamiento catalítico, evaluado por medio de la hidroisomerización de heptano, reveló un perfil superior en la arcilla modificada respecto al material de partida, conservando, además, sus propiedades a elevadas temperaturas.

**Palabras clave:** vermiculita, arcilla pilarizada, acidez, hidroisomerización.

### ABSTRACT

A Colombian vermiculite has been modified by means of a pillaring process. In a first step, seeking to get a reduction of the interlayer charge, an acid treatment followed by calcinations was performed. The extra-framework species were removed using a complexing acid, and later taken it to the homoionic form. Finally a pillaring with aluminum was made. A reduction in the cation exchange capacity (CEC) and an increment in the evaluated acidity were found using ammonium desorption and DRIFT spectroscopy. The structural and textural changes were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and nitrogen sorption measurements. The catalytic performance evaluated by means of the hidroisomerization of heptane, revealed a superior profile in the modified clay respect to the natural mineral, also preserving its properties at high temperatures.

**Key words:** vermiculite, pillared clay, acidity, hidroisomerization.

\* Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Correo electrónico: ramolinag@unal.edu.co

## INTRODUCCIÓN

Entre los catalizadores microporosos, las arcillas pilarizadas (PILC, por sus siglas en inglés: Pillared Interlayered Clay) son un nuevo tipo de materiales de reconocido interés. Las arcillas naturales que pueden ser modificadas por este método corresponden a las de tipo 2:1, generalmente esmectitas, dada la capacidad de poder expandir sus láminas y llevar a cabo en ellas procesos de intercambio iónico, que permiten la inserción de especies pilarizantes, las cuales son sometidas posteriormente a un proceso de calcinación. Los óxidos obtenidos de esta forma son térmicamente estables, confiriéndole a la arcilla una estructura rígida y porosa que genera un sistema de canales bidimensionales con microporos similares a las estructuras zeolíticas, con lo cual se busca: 1) accesibilidad a los numerosos sitios ácidos presentes en el espaciado interlaminar de la arcilla y 2) superar el “colapso” interlaminar cuando una arcilla natural es sometida a elevadas temperaturas. La selección de dichas moléculas pilares brinda un extenso rango de posibilidades en la modulación de sitios activos enfocados en diferentes reacciones con gran proyección industrial y ambiental. Dentro de estas últimas predominan las de tipo ácido-catalizadas como el craqueo y la hidroconversión de hidrocarburos (1, 2), las cuales están adquiriendo cada vez mayor importancia, puesto que hacen parte fundamental en las tecnologías introducidas en el proceso de refinación del petróleo (3, 4). El excelente comportamiento catalítico de PILC en este tipo de reacciones (5-7), especialmente la hidroconversión, ha fortalecido la idea del perfeccionamiento de estos catalizadores, con énfasis en su estabilidad térmica.

En la búsqueda de catalizadores sólidos ácidos que generen alternativas económica y ecológicamente favorables, arcillas como las vermiculitas son muy atractivas dada la alta estabilidad térmica intrínseca que exhiben (8, 9). Infortunadamente, al contrario de las esmectitas, la vermiculita no puede ser fácilmente intercalada debido a la elevada localización de carga negativa sobre los átomos de oxígeno de las láminas tetraédricas, imposibilitando la intercalación selectiva de especies precursoras de pilares. No obstante, surge allí una nueva razón: la vermiculita posee un elevado número de sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas, al igual que las beidelitas y las saponitas. Debido a la sustitución de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$ , la tetracoordinación de silicio, elemento mayoritario, se impone en toda la estructura generando un exceso de carga negativa proveniente de los grupos  $AlO_4^-$  (10) y ocasionando, de esta manera, un exceso de carga negativa en las láminas tetraédricas de la arcilla, sinónimo de sitios potencialmente ácidos a los cuales se tendría acceso si se realizara una pilarización. El grado de dificultad generado por la elevada densidad de carga mencionada se ve reflejado en el número limitado de intentos reportados en la literatura acerca de la pilarización de dicha arcilla (11). Sólo hasta el año 2000 se reportó un primer camino efectivo para la obtención de vermiculitas y micas pilarizadas con aluminio (12), el cual consiste esencialmente en un tratamiento ácido seguido de calcinación.

En el presente estudio, una vermiculita colombiana fue tratada con ácido seguido de calcinación y, posteriormente, llevada a la forma homoiónica por intercambio con sodio. Una vez finalizado el tratamiento inicial de reducción de carga, el

material fue pilarizado en la forma convencional con el polication  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Sobre el mineral modificado se verificó una reducción en la capacidad de intercambio catiónico (CIC), y un incremento en el contenido ácido evaluado por desorción de amoníaco y espectroscopia DRIFT (empleando amoníaco como molécula prueba). Los efectos estructurales y texturales de estas modificaciones fueron evaluados por difracción de rayos-X (DRX) e isothermas de adsorción de nitrógeno. El comportamiento catalítico fue establecido mediante la hidroconversión bifuncional de heptano, para lo cual la arcilla modificada fue impregnada con una carga de 1% de platino en peso. Esta evaluación reveló que Al-vermiculita exhibe un comportamiento catalítico y estabilidad térmica superior a los del material de partida.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Material de partida

Para el presente estudio ha sido seleccionada una vermiculita comercial proveniente de Santa Marta, Colombia, la cual corresponde al producto de la deshidratación de la mica-biotita magnésiana, teniendo por lo tanto como principal catión de intercambio el magnesio como se observa en su composición química (Tabla 1) (13). Las modificaciones se realizaron

sobre una fracción de vermiculita cruda, con un tamaño de partícula de  $180 \mu\text{m}$ . La capacidad de intercambio catiónico (CIC) en la arcilla de partida fue  $95,4 \text{ meq}/100 \text{ g}$ . Las reflexiones en difracción de rayos X (DRX) obtenidas (Figura 1):  $14,40$ ;  $7,18$ ;  $4,79$ ;  $3,60$  y  $2,87 \text{ \AA}$ , manifiestan su elevado grado de pureza y cristalinidad (14). Este mineral será denominado en adelante como **V**.

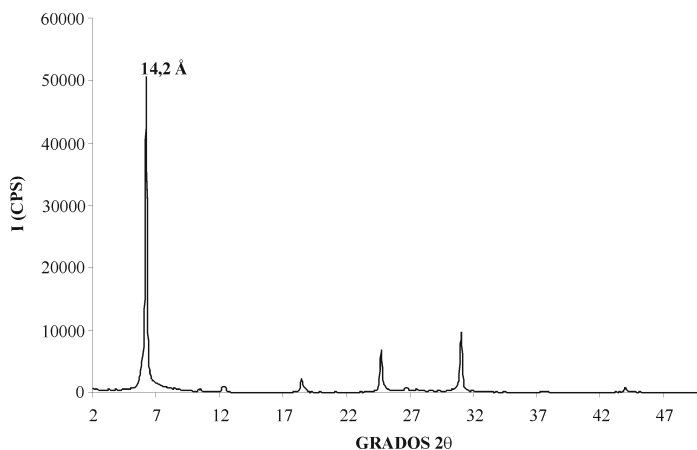
### Tratamiento de reducción de carga

La arcilla inicialmente fue dispersada en ácido nítrico  $0,8 \text{ M}$  en una relación de  $10 \text{ ml/g}$  arcilla, bajo agitación constante a una temperatura de  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Después de este tratamiento la arcilla fue lavada, secada<sup>1</sup> y posteriormente calcinada a una temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas (12). Con el fin de retirar las especies extra-red generadas en el anterior procedimiento, se realizó una dispersión del sólido en ácido oxálico  $0,12 \text{ M}$  ( $10 \text{ mL/g}$  arcilla), con agitación constante durante 1 hora a una temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Luego, el mineral fue lavado y secado. Para llevar la arcilla a la forma homoiónica se realizaron cinco intercambios consecutivos con solución  $3 \text{ M}$  de cloruro de sodio, con agitación permanente a  $96 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, la vermiculita fue lavada y secada. Una segunda fracción de vermiculita fue sometida al mis-

**Tabla 1.** Composición química de la vermiculita colombiana

Componente	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
%	34,35	14,48	8,66	20,07	0,59	0,04	0,25

1. Todos los lavados fueron realizados por centrifugación con agua desmineralizada hasta que la conductividad de agua fue menor de  $4 \mu\text{S cm}^{-1}$  y los secados en una temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.** Difractograma de vermiculita colombiana (V).

mo procedimiento de reducción de carga, pero modificando la temperatura de calcinación a 400 °C, la cual corresponde a la temperatura tradicionalmente utilizada en muchos procesos de tratamiento térmico previo a la modificación de esmectitas y, a la vez, aceptada como la temperatura mínima para poder generar especies pilarizadas estables térmicamente (2, 5-7).

### Pilarización de vermiculita

La solución pilarizante fue preparada por la hidrólisis controlada de una solución de cloruro de aluminio 0,4 M mediante la adición, gota a gota, de una solución de hidróxido de sodio 0,4 M hasta alcanzar una relación molar OH/Al de 2,4. Durante la adición, la temperatura fue mantenida en 80 °C. Posteriormente, la solución fue envejecida durante 24 horas a temperatura ambiente. Esta solución fue adicionada lentamente a una dispersión en agua (4% en peso), de arcilla proveniente del tratamiento de reducción de carga. La temperatura se mantuvo en 80 °C durante la adición de la solución y, al finalizar, envejecida durante 4 horas adicionales a

la misma temperatura y con agitación. La relación utilizada en la solución pilarizante fue de 12 mmol Al/g arcilla. Finalmente, la arcilla intercambiada fue lavada, secada y calcinada durante 2 horas a 400 °C. Los sólidos modificados se denominan en adelante AIP-V6 si en el tratamiento de reducción de carga se realizó una calcinación a 600°C y, AIP-V4 si ésta se efectuó a 400 °C.

### Métodos de caracterización

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) inicial y residual fue determinada por análisis micro-Kjeldahl sobre los materiales previamente intercambiados con amonio (empleando una solución 2 M de acetato de amonio). La CIC residual provee una evaluación de la carga interlaminar que no fue compensada por las especies pilarizantes positivamente cargadas.

Los espaciados basales (reflexión 001) de los materiales pilarizados fueron obtenidos a partir de los difractogramas de rayos-X generados en un difractómetro Shimadzu 6000 con un anticátodo de Cu. Las

características texturales fueron obtenidas mediante isotermas de adsorción de nitrógeno establecidas a la temperatura del nitrógeno líquido, empleando un soratómetro Quantachrome Autosorb-1. El área superficial fue establecida de acuerdo con el método BET (15).

El contenido ácido de los materiales fue determinado por desorción de amoníaco a 400 °C durante 12 horas, sobre las muestras previamente desgasificadas con nitrógeno a una temperatura de 400 °C, seguido de adsorción de amoníaco a 150 °C durante 2 horas. Se asume que a cada mmol de amoníaco adsorbido corresponde 1 mmol de protones.

La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa, DRIFT, fue aplicada para investigar las vibraciones estructurales de los materiales con el fin de examinar las modificaciones espectrales que ocurren durante la adsorción de una molécula básica (en este estudio, amoníaco) sobre los sitios ácidos de la arcilla. Los espectros fueron realizados en un FTIR 510P Nicolet Spectrofotometer con un accesorio DRIFT que permite operación *in situ*. Inicialmente los sólidos fueron desgasificados en un intervalo de 150 °C y 400 °C durante 2 horas en un flujo de nitrógeno de 7 ml/min. Luego, la adsorción de amoníaco a temperatura ambiente se efectuó durante 1 hora bajo el mismo flujo. Finalmente fueron tomados espectros después de una desgasificación con nitrógeno durante 1 hora en un rango de temperatura de 20 y 400 °C con intervalos de 100 °C. El área integrada de las bandas en 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1650  $\text{cm}^{-1}$  fue calculada después de la optimización de la línea base. Este

cálculo provee una medida cualitativa del contenido ácido tipo Brønsted y Lewis respectivamente, debido a interacciones específicas de la molécula básica con cada tipo de sitio ácido.

### **Evaluación catalítica**

La hidroisomerización de heptano, una reacción que requiere la presencia de sitios activos ácidos y metálicos, fue empleada para evaluar las propiedades de los sólidos obtenidos. Para esto los catalizadores fueron previamente impregnados con una solución de cloruro de tetraammin platino (II), empleando el volumen requerido de solución para obtener una carga de 1 % en peso de metal sobre las arcillas. La reacción se efectuó en un reactor de lecho fijo que opera a presión atmosférica. La activación del catalizador se llevó a cabo a una temperatura de 400 °C en un flujo de aire seco durante 2 horas, seguido de una reducción del metal por hidrógeno a la misma temperatura durante 2 horas. Una vez finalizada la activación, el reactor es enfriado hasta 150 °C. El flujo de heptano fue generado mediante el paso de hidrógeno a través de un saturador que contiene el reactivo a una temperatura de 27 °C. El flujo total de hidrógeno/heptano fue 13 ml/min y el WHSV (weight hourly space velocity) 1,3 g heptano/g catalizador x hora. La reacción se siguió en un rango de temperatura de 150 y 400 °C. El análisis de los productos fue realizado en línea con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II, con una columna HP-1 (5m x 0,53 mm d.i., 0.52  $\mu\text{m}$ ) y detector FID.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

En arcillas como la vermiculita, la CIC puede oscilar entre 100 y 150 meq/100 g. En la arcilla de partida V, la CIC encontrada fue 95,4 meq/100 g, indicando una elevada carga interlaminaar en su estructura respecto a otros minerales de su género (16). Para AIP-V4, la fracción de carga compensada durante las modificaciones a las que se sometió fue 64% con respecto al material de partida, revelando el grado de intercambio con aluminio y sugiriendo un enlace fuerte entre las láminas. Como se observa en la Tabla 2, se logró una efectiva reducción de carga en el espaciado interlaminaar de V.

### Propiedades texturales: DRX y área superficial

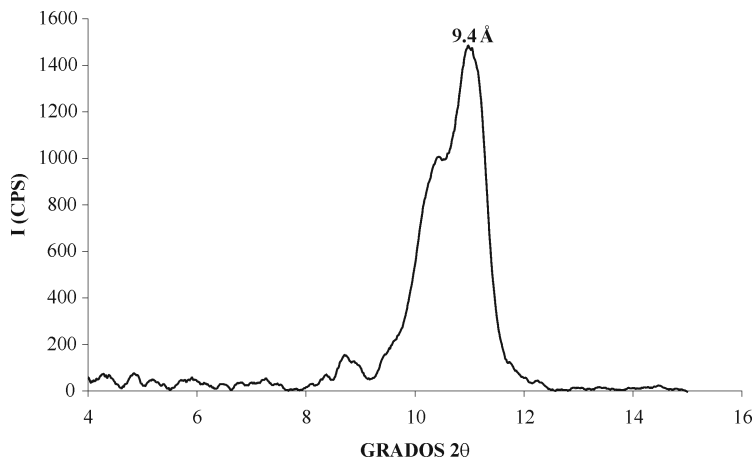
El difractograma típico de una vermiculita puede distinguirse por una fuerte reflexión en 14,4 Å. Aunque otro tipo de arcillas, como las cloritas o las montmorillonitas, pueden originar una reflexión cercana a los 14 Å, la de vermiculita es muy definida y de elevada intensidad (14). Como se aprecia en la Figura 1, el

material de partida exhibe un elevado orden tridimensional. En esmectitas dioctáedricas, como la vermiculita, existe la tendencia a encontrar la carga localizada en los ejes a y b de las láminas adyacentes. En esta forma, la carga negativa está más localizada y la estructura muestra un elevado orden estructural (17).

En el difractograma de AIP-V6 (Figura 2), la reflexión  $d_{001}$  se registra en 9,4Å, evidenciando un colapso e indicando una fase en la cual muy posiblemente ocurre una contracción regular de las láminas a lo largo del eje c. Este resultado sugiere que el método (12) presenta algunas restricciones en su aplicación, debido a que el impacto en la estructura de la arcilla fue negativo y no permitió el intercambio en la región interlaminaar. Ello sugiere entonces que la génesis del material de partida puede ser uno de los principales aspectos que se deben tener en cuenta, debido a que éste es un factor clave en las propiedades de tipo esmectítico tales como carga interlaminaar, hinchamiento, capacidad de intercambio catiónico y selectividad de intercambio iónico (29). En tal sentido, con el fin de establecer las condiciones que permitan la modificación de la vermiculita estudiada en este trabajo, de acuerdo con la metodología pro-

**Tabla 2.** Capacidad de intercambio catiónico, espaciado basal, área superficial  $S_{BET}$  y acidez evaluada por desorción de amoníaco y por espectroscopia DRIFT, en la arcilla de partida y modificada

Sólido	CIC (meq/100g)	Al (%)	$d_{001}$ (Å)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Acidez			
					Total (meq/100g)	Brönsted	Lewis	Total
V	95,4	13,9	14,2	3,4	13,9	-	-	-
ALP-V4	34,4	15,4	18,2	242,6	44,9	19,9	26,2	46,1

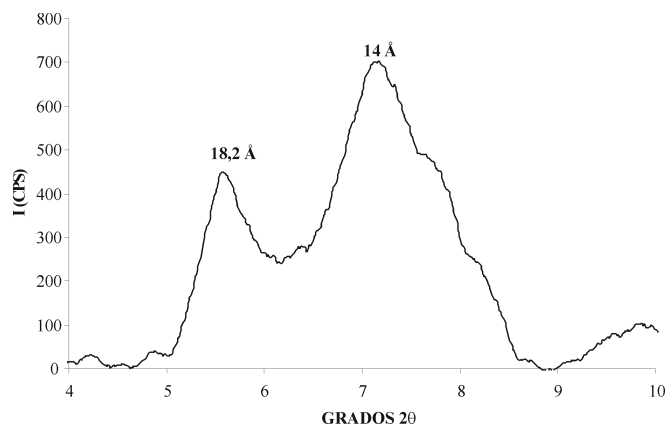


**Figura 2.** Difractograma de vermiculita pilarizada con aluminio (A1P-V6).

puesta, se modificó el método disminuyendo la temperatura de calcinación de 600 °C (A1P-V6) a 400 °C (A1P-V4). El difractograma de A1P-V4 (Figura 3) exhibe un espaciado  $d_{001}$  correspondiente a una señal entre 18 y 14 Å. La reflexión de 18 Å corresponde a láminas pilarizadas (Tabla 2) y 14 Å al espaciado basal de la vermiculita natural, es decir, zonas que no fueron intercambiadas. Este resultado indica que en el proceso de pilarización de vermiculita llevado a cabo a una tem-

peratura de 400 °C se ve más favorecido que cuando éste se realiza a 600 °C.

El incremento en el área superficial obtenido en A1P-V4 (Tabla 2), confirma que la vermiculita de partida en realidad fue modificada y pilarizada. El valor obtenido es mayor al reportado en la literatura (11) para una vermiculita levemente pilarizada, lo cual sugiere que los cambios en la estructura de partida fueron favorables y efectivos.



**Figura 3.** Difractograma de vermiculita pilarizada con aluminio (A1P-V4).

## Acidez

La habilidad de un sólido ácido para comportarse como un catalizador es una consecuencia de los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en su superficie. En general, las arcillas exhiben sitios ácidos Brønsted asociados a grupos aluminol y silanol, los cuales pueden protonar moléculas de acuerdo con la ecuación 1, y sitios ácidos tipo Lewis en el aluminio de coordinación IV, aprótico, que puede comportarse como un potencial aceptor de pares de electrones (18). Si una reacción es catalizada por una de estas especies o por las dos, es necesario determinar su tipo, concentración y fuerza. Esto sólo es posible mediante el uso de técnicas espectroscópicas y la interacción de la superficie con moléculas de carácter básico fuerte tales como amoníaco o piridina (19).



El contenido ácido de los sólidos, medido por desorción de amoníaco, se presenta en la Tabla 2. Las modificaciones llevadas a cabo en la arcilla V y la accesibilidad originada por pilarización con aluminio, ocasionan un incremento cercano al 30% en el contenido ácido en AIP-V4. Dicho sólido adsorbe una cantidad elevada de amoníaco comparado con otras esmectitas como montmorillonitas, o esmectitas dioctaédricas como saponitas, en las cuales el contenido ácido total se encuentra alrededor de 30 meq/100 g (20-21).

En el espectro DRIFT del sólido V (Figura 4) se presentan las siguientes vibraciones características: 3598 cm<sup>-1</sup> debida a grupos Si-OH en los cuales

aluminio tetraédricamente coordinado aparece en la segunda esfera de coordinación del silicio (19), vibración asociada a este tipo de mineral (22). Esta banda presenta un hombro en 3300 cm<sup>-1</sup> atribuido al estiramiento del enlace OH de agua residual (23), y una absorción en 1200 cm<sup>-1</sup> debida al estiramiento asimétrico del grupo Si-O-Si (24). Cuando la arcilla V fue sometida a la adsorción de amoníaco a temperatura ambiente, no se observó ningún cambio en las anteriores bandas de absorción o la aparición de nuevas señales. Esto significa que bajo estas condiciones no hay adsorción de amoníaco sobre la arcilla de partida.

El espectro DRIFT de AIP-V4 (Figura 4) manifiesta tres nuevas bandas en la región de 4000 y 3000 cm<sup>-1</sup>, respecto al espectro de la arcilla V. La primera 3471 cm<sup>-1</sup>, debida a grupos silanol expuestos en la superficie, libres de aluminio en su segunda esfera de coordinación, lo cual es producto de la disminución de aluminio debido a los tratamientos de reducción de carga efectuados en el material de partida. Las otras dos pequeñas bandas en

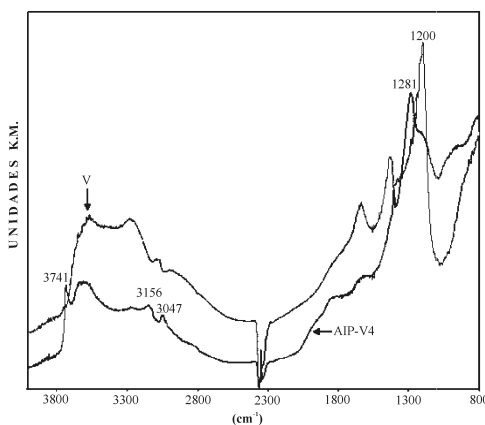


Figura 4. Espectros DRIFT a 400 °C de V y AIP-V4.



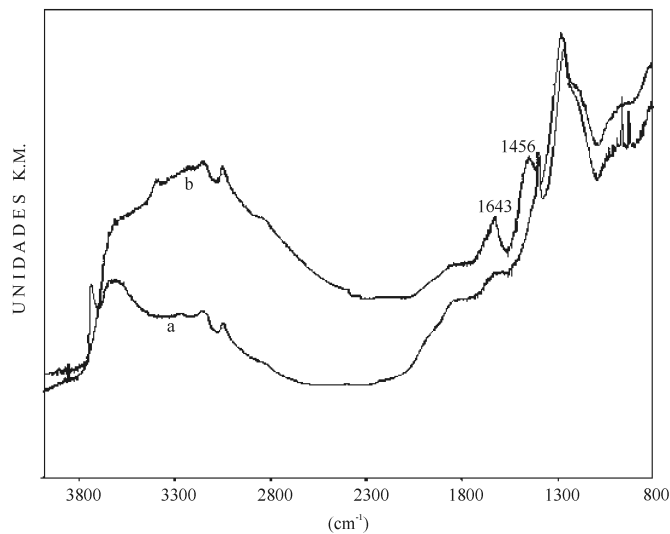


Figura 5. Espectros DRIFT de la A1P-V4, a) antes y b) después de la adsorción de amoníaco.

3156 y 3047  $\text{cm}^{-1}$  se originan en una región donde la conformación de pilares de aluminio es responsable de estas adsorciones (23). Después de la adsorción de amoníaco sobre A1P-V4, en el espectro (Figura 5) se observan dos señales en 1456 y 1643  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son caracte-

rísticas de la interacción de amoníaco con sitios ácidos Brönsted y Lewis respectivamente. La interacción con sitios ácidos Brönsted fue confirmada por la presencia de una banda en 3150  $\text{cm}^{-1}$  con pequeños hombros en 3250, 3020 y 2840  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la región de vibración

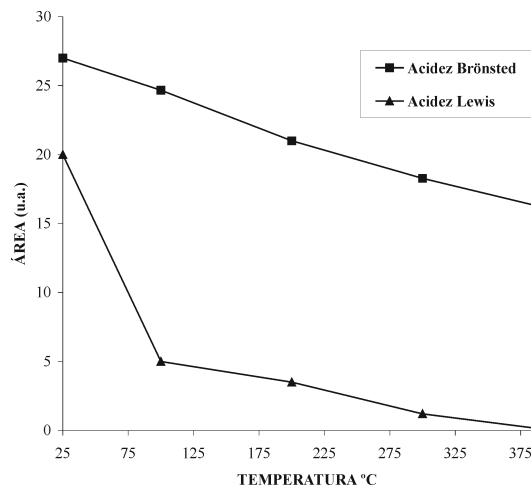


Figura 6. Evolución de áreas en los espectros IR de A1P-V2, de los picos correspondientes a sitios ácidos Brönsted 1456  $\text{cm}^{-1}$  y Lewis 1643  $\text{cm}^{-1}$ , con el incremento de la temperatura.

del ión amonio (16). De igual forma, se observa la desaparición de la vibración en  $3741\text{ cm}^{-1}$  de grupos SiOH de carácter ácido debido a su interacción con la molécula básica.

Con el objeto de determinar cualitativamente la fuerza de los sitios ácidos sobre AIP-V4, se llevó a cabo una limpieza de la superficie in situ con nitrógeno, después de la adsorción de amoniaco. La disminución de la intensidad de las bandas en  $1456$  y  $1643\text{ cm}^{-1}$  producida por el incremento en la temperatura puede observarse en la Figura 6. El área integrada de estas bandas reveló que la acidez tipo Brönsted es más elevada que la de tipo Lewis, y que en función del aumento de la temperatura las interacciones de este tipo se conservan, mientras que las de tipo Lewis desaparecen después de  $200\text{ °C}$  (Figura 6). Este resultado permite concluir que la vermiculita modificada con aluminio es un sólido con un número mayor de sitios ácidos accesibles respecto a la arcilla de partida con acidez tipo Brönsted y Lewis, siendo la primera superior y más estable que la segunda.

### Actividad catalítica.

#### Hidroisomerización de heptano

La hidroisomerización es una clásica reacción bifuncional de catálisis ácida (25) en la cual el balance adecuado entre el metal y los sitios ácidos del soporte catalítico favorece la formación de isómeros. En este estudio la carga de metal empleada fue 1% wt sobre las arcillas (26).

La conversión en función de la temperatura de reacción de V y AIP-V4 se presenta en la Figura 7. La gran diferencia entre el comportamiento catalítico de estas dos arcillas es evidente. El incremento en la actividad catalítica en AIP-V4 es atribuido al aumento en el contenido ácido y a la modificación de las propiedades texturales en la arcilla de partida V. Para realizar las respectivas comparaciones, en la Tabla 3 se presentan los resultados catalíticos más importantes, donde  $T_{10\text{ISO}}$  es la temperatura a la cual la isomerización de heptano alcanza al 10%. Este valor permite establecer una secuencia de actividades puesto que el catalizador más activo se caracteriza por un valor bajo de  $T_{10\text{ISO}}$ . En este punto, la conversión hacia productos

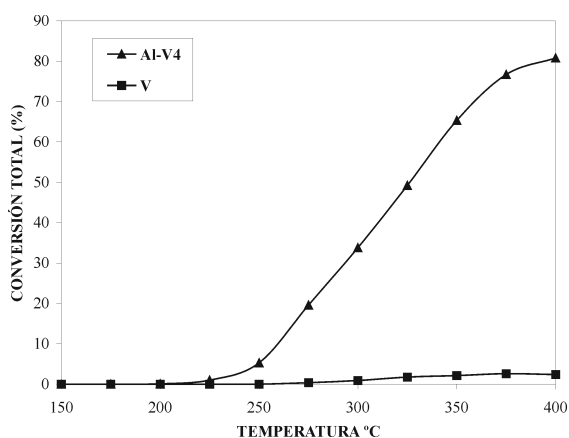


Figura 7, Conversión de heptano en función de la temperatura de reacción sobre Pt/vermiculitas.

**Tabla 3.** Actividad catalítica: hidroisomerización de heptano en la temperatura de máxima isomerización

Sólido	T <sub>10ISO</sub>	T <sub>max</sub>	Conv	Y <sub>ISO</sub>	Y <sub>CRAQ</sub>	Sel <sub>ISO</sub>	Mono	Di
	(°C)							
V	-	375	2.6	2.4	0	93.9	100	0
AIP-V4	260	350	65.3	51.3	10.5	78.5	87.1	13.0

de craqueo o ciclización es mínima. Los valores en las siguientes columnas corresponden a la temperatura en la cual el grado de isomerización es máximo (T<sub>max</sub>), el porcentaje de conversión total del reactivo (Conv %), la conversión hacia productos de isomerización y craqueo (Y<sub>ISO</sub> %, Y<sub>CRAQ</sub> %), la selectividad hacia isómeros (Sel<sub>ISO</sub> %) y los porcentajes relativos del tipo de isómero di-ramificados (Di %) y mono-ramificados (Mono %).

El incremento en la conversión, especialmente en isomerización en AIP-V4 es, en su mayoría, debido a productos mono-ramificados, especialmente metilhexanos y, aunque menos abundantes, los isómeros di-ramificados fueron importantes en este aumento de conversión. De acuerdo con los productos obtenidos, especialmente 2MHx, 3MHx, 2,3-DMP y 2,4-DMP, la isomerización es de tipo monomolecular y ocurre por el camino de β-escisión (27).

Un estudio final acerca de la estabilidad catalítica en Pt/AIP-V4 reveló que después de 90 horas de conversión continua, el Y<sub>ISO</sub> sólo disminuyó en un 40%. Esto significa que su excelente actividad y estabilidad catalítica, consecuencia de la fuerza y permanencia de sus sitios activos tipo Brønsted a elevadas temperaturas (Figura 6), puede ser comparada con la de

otros catalizadores empleados en este tipo de reacciones (28). El perfil catalítico exhibido por este sólido, y la notable disminución en T<sub>10ISO</sub> y T<sub>max</sub> respecto al mineral de partida, fueron los esperados, puesto que su estructura y las características fisicoquímicas encontradas, predecían mejores resultados que los obtenidos con arcillas de menor acidez como montmorillonitas y similares a los de arcillas más ácidas como saponitas (20).

## CONCLUSIONES

Se verificó una disminución en la capacidad de intercambio catiónico en una vermiculita colombiana después de ser sometida a un tratamiento ácido de reducción de carga global negativa y a una posterior calcinación en 600 °C. Aunque la posterior pilarización originó un incremento en el contenido ácido y en el área superficial, el análisis por DRX indica que la temperatura de este método no es extrapolable en cualquier vermiculita. La aplicación de la misma metodología reduciendo la temperatura de calcinación de 600 °C a 400 °C permitió el desarrollo de un proceso de disminución de carga menos drástico y la posterior generación de un sólido ácido modificado con aluminio (Al-PV4), el cual es activo, selectivo y estable en la reacción de hidroisomerización de hepta-

no. Lo anterior sugiere que el origen del mineral se puede convertir en una restricción para la aplicación del tratamiento ácido en la disminución de carga interlaminar en vermiculitas.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero recibido a través del proyecto código 1101-05-12412, CT410-2002 (SENA-Colciencias y Universidad Nacional de Colombia).

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chae, H.; Nam, I.; Won, S.; Bong S. (2001). Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catal. Today* **68**, 31.
2. Vicente, M.; Gil, A.; Gandía, L. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev. Sci-Eng.* **42**, 145.
3. Centy, G.; Ciambelli, P.; Perathoner, S.; Russo, P. (2002). Environmental Catalysis: Trends and Outlook. *Catal. Today* **75**, 3.
4. Garin, F. (2004). Environmental Catalysis. *Catal. Today* **89**, 255.
5. Molina, R.; Moreno, S.; Vieira, A.; Martens, J.; Jacobs, P.; Poncelet, G. (1994). Hydroisomerization-Hydrocracking of decane over Al- and Ga-Pillared clays. *J. Catal.* **148**, 304.
6. Molina, R.; Poncelet, G. (1996). Hydroisomerization of heptane over Al-pillared clays prepared from concentrated suspensions. 11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis-40<sup>th</sup> Anniversary. Baltimore, Maryland, USA, p. 038.
7. Moreno, S.; Sun Kou, R.; Molina, R.; Poncelet, G. (1999). Al-, Al,Zr-, and Zr-pillared montmorillonites and saponites: preparation, characterization, and catalytic activity in heptane hydroconversión. *J. Catal.* **182**, 174.
8. Pérez, J.; Potayo, J.; Jiménez, M.; Pérez, L.; Lerf, A. (2004). Thermal decomposition of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-vermiculite from Santa Olalla (Huelva, Spain) and its relation to the metal ion distribution in the octahedral sheet. *Phys. Chem. Minerals* **31**, 415.
9. Tunega, D.; Lischka, H. (2003). Effect of the Si/Al ordering on structural parameters and the energetic stabilization of vermiculites. A theoretical study. *Phys. Chem. Minerals* **30**, 517.
10. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. (1989). New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties. Studies in surface science and catalysis. Elsevier Science Publishers B.V. vol. 51.
11. Michot, L.; Tracas, D.; Lartiges, B.; Ihote, F.; Pons, C. (1994). Partial pillaring of vermiculite by aluminium polycations. *Clay Miner.* **29**, 133.
12. Del Rey-Pérez-Caballero, F.; Poncelet, G. (2000). Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.* **37**, 313.
13. Mendoza, H. (2001). Minerales industriales: competitividad y oportuni-

- dad. Caso vermiculita. Publicación Ingeominas. VII Congreso Geológico Nacional. Manizales. Colombia.
14. Brown, G. (1961). The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. London. Mineralogical Society.
  15. Stork, S.; Bretinger, H.; Maier, W. (1998). Characterization of micro and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Appl. Catal. A: Gen.* **174**, 137.
  16. Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J.; Decarreau, A. (1998). Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Miner.* **33**, 579.
  17. Pinnavaia, T. (1983). Interlayered clay catalysts. *Science.* **220**, 365.
  18. Sommer, J.; Jost, R.; Hachoumy, M. (1997). Activation of small alkanes on strong solid acids: mechanistic approaches. *Catal. Today* **38**, 309.
  19. Flessner, U.; Jones, D.; Razière, J.; Zajac, J.; Satara, L.; Lenarda, M.; Pavan, M.; Jiménez, A.; Rodríguez, E.; Trombetta, M.; Busca, G. (2001). A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *J. Molec. Catal. A: Gen.* **168**, 247.
  20. Moreno, S.; Kou, R.; Poncelet, G. (1996). Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. *J. Catal.* **162**, 198.
  21. Campos, A.; Molina, R.; Moreno, S. (2002). Efecto de la activación ácida sobre la pilarización en arcillas de baja carga interlaminar. Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Isla Margarita, Venezuela. 1363. CD-Rom.
  22. Wilson, M. (1994). Clay Mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Methods. London. Chapman and Hall.
  23. Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R.; Provesan, L.; Jiménez, A.; Alcántara, M.; Rodríguez, E. (2000). Solid acid catalysts from clays. Evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FTIR spectroscopy measurements, NH<sub>3</sub>-TPD and catalytic tests. *Appl. Catal. A: Gen.* **193**, 55.
  24. Klopogge, J.; Fry, R.; Frost, R. (1999). An infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation mechanisms in Al<sub>13</sub>-pillared clay catalysts with and without tetrahedral substitutions. *J. Catal.* **184**, 157.
  25. Theo, L. M.; Calero, S.; Schenk, M.; Smit, B. (2004). Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics? *J. Catal.* **221**, 241.
  26. Moreno, S.; Kou, R.; Poncelet, G. (1997). Influence of preparation variables on the structural, textural and catalytic properties of Al-pillared smectites. *J. Phys. Chem.* **101**, 1569.
  27. Cumming, K.; Wojciechowski, B. (1996). Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38** (1): 101.

28. Aboul-Gheit, A.; Menousfy, M.; El Moisi, A.; Abdel-Hamid, S. (1987). Hydroconversion and diffusion of n-heptane on mordenite catalysts. *Zeolites* **7**, 353-359.
29. Chirstidis, G.; Eberl, D. (2003). Determination of layer-chare characteristics of smectites. *Clays and Clay Mine.* **51** (6): 644.