

MATERIALES POROSOS BASADOS EN ARCILLAS PILAREADAS: CONTROL DE SU ESTRUCTURA PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES Y ENERGÉTICAS

POROUS MATERIALS BASED ON PILLARED CLAYS: STRUCTURE CONTROL FOR ENVIRONMENTAL AND ENERGETIC APPLICATIONS

Antonio Gil¹

(1) Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos,
Campus de Arrosadía, E-31006 Pamplona - España
(e-mail: andoni@unavarra.es)

Recibido: 11/03/2011 - Evaluado: 24/05/2011 - Aceptado: 13/06/2011

RESUMEN

En esta contribución se presentan las metodologías que se utilizan para controlar la estructura desarrollada en las arcillas pilareadas y para evaluar la microporosidad de estos materiales. Las arcillas pilareadas se han aplicado en un gran número de procesos relacionados con la protección del medio ambiente. Los más recientes serán presentados en este trabajo. Particularmente, la separación selectiva de contaminantes presentes en efluentes líquidos y los componentes del biogas, la oxidación completa de COVs, la reducción selectiva de NOx, la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno de aguas residuales y las reacciones de oxidación verde. El resultado de la investigación muestra el gran potencial que presentan las arcillas pilareadas como materiales naturales aplicados en soluciones medioambientales y energéticas. Sus propiedades pueden ajustarse de manera simple y económica según el proceso de aplicación.

ABSTRACT

Results obtained in the control of the microstructure developed in pillared clays and various approaches used to the evaluation of the microporosity of these materials are presented. Recent developments in the applications of pillared clays in environmental-friendly processes are also considered. Particularly, the selective adsorption of liquid pollutants and biogas components, the complete oxidation of VOCs, the selective reduction of NOx, the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of wastewater and the green oxidation reactions. The result of the research shows the high potential that the pillared clays present as natural materials applied in environmental and energetic solutions. Its properties can adjust in a simple and economic way according to their application process.

Palabras clave: arcillas pilareadas; materiales porosos; aplicaciones medioambientales; aplicaciones energéticas
Keywords: pillared clays; porous materials; environmental applications; energetic applications

INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo pasado se conocían las propiedades adsorbentes de los materiales de arcilla laminares y, aunque se obtenían materiales porosos por la introducción de especies en la región interlaminar, no se habían utilizado estos sólidos como tamices moleculares o como materiales de interés en el campo de la catálisis. Barrer y McLeod (1955), observaron que en función del tamaño del catión alquilamonio introducido, podía variar la distancia entre las láminas de la arcilla. La baja estabilidad térmica de estos compuestos de intercalación originó la búsqueda de especies catiónicas capaces de resistir tratamientos térmicos sin perder parte de las propiedades iniciales. Los cationes polihidroximetálicos permiten que la estructura de las arcillas permanezca abierta tras un tratamiento térmico controlado. Estas especies pueden formar partículas de óxido por tratamientos térmicos que, con interacción con la superficie de la arcilla, evitan que la estructura abierta colapse tras procesos térmicos de deshidratación y deshidroxilación. La formación de estas partículas de óxido ha sido comparada con la presencia de pilares que mantienen abierta la estructura laminar. Algunos autores (Krenske *et al.*, 1980), han propuesto que las propiedades más interesantes de estos sólidos son la orientación preferente y limitada que presentan estas especies adsorbidas entre las láminas de la arcilla. La accesibilidad restringida permitiría promover estudios que en catálisis homogénea pasarían inadvertidos.

En general, las propiedades de los minerales de arcilla pueden modificarse mediante diversos métodos, en función de las características iniciales del material y de las características requeridas para el producto final, condicionadas por sus necesidades de utilización. Los métodos que se han aplicado son la activación ácida, el intercambio iónico y la pilarización (Gil *et al.*, 2000). Los sólidos obtenidos presentan alto valor añadido y pueden ser utilizados como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos, entre otras aplicaciones.

Las arcillas pilareadas se sintetizan por inserción mediante intercambio iónico de policationes metálicos voluminosos en la interlámina de la arcilla, con el consiguiente aumento del espaciado basal. El policatione inorgánico más utilizado es el $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, aunque también se utilizan policationes de otros elementos, tales como Cr, Fe, Si, Ti, Zr, etc (Gil *et al.*, 2000). El posterior tratamiento térmico de los precursores hace que los policationes se transformen en óxidos metálicos que mantienen separadas las láminas del silicato y evitan su colapso. Se consiguen, por tanto, sólidos de elevada área superficial, porosidad accesible y un gran número de centros ácidos, siendo además más estables térmicamente que los silicatos de partida. Las propiedades finales pueden ajustarse controlando las etapas de preparación, lo que permite obtener un interesante camino de síntesis de catalizadores a medida. Dada su composición y estructura, estos materiales fueron utilizados inicialmente en reacciones de craqueo (Gil *et al.*, 2000). Sus potenciales aplicaciones se han extendido a lo largo de los años, como por ejemplo en reacciones de síntesis orgánica (Varma, 2002).

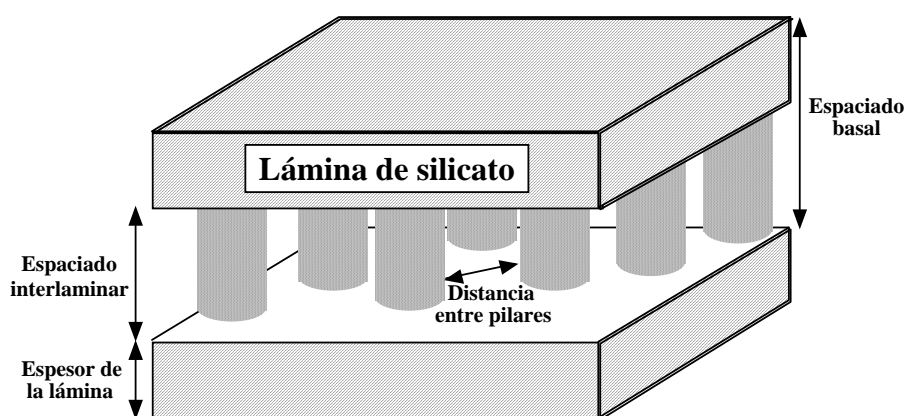


Fig. 1: Representación esquemática, con las distancias características, de una arcilla pilareada.

La nueva estructura desarrollada en el proceso de pilarización se caracteriza por las distancias entre las láminas de la arcilla (distancia interlaminar) y entre los óxidos intercalados (distancia interpilar) (véase la Figura 1).

La distancia interlaminar depende de la naturaleza química y del tamaño de las especies intercaladas. La distancia interpilar está relacionada con la cantidad de especies intercaladas y su distribución (Gil *et al.*, 2008a). Este reparto está controlado por la extensión y distribución de la densidad de carga en la lámina de las arcillas, así como por efectos estéricos ligados al tamaño de las especies intercaladas. Las distancias interlaminar e interpilar pueden modificarse durante los tratamientos térmicos posteriores.

La distancia interlaminar se estima a partir de la medida experimental del espaciado basal, $d(001)$, obtenido por difracción de rayos X, y el espesor de la lámina del material. La distancia interpilar es más difícil de determinar y de controlar. Se ha propuesto que este parámetro es el que contribuye en mayor medida a la distribución de tamaños de microporos en las arcillas intercaladas. Esta distancia depende del tamaño y de la cantidad de especies intercaladas entre las láminas de la arcilla. A su vez, la cantidad de especies intercaladas depende directamente de la cantidad de cationes metálicos intercambiables que presenta la arcilla, representada por la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Esta característica puede ser un factor clave si se quiere optimizar la síntesis de las arcillas intercaladas con respecto a una adecuada distribución de los polihidroxidaciones metálicos. La distancia interpilar puede resultar también afectada por ciertas variables del proceso de síntesis, como son la cantidad de polihidroxidación metálico añadido con respecto a la masa de arcilla y la composición de la disolución de intercalación. El efecto de la relación cantidad de polihidroxidación/arcilla es muy parecido al que se observa con la CIC de la arcilla. Desde el punto de vista de la disolución de intercalación, tanto el grado de polimerización como la carga del polihidroxidación metálico están controlados por la concentración de la sal metálica, la relación de hidrólisis, así como por la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Una vez obtenido el material pilareado, su estructura porosa puede modificarse incorporando cantidades controladas de iones metálicos.

La estructura porosa desarrollada por estos materiales ha sido estudiada y modelada por diversos grupos de investigación a partir de los resultados de adsorción de N_2 a baja temperatura (Gil *et al.*, 2008a). La primera información que se obtiene de estos resultados es que los materiales se caracterizan, en general, por presentar tamaños de poros inferiores a 2,0 nm. Se trata por tanto de materiales microporosos caracterizados por una isoterma de adsorción tipo I (véase la Figura 2).

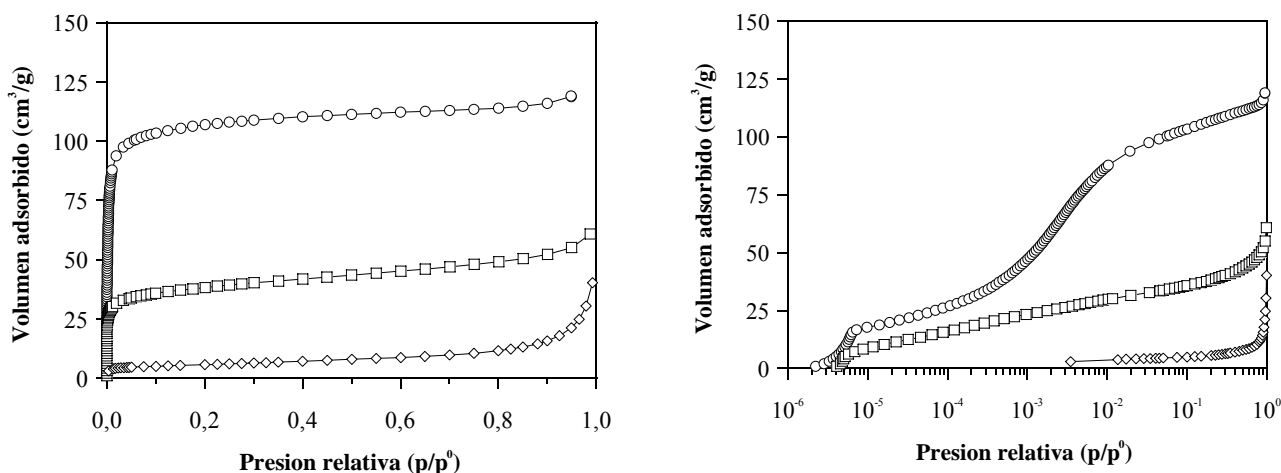


Fig. 2: Adsorción de N_2 a -196 °C. Montmorillonita (\diamond), Al-PILC (\circ), SiAl-PILC (\square) (Gil *et al.*, 2004).

Algunos de los modelos utilizados para obtener las distribuciones de tamaño de microporo son los propuestos por Horvath-Kawazoe y Jaroniec-Gadkaree-Choma (Gil *et al.*, 2008a) (véase la Figura 3).

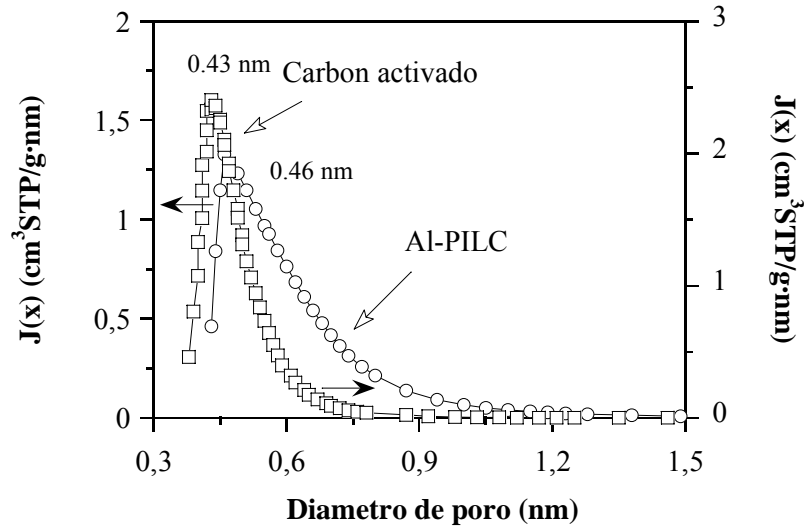


Fig. 3: Distributions de tamaños de microporos obtenidas para una Al-PILC y un carbón activado a partir del método JGC (Gil *et al.*, 2008a).

Para obtener una mejor idea de la estructura se trata de combinar la información que se puede obtener cuando se emplean moléculas de adsorbato de naturaleza diversa como CO₂, CH₄, H₂ y moléculas orgánicas (Gil *et al.*, 2008a). Estos resultados pueden permitir al mismo tiempo evaluar la capacidad de almacenamiento que tienen estos materiales y que se ha propuesto que está relacionada con su volumen de microporos (Gil *et al.*, 2009) (véase la Figura 4).

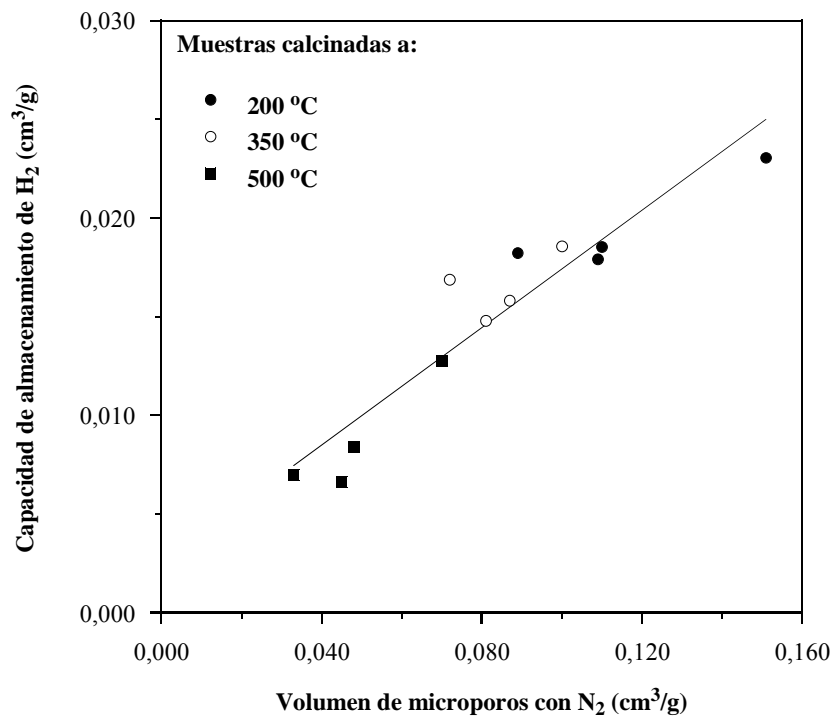


Fig. 4: Efecto del volumen de microporos en la capacidad de almacenamiento de H₂ (Gil *et al.*, 2009).

Una importante vía de funcionalización de los sólidos sintetizados a partir de materiales arcillosos pilareados consiste en incorporar metales u óxidos de metales en su estructura. La mayoría de los cationes que polimerizan formando especies capaces de intercalar materiales arcillosos no son elementos de transición, por lo que sus potenciales aplicaciones se ven reducidas. Una forma de incorporar estos metales al material pilareado es dopando la disolución del polication intercalante, obteniendo una disolución mixta. Impregnar los sólidos pilareados con disoluciones metálicas proporciona otra ruta alternativa (Gil *et al.*, 2000). En este caso, se puede controlar la cantidad de metal incorporado al soporte pilareado.

Algunas aplicaciones de interés medioambiental en las que se utilizan estos materiales son: separación selectiva de gases procedentes de vertederos municipales; depuración de efluentes gaseosos y líquidos con presencia de compuestos orgánicos mediante adsorción y oxidación catalítica; depuración de efluentes gaseosos con presencia de óxidos de nitrógeno mediante reducción catalítica; nuevos procesos de síntesis orgánica relacionados con los conceptos de Química Verde; síntesis de combustibles líquidos (Gil *et al.*, 2010). Los objetivos de este trabajo de revisión es presentar una breve exposición de estos procesos en los que las arcillas pilareadas tienen un papel destacado.

ARCILLAS PILAREADAS EN PROCESOS DE ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN SELECTIVA

Muchas industrias de los sectores textiles, papel, plástico, etc., emplean colorantes para teñir sus productos. Debido a su buena solubilidad, los colorantes sintéticos son habituales contaminantes y pueden encontrarse en cantidades traza en las aguas residuales industriales. A título indicativo de la escala del problema, del orden del 2 % de los colorantes que son producidos se descargan directamente en los efluentes líquidos. Debido a las restricciones en el contenido orgánico de los efluentes industriales, es necesario eliminar colorantes de las aguas residuales antes de su descarga. Muchos de estos colorantes son además tóxicos e inclusive cancerígenos, provocando graves problemas en los organismos que viven en el medio acuático. Las aguas residuales que contienen colorantes son muy difíciles de tratar dado que estas moléculas son recalcitrantes, resisten a la digestión aerobia y son estables a la luz, al calor y a los agentes oxidantes.

En los últimos años se han propuesto varios métodos de decoloración físicos, químicos y biológicos (Vandevivere *et al.*, 1998; Robinson *et al.*, 2001). En la práctica y debido a la complejidad de los efluentes a tratar, se necesita una combinación de procesos para alcanzar la deseada calidad de agua de la manera más económica. La adsorción proporciona excelentes resultados en la depuración de colorantes y puede ser utilizada para tratar varios tipos de materiales colorantes (Ho & McKay, 2003; Jain *et al.*, 2003). Muchos sistemas comerciales emplean carbón activo como adsorbente para eliminar colorantes de aguas residuales debido a sus excelentes propiedades de adsorción. Su capacidad de adsorción está relacionada con sus características estructurales y su textura porosa. A pesar de que el carbón activo es el mejor adsorbente, el inconveniente que presenta es su coste. Regenerar este tipo de materiales también es costoso, no siendo un proceso seguro y produciéndose la pérdida de material. Estas son las razones por las que se buscan adsorbentes alternativos. De ahí que se estén estudiando y aplicando materiales naturales, biosorbentes y materiales residuales industriales y agrícolas (Crini, 2006). Podría ser el caso de los minerales de arcilla naturales y modificados químicamente (El Mouzdahir *et al.*, 2010) (véase la Figura 5).

Las características texturales de las arcillas pilareadas hacen que puedan considerarse como posibles adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles y de humedad. Los resultados obtenidos pueden utilizarse también para obtener más información sobre su textura y sobre las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas de la superficie (Gil *et al.*, 2010). Más interés ha suscitado la potencial aplicación de las arcillas pilareadas como adsorbentes selectivos de los componentes del biogas natural: CH₄, C₂H₆, CO₂ y N₂. Con objeto de un mejor uso del CH₄ como fuente de energía, la purificación del gas natural, en general, y de los gases de vertedero, en particular, presenta un gran interés. El gas natural está compuesto fundamentalmente por CH₄ y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos e inertes. Para su uso energético es importante la pureza del gas a utilizar. En el caso del CH₄ procedente de vertederos municipales el principal factor que afecta en la producción de gas

natural es el coste económico de las unidades de separación de pequeña escala. En este tipo de gases el contenido en CO₂ puede ser de hasta un 45 %. De aquí el interés en buscar materiales de bajo costo que puedan enriquecer la corriente de gases de vertedero en CH₄. Con este objetivo las arcillas pilareadas han sido propuestas como eficaces materiales que permiten obtener corrientes enriquecidas en CH₄ (Pires *et al.*, 2008).

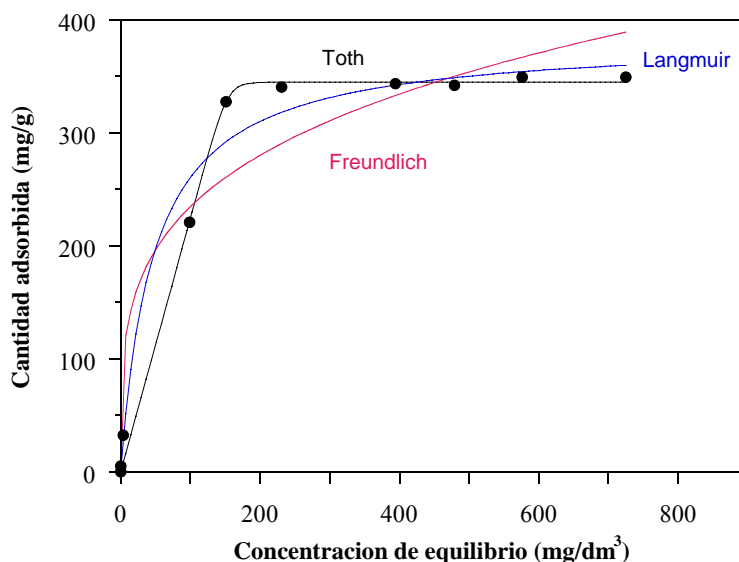


Fig. 5: Adsorción de azul de metileno en minerales de arcilla (El Mouzdahir *et al.*, 2010).

ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

La concentración en el agua de contaminantes recalcitrantes está continuamente aumentando debido a que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales no son totalmente efectivas para su eliminación. Por este motivo, existe un especial interés en utilizar tecnologías avanzadas de tratamiento o de depuración de aguas residuales con la participación de catalizadores sólidos. Como procesos de interés cabe citar: Procesos de Oxidación Avanzada (POA) (tratamientos fotocatalíticos de oxidación, oxidación catalítica húmeda, oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno, ozonización catalítica), reducción selectiva de contaminantes en agua, etc. (Centi y Perathoner, 2005).

La efectividad de los POA está relacionada con la generación in situ de radicales hidroxilo (HO•) que son muy reactivos y que reaccionan con la mayoría de las moléculas orgánicas provocando su oxidación a otros productos y finalmente a CO₂ y H₂O. Los radicales hidroxilo se generan en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, siendo necesaria la intervención de O₃, H₂O₂/radiación UV, Fe²⁺/H₂O₂ (reactivo Fenton) y TiO₂/radiación.

Las arcillas pilareadas se han aplicado como catalizadores para tratar contaminantes presentes en aguas residuales. Una gran parte de los estudios se limitan aún a compuestos modelos como el fenol (Busca *et al.*, 2008; Liotta *et al.*, 2009), siendo además este compuesto un contaminante industrial relevante. No obstante las aguas residuales típicas no contienen un único contaminante, pudiéndose obtener resultados totalmente diferentes cuando hay varios compuestos (Centi & Perathoner, 2005). De ahí que hayan aumentado los trabajos en la literatura en los que se estudian los POA catalíticos aplicados a efluentes reales (Kim & Lee, 2004; Caudo *et al.*, 2007).

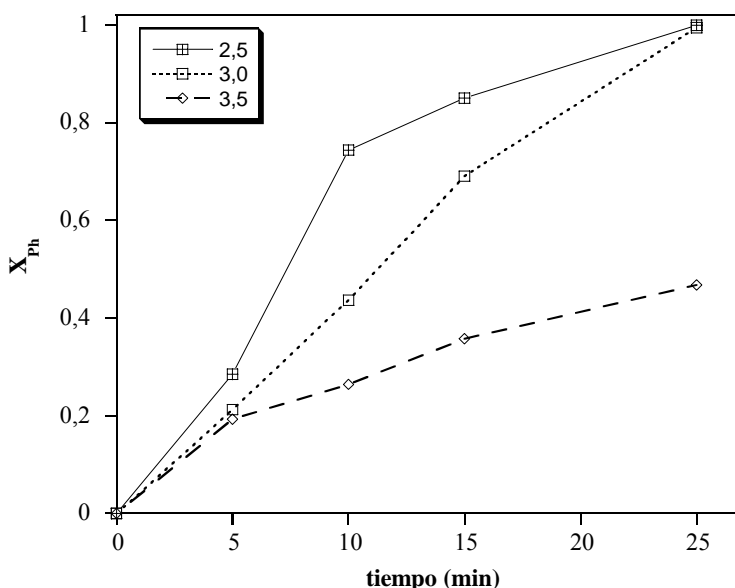


Fig. 6: Efecto del pH en la conversión de fenol utilizando catalizadores de Fe-PILC (Iurascu *et al.*, 2009).

Son varios los parámetros que influyen en la degradación de contaminantes orgánicos utilizando un proceso tipo Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$). En sistemas homogéneos la velocidad de degradación del contaminante se ve afectada por valores bajos y altos del pH. Estas desventajas pueden evitarse empleando un sistema heterogéneo como es el caso de Fe-PILCs (Tatibouët *et al.*, 2005; Ramirez *et al.*, 2007; Iurascu *et al.*, 2009). La temperatura es otro factor importante en este tipo de procesos porque puede afectar no sólo a la reacción sino también a la estabilidad del peróxido de hidrógeno y favorecer la lixiviación de la fase activa (Guo & Al-Dahhan, 2003; Herney-Ramirez *et al.*, 2008) (véase la Figura 6).

ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES DE OXIDACIÓN COMPLETA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV)

La emisión a la atmósfera de COV procedentes de actividades industriales presenta efectos potencialmente perjudiciales sobre el medio ambiente y sobre la salud pública. Lo cual ha provocado un considerable esfuerzo de investigación y desarrollo de nuevas y de las existentes tecnologías para reducir las emisiones de COV. La incineración térmica es uno de los procesos más empleados para controlar estas emisiones, mediante la destrucción de las moléculas contaminantes. La incineración catalítica es una ruta alternativa para los procesos típicamente térmicos, especialmente con bajas concentraciones de COV (Spivey, 1989). La eficacia de eliminación está por encima del 99 % y así se pueden alcanzar los límites legales de emisión más exigentes. La combustión catalítica proporciona la oxidación completa de los COV selectivamente a CO_2 y H_2O a temperaturas entre 200 y 500 °C, sensiblemente inferiores a las necesarias cuando se emplea la combustión térmica, entre 700 y 1200 °C.

La mayor parte de los catalizadores empleados en la oxidación completa de COV están basados en metales nobles, sobre todo de Pd y Pt (Spivey, 1989; Lahousse *et al.*, 1998). Han sido probados catalizadores de formulaciones con propiedades mejoradas basadas en mezclas de Pd o Pt con óxidos de Cu, Mn o Ni (Spivey, 1989). La otra familia de catalizadores de oxidación completa está constituida por los óxidos de metales de transición, fundamentalmente de Co, Cu y Mn (Spivey, 1989; Gil *et al.*, 2006). A temperaturas relativamente bajas, los óxidos presentan en general menor actividad específica que los metales nobles, pero son más resistentes al envenenamiento por halógenos, As, Pb y P (Spivey, 1989).

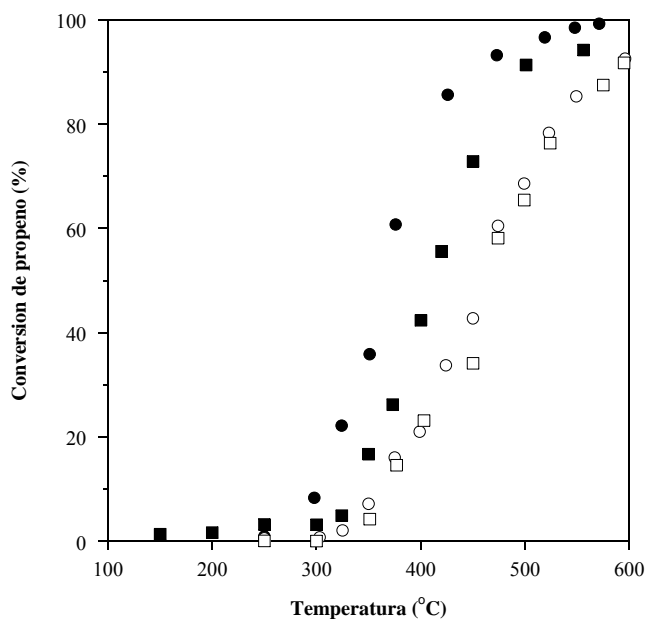


Fig. 7: Conversión de propeno sobre [Co/(M)350]350 (●), [Co/(M-Al)350]350 (■), (M)350 (○) y (M-Al)350 (□) (Gil *et al.*, 2008b).

En varios trabajos recientes, las arcillas pilareadas han sido utilizadas como catalizadores para la oxidación completa de COV, por ejemplo, benceno, cetonas, propeno (Gil *et al.*, 2010). En estos trabajos se indica que además que la actividad intrínseca debida al metal como fase activa, la acidez de naturaleza Brönsted y la superficie específica accesible pueden jugar un papel importante en el comportamiento catalítico de las arcillas. En el caso concreto de catalizadores Co/Al-PILCs y aplicados en la oxidación de propeno se observaron dos hechos (Gil *et al.*, 2008b): por un lado, la presencia de cobalto reduce las temperaturas de oxidación del propeno en comparación con las obtenidas para los soportes y, por otro, las temperaturas de oxidación son superiores cuando se trata de la arcilla pilareada en comparación con la no pilareada (véase la Figura 7).

Estos resultados indican que la naturaleza del soporte y las propiedades ácido-básicas son factores que condicionan la oxidación de propeno, en particular, y de los COV, en general.

ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES EN LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) tienen su origen en procesos de combustión a alta temperatura en los que participa el aire como oxidante. Sus efectos medioambientales están relacionados con la lluvia ácida, el smog fotoquímico, la capa de ozono estratosférico y el efecto invernadero. El control de las emisiones se realiza mediante medidas de prevención y de depuración. Las medidas preventivas consisten en limitar las cantidades de nitrógeno que intervienen en los procesos de combustión y en optimizar estos procesos, donde cabría citar reducir la temperatura de combustión mediante procesos catalíticos. Las medidas de depuración consisten en reducir los NO_x a N₂ empleando procesos catalíticos o no catalíticos. Los procesos catalíticos, también denominados de Reducción Catalítica Selectiva de NO_x (RCS), necesitan la participación de un agente reductor. Los más utilizados son: NH₃, hidrocarburos (oxigenados y no oxigenados), CO y, más recientemente, H₂.

Las arcillas pilareadas han sido utilizadas como catalizadores para la RCS de NO_x. Cuando se emplea NH₃ como agente reductor muestran una mayor eficacia que el catalizador industrial (WO₃,MoO₃)V₂O₅/TiO₂ (Yang *et al.*, 1992). Un aspecto interesante es que no presentan actividad importante para la oxidación de NH₃, no se

desactivan por la presencia de H_2O y de SO_2 . La actividad de estos catalizadores esta relacionada con la acidez de naturaleza Brönsted, pudiéndose controlar mediante la incorporación de iones metálicos o tratamiento con ácidos (del Castillo *et al.*, 1996a). Como vía alternativa al NH_3 como agente reductor, se introducen los hidrocarburos obteniéndose resultados interesantes con acetona y metanol.

ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE OXIDACIÓN VERDE

Los objetivos del desarrollo sostenible son reducir las adversas consecuencias de las sustancias que generamos y usamos. El papel de la química es esencial para asegurar que los próximos productos, materiales y energía sean más sostenibles y menos contaminantes que los actuales. En este sentido aparece la Química Verde cuyo objetivo es reducir o eliminar el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicaciones de productos químicos. Estas ideas a menudo requieren rediseñar productos o procesos químicos y son utilizadas por la catálisis heterogénea.

Las arcillas pilareadas se han aplicado como catalizadores en reacciones de oxidación que utilizan los conceptos de la Química Verde como sería la síntesis de epóxidos a partir de alquenos y la oxidación de fenoles (Gil *et al.*, 2010).

Los epóxidos son importantes reactivos de un gran número de procesos químicos. La producción de epóxidos se lleva a cabo en condiciones homogéneas, originando productos secundarios que afectan al medio ambiente. Es interesante, por tanto, aplicar procesos heterogéneos y productos alternativos para la síntesis de epóxidos. Las arcillas pilareadas con presencia de Cr, Mn y Ni han sido empleadas como catalizadores eficaces en este tipo de procesos (Mata *et al.*, 2009).

La oxidación de fenol con H_2O_2 se utiliza en la industria química para sintetizar derivados hidroxilados. Los procesos de oxidación se producen a partir de la descomposición de H_2O_2 con formación de radicales que atacan el núcleo del fenol para formar el ión fenoxi. Este ión se considera el precursor de los productos que se obtienen en este proceso como son hidroquinona, catecol y benzoquinona, todos ellos importantes intermediarios en la producción de productos utilizados en las industrias fotográfica y de polímeros. La ruta clásica de síntesis de hidroquinona es a partir de la anilina por reacción con ácido sulfúrico y óxido de manganeso. En este proceso se producen cantidades importantes de sulfato amónico y de manganeso. Cuando se utiliza H_2O_2 el principal residuo es agua. La selectividad a los productos de reacción está afectada por la naturaleza del disolvente. Cuando se emplean disolventes próticos, como el metanol, la hidroquinona es el producto más importante. Cuando se emplean disolventes apróticos, como la acetona, el catecol es más importante. Las arcillas pilareadas con TiO_2 han sido aplicadas en esta reacción obteniéndose los comportamientos descritos en función de la naturaleza del disolvente (del Castillo *et al.*, 1996b) (véase la Figura 8).

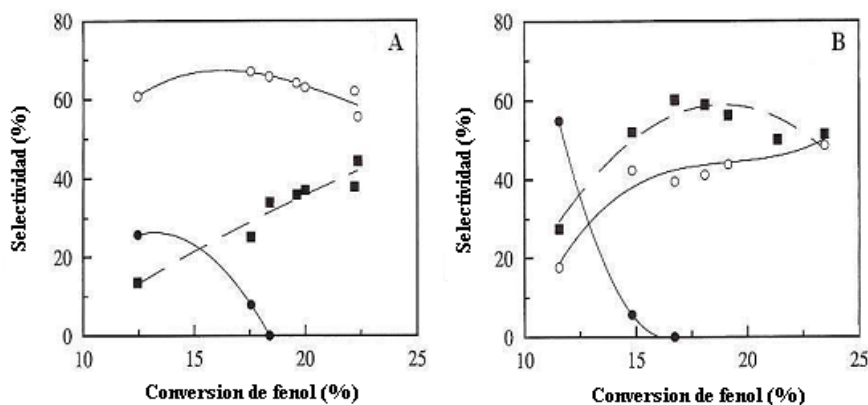


Fig. 8: Selectividad a hidroquinona (\circ), catecol (\blacksquare) y benzoquinona (\bullet) en la hidroxilación de fenol. Metanol (A) y acetona (B) como disolventes (del Castillo *et al.*, 1996b).

ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES

La síntesis de Fischer-Tropsch se usa principalmente en hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis (CO/H_2), mezcla que puede proceder del reformado del carbón o del gas natural. A partir de estas reacciones catalíticas, que constituyen una de las tecnologías más importantes de las denominadas GTL (*Gas-to-Liquids Technologies*), se producen combustibles sintéticos de gran calidad, aprovechando in situ fuentes naturales de energía de difícil transporte y de manera mucho menos contaminante que las tecnologías convencionales. El catalizador empleado tiene que ser altamente activo, para conseguir un buen rendimiento, selectivo, para producir los productos deseados, y estable, para asegurar el funcionamiento correcto de los reactores. El uso de las arcillas pilareadas puede ser particularmente interesante porque la dispersión que se consigue de las fases activas mediante pilarización favorece tanto la actividad y la estabilidad, como el control de la selectividad del proceso (Liu *et al.*, 2009).

CONCLUSIONES

Al tratarse de materiales de origen natural, las arcillas pilareadas han recobrado el interés de un gran número de investigadores. Las tendencias actuales se desmarcan de las aplicaciones clásicas relacionadas con las zeolitas y se centran en las que el sustituido es el carbón activo. Así, por ejemplo, la separación selectiva y depuración de efluentes líquidos tanto por métodos físicos como por métodos químicos son las aplicaciones en las que las arcillas pilareadas cuentan con mayor protagonismo. Los procesos con la etiqueta de *química verde* permiten presagiar un interesante papel en los próximos años de estos materiales microporosos de propiedades ajustables.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado a través de los proyectos financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2003-01255, PHB2005-0077-PC, MAT2007-66439-C02), el Ministerio de Asuntos Exteriores (A/2825/05 y A/6525/06), el Gobierno de Navarra (Resol. 18/2005) y la Universidad Pública de Navarra. Deseo agradecer muy especialmente a los profesores S.A. Korili, R. Trujillano, K.J. Ciuffi, M.A. Vicente y P. Grange, por los trabajos de colaboración que han permitido obtener parte de los resultados que se presentan en esta contribución.

REFERENCIAS

1. Barrer, R.M. & McLeod, D.N. (1955). Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.*: 51, 1290-1300.
2. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. & Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazardous Mater.*: 160, 265-288.
3. Caudo, S., Centi, G., Genovese, C. & Perathoner, S. (2007). Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Appl. Catal. B*: 70, 437-446.
4. Centi, C. & Perathoner, S. (2005). Use of solid catalysts in promoting water treatment and remediation technologies. En: Spivey, J.J. (Ed). *Catalysis. The Royal Society of Chemistry. Cambridge*: 18, 46-71.
5. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technol.*: 97, 1061-1085.
6. Del Castillo, H.L., Gil, A. & Grange, P. (1996a). Selective catalytic reduction of NO by NH_3 on titanium pillared montmorillonite. *Catal. Letters*: 36, 237-239.

7. Del Castillo, H.L., Gil, A. & Grange, P. (1996b). Hydroxylation of phenol on titanium pillared montmorillonite. *Clays Clay Miner.:* 44, 706-709.
8. El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboud, R., Gil, A. & Korili, S.A. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of Methylene Blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination:* 250, 335-338.
9. Gil, A., Gandia, L.M. & Vicente, M.A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic application of pillared clays. *Catal. Rev.:* 42, 145-212.
11. Gil, A., Yu Cherkashinin, G & Korili, S.A. (2004). Fractal dimension of a pillared montmorillonite from nitrogen adsorption at 77 K. *J. Chem. Eng. Data:* 49, 639-641.
12. Gil, A., Vicente, M.A. & Korili, S.A. (2006). Effect of the nature and structure of pillared clays in the catalytic behaviour of supported manganese oxide. *Catal. Today:* 112, 117-120.
13. Gil, A., Korili, S.A. & Vicente, M.A. (2008a). Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catal. Rev.:* 50, 153-221.
14. Gil, A., Trujillano, R., Vicente, M.A. & Korili, S.A. (2008b). Structure evolution of Co/alumina-pillared clay catalysts under thermal treatment at increasing temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.:* 47, 7226-7235.
15. Gil, A., Trujillano, R., Vicente, M.A. & Korili, S.A. (2009). Hydrogen adsorption by microporous materials based on alumina-pillared clays. *Int. J. Hydrogen Energy:* 34, 8611-8615.
16. Gil, A., S.A. Korili, R. Trujillano & M.A. Vicente, (2010). Pillared Clays and Related Catalysts. Springer, New York.
17. Guo, J. & Al-Dahhan, M. (2003). Kinetics of wet air oxidation of phenol over a novel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.:* 22, 5473-5481.
18. Herney-Ramirez, J., Lampinen, M., Vicente, M.A., Costa, C.A. & Madeira, L.M. (2008). Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-based Fenton-like Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.:* 47, 284-294.
19. Ho, Y.S. & McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochem.:*38, 1047-1061.
20. Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A. & Gil, A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.:* 43, 1313-1322.
21. Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A. & Suhas, H. (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazardous Mater.;* B101, 31-42.
22. Kim, S.C. & Lee, D.K. (2004). Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes. *Catal. Today:* 97, 153-158.
23. Krenske, D., Abdo, S, van Damme, H., Cruz, M. & Fripiat, J.J. (1980). Photochemical and photocatalytic properties of adsorbed organometallic compounds. 1. Luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and chromium(III) in clay membranes. *J. Phys. Chem.:* 84, 2447-2457.
24. Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., *et al.* (1998). Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst. *J. Catal.:* 178, 214-225.

25. Liotta, L.F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G. & Librando, V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazardous Mater.:* 162, 588-606.
26. Liu, Y., Murata, K., Okabe, K., Inaba, M., Takahara, I., Hanaoka, T., *et al.* (2009); Selective hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes to high-quality diesel fuel over Pt-promoted polyoxocation-pillared montmorillonites. *Top. Catal.:* 52, 597-608.
27. Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M.A., Korili, S.A., Gil, A., Belver, C., *et al.* (2009). (Z)-cyclooctene epoxidation and cyclohexane oxidation on Ni/alumina-pillared clay catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.:* 124, 218-226.
28. Pires, J, Bestilleiro, M., Pinto, M. & Gil, A. (2008). Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures. *Sep. Purif. Technol.:* 61, 161-167.
29. Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Mata, G., Vicente, M.A., Rojas-Cervantes, M.L., *et al.* (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B:* 71, 44-56.
30. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.:* 77, 247-255.
31. Spivey, J.J. (1989). Complete catalytic oxidation of volatile organics. En: Bond, G.C. y G. Webb (Eds). *Catalysis. The Royal Society of Chemistry, Cambridge:* 8, 158-203.
32. Tatibouët, J.M., Guelou, E. & Fournier, J. (2005). Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. *Top. Catal.:* 33, 225-232.
33. Varma, R.S. (2002). Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron:* 58, 1235-1255.
34. Vandevivere, P.C., Bianchi, R. & Verstraete, W. (1998). Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.:* 72, 289-302.
35. Yang, R.T., Chen, J.P., Kikkiniades, E.S., Cheng, L.S. & Cichanowicz, J.E. (1992). Pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Ind. Eng. Chem. Res.:* 31, 1440-1445.