



ARCILLAS PILAREADAS: UN NUEVO TIPO DE MATERIAL MICROPOROSO Y SUS APLICACIONES EN ADSORCION Y CATALISIS

Sun Kou, María del Rosario

Pontificia Universidad Católica del Perú. Departamento de Ciencias.

Sección Química. Apartado 1761. Lima 100. PERU

RESUMEN

Este trabajo surge de la necesidad de emplear nuevos materiales que posean las características texturales y de acidez adecuadas para ser empleadas como: a) Adsorbentes para el Control Medio Ambiental de sustancias orgánicas o de metales contenidos en los efluentes industriales, y b) Como catalizadores y/o soporte de catalizadores, con una actividad comparable frente a otros catalizadores convencionales en reacciones de deshidrogenación, isomerización, entre otras.

En los últimos años se ha encontrado que utilizando materiales muy baratos y abundantes como son las arcillas esmectíticas del tipo bentonita, se puede modificar su estructura por la intercalación entre las láminas de cationes metálicos, de esta manera se forma un nuevo material microporoso denominado PILC (Pillared Interlayered Clay). En este trabajo se expone las condiciones de síntesis, caracterización físico-química de estos materiales y su aplicación en adsorción y catálisis.

INTRODUCCION

La existencia de arcillas intercaladas naturales o preparadas en laboratorio se conoce desde hace muchos años, utilizándose en reacciones catalíticas heterogéneas que circulan por la vía ácida.

La idea original de emplear las esmectitas como tamices moleculares fue introducida por Barrer y Macleod [1], a través de sus investigaciones acerca de la intercalación de iones de tetraalquilamonio entre las láminas bidimensionales del silicato. Ellos observaron que si el ión intercambiable era $N^+(CH_3)_4$ ó $N^+(C_2H_5)_4$, las láminas del silicato permanecían separadas. Así estos iones R_4N^+ actuaban como "puntales" o pilares impidiendo que las láminas se colapsaran mediante fuerzas de Van der Waals. Sin embargo estos materiales se descomponían a temperaturas bajas (por debajo de 250 °C) lo que limitaba su aplicabilidad a los procesos catalíticos a escala industrial.

La crisis del petróleo en 1973 actuó como un estímulo para la investigación de materiales catalíticos que pudieran ser usados para procesar fracciones pesadas de crudo. Las zeolitas que eran el material usado tradicionalmente, contenían poros relativamente pequeños que requerían un pre-procesado de los hidrocarburos antes de poder actuar catalíticamente. En ese sentido surgió la necesidad de preparar materiales con propiedades similares pero con tamaño de poros superiores, a fin de favorecer la difusión de las moléculas y elevar el aprovechamiento de la fase activa (normalmente Pt) necesaria para las operaciones de hidroisomerización e hidrocrackeo.

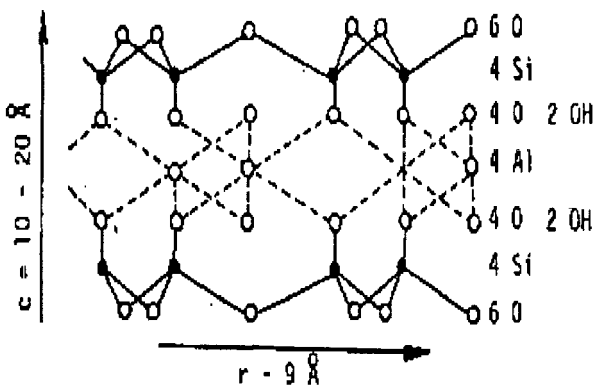
En esta línea, los trabajos realizados en los últimos años se han centrado en el desarrollo de un método para la preparación a partir de esmectitas de una nueva clase de catalizadores denominados PILCs (Pillared Interlayer Clays).

La estructura porosa de las arcillas pilareadas es del tipo bidimensional debido al paralelismo que presentan las láminas del silicato. El tamaño del poro es variable entre 4-18 Å, lo cual es comparable con las dimensiones de muchas moléculas simples, pero ligeramente mayor comparada con el de las zeolitas, lo que permite el acceso a determinados hidrocarburos de alto peso molecular. De esta manera, las posibilidades de crear sólidos de estructura controlada a escala atómica con características texturales y de entorno perfectamente definidas, han permitido ampliar más las aplicaciones de los silicatos naturales como tamices moleculares y, como catalizadores y soportes catalíticos.

LA BENTONITA Y EL PROCESO DE PILARAMIENTO

Por lo general, la bentonita contiene una cantidad considerable de arcilla montmorillonita (no menor de 85%); beidellita; otros minerales arcillosos como illita y caolinita (5-10% del total), cristobalita en menor proporción y a veces micas, feldespatos, cuarzo, piroxenos y en general minerales pertenecientes a rocas ígneas y minerales dentrícticos [2].

La montmorillonita es una arcilla del grupo de las esmectitas constituida por sílice y alúmina de estructura 2:1, es decir en coordinación tetraédrica del silicio y octaédrica del aluminio, presentes en forma de láminas intermitentes (Figura 1). Es frecuente encontrar sustituciones isomórficas tanto de magnesio como de fierro por el aluminio en la capa octaédrica, y del aluminio en las posiciones tetraédricas del silicio, suministrando una carga neta negativa. Esta carga es compensada por la atracción de cationes (cationes de cambio) y el agua de hidratación asociada a las superficies tetraédricas. Los cationes de cambio más comunes son: Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , además pueden haber otros cationes, incluso iones orgánicos, que se pueden introducir por reacciones de intercambio iónico.



*Estructura Ideal de la Montmorillonita
(Estado natural)*

Figura 1. Estructura 2:1 de la Montmorillonita

La preparación de los materiales pilarados se basa en las ya conocidas posibilidades de intercambio iónico y de hinchamiento de la bentonita. Para ello se parte de la fracción montmorillonítica ≤ 2 mm de la bentonita en estudio, la cual se obtiene por sedimentación controlada. El siguiente paso consiste en la homoionización de la arcilla con un catión apropiado (por lo general se emplea el sodio), con la finalidad de tener posiciones equivalentes por razón de homogeneidad en el cambio. Para facilitar el cambio, se requiere por parte de la arcilla, una buena capacidad de hidratación que produzca el hinchamiento de las muestras y posterior separación a partículas elementales y la difusión al espacio interlaminar de la solución de cambio [3].

Los cationes comúnmente utilizados como pilares son hidroxidaciones, provenientes de iones metálicos que presentan en disolución unas características favorables para la hidrólisis, entre estos están: Al, Zr, Cr, Fe, etc., y últimamente se han preparados pilares mixtos de Al-Fe, Al-Cr, Al-Ce [4]. La solución pilarante se prepara a partir de soluciones diluidas de las respectivas sales, neutralizándose con soluciones de NaOH (o Na_2CO_3 en algunos casos), en las proporciones adecuadas para obtener una relación OH/metal entre 1.8-2.0 y una relación metal/arcilla entre 10-15 mmoles/g. Una vez intercalados

entre las láminas, se transforman por calcinación en óxidos que actúan como soportes moleculares (pilares) que impiden que las láminas se derrumben después de calcinar. En el caso particular para la pilarización con Al, se pueden utilizar soluciones parcialmente tituladas con Al [5] o con Al-Chlorhidrol (solución comercial de aluminio) [6] o con soluciones que contienen el ión Keggin Al_{13} , obtenido por pasos de precipitación y redisolución [7] (Figura 2). Todos éstos métodos dan generalmente materiales pilarizados con apropiadas características estructurales tales como estabilidad térmica, alta área superficial y microporosidad.

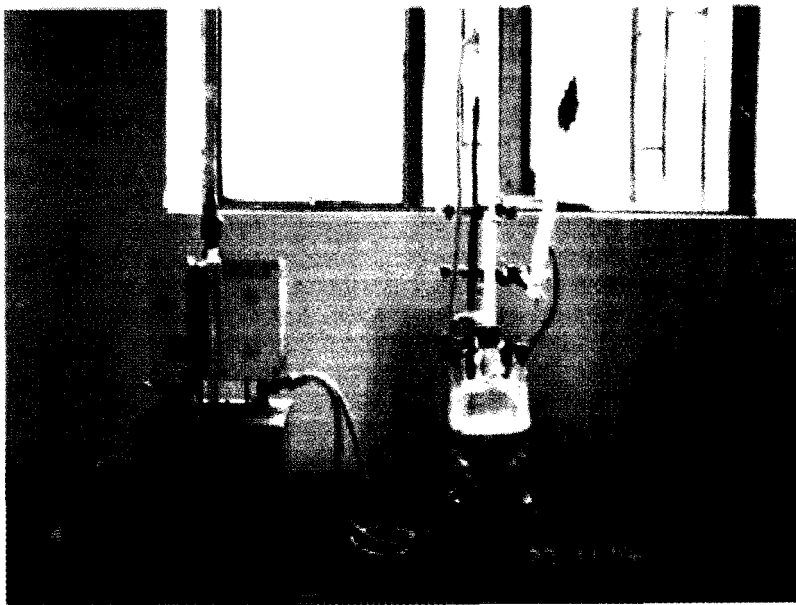


Figura 2. Preparación de la solución apilarante de aluminio

El tamaño de poro de las arcillas pilaradas, depende del tamaño y del número de cationes pilarantes, y puede ser controlado variando el método y las condiciones de preparación. Entre los factores que influyen en las propiedades físico-químicas (porosidad, estabilidad térmica, acidez residual) del material pilarado están: el tipo de hidro-

xicación utilizado, la concentración del mismo, el pH del medio de reacción, la relación hidroxidación /arcilla, y los tratamientos térmicos del mismo [8].

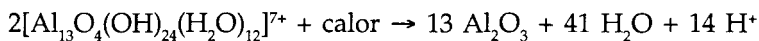
La solución pilarante de circonio son hidroxidaciones de Zr_4 del tipo $Zr_4(OH)^{x+}_{16-x}$ [9]. Aunque al inicio las hidroxidaciones Al_6 fueron propuestos como las especies intercalantes en los PILC-Al [10], la estructura del catión pilarante está más relacionada con una hidroxidación del tipo $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, denominado catión Keggin [6]. La estructura de este ion es de un Al^{3+} central, tetraédricamente coordinado con 12 Al octaédricos. Esto fue evidenciado con ensayos por titulación potenciométrica y RMN de ^{27}Al que dió el pico característico de Al tetraédrico a 62.5 ppm. Además, el incremento del espaciado basal de $\sim 9.5 \text{ \AA}$ en los PILC-Al, es consistente con el tamaño esperado del ion Keggin.

CARACTERIZACIÓN

Existen muchas técnicas para la caracterización de estos materiales, entre estas están: AA, ICP, SEM, TEM, TPD de amoníaco, DRX, XPS, Adsorción-desorción de N_2 , FTIR, TG-ATD. El análisis mineralógico, la identificación de las fases existentes y la estabilidad térmica de las arcillas pilareadas, se estudian a través de los DRX.

Es característico que el espaciado basal $d_{(001)}$ indicativo del espaciado interlaminar de la arcilla, se incrementa desde 10 \AA que tiene la arcilla natural hasta 20 \AA o más, dependiendo del tipo de catión que conforma el pilar. La permanencia de este espaciado con el incremento de la temperatura de calcinación es uno de los indicativos de la estabilidad térmica del material, en la Tabla 1 se muestran los valores de estabilidad térmica de materiales pilareados con diferentes cationes, y en la figura 3 se dan los DRX de la muestra FAIFe8-2, que muestra la estabilidad térmica de los pilares formados.

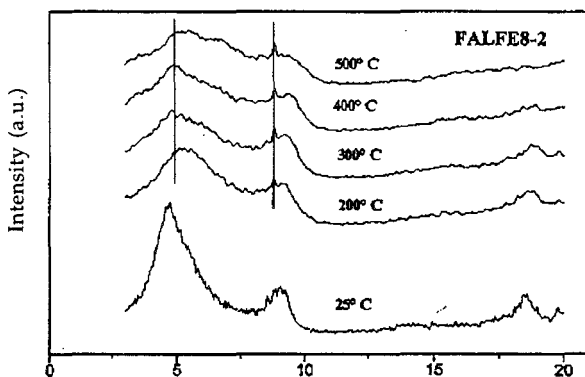
La remarcable estabilidad térmica de los pilares de Zr y Al, ha sido atribuido a la formación de los clusters de óxido metálico debido a la deshidroxilación de las hidroxidaciones interlaminares a elevadas temperaturas. En el caso de los PILC-Al la reacción que se produciría sería de la forma:



donde la alúmina está en la forma de pequeños clusters.

Tabla 1. Estabilidad térmica y valores de acidez total medidos por TPD de amoníaco y adsorción de metano.

	XRD 001 Espaciado basal (Å)				mmol (NH ₃ /g arc.)	mmol (CH ₄ /g arc.)
	25 °C	200 °C	300 °C	500 °C		
F Bentonita	-	9.95	-	-	0.1224	0.1408
FAL4	19.00	18.34	18.34	17.99	0.3442	-
FAL9	19.00	18.08	18.33	17.36	0.4256	0.2306
FCR40	24.18	20.27	20.04	9.88	0.4704	0.3696
FFE60	25.61	22.79	22.95	22.95	0.2809	0.1814
FZR5	20.53	18.18	18.00	17.06	0.4326	-
FALZR9-1	18.68	18.52	18.18	18.17	0.4436	0.2591
FALZR8-2	19.19	17.84	18.59	17.39	0.4018	---
FALFE9-1	19.19	17.92	17.67	17.20	0.4428	0.2226
FALFE8-2	18.88	17.13	18.45	16.12	0.4100	0.2954
FALCR9-5	18.78	16.62	16.20	17.36	0.5100	0.3973
FALCR5-5	19.25	15.43	14.73	12.18	0.4722	-
FALCR9-10	18.88	17.09	17.06	16.22	0.5344	0.4221



26

Figura 3. Estabilidad térmica de la muestra FAL Fe 8-2

Otra propiedad que presentan los materiales pilarados es su sistema poroso y su alta superficie específica, lo que se podría adjudicar a la generación de microporos. Brindley y Sempels [10] y Yamanaka y Brindley [9] fueron los primeros en reportar que los hidroxidaciones de Al y Zr formados por hidrólisis sobre un rango específico de valores $\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$, produjeron arcillas estables termicamente con áreas superficiales de 200-500 m^2/g y con un incremento del espaciado basal cercano a 9 Å

Estos materiales tienen cuando menos el 50% de su área superficial formada por poros menores de 30 Å. El resto está constituido por poros de mayor tamaño, provenientes de desagregaciones de las capas iniciales y/o por agregaciones al azar de la especie polimérica [3]. La estructura porosa de las arcillas pilaradas tiene un carácter bidimensional, lo que le da propiedades de "selectividad de forma" semejante a la desarrollada por las zeolitas, la cual controla la velocidad de difusión de reactantes y productos. En la figura 4, se muestran las isotermas de adsorción - desorción de N_2 a diferentes temperaturas

En cuanto a la acidez de estos materiales, se conoce que las arcillas naturales presentan una ligera acidez, la cual está relacionada con el agua de la esfera de hidratación de los cationes multivalentes intercambiables (Ca, Al, Mg, etc) de la arcilla que experimentan hidrólisis y son capaces de dar protones. Esta acidez es mayor en las muestras pilaradas que en la arcilla natural, indicando que el proceso de pilaramiento introduce sitios ácidos que poseen densidad y fuerza diferente a los de las arcillas naturales; para poder explicar este comportamiento se debe tener en cuenta el origen de la acidez y la localización de los centros ácidos en el pilar y en el material de partida. Así, los centros ácidos podrían estar ubicados en:

- a) Posiciones de iones intercambiables no ocupados por los pilares, tanto en las láminas tetraédricas como octaédricas de la arcilla natural, dando origen a los dos tipos de acidez: Brønsted (de OH superficiales) y Lewis (de sustituciones en la red o de deshidratación de los ácidos Brønsted correspondientes).
- b) Una segunda posición podría ser del propio enlace de condensación entre el óxido pilarante y las láminas de la arcilla.
- c) Un tercer tipo procedería del catión pilarante, fundamentalmente en forma de óxido, y por tanto del tipo Lewis, tanto mayor cuanto mayor es el contenido del metal o metales, producido por la des-

hidratación de los cationes poliméricos interlaminares al ir aumentando la temperatura, y que puede originar la transformación de los sitios Brönsted que desaparecen, en sitios Lewis.

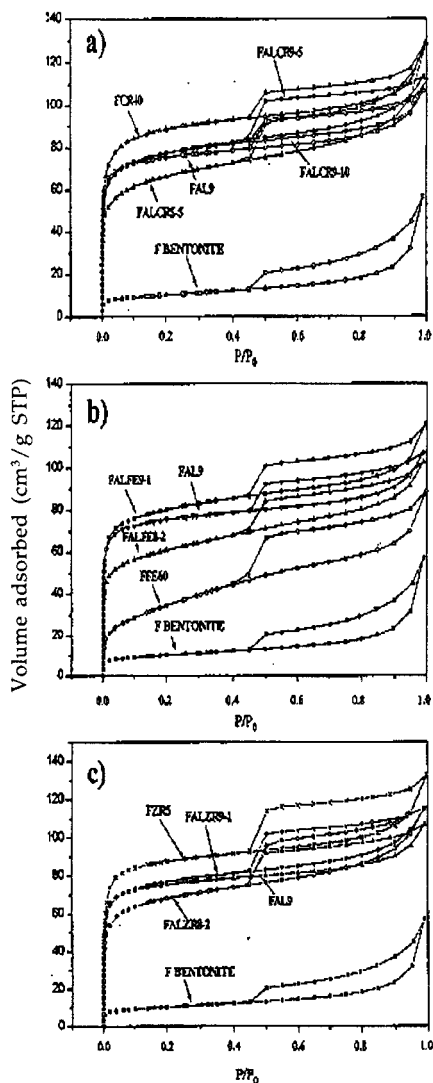


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de diferentes arcillas pilaradas

APLICACIONES EN ADSORCIÓN Y CATALISIS

Las propiedades ácidas y la textura microporosa de las arcillas pilareadas permiten que estos materiales puedan ser aplicados como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores en una serie de reacciones.

La adecuación de las arcillas pilareadas como tamices moleculares requiere una distribución regular de los pilares y de los poros en la región interlaminar. Ello se logra utilizando como agente pilarante hidroxilaciones que sean estables, de manera que cada ión que llena la región interlaminar tenga la misma densidad, el espaciamiento del pilar es decidido por el radio del catión hidratado y la carga en los cationes es regulado por la extensión de la hidrólisis, el cual es dependiente de la carga laminar. Las arcillas pilareadas con Al, se encontró que adsorbían moléculas tan grandes como mesitileno pero no metilmesitileno, cuyos diámetros cinéticos son 7.6 y 8.0 Å respectivamente.

La simple medida de la actividad y selectividad de un sólido para diferentes reacciones da una idea relativamente buena de su acidez. Por ejemplo, la transformación de hidrocarburos saturados es lenta y necesita de catalizadores fuertemente ácidos y temperaturas de reacción elevadas, por el contrario, la isomerización de olefinas es una reacción muy fácil que no necesita de sitios fuertes para llevarse a cabo y además ha sido ampliamente utilizada para la identificación de los sitios ácidos activos en los catalizadores, es así como la isomerización del 3,3 dimetil -1-buteno es muy rápida, siendo catalizada desde 200 °C por sólidos poco ácidos como la alúmina.

En la reacción de isomerización de olefinas, además, la naturaleza de los sitios superficiales es puesta en evidencia por la isomerización cis-trans y el desplazamiento del doble enlace. Los diferentes tipos de catalizadores poseen estereoselectividad diferente. El isómero trans- es favorecido en el equilibrio por catalizadores ácidos, mientras que a conversiones bajas la cantidad de isómero cis es generalmente más importante que la del trans, por esta razón el valor de la relación cis/trans formados a bajas conversiones puede dar información sobre la acidez o basicidad de los catalizadores.

Estudios realizados en la hidroconversión de heptano empleando arcillas pilareadas con Al e impregnadas con Pt [11] mostraron que las saponitas pilareadas con Al tenían mayor selectividad (isómeros) y actividad catalítica que sus homólogas montmorillonita pilareada, el origen de esta mayor actividad catalítica fue relacionada a la estructura, puesto que la saponita presenta sustituciones isomórficas de Si por Al principalmente en las láminas tetraédricas. Comparando los resultados con zeolitas HY y modernitas dealuminizadas, probadas en condiciones similares, se comprobó que las PILC-saponitas producen cantidades más importantes de isómeros de heptano (alrededor del 60% para zeolitas), comparado con el 70% para las saponitas pilareadas con Al.

Adicionalmente, las arcillas pilareadas con Al, han demostrado una alta selectividad a la adsorción de hidrocarburos con números de carbonos entre $C_6 - C_{10}$ [12]. De esta manera, estos materiales han sido utilizados como soportes de catalizadores en el proceso denominado Fischer Tropsch (producción de gasolinas y diesel a partir de la hidrogenación de CO) [13]; el punto débil en la síntesis de combustibles líquidos es la falta de selectividad en la distribución de productos en tamaño de cadenas de carbonos, dando hidrocarburos desde gases hasta ceras [14]. Dado que el mecanismo aceptado para esta reacción es un proceso de polimerización, la utilización de arcillas pilareadas, con una textura y estructura adecuada (selectividad de forma), permitió establecer un límite de crecimiento de los productos, la selectividad fue hacia hidrocarburos ligeros seguido de metano [14].

Los catalizadores utilizados tradicionalmente en reacciones de hidrodesulfuración, son el cobalto-molibdeno soportado en alúmina, sin embargo, en los últimos años los catalizadores soportados sobre arcillas pilareadas representan una alternativa posible para llevar a cabo el procesamiento de compuestos pesados, debido a que las arcillas pueden ser modificadas por la introducción de un polímero catiónico (Si, Al, B, Zr, Ti), entre las láminas de la arcilla. Los catalizadores preparados con base en arcillas pilareadas con Al-La y Al-Ce resultaron más eficaces en la remoción del azufre (supera en 10% de remoción) comparados con los catalizadores que contenían un solo metal como pilar [15].

CONCLUSIONES

- 1) Las propiedades texturales y estructurales de la bentonita pueden modificarse fuertemente por la inclusión de pilares de grandes oligocaciones, que modifican el área superficial, la porosidad y fundamentalmente la acidez del material. Las arcillas pilareadas (PILCs) obtenidas en este trabajo mostraron espaciados basales de 17 a 25 Å y áreas superficiales entre 213 a 331 m²/g.
- 2) Los PILCs mostraron una buena estabilidad térmica a temperaturas mayores de 350 °C, confirmado por los ensayos de DRX y adsorción de N₂.
- 3) La adecuación de los PILCs como tamices moleculares requiere de una distribución regular de los pilares y de los poros en la región interlamina.
- 4) Los materiales pilarados por sus propiedades físico-químicas se muestran adecuados para su utilización como soporte. Bajas concentraciones de fase activa se incorporan con gran interacción metal-soporte, por intercambio catiónico fundamentalmente y por sustituciones en la red, asegurando una gran dispersión y por tanto una mayor actividad por gramo de metal incorporado.
- 5) La naturaleza propia de la arcilla juega un papel importante, además del sistema de canales generado por el pilaramiento y las propiedades ácidas, lo que hacen a estos materiales especialmente útiles para la obtención de hidrocarburos (reacciones de isomerización y de Fischer Tropsch), y como posibles sustitutos de las zeolitas.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece la colaboración del Dr. José Luis Valverde, de la Dra. Carmen Molina y de los miembros del Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla La Mancha-España, por la ayuda proporcionada para la realización de los ensayos de caracterización de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

1. Barrer, R.M., Macleod, D.L.; *Trans. Faraday Soc.* **51**,1290 (1955).
2. Zambrano, D. **Estudio de Bentonitas y principales occurencias en el país.** Tesis de grado. Univ. Nac. Mayor de San Marcos. 1985.
3. Vaughan, D.E.W. *Catalysis Today*, **2**, 187 (1988).
4. Sun Kou, M.R., Molina, C.B., Valverde, J.L., Cañizares, P. *Revista de Química.PUCP.* Vol. **XII**, N° 1, 5 (1998).
5. Lahav, N., Shanai, U., Shabtai, J., *Clays Clay Miner.*, **26**, 107 (1978).
6. Vaughan D.E.W., Lussier, R.J., in **Proceeding of the 5th International Conference on Zeolites** (Rees, L.V. Ed), London, 94, 1980.
7. Schoonheydt, R.A., *Clays Clay Miner.* **42**, 518 (1994).
8. Jones, S.L.; *Catalysis Today*, **2**, 209 (1988).
9. Yamanaka, S., Brindley, G.W., *Clays Clay Miner.*, **26**, 119 (1978).
10. Brindley, G.W., Sempels, R.E., *Clays Clay Miner.*, **12**, 229 (1977).
11. Moreno, S.; Sun Kou, M.R., Poncelet, G.; *Journal of Catalysis* **162**, 198 (1996).
12. Ocelli, M.L., **Proceeding 8th International. Congress on Catalysis IV**, 735, 1984.
13. Sapag, K. **Catalizadores Soportados en Al-PILC para la Producción de Combustibles Sintéticos.**Tesis Doctoral. Instituto de Catálisis. Universidad Autónoma de Madrid. 1997.
14. Pines, H. **The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.** Acad. Press. 276, 1981
15. Ramos, R.; Lopez, A.; Martinez, M.; Robles, S.; Castillo, A.; Sandoval, G.; Dominguez, J.M.; Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, 337, 1998.

