



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.
POSGRADO**

**SINTESIS DE UN SOPORTE DE CATALIZADOR
MACRO Y MESO POROSO A PARTIR DE
MONTMORILLONITAS DESLAMINADAS
INTERCALADAS CON SiO₂.**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en
Ciencias en Materiales presenta:

ARMANDO GARCIA REYES

Director de Tesis: Dr. Alfredo Aguilar Elguézabal.

Chihuahua, Chih., Marzo de 1999.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por las bendiciones.

A mis **padres** y **hermanos** por el apoyo esfuerzo prodigados.

A mi **esposa** e **hijos** por su comprensión y apoyo.

Al **Dr. Alfredo Aguilar** por su dirección y asesoría para la realización de esta tesis.

A **Luis de la Torre** y a **Daniel** Técnicos de laboratorio por su contribución y apoyo en los trabajos realizados en caracterización de materiales.

Y a todas las personas que de alguna manera ayudaron a la realización de este trabajo.

RECONOCIMIENTOS

Al **Ing. Luis de la Torre, Técnico del laboratorio de catálisis, por su colaboración en** los trabajos de análisis para la realización de esta tesis y su percepción tan aguda (por así decirlo) sobre este tema.

A los técnicos **Enrique Torres Moye, Ing. Daniel Lardizábal e Ing. Silvia Miranda**, por su colaboración en los trabajos de DRX, Análisis Térmico, y análisis químicos respectivamente

INDICE.

| | |
|---|----|
| I.- INTRODUCCION. | 2 |
| 1.1 Cracking catalítico. | 2 |
| 1.2 Catalizadores industriales para FCC. | 4 |
| 1.3 Arcillas apilaradas. | 7 |
| 1.4 Hipótesis. | 8 |
| 1.5 Objetivo de la tesis. | 8 |
| II.- MATERIALES Y METODOS. | 11 |
| 2.1.- Métodos analíticos. | 11 |
| 2.1.1 Análisis estructural TGA-DTA. | 11 |
| 2.1.2 Análisis mineralógico XRD. | 13 |
| 2.1.3 Análisis textural BET. | 14 |
| 2.1.4 Análisis químico ICP. | 16 |
| 2.1.5 Distribución de tamaño de partícula (Análisis de Sedigraph). | 16 |
| 2.2.- Materiales y métodos de síntesis. | 18 |
| 2.2.1 Preparación de Arcillas. | 19 |
| 2.2.2 Preparación de Aerosil-200. | 19 |
| 2.2.3 Diálisis. | 20 |
| 2.2.4 Métodos de síntesis. | 20 |
| 2.3 Síntesis de soportes. | 22 |
| 2.3.1 Síntesis a partir de Arcilla y Sílice hidrofílica (A-200 grado reactivo). | 22 |
| 2.3.2 Síntesis a partir de arcilla y Sílice hidrofóbica (A-200 grado industrial). | 24 |
| 2.3.3 Observación del estado de defloculación de arcillas (Microscópio Óptico de luz polarizada). | 26 |
| III.- RESULTADOS Y DISCUSIONES. | 28 |
| 3.1 Preparación de arcillas. | 28 |
| 3.2 Preparación de Sílice. | 35 |
| 3.3 Síntesis de soportes. | 42 |
| 3.3.1 Síntesis de soportes a partir de arcilla y sílice grado reactivo | 42 |
| 3.3.2 Síntesis de soportes a partir de arcilla y sílice grado industrial | 53 |
| IV.- CONCLUSIONES. | 57 |
| 4.1 Trabajos futuros. | 58 |
| BIBLIOGRAFIA. | 59 |
| APENDICE 1 | 62 |

RESUMEN

De acuerdo a la literatura consultada, no existe en procesos industriales de FCC, un material adecuado para el tratamiento de crudos de petróleos pesados, ya que los materiales que se han sintetizado en laboratorio o en forma industrial, tales como las zeolitas tienen una distribución de tamaños de poros de 8 Å como máximo, como es el caso de la zeolita denominada ZM5. En arcillas apilaradas se han obtenido diámetros de entre 40 Å y 100 Å para arcilla apilaradas y deslaminadas, esto debido probablemente a los problemas de escalamiento de estos procesos desarrollados a nivel laboratorio.

En este trabajo, se presentan algunos métodos para sintetizar soportes de catalizador a base de arcillas deslaminadas de montmorillonita, estabilizadas con nanopartículas de aerosil-200 (A-200) con estructura meso y macroporosa (30-50 Å de diámetro de poro) y área superficial BET entre 250-260 m²g⁻¹ y estable térmicamente hasta 700 °C. Se han desarrollado métodos de desfoliación e intercalación de arcillas del tipo de la montmorillonita, mediante la aplicación de técnicas de diálisis y ultrasonido a las suspensiones de arcilla - A-200, que permiten suponer que estos procesos pueden ser fácilmente escalados a procesos industriales para la producción de soportes de catalizadores a base de arcillas estabilizados con nano partículas de sílice (SiO₂).

ABSTRACT

According to the consulted literature, does not exist in industrial processes of FCC, a suitable catalysts for the treatment of heavy crude oil, since materials which have been synthesized in the laboratory, such as zeolites have a maximum pores size distribution of 8 Å, such is the case of the called zeolite ZM5. On the other hand, the pillared and delaminated clay, have been obtained diameters between 40 Å and 100 Å, for pillared and delaminated clays tested as catalysts, this probably due to an impediment of industrial scaling issues of these processes developed at laboratory level.

In this work, are presented some methods to synthesize catalyst supports based on delaminated montmorillonite clays stabilized with silica nanoparticles of aerosil-200 (A-200), such delaminated and stabilized clay have a meso and macro porous structure (30-50 Å pore diameter) and a BET surface area between 250-260 m²g⁻¹ and a thermal stability up to 700 ° C. Whereby the synthesis methods for delamination and stabilizing of montmorillonite clays by intercalation of silica nanoparticles through the application of techniques of dialysis and ultrasound to pillared and delaminate the particles of clay – silica (A-200) developed in the present work, suggest that can be easily scaled to an industrial processes for the production of catalyst supports, using as raw materials a montmorillonite clay and silica nanoparticles (SiO₂).

I.- INTRODUCCIÓN

1.1 Cracking Catalítico.

La transformación del petróleo en combustibles y sustancias básicas para la producción de petroquímicos de amplio uso en la industria farmacéutica, química, de síntesis de plásticos, cosméticos, y otras, involucra una serie de procesos entre los que destaca la fraccionación catalítica de corrientes pesadas del petróleo o fraccionación catalítica en lecho fluidizado (FCC). La importancia de este proceso estriba en su capacidad de convertir moléculas de gran peso molecular (que servirían solamente para producir asfaltos o combustibles pesados de bajo precio) en moléculas útiles para la formulación de gasolina o para el sector petroquímico, cuyo valor final es mucho mayor.

El proceso de cracking catalítico se introdujo en la refinación de petróleo durante la II Guerra Mundial, desde entonces el cracking catalítico (CC) desplazó progresivamente el proceso de cracking térmico, el cual se usaba en todos los procesos para la obtención de fracciones más ligeras del petróleo tabla 1.

Tabla 1.- Proporciones típicas de fragmentos de hidrocarburos C₁, C₂, C₃ y C₄ en los productos de los procesos tanto de cracking térmico como de cracking catalítico¹.

| | % molar de las fracciones C ₁ -C ₄ | | | | Total |
|---------------------|--|----------------|----------------|----------------|-------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | |
| Cracking Térmico | 32 | 21 | 24 | 17 | 100 |
| Cracking Catalítico | 12 | 11 | 29 | 48 | 100 |

Los primeros procesos de cracking catalítico usaban un sistema cíclico de lecho fijo. Estos sistemas fueron desplazados por las unidades de cracking catalítico de lecho fluidizado (FCC), las cuales aumentaron la capacidad de producción de 3.993 millones de barriles/día de crudo a un total de 4.684 millones Barriles/día en los Estados Unidos en 1970 (ver fig. 1).

Desde entonces el proceso de Cracking catalítico ha mantenido una posición privilegiada en la refinación debido a su habilidad para manejar grandes cantidades de crudo y convertirlo en productos líquidos de mayor valor agregado.

El proceso de cracking catalítico se emplea principalmente para la obtención de gasolinas, olefinas C₃/C₄ e isobuteno mediante la descomposición selectiva de los destilados pesados. Ya que las reacciones de cracking son promovidas por un tipo de catalizador especialmente diseñado para esto, las gasolinas producidas por este método contienen compuestos con alto número de octano, así como aromáticos, parafinas ramificadas y olefinas. Debido a que las reacciones de

cracking se llevan a cabo por medio del mecanismo de ion – carbonio, se tienen cantidades relativamente pequeñas de unidades menores que C_3 en los productos. Esto resulta contrastante con los resultados obtenidos con Cracking Térmico el cual se lleva a cabo mediante el mecanismo del radical libre (Considine D. M., 1974).

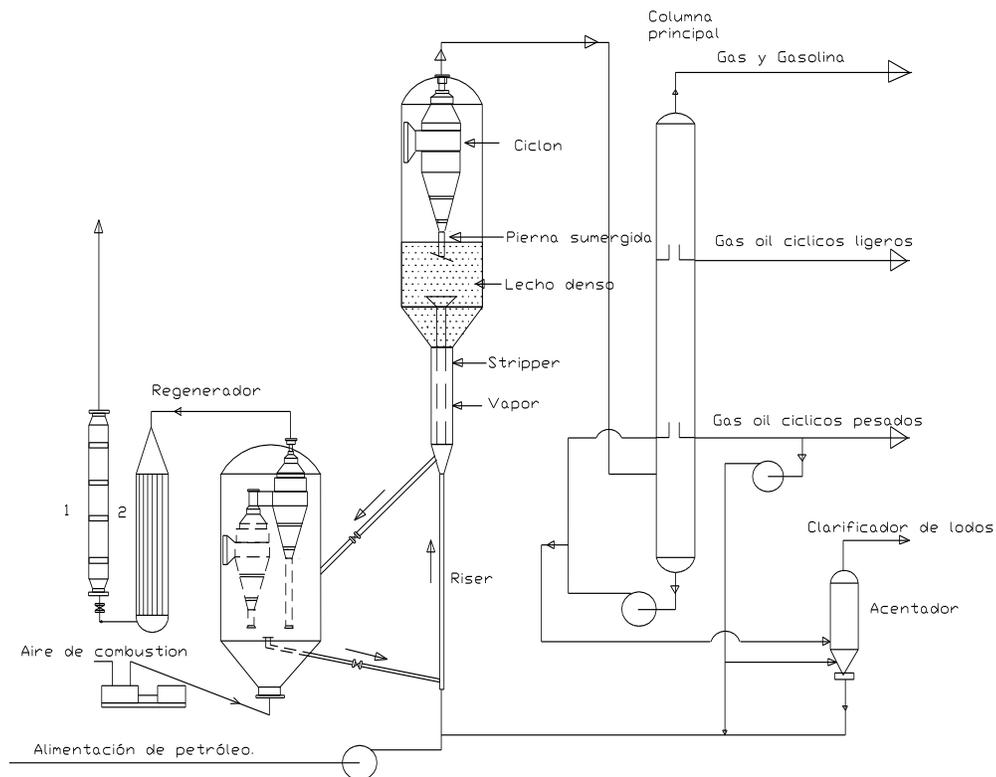


Figura 1.- Proceso de cracking catalítico en fase fluida. (1) Cámara de orificios para la reducción de presión, (2) Generador de la corriente de gas. Tanto el gas como la gasolina de la columna principal se envían a la planta concentradora de gas (Considine D. M., 1974) Chemical and process technology

No deben sorprendernos los desarrollos en el área de la FCC, desde 1963, tanto para procesos como para catálisis, en lugares donde la capacidad se ha expandido hasta un 100% mediante la introducción de los sistemas del proceso catalítico de FCC sin mayores inversiones de capital en las mismas unidades de FCC.

En el presente los cambios en catálisis promueven los avances de la tecnología de proceso para obtener los cambios de equipo necesarios y adaptarlos a las a los

nuevos desarrollos de catalizadores. Para los catalizadores con alto nivel de actividad fue necesario acortar los tiempos de contacto catalizador/crudo; además de bajar las temperaturas de regeneración para disminuir la formación de carbón sobre el catalizador regenerado, desbloqueando la actividad y selectividad de las zeolitas. Afortunadamente se ha trabajado en los catalizadores para mejorar su estabilidad hidrotérmica lo que ha hecho que los catalizadores en condiciones severas sean más resistentes. (Jhons, et all., 1994)

1.2 Catalizadores Industriales para FCC.

Los primeros catalizadores comerciales para el proceso de FCC fueron las arcillas naturales tratadas en medios ácidos. Después, surgieron los materiales sintéticos de alúmina-sílice los cuales típicamente contenían de 10-15 % de alúmina y sustituyeron a las arcillas naturales que se usaban en FCC. Los catalizadores sintéticos de alúmina-sílice fueron más estables y con ello se obtuvieron productos de la FCC de mayor calidad.

En la década de los 50's, se pusieron en uso los catalizadores sintéticos con un contenido mayor de alúmina alrededor de 25 % ya que estos presentaron mayor estabilidad en el proceso de FCC. Todos estos tipos de catalizadores sintéticos eran amorfos, teniendo un arreglo estructural al azar entre los tetraedros de la alúmina y la sílice.

El verdadero salto tecnológico en el proceso del FCC en lo que a la catálisis se refiere fue en la década de los 60's mediante el uso de zeolitas X o Y como catalizadores, el uso de estas zeolitas incrementó substancialmente tanto la selectividad como la actividad del catalizador. Estos materiales fueron significativamente más activos (alrededor de 1,000 veces más) que los catalizadores amorfos de alúmina-sílice, y la mayor selectividad de las zeolitas es debida a una mayor organización de los sitios activos.

Las zeolitas son alúmino-silicatos cristalinos los cuales tienen una estructura porosa regular. Las unidades básicas para la construcción de estos alúmino-silicatos cristalinos son las unidades tetraédricas de sílice y alúmina (Sadeghbeigi y Reza; 1995).

Las zeolitas utilizadas en el proceso de FCC son una versión sintética de las zeolitas naturales las cuales son conocidas con el término genérico de Faujasitas. Se conocen alrededor de 40 diferentes especies de zeolitas naturales y aproximadamente 150 zeolitas sintéticas. De todas éstas, solamente algunas tienen aplicación comercial. En la Tabla 2 se presentan algunas propiedades de las zeolitas sintéticas así como sus principales usos (Sadeghbeigi y Reza; 1995).

Tabla 2.- Propiedades y usos de las principales zeolitas sintéticas.

| Tipo de zeolita | Dimensiones del tamaño de poro (Å°) | Relación Sílice-Alúmina | Procesos de aplicación. |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|--|
| Zeolita A | 4.1 | 2-5 | Producción de detergentes. |
| Faujasita | 7.4 | 3-6 | Cracking Catalítico (FCC) e Hidrocracking |
| ZSM-5 | 5.2 x 5.8 | 30-200 | Isomerización de Xileno, Alquilación de benceno, Cracking catalítico, Conversión de metanol y Eliminación catalítica de parafinas. |
| Mordenita | 6.7 x 7.0 | 10-12 | Hidro-Isomerización, Eliminación catalítica de ceras. |

Las zeolitas que mas se usan par el proceso de FCC son las tipo X, Y y ZSM-5. Esencialmente tanto la zeolita de tipo X como la Y tienen la misma estructura cristalina (ver fig. 2). La mayor diferencia entre estas es que la zeolita X tiene una relación menor de sílice/alúmina que la zeolita Y

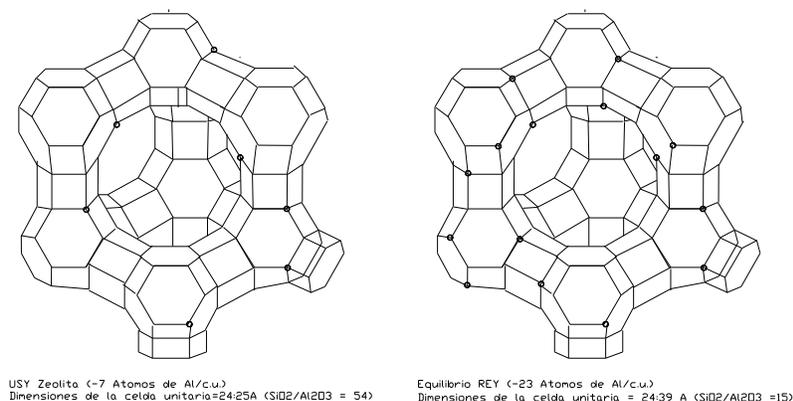


Figura 2.- Geometría de zeolitas USY y REY (Davison Div. y W.R. Grace and Co., 1985)

Otra diferencia significativa es también que la zeolita X tiene una resistencia térmica e hidrotérmica menor que la zeolita Y. Algunos de los primeros catalizadores para FCC contenían zeolitas X, sin embargo, en la actualidad solamente contienen zeolitas Y o alguna variante de la misma.

En 1986 debido a las regulaciones ambientales fue necesario disminuir o eliminar el plomo de las gasolinas para uso en vehículos automotores, esto creó la necesidad de producir gasolinas con alto octano por medio de procesos FCC. Los fabricantes de catalizadores respondieron a este problema ajustando la formulación de las zeolitas, lo cual implicó un cambio en el número de átomos de aluminio en la red de la zeolita.

La remoción de la alúmina incrementó el SAR (Silica Alúmina Ratio), redujo la UCS (Unit Cell Size) y en el proceso redujo los niveles de sodio en la zeolita. Estos cambios incrementaron el octanaje de las gasolinas por medio de un aumento en el contenido de olefinas. Esta zeolita deficiente de alúmina se le llamó

Zeolita Ultraestable Y, o simplemente USY, debido que fue más estable que las zeolitas Y.

Muchos analistas (P.O'conor, et al., 1991) advierten que las reservas mundiales de crudo se encuentran repartidas en proporción de dos a uno al considerar los crudos pesados vs los crudos ligeros. Por tanto es inevitable que la tendencia de del proceso de cracking se dirija hacia el tratamiento de crudos mas pesados. Algunos de los factores que pueden determinar la justificación para el tratamiento de petróleos pesados pueden ser factores de mercado, demandas regionales, consideraciones ambientales así como otros factores económicos. Pero es claro que en el escenario global, se presentará un aumento en el consumo de petróleos pesados.

El aumento de precios de petróleos ligeros que se presentó en 1973 hizo enfrentar a esta industria nuevos problemas, los cuales no se esperaba que se presentaran hasta la década de los 90. Puesto que los petróleos pesados son más baratos, la industria petrolera se enfrenta al dilema de cómo procesar crudos pesados con altas concentraciones de metales y una mayor proporción de moléculas refractarias.

Aunque se cuenta con tecnologías para utilizar este tipo de crudos y darles mayor valor agregado, por ejemplo, obtención de coke y varias opciones por medio de hidroprocesos, la mayoría de las refinerías buscan utilizar estos crudos pesados en procesos baratos tales como el Cracking catalítico en fase fluida (FCC). Por tanto el problema debe de enfrentarse por medio del desarrollo de nuevos catalizadores para FCC y desarrollo de nuevos procesos para ajustarlos a los requerimientos de los nuevos catalizadores que eventualmente se puedan obtener. El problema que presentan las zeolitas para catalizar este tipo de materias primas, es que su tamaño de poros es relativamente pequeño para este tipo de materias primas, así como la gran cantidad de precracking no selectivo que debería tener lugar antes de que las moléculas residuales pudieran reducirse a tamaños aceptables para que sean tratados por zeolitas de tipo USY o ZSM-5 ya que estas tendrían que difundirse a través de los poros de la zeolita los cuales son muy activos y selectivos. Se puede pensar en zeolitas con porosidad grande las cuales pudieran estar constituidas de 16-20 anillos, lo cual parece ser ideal. Aunque este tipo de estructuras son posibles teóricamente (D.E.W. Vaughan, 1988), a la fecha no han sido obtenidas en laboratorio. Dado que estos materiales se encuentran aun en investigación y desarrollo, otra alternativa viable para la solución de este problema puede ser el empleo de arcillas apilaradas o deslaminadas, las cuales presentan características buenas para el proceso de FCC, pero además presentan meso y macroporosidad lo cual puede ser ideal para este tipo de procesos (Mario L. Occelli y Joseph E. Lester, 1985).

1.3 Arcillas apilaradas.

Como se ha mencionado anteriormente el mayor interés en el desarrollo de catalizadores para FCC, es la obtención de catalizadores con meso-porosidad, ya sean zeolitas o arcillas los cuales puedan tratar los crudos pesados.

A este respecto se han obtenido diferentes tipos de arcillas apilaradas o deslaminadas (Mario, et al., 1984; y Mario, et al., 1987) aunque la aplicación a escala industrial no se ha realizado aún. Algunos de los retos que se plantean en la literatura (D.E.W. Vaughan, 1988) para el uso industrial de las arcillas en cualquiera de sus variantes de proceso, apilaradas, deslaminadas, etc. son:

- Uso de arcillas naturales que requieran un refinamiento mínimo para su proceso de apilamiento, deslaminación, etc.
- Utilizar para estos procesos de tratamiento bentonitas de (Ca, Na) sin tener que realizar una homoionización previa de la arcilla (intercambio del ion Ca^{++} por Na^+)
- Simplificar y disminuir los costos de estos procesos.
- Aumentar el diámetro de poros así como la estabilidad térmica e hidrotérmica de estos catalizadores para FCC.

Hasta el momento de realizar este trabajo, no se ha encontrado información de patentes, artículos o reportes, acerca del uso en producción industrial para FCC de arcillas ya que como se mencionó, solo se usan combinaciones de diferentes zeolitas, esto hace suponer que aunque se han realizado amplias investigaciones a nivel mundial referente a los temas de apilamiento, deslaminación e intercalación, aun no se a llegado a una aplicación industrial de los catalizadores propuestos en la literatura, ya sea por restricciones como las planteadas anteriormente u otras que no conocemos.

Como ya se mencionó anteriormente uno de los retos mas importantes para hacer viable el uso de las arcillas, ya sea como catalizadores o como soportes para catalizadores es mediante procedimientos mas económicos para su tratamiento, sin descuidar las propiedades de estabilidad y macroporosidad.

Tanto la Macroporosidad como el costo del proceso de tratamiento de las arcillas, es función directa del tipo de arcilla que se use como materia prima y del material que se use para su intercalación. En la literatura se ha encontrado mucha información acerca del proceso de aplilamiento (métodos y materiales) de las arcillas con diferentes iones de Al^{+++} , Fe^{++} , etc. Mario L. Occelli y Thomas J. Pinnavaia, son dos de los autores con mayor número de artículos reportados a este respecto, en sus artículos *Cracking Selectivity of a Delaminated Clay Catalyst* ; *Preparation and properties of Pillared and Delaminated Clay Catalysts*, solo por citar dos de sus trabajos principales sobre el tema de arcillas deslaminadas, se obtuvieron arcillas con lo que estos autores denominan estructura de casa de cartas, ya que las láminas de montmorillonita se arreglan al azar creando una estructura con macro y microporos. Estas estructuras se obtienen después de

haber apilarado las arcillas con iones como Al^{+++} y otros polioxo cationes metálicos (Al, Zr) (Thomas J. Pinnavaia, 1991; y W. Jones, 1988) el modelo denominado como casa de cartas se representa en la figura 3.

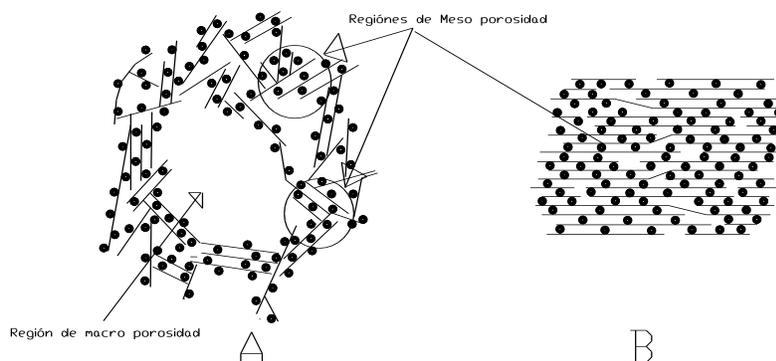


Figura 3.- Representación del modelo de casa de cartas propuesto por Thomas J. Pinnavaia, para arcillas apilaradas y deslaminada. A) Modelo de deslaminación con meso poros y macro porosidad Efecto de casa de cartas, B) Empaquetamiento por capas ordenadas.

Estos materiales se probaron en reacciones de FCC obteniéndose buenos resultados al compararlas con las zeolitas (Mario, et al., 1984).

De acuerdo a esto se propuso un método alternativo para la obtención de arcilla deslaminadas, sin tener que apilarlas primero, esto es, obtener suspensiones de arcillas montmorilloníticas deslaminadas y conservar la estructura con poros grandes (empaquetamiento de casa de cartas), introduciendo partículas de sílice con un material conocido como aerosil-200 (A-200) en este caso con un diámetro de partícula de 120 Å, con lo cual se podría obtener materiales meso y macroporosos.

1.4 Hipótesis:

El intercalamiento de partículas en arcillas montmorilloníticas deslaminadas, evitan el reordenamiento de estas, manteniendo la gran área superficial que estas poseen en estado deslaminado y consiguientemente una estructura macro y meso porosa.

1.5 Objetivo principal.

Desarrollar un proceso para obtener un soporte de catalizadores con características de meso y macroporosidad, a partir de montmorillonita intercalada con SiO_2

Objetivos particulares.

1. Desarrollar el proceso de síntesis de soporte con materiales grado reactivo.
2. Verificar el grado de escalabilidad a nivel industrial del proceso desarrollado mediante el uso de materiales grado técnico para la obtención de estos soportes.
3. Establecer el rango de estabilidad térmica de los materiales sintetizados.

Consideraciones preliminares para el planteamiento experimental de síntesis.

Considerando el caso ideal se tendría lo siguiente:

- a) Partículas de arcilla en forma de paralelepípedos con dimensiones de $1.73 \times 1.73 \times 2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$.
- b) Partículas de Aerosil – 200 esféricas con un diámetro de 120 Å.
- c) El área de la arcilla es de $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y el área del Aerosil – 200 es de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- d) La proporción de la superficie de la arcilla que se quiere cubrir con el A-200, es de un 18 % para dejar suficientes espacios entre partículas de Aerosil-200, por donde se puedan difundir moléculas grandes, como se idealiza en la figura 3.

De acuerdo a las consideraciones anteriores se realizó un cálculo teórico del cual se obtiene la concentración necesaria para la mezcla de A-200 y Arcilla, para cumplir con la consideración del inciso d).

Área de una partícula de A-200.

$$A_{A-200} = \pi \times (120 \text{ Å})^2 = 45239.4 \text{ Å}^2 \quad (\text{Ec.1})$$

Área de circunferencia máxima inscrito por las partículas esféricas de A-200.

$$A_{me} = \pi(120 \text{ Å})^2 \quad (\text{Ec.2})$$

Área de una partícula de arcilla montmorillonítica.

$$A_{Am} = (17500)^2 * 2 = 612500000 \text{ Å}^2 \text{ (Considerando ambas caras)}. \quad (\text{Ec.3})$$

Partículas por gramo de A-200 y Arcilla.

$$N_{particulas A-200} = \frac{\text{Área BET}}{A_{A-200} * 10^{-20}} = 4.42 \times 10^{+17} \text{ partículas A-200 / g} \quad (\text{Ec.4})$$

$$N_{particula de arcilla} = \frac{\text{Área BET}}{A_{Am} * 10^{-20}} = 9.80 \times 10^{+12} \text{ Particulas Arcilla / g}$$

Numero de partículas de A-200 necesarias para cubrir el 18% de la superficie una partícula de arcilla.

$$\text{Numero de partículas de A - 200} = \frac{A_{Am} * 0.18 * 9.80 \times 10^{12}}{A_{me}} = 9.55 \times 10^{+16}$$

$$\text{Peso de A - 200} = \frac{1.22 \times 10^{17}}{4.42 \times 10^{+17}} = 0.216 \text{ gr de A - 200 / gr Arcilla.} \quad (\text{Ec.5})$$

$$\% \text{ de A - 200 en peso} = \frac{0.216 * 100}{0.216 + 1} = 17.8\% \text{ en peso de mezcla arcilla - A - 200}$$

De acuerdo a los cálculos anteriores, los experimentos se plantearon con proporciones de A-200 de alrededor de 17 % en peso de la mezcla total (arcilla - A-200)

II Materiales y métodos.

2.1.- Métodos analíticos.

Análisis estructural.

Una de las características fundamentales de la estructura cristalina de las arcillas es que muestran una gran capacidad para retener agua, ya sea de adsorción, cristalización o composición; esto hace que el estudio de la pérdida de agua por medio de análisis térmico ayude a conocer la estructura del material. Además, teniendo en cuenta las características de los materiales usados en el presente trabajo, es conveniente identificar los grupos superficiales, su acidez y reducibilidad, ya que estos se utilizarán para el proceso de FCC.

2.1.1 Análisis estructural TGA-DTA.

El análisis térmico (AT) incorpora técnicas de evaluación donde la temperatura es la variable principal: el material a analizar se somete a una secuencia de calentamiento o enfriamiento dentro de un rango de temperatura, o simplemente un tratamiento a temperatura constante. En la mayoría de los casos la muestra se calienta a una velocidad constante hasta una temperatura de 1000-1500 °C.

La base principal de las Técnicas de AT es la medición de los cambios en los parámetros de un determinado material en función de un programa térmico seleccionado. Le Chatelier (M.M. Le Chatelier, 1887) fue uno de los pioneros en el uso de esta técnica aplicada a las arcillas, encontrando la temperatura de deshidratación de varias de éstas.

Los datos obtenidos por estas técnicas se presentan normalmente como una función de la temperatura o del tiempo, en las unidades apropiadas para cada técnica.

Análisis simultáneo (TGA-DTA).

En la técnica de análisis térmico gravimétrico, el parámetro de estudio en función de la temperatura es la variación del porcentaje en peso de la muestra. Esta es una de las técnicas más antiguas en el campo de la mineralogía de arcillas, donde una de las primeras aplicaciones fue reportada por (Nernst y Riesenfeld, 1903; y Eendlant, 1984) resumen el desarrollo del ATG y muestra sus aplicaciones a distintos tipos de muestras.

El procedimiento de análisis consiste en colocar una muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra se introduce a un horno de alta precisión, y en una atmósfera, que puede ser dinámica o estática, de un gas

determinado. Los cambios en el peso de la muestra, ganancia o pérdida de peso, se registran en función del tiempo o la temperatura teniéndose en cuenta la velocidad de calentamiento.

Las aplicaciones son variadas, pero además de la estabilidad térmica de las muestras, se puede detectar la existencia de diferentes fases presentes por medio de los picos característicos que éstas presentan a diferentes temperaturas, y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción–desorción de moléculas, propiedades ácido–base y reductoras–oxidativas.

Análisis térmico diferencial (DTA).

En general todas las reacciones o cambios de estado son procesos que transcurren con desprendimiento o adsorción de energía clasificándose en exotérmicas o endotérmicas respectivamente. Estos procesos aunque no alteren la composición de la muestra, pueden alterar sustancialmente las propiedades físicas de la misma (dureza, elasticidad, propiedades ópticas, etc.) y pueden tomarse como referencia y control de calidad de los materiales.

La técnica de Análisis Térmico Diferencial (DTA) detecta los cambios de la capacidad calorífica asociados con los cambios de fase y reacciones que puede experimentar la muestra con el cambio de temperatura.

En esencia, el DTA consiste en comparar la temperatura de la muestra con la de un material de referencia que se comporta como inerte en el rango de temperatura de medición y se utiliza como referencia, mientras ambos (muestra y material de referencia) se calientan con la misma velocidad en un mismo horno. Cualquier diferencia de temperatura (ΔT) es detectada y es proporcional al cambio de entalpía.

La diferencia de temperatura medida es:

$$\Delta T = T_m - T_r \quad (\text{Ec.6})$$

Si al calentar el horno, la muestra consume parte de esa energía en producir una reacción química o un cambio físico, entonces $\Delta T < 0$ y el proceso es endotérmico. En cambio si la muestra cede energía, T_m sería mayor que T_r , por tanto $\Delta T > 0$ y el proceso es exotérmico.

La elección de la velocidad de calentamiento es muy importante y depende del proceso que se produzca durante el calentamiento.

Los gráficos que se obtienen son la variación ΔT en función de T_r , donde el área bajo la curva debería ser proporcional a la entalpía del proceso; en la práctica esto no es real debido a la pérdida o ganancia de calor entre las muestras y el aparato. Aunque en los equipos modernos este efecto se ha disminuido, esta técnica se

considera una técnica cualitativa, pero importante en la determinación de los tipos de procesos involucrados en función de la temperatura.

Equipo Utilizado.

El equipo utilizado para las mediciones de TGA-DTA simultáneos fue de la marca TA Instruments, modelo STD 1960. El instrumento es controlado por medio de una computadora y opera con el diseño de flujo de calor. Tienen posibilidades de utilizar hasta 15 rampas de temperatura para el estudio de reacciones endotérmicas y exotérmicas.

Consiste de un horno de alta temperatura con dos portamuestras gemelos e igualmente cargados con la referencia y la muestra problema. Los componentes principales del sistema son los termopares de Pt y Pt-Rh los cuales miden la temperatura de la muestra y del material de referencia, y por tanto la señal diferencial ΔT .

Características Técnicas principales.

| | |
|--|---|
| Rango de temperatura : | desde ambiente a 1500°C |
| Precisión de temperatura: | ± 0.01 °C |
| Velocidad de calentamiento y enfriamiento: | 0.1 – 100 °C/min. |
| Temperatura mínima de incremento: | 0.1 °C/min. |
| Enfriamiento del horno: | manual con aire. |
| Atmósferas: | Estáticas o dinámicas con aire, N ₂ , O ₂ , Ar, He, principalmente. |

2.1.2 Análisis mineralógico XRD.

El estudio de la composición mineralógica se realizó por la técnica de difracción de Rayos-X, La cual también se utilizó para analizar los cambios relacionados con la estructura producidos en los nuevos materiales obtenidos (ver apéndice 2).

Equipo utilizado.

Se utilizó un difractómetro de la marca Philips TW 3050, modelo X'PERT MPD, ($\theta:2\theta$). El tubo de rayos X trabaja a una tensión de 40 KV con una intensidad de corriente de 30 mA. El ánodo es de cobre y el material filtro para la obtención de la radiación $K\alpha$ es de níquel. La longitud de onda de la radiación $K\alpha$ del cobre utilizado es de 1.54 Å.

Los difractogramas se obtuvieron por el método del polvo. Las medidas realizadas por el método de $\theta:2\theta$, se realizaron con barridos en 2θ desde 5 a 75°, con un paso de 0.02° (2θ) y un tiempo de captura de 7.7 seg.

Se utilizaron dos rendijas de recepción, de 3 y 1 mm, y una divergencia de 2mm.

2.1.3 Análisis Textural BET.

Comprende el conocimiento de la disposición espacial de la materia de los materiales en estudio y requiere, fundamentalmente, la determinación del área superficial y la porosidad de la muestra.

El análisis de la textura de los catalizadores, en particular de las arcillas, tiene un papel muy importante en la caracterización de las distintas etapas del proceso de síntesis.

La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse, como señalan Herman y Calvo (Brunauer, Emmett y Teller., 1938), las siguientes:

Area superficial: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^2/M (L: longitud, M: masa).

Volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^3/M .

Radio de poro: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comporta igual que el poro real.

Una mejor descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la “distribución de tamaños de poros”, que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución de porosidad se puede deducir que radios son los mas frecuentes y en que cantidad se encuentran.

La IUPAC (Gregg y Sing., 1967) hace las siguientes distinciones de acuerdo al tamaño de poro.

Microporos: <2 nm

Meso poros: entre 2 y 50 nm

Macroporos: > 50 nm

Para la medida de estas variables, hay dos técnicas especialmente difundidas, la adsorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de Mercurio (ver apéndice 2).

Equipo utilizado

Para el análisis de las muestras se utilizo un equipo volumétrico de desorción de nitrógeno, marca QUANTACROME AUTOSORB-1 con las siguientes características:

| | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Medidas de presión, rango: | 0 a 1 atm |
| Relación de presión (P/Po) mínima: | 0.00001 |
| Resolución de nitrógeno: | 0.52 mm Hg. |
| Precisión del transductor: | ±0.1% en lectura a escala total |

Sistema de vacío.

Bombas rotatorias: 2 bombas turbomoleculares independientes para desgasificación y análisis.

Vacío alcanzado: 2×10^{-6} atmósferas.

Sistema de desgasificación.

Rango de temperatura: Desde ambiente hasta 350°C con mantas calefactoras en porta muestras de vidrio.

Selección: Digital, con incrementos de 1°C.

Precisión: ± 10°C.

Gas de llenado: El mismo para medir la presión de saturación P_o , nitrógeno.

Sistema de nitrógeno líquido.

Capacidad: Dewar de 1.9 l que mantiene su nivel para el análisis durante 60 hs sin necesitar reposición.

La programación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un ordenador PC con el paquete de CUANTACROME AUTOSORB-1 bajo windows 95.

Condiciones de análisis

Las muestras entre 0.3 y 0.8 g, se desgasificaron previamente a 250 °C durante 12 h, hasta llegar a completar este proceso, con una presión final del orden de 1×10^{-3} mmHg.

Se adoptó una tabla de presiones adecuada para la toma de datos haciendo un estudio previo, tanto para la adsorción como para la desorción.

El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio, a temperatura de nitrógeno líquido, -196°C (77K).

De los primeros datos, a presiones relativas inferiores a 0.2, se obtuvo el área superficial (Ec. 13 ver apéndice 2), tomando como referencia la superficie transversal de la molécula de N_2 (0.162 nm^2) y aplicando la ecuación BET (Ec.10 ver apéndice 2).

2.1.4 Análisis químico ICP

Análisis elemental, para obtener la composición de los materiales, se utilizó un equipo de Espectroscopía Acoplada con Plasma, (ver apéndice 2).

Equipo utilizado

Para el análisis de las muestras se utilizó un equipo Thermo Jarrell-Ash TJA con las siguientes características principales:

| | |
|-------------------------------------|---|
| Sistema de inyección de la muestra: | Muestras líquidas con nebulizador neumático, corriente de Argón. |
| Nebulizador concéntrico: | Nebulizador de vidrio de alta resistencia al HF, auto aspirado, con bomba peristáltica. |
| Fuente de emisión de plasma: | Antorcha de argón, con enfriamiento de agua, energía de radio frecuencia 40 MHz, potencia de 0.6-1.5 KW. |
| Optica: | Sistema policromador, tubo fotomultiplicador a vacío y detector CID (Charge Injection Device) detector integral de estado sólido bidimensional. |
| Sistema de lectura: | Computador PC conectado al equipo para convertir intensidades a concentraciones, |

La programación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un ordenador PC bajo windows 95.

2.1.5 Distribución de tamaño de partícula. (Análisis de SEDIGRAPH).

Esta técnica determina la distribución de tamaños de partícula en una suspensión acuosa, tomando como principio de análisis, la ley de Stokes y la teoría de sedimentación. La suspensión es introducida en una celda con ventanas transparentes a los rayos X, los cuales pasan a través de la suspensión; el haz de rayos X es dispersado cuando choca con alguna partícula y los rayos X que logran pasar inciden sobre un detector de estado sólido el cual mide la intensidad de rayos X incidentes, transformándola en una señal de voltaje la cual se correlaciona con la concentración de partículas.

Para poder correlacionar la intensidad de rayos X detectados con la concentración se realiza primeramente un barrido a todo lo largo de la ventana con la suspensión en agitación, la intensidad de rayos X detectados corresponde al 100% de concentración de partículas, después se desplaza la celda de tal manera que el haz de rayos X incida sobre la parte superior de la misma tomando las lecturas de intensidad a diferentes alturas de la celda de acuerdo a la figura 4.

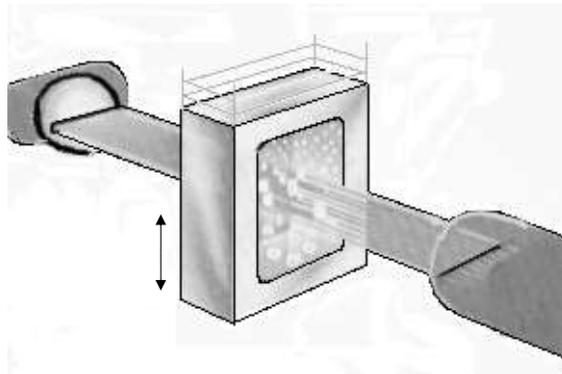


Figura 4.- Esquema representativo del sistema de análisis del Sedigraph fuente de rayos X celda y sistema de detección.

Preparación de la muestra.

Se prepara una suspensión de 1.5 g de arcilla en 50 ml de solución al 0.01% de hexametafosfato de sodio en agua destilada, esta suspensión se agita en una placa con agitador magnético a 200 RPM durante 10 min, después de lo cual, se trata con ultrasonido durante 20 min, para asegurar que las partículas de la suspensión estén dispersas.

Características del equipo

| | |
|--------------------------------|--|
| Módulo de control multitareas. | Proporciona control automático y simultáneo de las condiciones de operación del Sidigraph |
| Rango de análisis. | Partículas desde 300 a 0.1 μm de diámetro esférico equivalente. |
| Conteo completo de partículas. | El Sedigraph cuenta todas las partículas presente en la muestra dentro de la celda, incluyendo aquellas que están fuera del rango seleccionado para el análisis. |
| Computadora PC. | Computadora PC para la recolección y manejo de datos y gráficos. |
| Software 5.1 Micromeritics. | Software para el procesamiento de datos y control del análisis. |
| Marca y Modelo de equipo. | Micromeritics; S100. |

2.2.-Materiales y Métodos de Síntesis.

Aerosil – 200.

También conocida como sílice pirogénica tabla 3, es un material producido por (Degussa Alemania), se compone de partículas esféricas. Este material es obtenido mediante la hidrólisis de compuestos de silicio volátil en una llama de gas detonante. Durante este proceso se precipita dióxido de silicio en partículas extremadamente finas.

Tabla 3.- Características del Aerosil – 200.

| Característica | Unidades | Aerosil – 200. |
|---|-------------------|----------------|
| Comportamiento frente al agua | | Hidrófilo |
| Aspecto | | Esponjoso |
| Superficie según BET ¹ | m ² /g | 200 ± 25 |
| Tamaño medio de las partículas primarias | Nanómetros (nm) | 12 |
| Densidad aparente ² | g/l | 50 |
| Pérdidas por secado ³ (2h a 105°C) | % | <1.5 |
| Pérdidas por calcinación ^{4,7} (2 h a1000°C) | % | <1 |
| pH ⁵ (en dispersión acuosa 4%) | | 3.6 – 4.3 |
| SiO ₂ ⁸ | % | >99.8 |
| Al ₂ O ₃ ⁸ | % | <0.05 |
| Fe ₂ O ₃ ⁸ | % | <0.003 |
| TiO ₂ ⁸ | % | <0.03 |
| HCl ^{8,11} | % | <0.025 |
| Residuos de tamizado ⁶ (según Mocker, 45μ) | % | <0.05 |

- 1 Según DIN 66 131.
- 1 Según DIN ISO 787/X, JIS K 5101/21.
- 2 Según DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21.
- 3 Según DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23.
- 4 Según DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24.
- 5 Según DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20.
- 6 Referido a sustancias calcinadas durante 2 h a 105°C.
- 7 Referido a sustancias calcinadas a durante 2 h a 1000°C.
- 8 Embalaje especial anti humedad.
- 9 En agua: acetona metanol = 1:1.
- 10 El contenido de HCl es parte integrante de las pérdidas por calor.
- 11 Contiene aprox. 1% de carbonato ligado químicamente.
- 12 Contiene aprox. 5% de carbonato ligado químicamente.
- 13 Contiene aprox 7% de carbonato ligado químicamente.
- 14 Contiene aprox 3.5% de carbonato ligado químicamente.

Arcilla BMOPC (Montmorillonita Sódica).

Esta arcilla se obtuvo por métodos de sedimentación en continuo de acuerdo a la metodología descrita por (Prieto, 1997).

PERCOL-789

Floculante grado industrial que es distribuido por la compañía Allied Coloid Inc (USA). El nombre comercial del producto es PERCOL-789, siendo este una mezcla de Copolimero de Poliacrilamida y Acido Adípico.

Método de preparación de la solución floculante PERCOL-789.

Se prepara una suspensión al 0.1% w/w de PERCOL-789, disolviendo 0.6 g de PERCOL-789 en 200 ml de H₂O desionizada agitando en placa con agitación magnética a 200 RPM hasta disolución del sólido, después de esto se agregan 400 ml de H₂O desionizada para obtener la concentración de 0.1% w/w.

2.2.1 Preparación de arcillas.

a).- Preparación de arcillas por sedimentación (Arcilla BMOPL).

Se preparan 20 g de arcilla en suspensión, 50 ml H₂O/g de arcilla, con agitación continua, agregar 3 g de NaCO₃, y dejar agitándose durante 9 h a temperatura ambiente, el pH de la suspensión es de 11.7, y se deja reposar en una probeta de 1 litro durante 18 h, después de lo cual se separan la $\frac{3}{4}$ partes superiores de la probeta (750 ml) por medio de sifoneo teniendo cuidado de no agitar demasiado la suspensión. Se seca la suspensión recuperada a 120°C durante 12 h.

b).- Método de acondicionamiento de la arcilla para experimentos de síntesis.

Se toman 20 ml de suspensión de arcilla BMO dializada 96 h (en caso de no ser dializada o estar en suspensión, preparar una suspensión de 100ml de H₂O/g de arcilla), la cual tiene una densidad de (1.0587 g/ml), aforar a 423 ml con agua desionizada manteniéndolo en agitación continua, calentar hasta 50°C y mantener en agitación y a 50°C durante 3h.

2.2.2 Preparación de Aerosil-200.

a).- Acondicionamiento de suspensión de Aerosil – 200 grado reactivo para experimentos de síntesis.

Se pesan 0.89 g de A-200 y se suspenden en 423 ml de agua desionizada con agitación continua calentando la suspensión hasta 50°C durante 3h ajustando el pH de la suspensión desde el inicio a 10.5 con una solución de NaOH 0.1 M. Esta suspensión se deja reposar durante 12 h, después de lo cual se somete a

ultrasonido durante 1 h para obtener una suspensión dispersa al observarse al microscopio óptico de luz transmitida (100X) no deberán observarse aglomerados.

b).- Modificación de grupos hidroxilo en superficie para Aerosil – 200 grado industrial.

Cuando se tiene Aerosil – 200 calcinado a 1000 °C este material es hidrófobo por lo que es necesario aumentar la cantidad de grupos OH en la superficie para hacerlo hidrófilo. Esto es posible mediante el tratamiento alcalino de las suspensiones acuosas de A-200 ajustando el pH a un valor de 10 por medio de una solución 0.1 M de NaOH, con calentamiento a 70°C y agitación durante 6 h. Después se deja reposar durante 48 h y al final se trata por una hora en ultrasonido para terminar de dispersar las partículas.

2.2.3 Diálisis.

a).- Diálisis de arcilla BMO purificada en columna:

Se preparan 50g de arcilla en suspensión con 4.2 ml H₂O/ g de arcilla BMOPC, agitándose durante 10 min, esta suspensión se tamiza por malla 200 para separar las partículas grandes. La suspensión así preparada se introduce en membranas tubulares para diálisis de acetato de celulosa con las siguientes características.

| | |
|-----------|----------------------------------|
| Membrana: | Spectra/pore |
| Diámetro: | 22 mm |
| MWCO: | 50,000 |
| Longitud: | 50 cm |
| Volumen: | 150 ml de suspensión de arcilla. |

La membrana llena con la suspensión se introduce en una probeta de 1000 ml, y se llena la probeta con agua destilada hasta rebasar la parte superior de la membrana o completar 1000 ml., se deja reposando durante 96 h. Durante el período de reposo se deberá cambiar el agua de la probeta cada 24 h hasta el tiempo deseado de diálisis, descargando las membranas al final del tiempo determinado.

2.2.4 Métodos de Síntesis.

a).- Método de Síntesis (Deslaminación) con Aerosil – 200 grado reactivo.

Las dos suspensiones obtenidas Arcilla (ver apartado 2.2.1b) y A-200 (ver apartado 2.2.2b), se mezclan con agitación continua a 50°C durante 3 h, después del tratamiento de temperatura, se deja reposar el tiempo predeterminado para cada experimento y al terminar este se somete a secado en corriente de aire. El

material así obtenido se pasa a caracterización de área superficial por el método BET.

b).- Tratamiento con ultrasonido.

La suspensión de A-200 – Arcilla (ver apartado 2.2.3a), después del tratamiento a temperatura y agitación se somete a ultrasonido durante tiempos predeterminados de 20, 40, 60, 80 y 120 min, la suspensión obtenida del ultrasonido se trata por secado o precipitación para obtener el sólido.

c).- Método de precipitación.

A la suspensión obtenida (ver apartado 2.2.3b) se le agrega HCl concentrado hasta obtener un pH de la suspensión de 2 a 2.5, con agitación continua. Después de haber ajustado el pH de la suspensión se agregan 4 ml de solución de PERCOL-789 (Copolimero de Acrilamida) con agitación lenta hasta obtener la formación de flóculos grandes y pesados que se precipitan dejando un sobrenadante de solución acuosa ácida clara.

La suspensión así obtenida se puede filtrar y separar del sobrenadante y secar el sólido húmedo obtenido, o secar directamente en la estufa a 120°C durante 12 h. El material así obtenido se pasa a calcinación o caracterización de área superficial por el método BET.

d).- Método para el tratamiento de calcinación de arcilla Sintetizadas (Deslaminadas).

Este procedimiento permite la estabilización a alta temperatura de la arcilla sintetizada.

En una mufla con control de temperatura y programador para rampas de calentamiento se somete el material al siguiente ciclo de calentamiento tabla 4.

Tabla 4.- Tratamiento térmico para materiales sintetizados, Estabilización a alta temperatura.

| Ciclo de tratamiento térmico para materiales sintetizados (Deslaminados); Rampas | |
|--|--------------|
| Temperatura °C | Tiempo (min) |
| 280 | 5 |
| 370 | 5 |
| 400 | 5 |
| 400 | 3 |
| 35 | 10 |

2.3 Síntesis de soportes.

En las tablas 5 y 6 se describen los tratamientos y métodos experimentales que se utilizaron para la síntesis (Deslaminación) de arcillas mediante el uso de A-200 tanto grado reactivo como grado industrial.

Tabla 5.- Condiciones experimentales para síntesis de soportes con Aerosil-200 grado reactivo proceso de deslaminación.

| Experi- mento. | Tratamiento | Métodos y materiales | Tiempo de envejecimi- ento (h) | Tiempo de secado. (h) |
|-------------------|--|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 62 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Secado ambiente. | Arcilla BMOPL; A-200 grado reactivo; métodos de preparación: 2.2.1a, 2.2.1.b, 2.2.2.a, 2.2.4.a | 60 | 168 |
| 2 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 45 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Secado ambiente. Repetición del experimento 1 con menor tiempo de envejecimiento y secado. | Arcilla BMOPL; A-200 grado reactivo; métodos de preparación: 2.2.1a, 2.2.1.b, 2.2.2.a, 2.2.4.a | 24 | 24 |
| 3 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = (ver gráfica6) m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Secado ambiente. Repetición del experimento 1 con diferentes tiempos de envejecimiento (ver tabla9). Efecto de la diálisis de arcillas y tiempo de envejecimiento sobre la síntesis del soporte (Deslaminación). | Arcilla BMODI(24, 48, 96); A-200 grado reactivo; métodos de preparación: 2.2.1.b, 2.2.2.a, 2.2.3a, 2.2.4.a | 96, 192 y 288 | 24 |
| 4 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 62 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Secado ambiente. Repetición del experimento 3(3a0)1 con menor tiempo de envejecimiento (ver tabla9). Efecto del tiempo de envejecimiento sobre la síntesis del soporte (Deslaminación). | Arcilla BMODI96; A-200 grado reactivo; métodos de preparación: 2.2.1.b, 2.2.2.a, 2.2.3a, 2.2.4.a | 24 | 24 |

Condiciones experimentales para la síntesis de soportes con Aerosil-200 grado reactivo para el proceso de deslaminación.

| Experi- mento | % de A-200 w/w base sólidos para síntesis | %Sólidos en la síntesis. | Acondicionamiento relación H ₂ O(ml) /(g)Arcilla. | Acondicionamiento relación H ₂ O(ml) /(g)A-200. |
|------------------|---|-----------------------------|--|--|
| 1 | 17 | 0.6 | 100 | 476 |
| 2 | 17 | 0.6 | 100 | 476 |
| 3 | 17 | 0.6 | 100 | 476 |
| 4 | 17 | 0.6 | 100 | 476 |

Tabla 6.- Condiciones experimentales para síntesis de soportes con Aerosil-200 (hidrófoba) grado industrial para el proceso de deslaminación.

| Experi- mento. | Tratamiento | Métodos y materiales | Tiempo de Ultrasoni- do (min.) | Tiempo de secado. (h) |
|-------------------|---|--|--|--|
| 5 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 21 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 7.3; Efecto del tratamiento con ultrasonido y centrifugación sobre la síntesis del soporte (Deslaminación). | Arcilla BMOPC; A-200 grado Industrial; métodos de preparación: 2.2.4.b, la arcilla y aerosil se acondicionaron juntos de acuerdo al método 2.2.4a. | 20, 40, 60, 80, 120. | Las suspensiones se centrifugaron a 9400 rpm y se secaron a vacío. |
| 6 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 60 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Efecto del tratamiento con ultrasonido y floculación (Percol-789), sobre la síntesis del soporte (Deslaminación). A-200 industrial Hidrofóbico. | Arcilla BMODI96; A-200 grado Industrial; métodos de preparación: 2.2.4.b, 2.2.4c, la arcilla y aerosil se acondicionaron juntos de acuerdo al método 2.2.4a. | 20, 40, 60, 80, 120. | Las muestras floculadas se secaron a 120°C durante 12h. |
| 7 | Síntesis en condiciones alcalinas; pH= 11.84, área inicial de arcilla = 60 m ² /g.; % de sólidos de la suspensión = 0.6; Efecto del tratamiento con ultrasonido, floculación (Percol-789) y A-200 industrial tratado hidrofílico, sobre la síntesis del soporte (Deslaminación). | Arcilla BMODI96; A-200 grado Industrial; métodos de preparación: 2.2.1a, 2.2.2a, 2.2.2b, 2.2.4a, 2.2.4.b, 2.2.4c, 2.2.4d | 80, 120. | Las muestras floculadas se secaron a 120°C durante 12h. Y se sometieron a tratamiento térmico de acuerdo a 2.2.4d. |

Condiciones experimentales para síntesis de soportes con Aerosil-200 grado Industrial para el proceso de deslaminación.

| Experimento. | % de A-200 w/w base sólidos para síntesis | %Sólidos en la síntesis. | Acondicionamiento relación H ₂ O(ml) /(g)Arcilla. | Acondicionamiento relación H ₂ O(ml) /(g)A-200. |
|--------------|---|--------------------------|--|--|
| 5 | 20 | 7.3 | --- | --- |
| 6 | 20 | 0.6 | --- | --- |
| 7 | 17 | 0.6 | 100 | 436 |

2.3.1 Síntesis a partir de Arcillas y Sílice hidrofílica (A-200 grado reactivo).

Experimentos 1-4.

El planteamiento de este experimento se realizó de acuerdo a la hipótesis propuesta para la obtención de un método de síntesis para catalizadores macro y meso porosos a partir de arcilla Montmorillonítica y Aerosil-200 grado reactivo, tanto los tratamientos y los métodos experimentales se resumen en la tabla 5.

Experimento 2.

Repetición del experimento 1 ver tabla 5 con menor tiempo de envejecimiento y secado.

Experimento 3.

Se planteó un esquema de experimentación (ver tabla 7) para lograr repetir los resultados del experimento 1, usando arcilla purificada en columna (BMOPC).

Se realizó un esquema de experimentación (ver tabla 7), para lograr encontrar la relación de las variables que influyen en el procesos de Deslaminación.

Tabla 7.- Esquema experimental para la comprobación de las variables que influyen en el proceso de síntesis

| PH | Tiempo de reposo en vaso después de Intercalar (días) | Tiempo de diálisis, la preparación de los exp., se describe en la sección 2.2. | | |
|-------------|---|--|--------|---------------|
| | | 24 | 48 | 96 |
| Susp. A-200 | 4 | (1a0)1 | (2a0)1 | (3a0)1 |
| 4-5 | 8 | (1a0)2 | (2a0)2 | (3a0)2 |
| | 12 | (1a0)3 | (2a0)3 | (3a0)3 |

En esta propuesta experimental se contempla la evaluación del efecto de la concentración del Na_3CO_3 en la suspensión de arcilla BMOPC, por medio de la diálisis de la arcilla a diferentes tiempos, para evaluar el efecto del cambio de concentración de sales de sodio y potasio en la síntesis del soporte resultante.

Para verificar el efecto de envejecimiento de la suspensión después de realizar la síntesis con calentamiento y agitación se proponen diferentes tiempos de reposo, antes de dejar secar el material en el ambiente del laboratorio (ver tabla 7).

Experimento 4

Repetición del experimento denominado como 3a01 en la tabla 7, con menor tiempo de envejecimiento. Esta corroboración de resultados se llevo a cabo con arcilla dializada 96h., con el fin de confirmar los resultados obtenidos.

2.3.2 Síntesis a partir de Arcilla y Sílice hidrófoba (A-200 grado industrial).

Como materia prima grado industrial se obtuvieron 10 kg de A-200, siendo las características de este material las mismas que el grado reactivo que se describieron en los experimentos de la sección 2.3.1.

La arcilla bentonítica, es la misma que se utilizó para los experimentos a escala de laboratorio, pero se implementó el método de diálisis como sistema convencional para disminuir la concentración de sales en la arcilla BMOPC.

Se usó como agente floculante Percol 789 como nombre comercial, y es producido por Allied Colloid Inc., el cual es un Copolímero de Acrilamida combinado con Ácido Adípico. Todos estos reactivos son de uso industrial.

Metodología para el escalamiento con materiales grado industrial

1. Experimento (5): con el método desarrollado para la síntesis (Deslaminación) en la sección 2.3.1, sustituyendo el tiempo de envejecimiento por diferentes tiempos de tratamiento a ultrasonido para acortando el tiempo de síntesis, omitiendo el paso de acondicionamiento (2.2.1b y 2.2.2a) de tres horas a 50°C y agitación en placa magnética a 200 rpm tanto de la arcilla como del A-200. Después se sometió a centrifugación la suspensión para separar los sólidos y secar más rápidamente, la suspensión prepara tiene un porcentaje de sólidos de 0.6 a 7.3 base peso.
2. Experimentos (6): Con el método descrito en la sección 2.3.1, se sustituyó el tiempo de envejecimiento por diferentes tiempos de tratamiento a ultrasonido (ver tabla 6). La suspensión obtenida por ultrasonido se trató con aditivos floculantes para precipitar los sólidos y después secarlos a 120°C durante 12 h.

Experimento 5.

Experimento con tratamiento de Ultrasonido.

Las suspensiones obtenidas después de los tratamientos de ultrasonido se centrifugaron para separar el sólido del sobrenadante, la centrifugación se realizó a 9500 rpm durante 20 min., se separó el sólido del sobrenadante acuoso por decantación y el sólido húmedo se sometió a secado al vacío.

Experimento 6.

Tratamiento de Ultrasonido y floculante Percol 789 en solución al 1%. Para la síntesis de soportes se aplicaron las mismas condiciones que se utilizaron en los experimentos de la sección 2.3.1

Experimento 7.

En este experimento se utilizó A-200 tratado para hacerlo hidrofílico de acuerdo al método de preparación 2.2.2b para aumentar la cantidad de grupos hidroxilos superficiales.

2.3.3 Observación al microscopio óptico de la defloculación de arcillas.

El estado de dispersión de las suspensiones se observó y fotografió en un microscopio óptico a 20x y 100x todas las muestras preparadas se observaron a estos aumentos.

- a) Suspensión 0.6 % w/w en sólidos de arcilla BMOPC.
- b) Suspensión 0.6% w/w en sólidos de arcilla BMODI24.
- c) Suspensión 0.21% w/w en sólidos de A-200.

Tratamientos para cada uno de los incisos anteriores.

1. Se tomaron 20 ml de suspensión preparada como se describió en el inciso a), b) y c) se trataron en períodos de 20 minutos con ultrasonido hasta completar 120 min. en cada tratamiento de 20 min. se tomaron fotografías de microscopio óptico de luz transmitida.
2. Se tomaron 20 ml de la suspensión preparada como se describió en el inciso a), d) y c) y se trataron con las siguientes soluciones de aditivos dispersantes: Na_2CO_3 , BaCl_2 , Hexametáfosfato de sodio y Fosfato mono ácido di sódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), los defloculantes se prepararon como se describió en el párrafo de preparación de dispersantes tomando fotografías en cada tratamiento.
3. Como tratamiento adicional a la suspensión de A-200, se controló el pH a 10 agregando NaOH concentrado, tomándose las fotografías del estado de dispersión; después a la suspensión se le agrego hexametáfosfato de sodio para ver el efecto de un pH alcalino y un dispersante.

Se prepararon 200 ml de c/u de las suspensiones de los incisos anteriores y se agitaron durante 3 h a 50°C.

Preparación del dispersante.

Para dispersar los sólidos se agregó el 0.3% en peso de hexametáfosfato de sodio. Se tomaron 1 ml de suspensión preparada al 0.6 %w/w de sólidos teniendo 0.6 g de arcilla, por tanto se necesitaron 167 ml de arcilla para tener 1g de arcilla en suspensión, al cual se le agrego 1.3 mg de defloculante hexametáfosfato de sodio para obtener una buena dispersión.

Tratamiento 1,a)

Se prepararon 200 ml de suspensión de arcilla BMOPC al 0.6% de sólidos, pH de la suspensión 10.5, temperatura 48°C.

Tratamiento 2,a)

Se trató la suspensión de arcilla purificada en columna, con diferentes defloculantes (Na_2CO_3 , BaCl_2 , Hexametáfosfato de sodio ($\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$)), tomándose también fotografías para observar el estado de defloculación.

Tratamiento 1,b)

Se realiza el tratamiento de arcilla dializada tal y como se planteó en el inciso b). La arcilla que se utilizó fue la denominada como BMODI24, repitiendo los tratamientos de ultrasonido que se dieron a la arcilla BMOPC.

Tratamiento 2,b)

Tratamiento de la suspensión de BMODI24 con diferentes defloculantes (Na_2CO_3 , BaCl_2 , hexametáfosfato de sodio ($\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$) y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tomándose también fotografías para observar el estado de defloculación.

Tratamiento 1,c)

Para los experimentos planteados del inciso (c) se preparó una suspensión de A-200 con agua desionizada al 0.21%, además se aumentó el pH de la suspensión mediante la adición de NaOH concentrado hasta alcanzar un valor de pH=10 y después se adicionó Hexametáfosfato de sodio en la proporción calculada para la arcilla, tomándose fotografías en cada caso antes de someter a tratamiento de ultrasonido las muestras.

Tratamiento 2,c).

Se trató la suspensión de A-200 a pH=6.47, con diferentes defloculantes (Na_2CO_3 , BaCl_2 , Hexametáfosfato de sodio ($\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$)), tomándose también fotografías para observar el estado de defloculación.

Nota: Todas las fotografías se tomaron a 20x de aumento y en algunos casos a 100x.

III.- Resultados y discusión:

3.1.-Preparación de arcillas.

Difracción de Rayos X (DRX).

Se caracterizó por Difracción de rayos X la arcilla utilizada como materia prima denominada BMOPC, la cual fue proporcionada por el departamento de catálisis del Centro de Investigación en Materiales Avanzados. También se caracterizaron los productos del tratamiento de esta arcilla Dializada a diferentes tiempos, denominadas, según su tiempo de tratamiento en horas como, BMODI24, BMODI48, BMODI96, correspondientes a 24, 48, y 96 h. de diálisis respectivamente, el procedimiento de diálisis se describió en la sección 2.2.2.

Para identificar los minerales que componen la arcilla BMOPC se realizó una reconstrucción mineralógica, a partir de los resultados de Difracción de rayos X y mediante la observación al microscopio minerográfico. Los resultados de la identificación mineralógica se muestran en la tabla 8.

Tabla 8.- Especies minerales identificadas por DRX en la muestra BMOPC.

| Especie mineral | Formula aproximada |
|---------------------------|---|
| Montmorillonita, regular. | $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Montmorillonita. | $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ |
| Clinoptilolita | $\text{KNa}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}$ |
| Sal Trona. | $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

En esta tabla es de resaltarse el contenido de sal trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ya que esta especie mineral no se encuentra normalmente en los yacimientos naturales de arcilla Bentoníticas, de acuerdo con los proceso de obtención de esta arcilla, se utilizó Na_2CO_3 como agente dispersante en el proceso de separación y purificación de la arcilla, lo cual explica el contenido de este mineral.

También se muestran los resultados de DRX de las muestras dializadas (fases detectadas solo por DRX) tabla 9.

Tabla 9.- Especies minerales identificadas por DRX en las muestras denominadas BMODI48 y BMODi96.

| Especie mineral | Fórmula aproximada |
|--------------------------------|---|
| Montmorillonita.(Hex.) | $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Montmorillonita. (Monoclínica) | $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$ |
| Clinoptilolita | $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ |

De acuerdo a esto el efecto que tiene el tratamiento de diálisis sobre la arcilla BMOPC es el de eliminar sales presentes en la suspensión, esto se comprobará al

ver los resultados de los análisis químicos realizado a estos mismos materiales (ver figura 5).

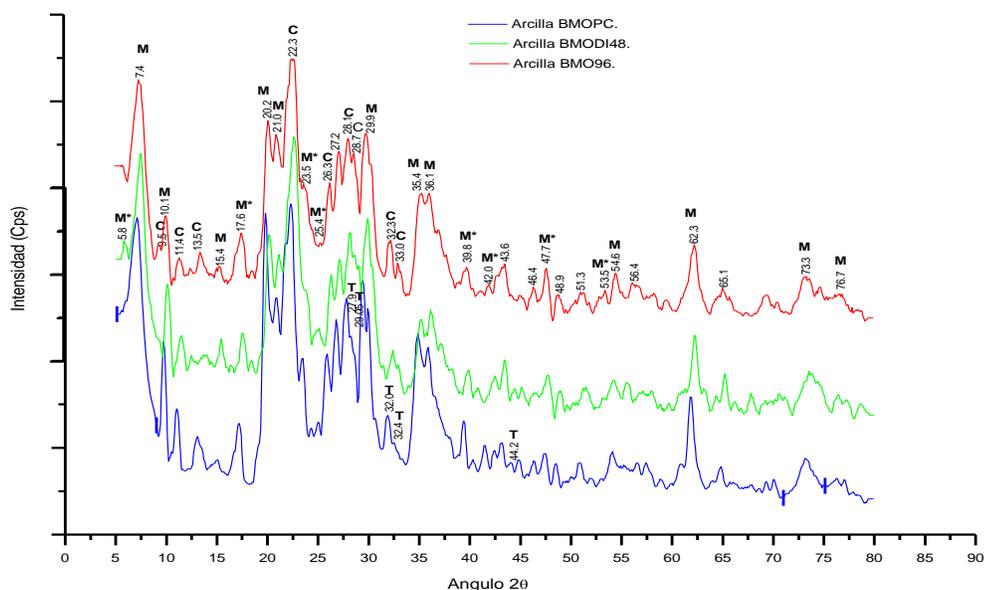


Figura 5.- DRX de la arcilla BMOPC con diferentes tratamientos de diálisis, muestras BMODI48, BMODI96. *M* Montmorillonita (sistema Monoclinico) $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, *M** Montmorillonita-15A (sistema Hexagonal) $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *C* Clinoptilolita (sistema Monoclinico) $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_6(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$, *T* Trona (sistema Monoclinico) $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Carbonato ácido de sodio hidratado.

Análisis químico por ICP.

Se realizaron análisis por ICP para determinar la composición química de las muestras denominadas como BMOPC, BMODI48, BMODI96 y los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10.- Análisis químico de las muestras de Montmorillonita BMOPC, BMODI48, BMODI96. Análisis químico reportado en forma de Óxidos y racionalizado a 100%.

| Muestra. | Al_2O_3 | Ca O | Fe_2O_3 | K_2O | Mg O | Mn O | Na_2O | Si O_2 | Ti O_2 |
|-------------|-------------------------|---------------|-------------------------|----------------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 1.- BMOPC | 13.026 | 1.980 | 2.410 | 1.745 | 2.674 | 0.041 | 6.728 | 71.255 | 0.141 |
| 2.- BMODI48 | 13.932 | 2.070 | 2.557 | 1.245 | 2.859 | 0.044 | 3.386 | 73.758 | 0.150 |
| 3.- BMODI96 | 14.217 | 2.126 | 2.802 | 1.229 | 3.064 | 0.043 | 2.494 | 73.873 | 0.153 |

Se puede observar que el cambio más significativo después del tratamiento por diálisis es en la disminución de la concentración de óxido de sodio (Na_2O) el cual disminuye significativamente junto con el óxido de potasio (K_2O) con lo cual se aumenta la concentración de las demás especies presentes en la muestra. Por tanto se confirma lo observado en los análisis por difracción de rayos X, referente

a que la diálisis es efectiva solo para la eliminación de sales presentes en las muestras de montmorillonita.

Características texturales:

Como características texturales de estos materiales se consideró el análisis de distribución granulométrica (Sedigraph) y el área superficial por el método BET,

Distribución de tamaños de Partículas (Sedigraph).

En la tabla 11 y en la figura 6 se muestra los resultados del análisis de distribución de tamaños de partícula realizado a la muestra denominada como BMOPC, la muestra se dispersó en ultrasonido antes de analizarse por lo que no se consideró necesario realizar el análisis de partícula de las arcillas producto del tratamiento de diálisis, ya que en principio, este tipo de tratamiento no debe afectar al tamaño de partícula.

Como se vio en los resultados de DRX e ICP el efecto del tratamiento de diálisis es sobre la disminución de en la concentración de sales presentes en la suspensión.

Para evitar problemas con la aglomeración de partículas durante el análisis de distribución de tamaño de partícula, se sometió a ultrasonido la suspensión y se agregó un dispersante (Hexametáfosfato de sodio en solución acuosa) para obtener una suspensión estable y homogénea.

Área superficial: $21.77\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Diámetro medio de partículas: $1.73\ \mu\text{m}$

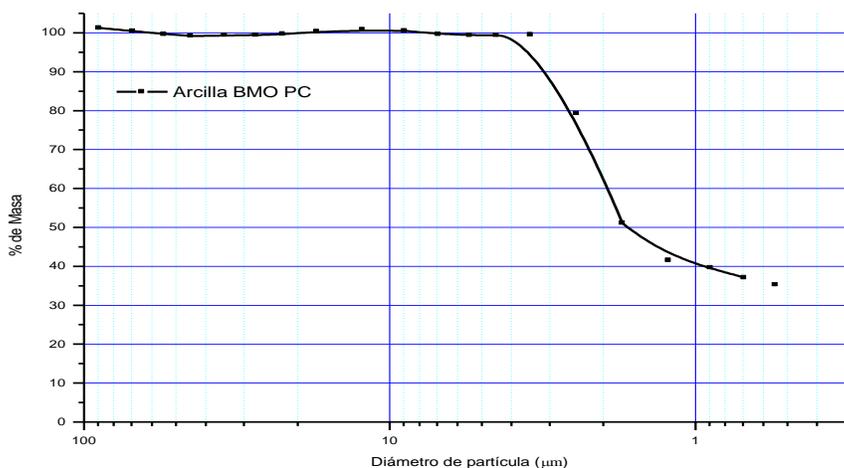


Figura 6.- Análisis de sedigraph de arcilla BMO PC, distribución granulométrica de partículas en % de acumulado de masa vs diámetro de partícula µm.

Tabla 11.- Análisis de Sedigraph para la muestra BMOPC, distribución granulométrica.

Densidad de la muestra = 2.343 g/cm³

Densidad del líquido = 0.9941g/cm³

Viscosidad del líquido = 0.7225 cp

Medio de suspensión: Agua.

Dispersante: Hexametáfosfato de sodio 0.2%

Diámetro medio de partícula = 1.73 µm.

| Diámetro superior µm | Diámetro inferior µm | Diámetro promedio µm | Masa de finos acumulado (%) | Frecuencia de masa (%) |
|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|
| 10.00 | 8.00 | 8.944 | 100.5 | 0.3 |
| 8.00 | 6.00 | 6.928 | 99.6 | 0.9 |
| 6.00 | 5.00 | 5.477 | 99.3 | 0.2 |
| 5.00 | 4.00 | 4.472 | 99.3 | 0.0 |
| 4.00 | 3.00 | 3.464 | 99.5 | -0.1 |
| 3.00 | 2.00 | 2.449 | 79.2 | 20.2 |
| 2.00 | 1.50 | 1.732 | 51.1 | 28.2 |
| 1.50 | 1.00 | 1.225 | 41.5 | 9.6 |
| 1.00 | 0.80 | 0.894 | 39.6 | 1.9 |
| 0.80 | 0.60 | 0.693 | 37.1 | 2.5 |
| 0.60 | 0.50 | 0.548 | 35.2 | 1.9 |

En la tabla 11 podemos ver que el 99% del total de las partículas tiene un tamaño igual o menor a 3.46 µm y el 51% es menor a 1.73 µm (ultrafinos), por lo que es de esperarse que esta arcilla en estado de defloculación estable presente valores de área superficial grandes.

Análisis BET.

Para finalizar la caracterización textural de los materiales de partida para el trabajo experimental tanto con materiales de laboratorio como materiales de grado industrial, se realizó la determinación del área superficial de la arcilla de partida BMOPC así como de las arcillas obtenidas del tratamiento de diálisis de esta misma denominadas: BMODI24, BMODI48, BMODI96.

También se analizó el Aerosil-200 para determinar su área superficial, el tamaño de partícula está fuera de los límites de detección del equipo de Sedigraph, no se obtuvo patrón de DRX ni distribución de tamaño de partícula.

Las gráficas de adsorción-desorción de la arcilla BMOPC y sus diferentes tratamientos de diálisis, así como del Aerosil-200 se muestran en la figura 7, donde se puede apreciar que las arcillas presentan isotermas tipo IV, de acuerdo a la clasificación de (Brunauer, et al., 1938) para sólidos que presentan meso y macroporosidad, sobre todo en las muestras denominadas arcilla BMO dializada 96 h. (BMODI96).

El área superficial de la arcilla BMO es de $21.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y después de ser sometida a un tratamiento de diálisis durante 96 h, su área superficial aumenta entre $61 - 117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

En la figura 7 queda claro que el efecto de la disminución de los iones presentes en la suspensión por efecto del proceso de diálisis es aumentar el estado de dispersión de las partículas de arcilla disminuyendo el estado de agregación de las mismas (ver fotografías 1 y 10 apéndice 1), lo cual explica el aumento de área superficial conforme se aumenta el tiempo de diálisis.

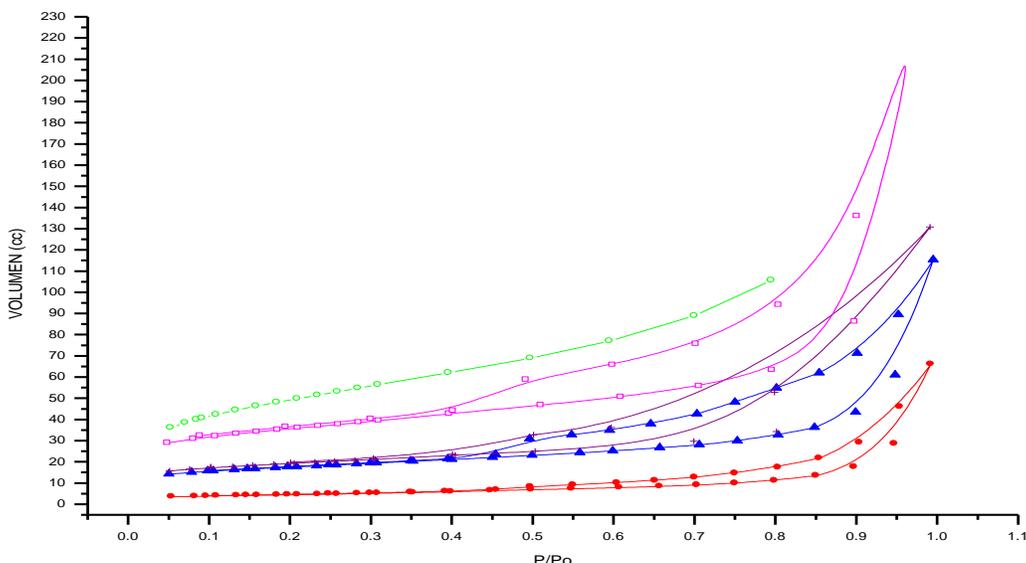


Figura 7.- Isothermas de Adsorción Desorción de arcillas BMOPC, BMODI48, BMODI96 (Reac. e Ind.) y sílice pirogénica Aerosil – 200. ● Arcilla BMOPC, $21.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; ▲ Arcilla BMODI48, $64.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; ○ Aerosil-200, $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; + Arcilla BMODI96, $59.18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (diálisis para síntesis con materiales industriales); □ Arcilla BMODI96 $117.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (diálisis para síntesis con materiales de laboratorio).

Análisis térmicos TGA, y TDA.

Las gráficas de TG-DTA figura 8, de los materiales de partida son característicos de arcillas montmorilloníticas, presentando pérdida de humedad alrededor de 100°C y la pérdida de los grupos hidroxilo superficiales alrededor de los 600°C , siendo éstos en mayor proporción en la arcilla purificada en columna (ver tabla 12), ya que ésta contiene mayor cantidad de iones que pueden surfactar las moléculas de agua.

Tabla 12.- Pérdidas de peso de acuerdo a las curvas de DTG figuras 8, en los rangos de temperatura especificados.

| Rango de tem | Pérdida de peso % | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------|---------|--------|
| | 30-180 | 387-600 | 180-571 | 571-714 | 30-740 |
| Aecilla BMODI48. | 5.57 | --- | 2.01 | 3.06 | 11.02 |
| Arcilla BMODI96. | 5.57 | --- | 2.33 | 2.57 | 10.93 |
| Arcilla BMOPC. | 6.67 | --- | 5.72 | 2.11 | 14.60 |
| A-200 Hidrofílico. | 3.13 | (130-387) 2.36 | | | 6.972 |
| A-200 Pirogénico. | 0.00 | --- | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

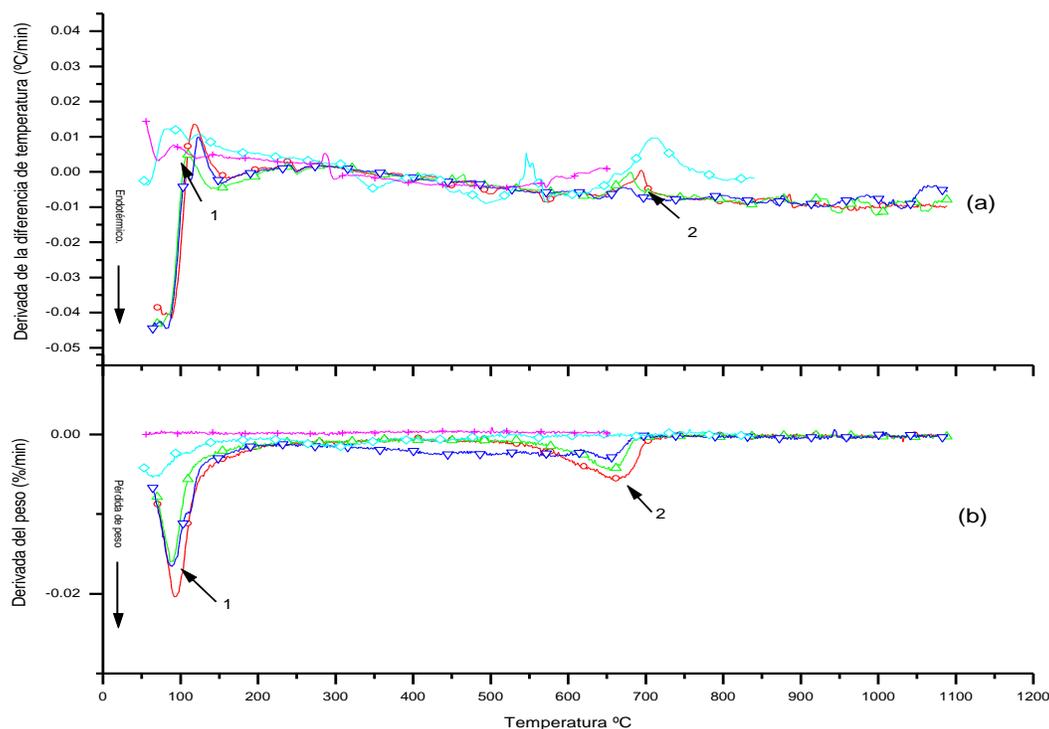


Figura 8.- (a) Análisis térmico diferencial DTA (primer derivada); (b) Análisis térmico gravimétrico TGA (primer derivada), de los materiales utilizados para la síntesis de los soportes para catalizador. 1 pérdida de humedad; 2 pérdidas de grupos hidroxilo. o Arcilla BMODI48; Δ Arcilla BMODI96; ▽ Arcilla BMOPC (Purificada en columna); ◇ Aerosil-200 Hidrofílico; + Aerosil-200 Pirogénico.

Todos los picos en el análisis de DTA son endotérmicos por lo que están relacionados con pérdida de humedad o cambios de estructura de la arcilla por descomposición de grupos hidroxilo. En particular es notable la diferencia entre las gráficas de los materiales denominados como Aerosil-200 Hidrofílico y Aerosil-200 Pirogénico (ver figura 8), cuya diferencia principal es que el A-200 Hidrofílico presenta una pérdida de peso alrededor de los 300°C, correspondiente a la pérdida de grupos hidroxilo en superficie, los cuales están ausentes en la superficie del A-200 Pirogénico, tal y como se puede apreciar en la tabla 12.

Lo anterior se debe a que el A-200 Pirogénico se prepara a temperaturas de 1000 °C, por lo que se comporta como partículas de cuarzo, perdiendo todos sus grupos silanoles superficiales (aun siendo amorfo), siendo característico la ausencia de grupos hidroxilo en la superficie del mismo.

Resultados de área superficial BET de materiales del experimento 3.

Los resultados la determinación de área superficial BET de las arcillas para la síntesis de materiales grado reactivo, muestran un gran efecto del tratamiento de diálisis sobre el estado de disgregación de las partículas de arcilla, es de resaltarse el valor de área superficial obtenido en el tratamiento denominado como BMODi96 con un valor de área superficial BET de $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (ver figura 9).

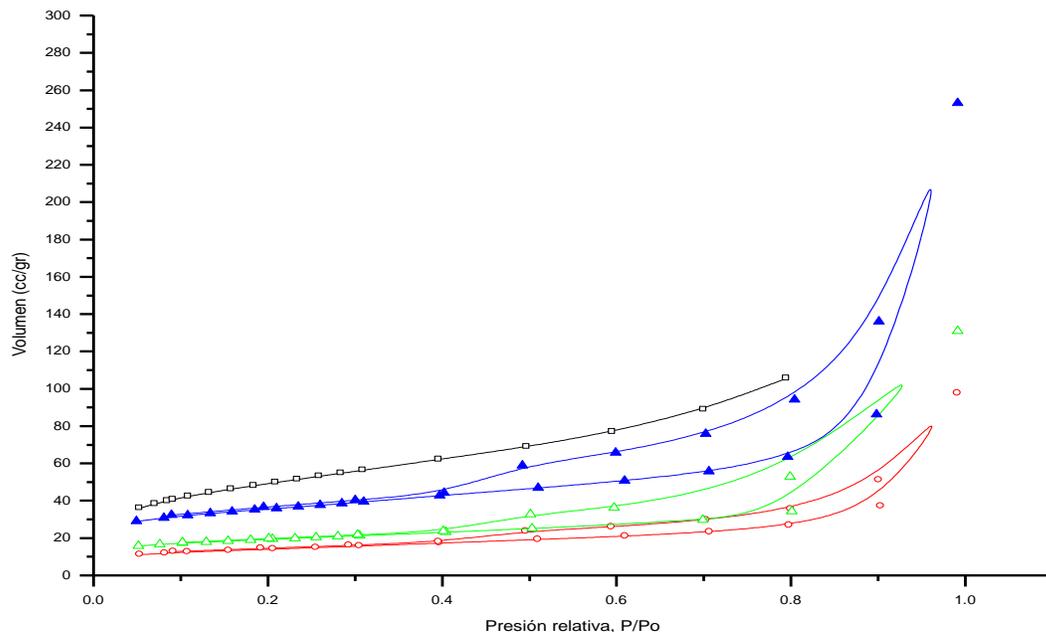


Figura 9.- Área superficial de los materiales utilizados en los experimentos 3. □ Aerosil-200, $\text{area}=200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; ○ Arcilla BMODi24, $\text{Area}=49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; △ Arcilla BMODi48, $\text{area}=64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; ▲ Arcilla BMODi96, $\text{area}=117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Resultados de área superficial BET de materiales para el experimento 6.

La arcilla de este experimento denominada como BMODi96, fue dializada 96 h, obteniéndose un resultado de área superficial BET de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (ver figura 10) la cual no repitió el obtenido durante los tratamientos por diálisis de materiales grado reactivo.

Como las condiciones que se quieren simular son de proceso industrial, se decidió utilizar estas arcillas con menor área, lo cual se pensó, puede ser más representativo de lo que industrialmente se pueda obtener en cuanto a área superficial de las arcillas dializadas.

Ya que en esta etapa se quiere evaluar el grado de escalabilidad del método desarrollado con materiales grado reactivo. Es claro después de ver los resultados de los experimentos 3, que es más deseable utilizar arcilla que de inicio tengan una mayor área superficial, lo cual facilita el proceso de síntesis y aumenta el área superficial del material deslaminado final.

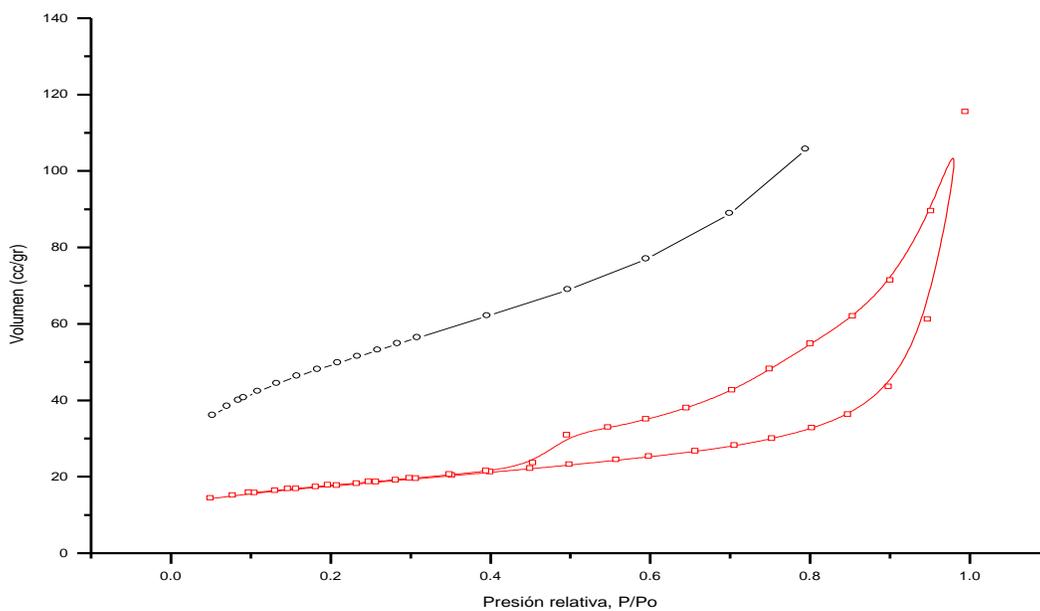


Figura 10.- Resultados de área BET de las materias primas utilizadas en los exp. 6. \circ Arcilla BMODi96, $59.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; \square Aerosil 200 (A-200)Pirogénico, $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.- Preparación de Aerosil – 200.

Los análisis térmicos del Aerosil-200 grado industrial muestran que esta clase de A-200 no tiene grupos hidroxilos superficiales los cuales se pierden alrededor de los 300°C , como es el caso del A-200 hidrofílico que se utilizó en los experimentos con materiales grado reactivo (ver figura 8 y tabla 12).

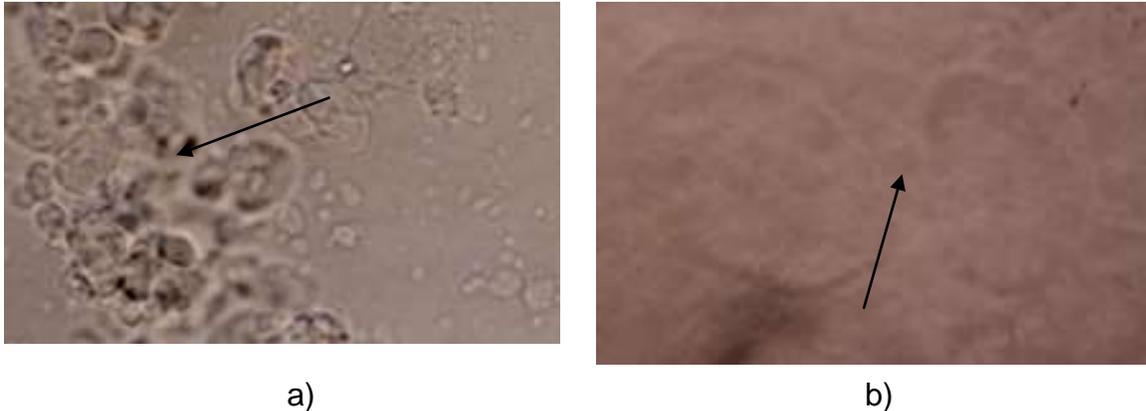


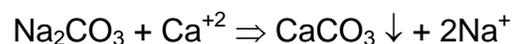
Figura 11.- Suspensión de A-200 Pirogénico sin tratamiento, pH de la suspensión 6.47. Se observan aglomerados grandes en la suspensión como lo indican las flechas. a) foto tomada a 20x de amplificación, b) foto tomada a 200x de amplificación.

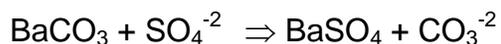
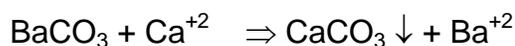
Una de las características desfavorables aerosil A-200 pirogénico, es que no se dispersa con facilidad en suspensiones acuosas tal y como se puede ver en la figura 11, la característica más importante que debe poseer el material que se quiera usar en para la síntesis de materiales de arcillas deslaminadas y estabilizados con nano partículas. Esto es debido a que el proceso de síntesis supone la deposición de las partículas de A-200 (120 Å de diámetro) sobre la superficie de las láminas de arcilla, la cual se encuentra deslaminada en la suspensión, esta deposición impedirá que la arcilla al secarse de nuevo, se re-arregle en paquetes de láminas apiladas ordenadamente, perdiendo así la meso y macroporosidad.

Sistemas de defloculación.

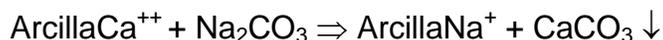
Ya que el estado de defloculación tanto de las arcillas como del Aerosil-200 tiene una influencia fundamental en el proceso de síntesis, fue necesario entender cualitativamente el estado de dispersión de las suspensiones tanto de arcilla como de A-200, y establecer en su caso, los mecanismos que actúan en las dos suspensiones para aumentar o disminuir el estado de dispersión de las partículas. El uso de diferentes sistemas defloculantes, ayuda a comprender los mecanismos que actúan tanto en las suspensiones de arcilla como en la del aerosil 200, corroborando, en su caso, la información que se ha encontrado en la literatura (Ralph, 1979), para los sistemas de floculación del A-200.

Los mecanismos de defloculación de suspensiones con Na_2CO_3 y BaCO_3 , son específicos para neutralizar la acción floculante de los iones de Ca^{+2} y SO_4^{-2} que se encuentran en las dispersiones acuosas y que provocan la floculación de los sólidos en dispersión, actuando mediante el mecanismo de insolubilización de los iones floculantes, si estos se encuentran presentes en la suspensión:





Para el caso de las arcillas se tendría



En el caso del Hexametáfosfato de sodio, uno de los mecanismos que interviene en la defloculación de la suspensión, es la formación de complejos de coordinación [XA]B donde X = cationes flocculantes (Ca^{+2} , Fe^{+3}), B = (Polifosfato). El otro mecanismo es mediante la adsorción preferencial del anión fosfórico en la superficie de las partículas de arcilla, aumentando la carga negativa de la misma. Estos dos mecanismos suponen un aumento del potencial Z, lo que contribuye de manera determinante a un mayor efecto de dispersión.

Observación del estado de defloculación de arcillas mediante microscopio óptico

Se prepararon las suspensiones de arcillas y Aerosil-200 de acuerdo a los métodos descritos en 2.3.3, y se analizaron las fotografías de los sistemas dispersos, obteniéndose lo siguiente:

Tratamiento 1,a)

De acuerdo a los resultados obtenidos y mostrados en las Figuras 25 a 30 del Apéndice 1, se puede concluir que el tiempo óptimo para la dispersión de la suspensión de montmorillonita con tratamiento de ultrasonido, es de 80 min. (Figura 29), en el cual se observó la mejor dispersión de las partículas.

Tratamiento 2,a)

El sistema defloculante que mejor resultado presentó respecto a la dispersión de la suspensión, fue el hexametáfosfato de sodio (ver figura 33 apéndice1), se puede inferir que el efecto de flocculación que se observa en la suspensión de arcilla BMOPC es debido a la carga superficial de las partículas y a la concentración de Na en el medio acuoso de la suspensión, el cual puede influir también en el potencial Z de la suspensión (H. Van Olphen, 1991).

El uso del Na_2CO_3 y el BaCO_3 como aditivos defloculantes, no presenta mejora en el estado de dispersión, por lo que se puede afirmar que la flocculación de la suspensión de arcilla no se debe a la presencia de iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} . También podemos concluir que este efecto flocculante puede ser contrarrestado con tratamientos de ultrasonido como se vió en el tratamiento 1a) de la suspensión a 80 min. de ultrasonido (figura 29 apéndice 1).

Tratamiento 1,b)

El efecto de la diálisis sobre la suspensión de arcilla, como ya se ha mencionado, es el de disminuir la cantidad de iones en la suspensión, en las figuras de la 34 a la 38 (Apéndice1), se puede observar que la disminución de los iones en suspensión por efecto de la diálisis, facilita la dispersión de las partículas, debido probablemente a un cambio en el potencial Z de la suspensión al disminuir la concentración de iones Na^+ , esto puede concluirse de acuerdo a los resultados obtenidos en los tratamientos 1a) con arcilla BMOPC.

Después del tratamiento a 60 minutos de ultrasonido se puede observar en la figura 37 (apéndice 1) que se alcanza un estado de mayor dispersión que la muestra sin tratamiento de ultrasonido, pero inclusive a 40 min de tratamiento ya se observa un estado de dispersión mayor respecto a la arcilla sin tratamiento de ultrasonido figura 36 (ver apéndice 1).

Tratamiento 2,b)

Las pruebas realizadas con Hexametáfosfato y con fosfato monoácido disódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) figura 41 a y b (apéndice1), son las que presenta un mayor estado de dispersión respecto a los materiales sin tratamiento a ultrasonido, confirmando la hipótesis planteada en los párrafos anteriores donde se dijo que los cambios de carga superficial provocados por adsorción superficial de los iones fosfato favorecen la dispersión de las partículas, en este caso el cambio en la concentración de iones en el medio de suspensión es determinante del número de grupos que reaccionan con la superficie de las partículas, con el aumento consecuente de su carga superficial negativa, siendo ésta más desbalanceada en el caso de tratamiento con hexametáfosfato de sodio que con el tratamiento con fosfato monoácido disódico, ya que éste contiene menos grupos negativos y su parte ácida neutraliza algunos de los radicales OH^- presentes en la suspensión.

Tratamiento 1,c)

En esta serie experimental de tratamientos del A-200 con ultrasonido solo se logró dispersar la suspensión en los tratamientos de 40 y 60 min figuras 46 y 47 (apéndice 1) respectivamente, el tratamiento que se realizó con hexametáfosfato de sodio (figura 44) en pH alcalino, no presenta una mayor dispersión de la suspensión respecto a la suspensión sin tratamiento. Se observa que a tiempos menores de 40min de tratamiento de ultrasonido, así como a los tratamientos mayores a 60 min la suspensión se flocula o presenta aglomerados en la suspensión.

Tratamiento 2,c).

En este tratamiento no se obtuvieron resultados favorables en respecto al estado de dispersión del A-200 con agentes dispersantes (ver figuras 50-52) por lo que se puede afirmar que los mecanismos de aglomeración que se presentan en las

suspensiones de A-200, no son del tipo de sales presentes en la suspensión, aunque los agentes dispersantes que se utilizaron son de carácter catiónico, pero los sistemas de secuestro de iones que presentan los fosfatos no tuvieron ningún efecto sobre el estado de dispersión de la suspensión.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de defloculación con tratamiento de ultrasonido y con los diferentes agentes dispersantes, se puede inferir que el mecanismo de defloculación no corresponde a un mecanismo tradicional, ya que la formación de flóculos, nos indican que son mayores las fuerzas hidrofóbicas de atracción entre partículas, por lo que se forman sistemas aglomerados o flóculos, aun con el uso de agentes dispersantes, o tratamiento de ultrasonido.

Como se vio en los trabajos con materiales grado reactivo, el A-200 hidrolizado no presenta los mismos problemas de defloculación que el A-200 pirogénico, ya que se pudieron obtener materiales con áreas superficiales BET mayores a $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, siendo la característica distintiva principal entre estos dos materiales la presencia de grupos OH^- superficiales en el A-200 grado reactivo, respecto al A-200 grado industrial, el cual no presenta grupos OH^- superficiales.

En el libro *The Chemistry of silica* (Ralph, 1979) se menciona que la superficie de la sílice pirogénica, o sílice deshidratada a alta temperatura requiere varias semanas en suspensión neutra para poderse rehidratar. De acuerdo a esto, es evidente que esta suspensión de sílice se comportará de manera diferente en suspensión respecto a las sílices que tienen la superficie totalmente hidratada. Se debe señalar que la constante de ionización de los grupos silanoles aislados o apareados sobre una superficie parcialmente deshidratada no ha podido ser medida (Ralph, 1979).

La superficie deshidratada es hidrofóbica lo que se demuestra debido al hecho de que las partículas en suspensión acuosa flocculan a pH bajos, donde los grupos silanoles remanentes no se ionizan. Se ha encontrado en la literatura que la floculación de la sílice pirogénica en suspensión acuosa disminuye con el tiempo de envejecimiento, pero después de calentar de nuevo ésta a 300°C , si se pone de nuevo en suspensión, ésta se floccula otra vez (Tschapek y Torres-Sanchez, 1976). Este comportamiento es típico en las partículas que tienen superficies hidrofóbicas, las cuales tienden a juntarse debido a la tensión superficial una vez que las áreas hidrofóbicas de las diferentes partículas se colisionan, esto es, se forman enlaces hidrofóbicos.

El desarrollo del proceso de floculación de suspensiones de sílice deshidratada fue investigado por Tschapek et al (Tschapek y Torres-Sanchez, 1976). En estos trabajos se estableció un parámetro denominado valor de coagulación C, definido como la concentración de NaCl requerida para floccular la suspensión de sílice, dejando libre de turbidez la suspensión después de 24 h (ver figura 12).

Cuando se comparó sílice pirogénica dispersa en agua, con sílice coloidal totalmente hidroxilada, solo se encontraron pequeñas diferencias, ya que se tenían grupos residuales remanentes sobre la superficie del aerosil 800, o la superficie se rehidratava rápidamente, por lo que el comportamiento de la defloculación fue parecido al de la sílice coloidal totalmente hidratada. Sin

embargo, después de que la sílice pirogénica se deshidrata completamente a 1100°C, esta se comporta como cuarzo molido. A pH menores de 9-10 las partículas anhidras actúan en forma opuesta a las partículas hidroxiladas. Conforme se disminuye el pH, la suspensión se torna más sensible a la floculación por electrolitos.

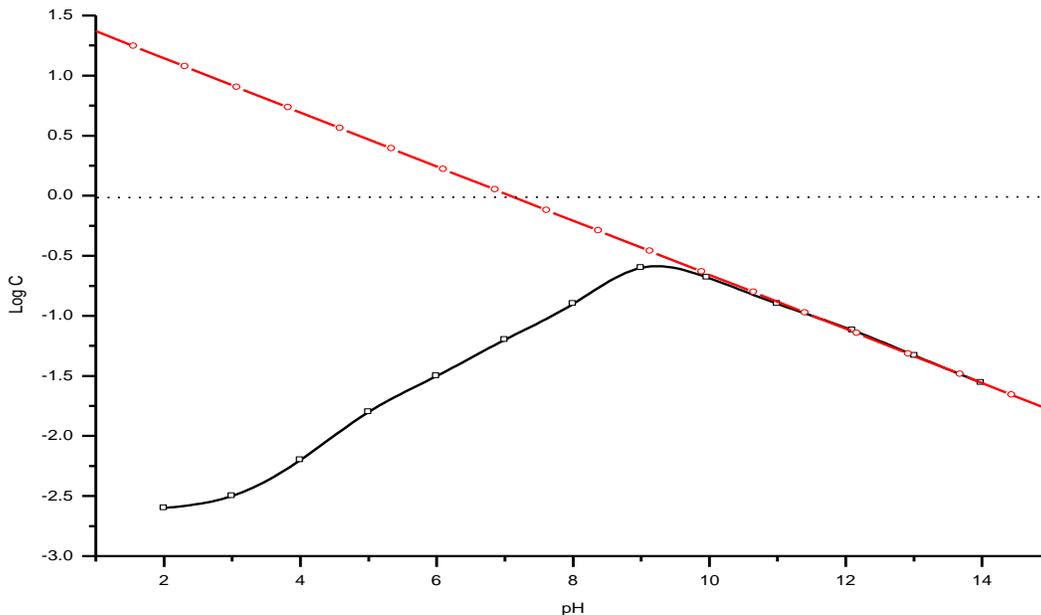


Figura 12.- Concentración crítica requerida C de NaCl para flocular sílices hidroxiladas y deshidroxiladas. (Datos de Tshapek y Torres-Sanchez, 1976). □ Sílice deshidroxilada; ○ Sílice hidroxilada.

Lo anterior puede ser explicado en base a que las partículas, que son totalmente hidrofóbicas, se floculan cuando no están cargadas. Pero con el incremento del pH ≥ 2 se presenta un incremento en las cargas superficial en los pocos grupos SiOH (silanoles) remanentes. Por tanto la floculación ocurre cuando el potencial Z se reduce suficientemente por un incremento en la concentración del (NaCl) (Ralph, 1979). Esto es característico de los coloides hidrofóbicos. Por otro lado, en la sílice completamente hidroxilada, la floculación ocurre solo a pH altos y altas concentraciones de sales, por un mecanismo completamente diferente. En este tipo de suspensiones los iones sodio actúan como un puente de unión entre sitios cargados de diferentes partículas. Entre menos cargada se encuentre la superficie, y el pH se reduce, se requerirá una mayor concentración de iones sodio para obtener los puentes necesarios para la floculación.

Alrededor de pH 10, la sílice deshidroxilada se flocula de la misma manera que la sílice hidroxilada (ver figura 12). No se sabe si esto es debido a que ambas

alcanzan la misma concentración de sitios cargados sobre la superficie o si la superficie de la sílice deshidroxilada a pH altos para ser rehidroxilada. La rehidroxilación es relativamente rápida a pH cercanos a 10.0.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de dispersión y a lo encontrado en la literatura sobre el estado de defloculación de las suspensiones de A-200 se desarrolló un método (sección 2.3.1) para aumentar los grupos hidroxilo en la superficie del A-200 y por tanto mejorar el estado de dispersión de estas suspensiones.

El análisis térmico de este Aerosil-200 tratado en medio alcalino, muestra que contiene grupos hidroxilo, como se puede apreciar en la figura 13:

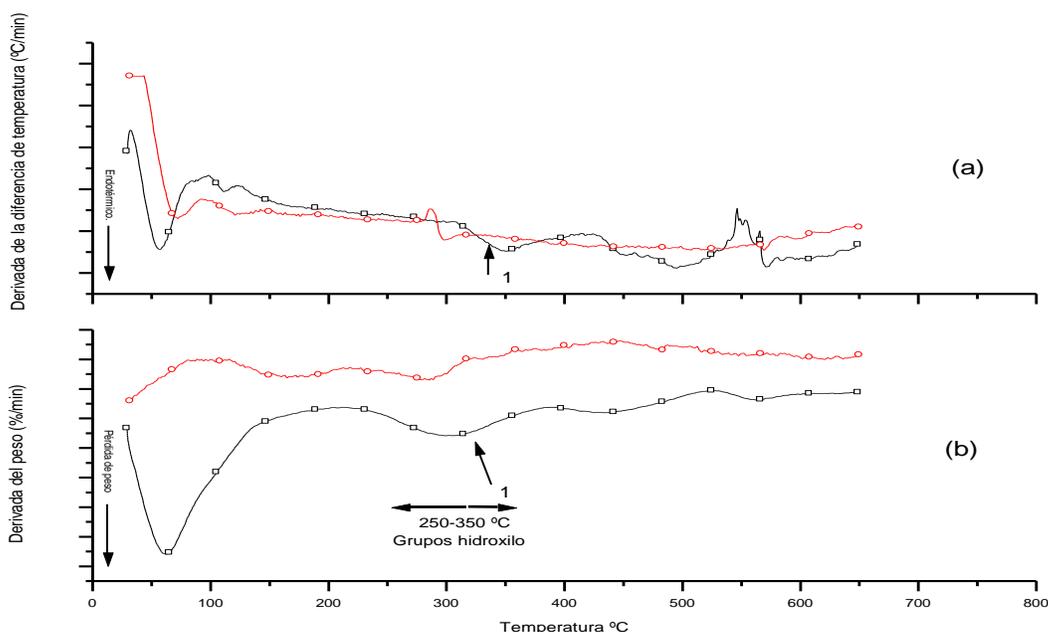


Figura 13.- Aerosil-200 tratado en condiciones alcalinas para aumentar el número de grupos hidroxilo en la superficie los cuales están representados en la pérdida de peso entre 250-300°C. □ Análisis TGA y DTA de A-200 Hidrofílico; ○ Análisis TGA y DTA de A-200 pirogénico. 1 región de pérdida de grupos hidroxilo. (a) Análisis térmico diferencial (primer derivada); (b) Análisis térmico gravimétrico (primer derivada).

Tabla 13.- De acuerdo a las gráficas de TG tenemos las siguientes pérdidas de peso en los rangos de temperatura especificados.

| Rango de temperatura | Pérdida de peso % | | | |
|----------------------|-------------------|---------|---------|---------|
| | 30-160 | 160-377 | 377-523 | 523-599 |
| A-200 Pirogénico. | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| A-200 Hidrofílico. | 4.13 | 2.22 | 1.0 | 0.180 |

En la tabla 13 podemos ver al comparar los valores tanto del A-200 pirogénico como del A-200 pirogénico (tratado con el método desarrollado para hacerlo

hidrofílico), que en éste se tienen pérdidas relacionadas con grupos hidroxilicos en superficie entre los 250-350 °C, siendo esta del 1.36 %w/w, y de 1.37 %w/w en el caso del A-200 hidrofílico grado reactivo (ver figura 8 y tabla 12), con lo que podemos asumir que la superficie ha sido hidroxilada.

De acuerdo al método desarrollado se realizaron pruebas de dispersión con ultrasonido observándose que la suspensión permanece estable, aun por varios días sin precipitarse (ver figura 14).



(a)

(b)

Figura 14.- Fotografía de A-200 pirogénico tratado para aumentar grupos hidroxilo superficiales, después de ser sometido a 40 min. de ultrasonido. (a) Fotografía tomada a 20x, (b) fotografía tomada a 100x.

3.3.- Síntesis de soportes (Deslaminación).

3.3.1 Síntesis a partir de arcilla y Sílice hidrofílica (A-200 grado reactivo).

Resultados de experimentos 1.

La síntesis de arcillas intercaladas con nanopartículas de sílice, se realizó con arcilla BMOPL con un área superficial de $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y A-200 grado reactivo (ver figura 16).

El resultado de este experimento en cuanto a área superficial determinada por el método BET fue de $255 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (ver figura 16). Este resultado indica que es posible obtener soportes deslaminados a partir de arcilla montmorillonítica intercaladas con partículas de sílice, sin necesidad de apilarar.

Al intercalarse las partículas de A-200 entre la montmorillonita deslaminada, se evita que las partículas laminares se re-empaqueten en agregados paralelos cara con cara, esto también supone que en la suspensión, las partículas laminares de montmorillonita se encuentran separadas unas de otras, ya que de otra manera sería físicamente imposible que las partículas de A-200 se difundieran en los espacios interlaminares de la montmorillonita (siendo que las partículas de A-200 tienen un diámetro de 120 \AA), como es el caso que se propone del sistema de apilamiento en diferentes artículos publicados (Mario, 1988; Thomas J, 1983; y Mario, 1983).

Los modos de asociación de las partículas en suspensiones de arcilla dependen del estado de defloculación de estas suspensiones (H. Van Olphen, 1991), en las cuales se pueden encontrar tres formas básicas de asociación de las partículas laminares de arcilla: Cara–Cara (CC), Bordos–Caras (BC) y Bordos–Bordes (BB).

La energía electrostática de interacción entre estos tres tipos de asociación de las partículas en suspensión, está gobernada por las tres combinaciones diferentes de las dos dobles capas de las partículas que interactúan. Mas sin embargo, las fuerzas de interacción de van der Waals serán diferentes para los tres tipos de interacción, ya que se deben considerar los factores geométricos, en la suma de las fuerzas de atracción que se ejercen entre los pares de átomos de las placas o láminas que se encuentran más próximos.

El resultado físico en la suspensión y arreglo final entre partículas depende mucho del tipo de asociación de las partículas, por ejemplo las asociaciones de partículas de (CC) producen agregados gruesos orientados y posiblemente hojuelas largas, mientras que las asociaciones (BC) y (BB), producirán una estructura voluminosa tridimensional llamada estructura de **casa de cartas**. En sentido coloidal estos tres modos de asociación, son en realidad, tres tipos de floculación que se pueden encontrar en las partículas de una suspensión de arcillas tal y como se muestra en la figura 15.

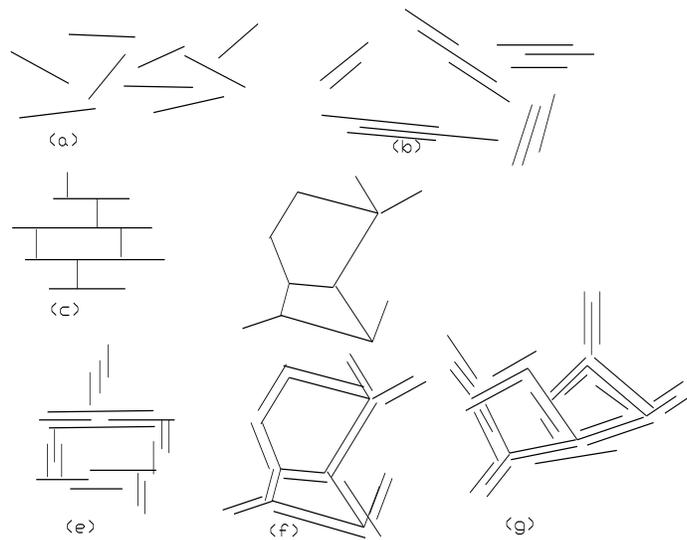


Figura 15.- Formas de asociación de partículas en suspensiones de arcillas, y su terminología. (a) Dispersas y defloculadas, (b) agregadas pero defloculadas (asociación Cara-Cara o agregados orientados paralelamente), (c) floculada pero dispersa (asociación Borde-Cara), (d) floculada pero dispersa (asociación Borde-Borde), (e) floculada y agregada (asociación Borde-Cara), (f) floculada y agregada (asociación Borde-Borde), (g) floculada y agregada (asociación Borde-Borde y Cara-Cara), (H. Van Olphen, 1991).

La figura 16 muestra los resultados obtenidos en el experimento 1 en cuanto al área superficial, determinada por el método BET, el aumento de área superficial es

notorio respecto al área original de la arcilla, considerando que solo se usa un 17% en peso de A-200 grado reactivo en la suspensión, el área teórica considerando la mezcla sin interacción es de $78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Como se puede apreciar en la figura 16 la muestra denominada como exp1BMOPL presentan una isoterma tipo IV, de acuerdo a la clasificación de *Brunauer et al* (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) para sólidos meso y macro porosos.

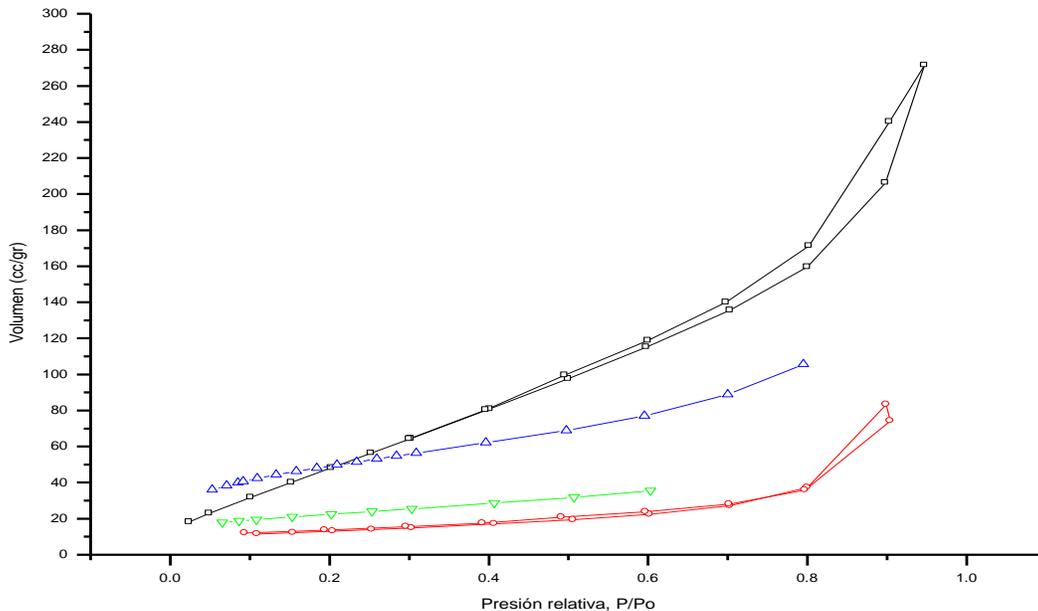


Figura 16.- Resultados del experimento1 con arcilla BMO purificada por asentamiento. \square Exp. 1 Area= $255.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; \circ Arcilla BMOPL, Area= $45.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; Δ Aerosil-200, Area= $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; ∇ Exp 002 Area= $79.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

En el análisis térmico que se muestra en la figura 17, tanto en la curva de TGA como en la de DTA se puede ver que después de los 150°C el material es térmicamente estable prácticamente hasta los 1000°C de temperatura. La pérdida de peso entre $380-558^\circ\text{C}$ es debida a la pérdida de grupos hidroxilos superficiales de la arcilla. Estas curvas de TGA son típicas para materiales montmorilloníticos con pérdidas de peso alrededor de los 100°C debidos a la pérdida de agua interlamilar.

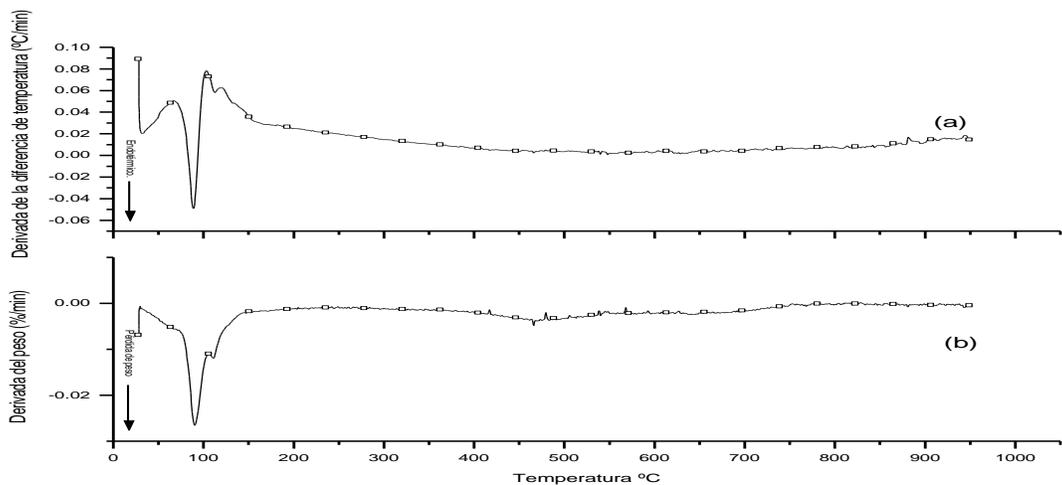


Figura 17.-Análisis térmico del experimento 1 con arcilla BMO purificada por asentamiento. □ Gráfica de TGA y DTA. (a) Análisis térmico DTA (primer derivada), (b) Análisis Térmico TGA (primer derivada).

Tabla 14.- Pérdidas de peso a diferentes temperaturas, de acuerdo a la figura 17 gráfica de TGA.

| Pérdida de peso % | | | | |
|-------------------|--------|---------|---------|--------|
| Rango de tem | 30-147 | 380-558 | 623-762 | 30-740 |
| Exp 1. | 11.45 | 6.54 | 2.76 | 26.98 |

En la tabla 14 se muestran los rangos de temperatura donde se presentan las pérdidas de peso más importantes, la pérdida de peso en el rango de 380-558 °C es de 6.54 %, esto es debido a que la arcilla pierde sus grupos hidroxilo alrededor de estas temperaturas.

Para verificar los resultados del experimento 1 se planteó el experimento 2 (ver tabla 5), en el cual, no se pudieron obtener los mismos resultados que en el experimento 1. (Ver tabla 5) para el experimento 2.

Una de las diferencias importantes entre el Experimento 1 y el 2 fue el tiempo de secado, siendo éste mayor en el experimento 1 como se puede ver al comparar los datos de la tabla 5 de los dos experimentos respectivos.

Ya que con los experimentos 1 y 2 no queda claro cuáles son los factores que favorecen o intervienen en el incremento de área superficial de la mezcla arcilla–Aerosil-200 durante la síntesis, se planteó un esquema de experimentación (ver tabla 15), para estudiar las variables que intervienen en el proceso de síntesis y deslaminación, usando arcilla BMOPC.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos 1 y 2, se puede decir que se tienen al menos 6 variables que influyen directamente en el proceso de deslaminación.

1. El pH de la suspensión de Aerosil 200 y por tanto el pH de la suspensión de la arcilla y de la mezcla de síntesis,

2. El tiempo de acondicionamiento de la arcilla y el A-200.
3. La concentración de Na_2CO_3 en la arcilla de síntesis, ya que las arcillas purificadas en columna y laboratorio, contienen carbonatos de acuerdo al método de purificación empleado (Carolina, 1997).
4. El tiempo de síntesis
5. El tiempo de envejecimiento de la suspensión de síntesis.
6. La temperatura de síntesis la cual se mantuvo constante a 50°C
7. El tiempo de secado, que fue una de las principales diferencias entre los experimentos (1 y 2), secando en 24 h a temperatura ambiente.

De estas variables solo se consideraron para el esquema experimental, la concentración de Na_2CO_3 y el tiempo de la suspensión de síntesis, los demás se dejaron constantes tal y como se describió en los procedimientos experimentales en las secciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.3.

Básicamente las variables a estudiar fueron la influencia de los iones presentes en la suspensión, así como el tiempo de envejecimiento de la suspensión después de la síntesis entre el A-200 y la arcilla.

Tabla 15.- Metodología para la comprobación de las variables que influyen en el proceso de síntesis.

| PH | Tiempo de reposo en vaso después de Intercalar (días/NE) | Tiempo de diálisis h preparación de las muestras según procedimientos descritos en (sección 2.2.) | | |
|-------------|--|---|--------|---------------|
| | | 24 | 48 | 96 |
| Susp. A-200 | 4 | (1a0)1 | (2a0)1 | (3a0)1 |
| 4-5 | 8 | (1a0)2 | (2a0)2 | (3a0)2 |
| | 12 | (1a0)3 | (2a0)3 | (3a0)3 |

En este esquema se contempla la evaluación del efecto de la concentración de iones en solución en la suspensión de arcilla BMOPC, en este caso, mediante el procedimiento de diálisis de la arcilla con diferentes tiempos, para evaluar el efecto del cambio de concentración de sales de sodio y potasio en la síntesis del soporte resultante, ya que como se vio en la caracterización de los materiales para síntesis, el efecto de la diálisis es el de disminuir la concentración de sales en la suspensión de arcilla.

Para verificar el efecto de envejecimiento de la suspensión después de realizar la síntesis con calentamiento y agitación, se proponen diferentes tiempos de envejecimiento, antes de dejar secar el material en el ambiente del laboratorio.

Resultados de los experimentos 3.

De acuerdo a los resultados de la tabla 16, se pudieron obtener valores de área superficial BET similares a los del experimento 1, cuando se llevó a cabo la síntesis de catalizador en medio alcalino usando arcilla dializada 96 h., obteniéndose un área superficial BET de $263.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 16.- Resultados de los de los diferentes tratamientos propuestos en la tabla 15.

| pH | Tiempo de envejecimiento después de intercalar (días) | Tiempo (días) de diálisis. Analysis BET m²g⁻¹. | | |
|-----------------------|---|---|------|--------------|
| | | 24 | 48 | 96 |
| Susp. A-200 pH 4-5 | 4 | 78.9 | 95.8 | 263.8 |
| | 8 | 68.03 | 81.9 | 77.1 |
| | 12 | 63.6 | 85.6 | 110.7 |

Los resultados en cuanto a área superficial BET del experimento 3 se muestran en la figura 18. En esta gráfica se puede ver las influencia de los factores de

1. Concentración de iones relacionado con (tiempo de diálisis).
2. Tiempo de envejecimiento, antes de secar el material.
3. Área BET de la arcilla tratada por diálisis.

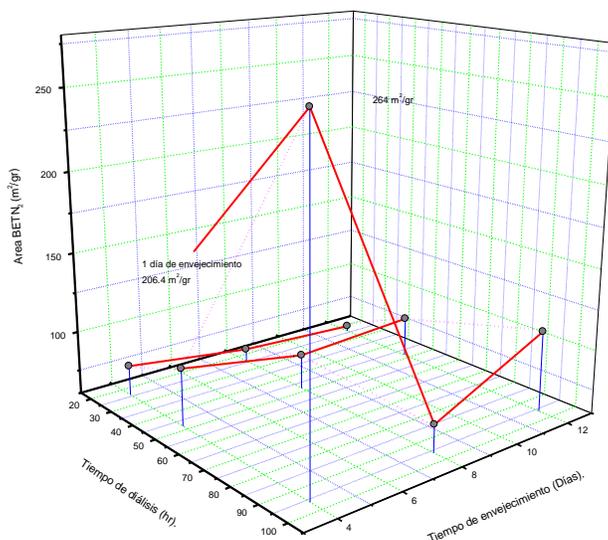


Figura 18.- Resultados de los exp-3, a área BET y efecto de las variables propuestas en el esquema experimental de la tabla 15.

En la figura 18 se puede observar la tendencia a aumentar el área superficial con el tiempo de diálisis y en menor medida con la disminución del tiempo de envejecimiento.

Los resultados de área superficial de las arcillas dializadas a diferentes tiempos se resumen en la tabla 17.

Tabla 17.- Áreas superficiales BET de arcilla BMO PC con diferentes tratamientos de diálisis, es de notarse el área superficial de la arcilla con tratamiento de 96h.

| Tiempo de diálisis arcilla BMO PC | Area BET m^2g^{-1} |
|-----------------------------------|----------------------|
| BMO 24 h. | 49.0 |
| BMO 48 h. | 64.0 |
| BMO 96 h. | 62.0 |

De acuerdo a la tabla 17 y la figura 18, podemos ver que el resultado obtenido en experimento denominado como (3a0)1, en el cual se obtuvo la mayor área superficial de este esquema experimental, se ve favorecido por el área superficial inicial de la arcilla y también por el tiempo de envejecimiento.

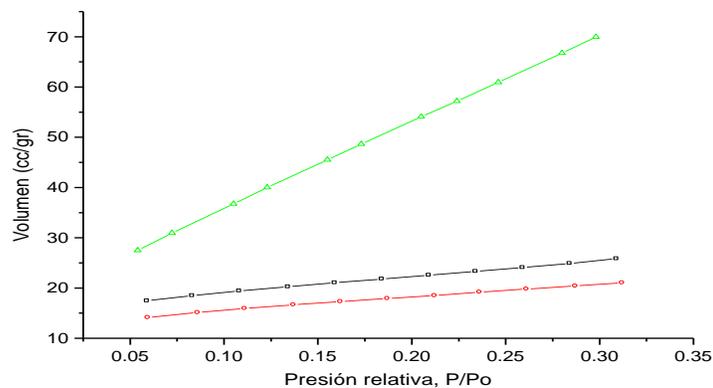


Figura 19.- Análisis BET de los Experimento 3 con cuatro días de envejecimiento y secado a temperatura ambiente. Efecto de la concentración de iones sobre el área superficial del material de síntesis. \square Exp (1a0)1, Area= $79 m^2g^{-1}$; \circ Exp (2a0)1, Area= $96 m^2g^{-1}$; Δ Exp (3a0)1 Area= $264 m^2g^{-1}$.

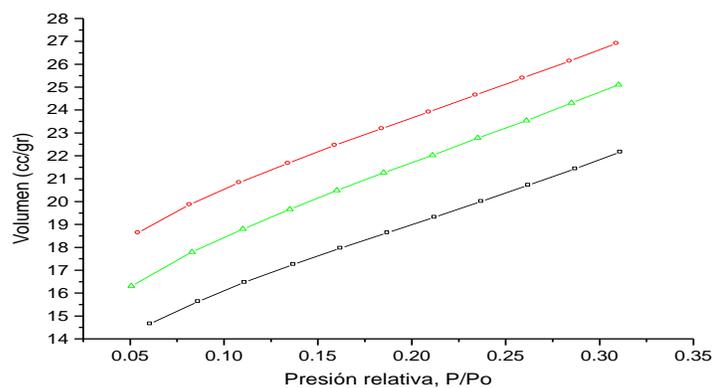


Figura 20.- Análisis BET de los Exp3 con ocho días de envejecimiento a temperatura ambiente. Efecto del tiempo de envejecimiento sobre el área superficial del material de síntesis. \square Exp. (1a0)2, Area= $68 m^2g^{-1}$; \circ Exp. (2a0)2, Area= $82 m^2g^{-1}$; Δ Exp. (3a0)2, Area= $77 m^2g^{-1}$.

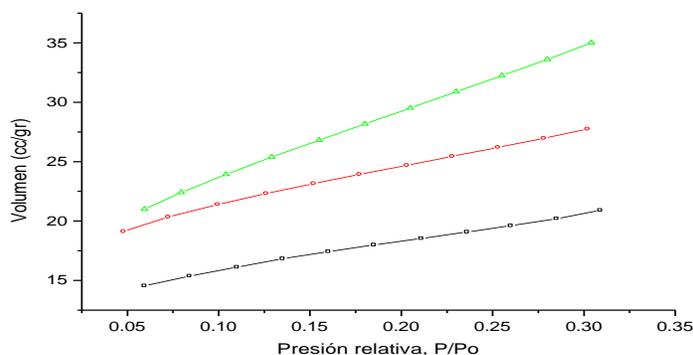


Figura 21.- Análisis BET de los Exp3 con doce días de envejecimiento, secados a temperatura ambiente. \square Exp. (1a0)3, Area= $63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; \circ Exp. (2a0)3, Area= $85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; \triangle Exp. (3a0)3, Area= $110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

En las figuras 19, 20 y 21 podemos ver el efecto del aumento del área superficial sobre la porosidad de los materiales sintetizados. Recordando la hipótesis planteada para esta investigación, la explicación de lo observado en las gráficas de los experimento 3 tiene su fundamento en la interacción entre las partículas primero de arcilla y después entre las partículas de Arcilla y A-200.

Interacción entre partículas de arcilla.

A continuación se cita textualmente la explicación que se encuentra en el libro *An introduction to Caly Colloidal Chemistry Second Edition*

Las partículas de arcilla dispersas en un medio acuoso se colisionan frecuentemente a causa del movimiento Browniano que presentan. Después de la colisión se separan nuevamente, esto se puede corroborar al observar en el microscopio óptico de luz transmitida una gota de la suspensión. Las partículas en suspensión, cambian su comportamiento completamente cuando se encuentra presente en la solución pequeñas cantidades de alguna sal (0.1 a 1 %w/w). Cuando se observa una suspensión que contiene NaCl en solución, a simple vista, los aglomerados aparecen como flóculos que tienden a precipitar rápidamente. La suspensión que se muestra turbia al inicio después de dejarla en reposo, se separa finalmente formando un sedimento en la parte inferior y dejando un sobrenadante claro libre de partículas. Este fenómeno es llamado coagulación o floculación. En estas condiciones el sol o la suspensión se dice que esta floculada, coagulada o coloidalmente inestable. Removiendo las sales presentes y agitando la suspensión, usualmente es posible restablecer la dispersión original de partículas individuales, tal y como se muestra en la figura 15a y 15b. A este procedimiento de restablecimiento del sol se le conoce como defloculación, peptización, o estabilización. Tanto el sol original como el restablecido son llamados defloculados, peptizados, o coloidalmente estables (o simplemente estables). Cualquiera de estos términos puede usarse para la definición de estas suspensiones. (H. Van Olphen, 1991)

El efecto floculante de pequeñas cantidades de sales sobre la dispersión de un coloide es uno de los fenómenos básicos de la química coloidal, y al mismo tiempo, es de gran importancia en la tecnología de los sistemas coloidales. De las observaciones al microscopio óptico sobre partículas de arcilla aglomeradas y que colisionan unas con otras, es obvio que existen fuerzas de atracción entre las mismas.

Las fuerzas de atracción entre las partículas se atribuye por lo general, a las fuerzas de atracción de van der Waals que generan todos los átomos de la partícula. La fuerza total de atracción entre partículas es la suma de las fuerzas entre todos los pares de átomos. La magnitud de estas fuerzas depende tanto del tamaño y forma de las partículas y de alguna manera sobre el carácter del medio de dispersión. Sin embargo, en suspensiones acuosas, la fuerza total es ligeramente dependiente del contenido de sales del sistema.

En un sol estable, libre de sales, la fuerza de atracción entre las partículas es prácticamente la misma que en un sol floculado con una sal; sin embargo, en un sol estable, la atracción entre partículas es contrarrestada por una fuerza de repulsión entre las mismas. Esta fuerza de repulsión es de naturaleza eléctrica. Es bien conocido que cuando las partículas suspendidas en un sol se mueven en un campo eléctrico, esto es indicativo de que las partículas tienen carga eléctrica (fenómeno de electroforesis). La magnitud de la repulsión eléctrica debida a la misma carga eléctrica de las partículas depende de la presencia o ausencia de sales ionizantes en el sol. La repulsión es menos efectiva cuando se incrementa la concentración de iones. Por tanto, con la presencia de sales, las fuerzas de repulsión no son suficientes para contrarrestar las fuerzas de atracción de van der Waals, y el sol se flocula.

En términos modernos, una dispersión coloidal se define como un sistema en el cual las partículas de dimensiones coloidales (mayormente entre 1 nm y 1 μ m al menos en una dirección), se dispersan en una fase continua de diferente composición.

De acuerdo a lo anterior, se puede explicar completamente el efecto del proceso de diálisis sobre el aumento de área superficial ya que es claro que una suspensión defloculada o coloidalmente estable tendrá mayor área superficial.

Análisis Térmicos de experimento 3.

Los análisis térmicos de TG y DTA, de la figura 22 muestran que estos materiales no presentan cambios apreciables arriba de los 100°C, aunque todos ellos muestran una pequeña pérdida de peso a entre los 500-600 °C esta pérdida de peso es de alrededor del 2.6% del peso de la muestra.

Como se puede observar en las gráficas 12 y 17 de los análisis térmicos, tanto del experimento 1BMO como la gráfica correspondiente a los resultados de los experimentos 3 se tiene una correspondencia en la pérdida de agua alrededor de los 100°C presentándose dos picos alrededor de esta temperatura en lugar del

pico que se obtiene en las arcillas iniciales sin desfoliar, también se presenta una diferencia significativa en el contenido de grupos hidroxilicos, los cuales se encuentran presentes con una pérdida de peso en el caso del exp.3 (3A01)= 2.69% peso y para el exp1BMO=2.76% peso, estas pérdidas son similares a las obtenidas en las arcilla como por ejemplo BMODI96=2.57 % peso. Estos picos de pérdida de peso son correspondientes a la pérdida de grupos hidroxilicos de la superficie de la arcilla.

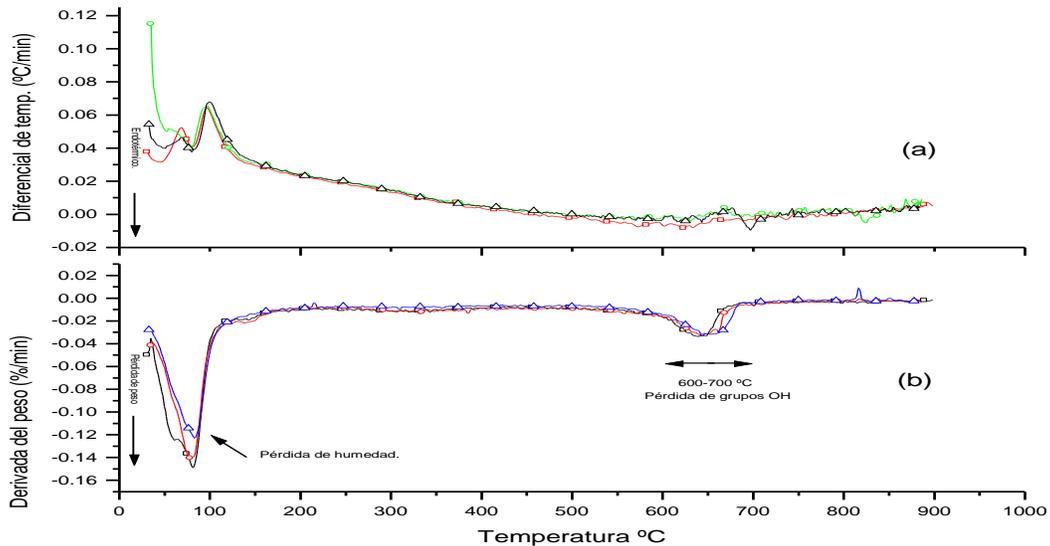


Figura 22.- Análisis térmicos del experimento 3, el experimento (3a0)1 con un área superficial de $263 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, presenta una diferencia significativa con respecto a los otros experimentos en la pérdida de agua entre los 50-100°C. \square Exp. (3a0)1; \circ Exp. (3a0)3; \triangle Exp. (2a0)1. (a) Gráficas de DTA (primer derivada), (b) Gráficas de TGA (primer derivada).

Tabla 18.- De acuerdo a las gráficas de TG de la figura 22, tenemos las siguientes pérdidas de peso en los rangos de temperatura especificados.

| Rango de tem °C | Pérdida de peso % | | | |
|-----------------|-------------------|---------|---------|--------|
| | 31-162 | 162-539 | 539-690 | 30-700 |
| Exp. 3a01 | 6.47 | 2.81 | 2.69 | 12.27 |
| Exp. 3a03 | 7.39 | 3.66 | 2.75 | 13.81 |
| Exp. 2a01 | 8.36 | 3.71 | 2.66 | 14.72 |

Los gráficos de DTG de los experimentos 3 son similares a los de las arcilla purificada en columna y a las arcilla dializadas las cuales muestran una pérdida de peso entre los 600-700 °C correspondiente a la pérdida de grupos hidroxilicos, los cuales están fuertemente ligados a la superficie de la arcilla en el caso de las muestras tratadas por diálisis, puesto que la temperatura a la que se pierden es mayor, esto se puede ver en la tabla 18.

Con esta serie experimental se comprobó la hipótesis sobre la cual se desarrollo este trabajo referente a que es factible tener áreas superficiales grandes por este

método de deslaminación, lo cual confirma lo observado en el experimento 1, además de confirmar la importancia de las variables consideradas en el esquema planteado en la tabla 15, con las variables de tiempo de diálisis y tiempo de envejecimiento

Para corroborar lo anterior se propuso realizar un experimento con menor tiempo de envejecimiento repitiendo el experimento denominado como (3a0)1, el cual tuvo la mayor área superficial de la serie anterior de experimentos, planteándose el experimento 4.

Resultados del experimento 4.

La figura 23 se muestra el gráfico de área superficial de este experimento comparada con la gráfica del exp. 3(3a01) es muy similar y con mayor pendiente que la que se obtuvo con Aerosil-200, lo cual indica que este tiene mayor cantidad de microporos que el A-200.

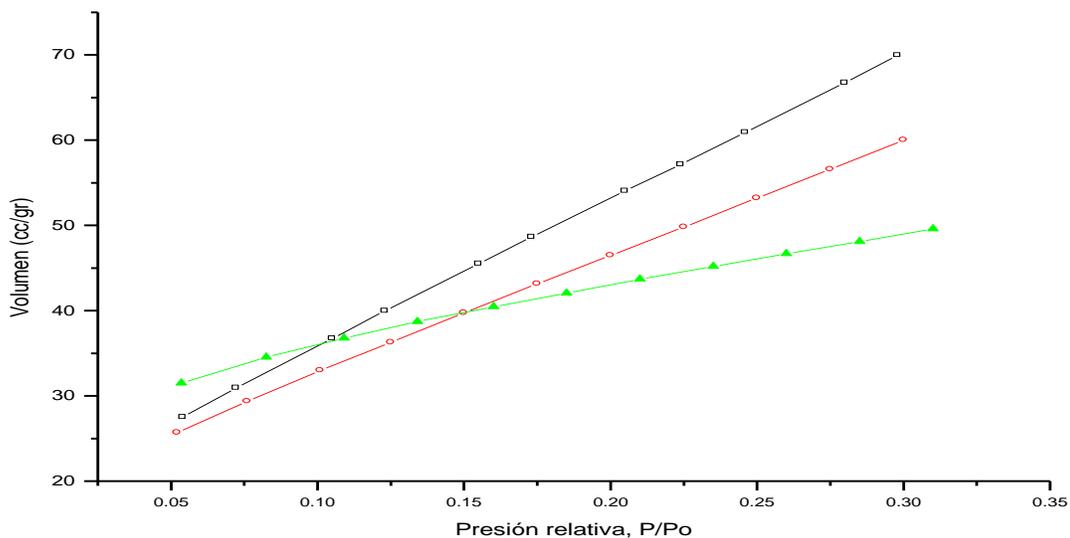


Figura 23.- Análisis BET del Exp. 4 comparado con el experimento 3(3a0)1. □Exp. 3(3a01), Área=264 m²g⁻¹ 4 días de envejecimiento; ○Exp. 004, Área=206 m²g⁻¹ 2 días de envejecimiento; ΔAerosil 200, Área=200 m²g⁻¹.

De acuerdo a la figura 23 en donde se ha graficado el valor de área superficial obtenido, se puede prever que se encuentra un máximo de área para materiales sintetizados (deslaminados) entre 1-4 días de envejecimiento. Con este experimento se confirmó completamente la hipótesis planteada.

3.3.2 Síntesis a partir de Arcilla y Sílice hidrófoba (A-200 grado industrial).

Ya que los materiales que se han desarrollado, están dirigidos al sector industrial, se consideró importante como parte de los objetivos particulares de esta tesis, realizar experiencias que indicaran el grado de escalabilidad de los procedimientos desarrollados. Para esto se propuso el uso de materiales de grado industrial para la obtención de soportes deslaminados. La metodología de los experimentos se detalló en la sección 2.3.2.

Los resultados a nivel laboratorio de los experimentos 1, 3, 4 nos indicaron que es factible obtener un soporte para catalizador con área superficial $BET \approx 260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, se consiguieron materiales grado industrial (básicamente Aerosil – 200, para probar a otra escala los trabajos realizados con materiales grado reactivo, así como probar técnicas alternas para optimizar el método de preparación desarrollado a nivel laboratorio.

Como se mencionó en 2.3.2, el uso de ultrasonido mejora la intercalación o apilamiento de arcillas (Sohas, 1997), por lo que se decidió usarlo en estos experimentos.

Basándose en lo anterior se implementó el método de diálisis como sistema convencional para disminuir la concentración de sales en la arcilla BMOPC. Con esto se pretende aumentar el área superficial de la misma como se demostró en los métodos de preparación de arcillas (ver sección 3.1).

Ya que el tiempo de secado y envejecimiento son factores importantes, se probará el uso de agentes floculantes con el fin de eliminar o minimizar el efecto del tiempo de envejecimiento y optimizar el método de síntesis. El floculante que se propone utilizar se denomina Percol 789 como nombre comercial, todos estos reactivos son de uso industrial.

Resultados del experimento 5.

De acuerdo a los resultados expuestos en esta serie experimental, tanto el aumento de la concentración de sólidos como el tratamiento de ultrasonido no producen los resultados esperados, ya que las áreas obtenidas son bajas, e incluso más bajas de lo que se esperaba,

Tabla 19.- Resultados de los diferentes tratamientos con ultrasonido y centrifugación de la suspensión de síntesis Arcilla – (A-200) grado industrial.

| Tiempo de tratamiento (min.) ultrasonido. | Area BET (m^2g^{-1}) | % de cambio de área** |
|---|--|-----------------------|
| 20 | 54.56 | -4.82 |
| 40 | 61.84 | +2.46 |
| 60 | 46.88 | -12.5 |
| 80 | 59.9 | +0.52 |
| 120 | 47.56 | -11.82 |

** El cambio en área superficial se toma en relación a la mezcla teórica la cual da un área superficial de $59.38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, el signo positivo (+) indica que el cambio de área está relacionado con un aumento de la misma en los experimentos mencionados y viceversa para el signo negativo.

ya que la mezcla de A-200 con arcilla BMOPC con un área superficial de $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y el aerosil 200 con un área superficial de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, al menos debería de obtenerse un área superficial de la mezcla teórica de $59 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de acuerdo al cálculo de la tabla 20.

Tabla 20.- Cálculo de área superficial teórica mínima para materiales de síntesis.

| | Contenido en % de la mezcla Arcilla – A-200. | Aporte de área m^2g^{-1} mezcla |
|--|--|---|
| Área de la arcilla BMOPC = $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. | 79 | 17 |
| Área de Aerosil – 200 = $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. | 21 | 42 |
| Total: | 100 | 59 |

Se puede observar un pequeño aumento de área superficial respecto al área teórica de $59.38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, cuando el tratamiento de ultrasonido se llevó a cabo con 40 min siendo este poco significativo de alrededor del 2.5%.

De acuerdo con Suhas et al y Pinnavaia (Sohas, 1997; Thomas, 1991; y Thomas, 1988) el aumento de área superficial y macro porosidad en las arcillas deslaminadas, se debe a la forma en que se acomodan las láminas de arcilla produciendo un efecto de casa de cartas y ocurre cuando la arcilla se encuentra en estado de floculación o es liofilizada para secarla.

El ultrasonido genera un caos mayor entre las láminas de arcilla, por medio del proceso de cavitación, lo que permitiría que se intercalen mejor las partículas de A-200.

Como ya se ha mencionado, cuando las montmorillonitas se encuentran en suspensiones muy diluidas, las hojas que forman el mineral pueden encontrarse completamente separadas y aisladas entre sí (defloculadas). De acuerdo a la experiencia obtenida en los experimentos a escala laboratorio, sabemos que esto depende del estado de defloculación que produzcan los iones presentes en la suspensión, tal y como podemos comprobarlo al observar los resultados de análisis BET de las arcillas BMOPL, BMOPC y BMODI. Al disminuir la cantidad de iones presentes en la suspensión, el estado de defloculación de la arcilla aumenta presentando mayores áreas superficiales.

Con base a lo anteriormente expuesto, se propuso la siguiente serie experimental:

1. Experimento (6): con el método desarrollado en materiales de laboratorio, sustituir el tiempo de envejecimiento por diferentes tiempos de tratamiento a

ultrasonido. Después del tratamiento de ultrasonido, se flocula la suspensión utilizando una solución de Percol 789. Al 1% w/w, y bajar el pH con HCl hasta valores de 1-2 para formar flóculos que puedan precipitar (ver método 2.2.4c).

2. La evaluación de los trabajos anteriores se realizara por medio del análisis BET, en caso de que estos sean positivos (área superficial alta) se realizarán los análisis necesarios para la caracterización de las muestras con áreas superficiales altas.

Resultados del experimento 6

Los resultados de la tabla 21 muestran un incremento de área superficial respecto a lo esperado teóricamente pero aun no es el resultado que se obtuvo en los experimentos 3, específicamente en el experimento 1 y su repetición. Donde el incremento de área respecto al área teórica es de 96 % tomando en cuenta que la arcilla que se utilizó para este experimento presentó un área superficial de $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 21.- Resultados de los diferentes tratamientos a ultrasonido y floculación con Percol-789 de la suspensión de síntesis Arcilla – (A-200) grado industrial.

| Tiempo de tratamiento (min.) Ultrasonido. | Área BET (m^2g^{-1}) | % de cambio de área** |
|---|--|-----------------------|
| 20 | 103 | +18 |
| 40 | 110 | +26 |
| 60 | 116 | +33 |
| 80 | 127 | +46 |
| 120 | 104 | +19 |

** El cambio en área superficial se toma con relación a la mezcla teórica (arcilla 83%, área= $59 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; A-200 20 %, área = $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ la cual da un área superficial de $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (gráfica 7, tabla 6), el signo positivo (+) indica que el cambio de área esta relacionado con un aumento de la misma en los experimentos mencionados y viceversa para el signo negativo.

De acuerdo a los resultados de los experimentos 5 y 6, en cuanto a la obtención de área superficial, se plantea la hipótesis de que el estado de defloculación de las arcillas y del aerosil 200 está impidiendo que se obtengan resultados de áreas superficiales mayores, similares a las obtenidas en los experimentos 1 y 3(3a0)1.

Considerando la información generada durante los diferentes tratamientos de defloculación y discutida en la sección 3.2, se planteó el experimento 7.

Como se discutió en la sección 3.2 referente a los resultados de la preparación de la sílice y arcilla, se desarrolló un método para aumentar la cantidad de grupos hidroxilo en la sílice grado industrial (ver método 2.2.2b). Con este material de sílice hidrofílico se realizó el experimento 7.

Resultados del experimento 7.

Los resultados de área superficial de las muestras denominadas de acuerdo al tratamiento de ultrasonido como 7-80 y 7-120 de respectivamente, se muestran en la figura 24 y la tabla 23.

Para apreciar la efectividad del tratamiento, ya que como vimos en los resultados a nivel laboratorio se pueden obtener áreas superficiales hasta de $263 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, se presenta en la tabla 22 el porcentaje de aumento de área superficial con respecto al área teórica de la mezcla arcilla + A-200 de los diferentes experimentos realizados y que dieron áreas superficiales BET mayores a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 22.- Relación porcentual de aumento de área en los diferentes experimentos.

| Experi- mento | Relación %Arcilla/ %A-200 | Área de Arcilla m^2/g / A-200 m^2/g | Área teórica del experimento | Area BET m^2/g | Aumento de área % |
|------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 1BMO | 83/17 | 45 /200 | $71 \text{ m}^2/\text{g}$ | 255 | 259 |
| (3a0)1 | 83/17 | 62/200 | $85.46 \text{ m}^2/\text{g}$ | 263 | 207 |
| 7-120a | 83/17 | 60/200 | $83 \text{ m}^2/\text{g}$ | 154 | 85 |

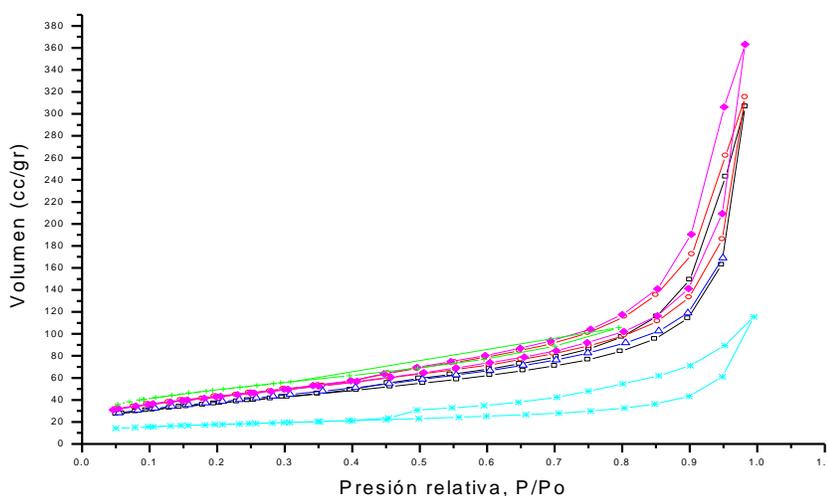


Figura 24.- Análisis BET de las arcillas exfoliadas en los experimentos 7 con tratamientos de 80 y 120 min, sin calcinar y calcinadas a 400°C . \square Exp007-80a Arcilla sin calcinar; \circ Exp007-120a Arcilla sin calcinar; Δ Exp007-80a Arcilla calcinada a 400°C ; \blacklozenge Exp007-120a Arcilla calcinada a 400°C ; $+$ Aerosil-200 Hidrofilico; $*$ Arcilla BMODI96.

Tabla 23.- Relaciones de áreas de las diferentes muestra analizadas por BET en la figura 24.

| Muestra: | Área BET gráficos de la figura $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ |
|---|---|
| Exp7-80a Arcilla sin calcinar | 130 |
| Exp7-120a Arcilla sin calcinar | 154 |
| Exp7-80a Arcilla calcinada a 400°C | 154 |
| Exp7-120a Arcilla calcinada a 400°C | 154 |
| Aerosil-200 Hidrofilico | 200 |
| Arcilla BMODI96 | 59.18 |

A excepción del experimento 1 donde las condiciones de secado extremadamente lentas permitieron la eliminación de sales del sistema en suspensión y por tanto se obtuvo un porcentaje de aumento en el área del 259% respecto del área teórica, se puede ver que mientras mas se pueda aumentar el área superficial de la arcilla al inicio del proceso de deslaminación se tendrán mayores valores en el área superficial BET final.

IV.- CONCLUSIONES.

Como se mencionó en la introducción, actualmente no existe en procesos industriales de FCC, un material adecuado para el tratamiento de petróleos pesados, ya que los materiales que se han sintetizado en laboratorio, tales como las zeolitas tienen una distribución de tamaños de poros de 8 Å como máximo, como es el caso de la zeolita denominada ZM5. En arcillas apiladas se han obtenido diámetros de hasta 40 (Jones, 1988; y Sohas, 1997) y hasta de 100 Å para arcilla apiladas y deslaminadas (Mario, 1988) esto debido probablemente a los problemas de escalamiento de estos procesos desarrollados a nivel laboratorio.

El presente trabajo, de acuerdo a la literatura revisada hasta el momento, aporta por primera vez, una posibilidad real para sintetizar un soporte de catalizador o catalizador (ya que las arcillas son catalizadores por si mismas) a nivel industrial, con las características requeridas para el tratamiento por FCC para las fracciones pesadas del petróleo.

En base a nuestra hipótesis y los objetivos del presente trabajo planteamos las siguientes conclusiones:

1. Es posible conseguir el desarrollo de área superficial de las arcilla montmorilloníticas, por medio de la intercalación de partículas de sílice, más allá de la suma algebraica de las áreas de los materiales de partida.
 - Para conseguir áreas superficiales en el material sintetizado del orden de $260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, es necesario tener arcilla con áreas superficiales de alrededor de $100\text{-}150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo que implica que estas arcillas sean tratadas por algún método para ser desionizadas y por tanto tener un estado de defloculación estable.
 - El porcentaje de sólidos que se puede manejar en las suspensiones de arcilla a exfoliar, según lo expuesto en los resultados es un máximo de 0.6 % de sólidos w/w por lo que este proceso podrá ser más factible a nivel industrial, cuando se encuentren métodos mejores para mantener una defloculación estable a mayor concentraciones de sólidos, necesaria para la exfoliación de la arcilla y dispersión adecuada de las nano partículas de A-200.

2. El tratamiento para aumentar los grupos hidroxilo en la superficie de las partículas de A-200 es muy importante para conseguir el desarrollo de área superficial elevada de los productos de la síntesis del sistema Arcilla-(A-200), cuando se parte de A-200 hidrofóbico.
3. El uso de agentes floculantes permite reducir los tiempos de envejecimiento sin afectar el resultado en cuanto a área superficial, haciendo más factible este proceso a nivel industrial.
4. El uso de tratamiento con ultrasonido de las suspensiones, permite hacer más factible el escalamiento industrial, ya que favorece la dispersión de los materiales en períodos menores de tratamiento.

4.1.- TRABAJOS FUTUROS.

- Con el fin de escalar este proceso a nivel industrial queda pendiente estudiar el efecto de la concentración de sólidos en las suspensiones de síntesis, ya que en el presente estudio se utilizaron porcentajes de sólidos bajos en el proceso de síntesis.
- Es necesario caracterizar superficialmente el material obtenido en lo que corresponde a sus propiedades catalíticas (acidez superficial) y estabilidad hidrotérmica.

BIBLIOGRAFIA

- Amenomiya, Y. And Cuetanovic, R.J., 1963, J. Phys. Chem, Vol.67, pp.144.
- B.D. Cullity; Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison – weshley pub.Co. Inc
- C.P. Halsey; 1948, J. Chem. Phys, vol. 16, pp.931
- Carolina Prieto; Junio de 1997, Purificación de Arcillas Tipo Montmorillonitas por métodos Físico Químicos; Tesis, Instituto Tecnológico de Chihuahua,
- Considine D. M., 1974, Chemical and process technology encyclopedia; Editorial Mc. Graw Hill, USA, pp.505-510.
- D.E.W. Vaughan; 1988, Pillared Calys – A historical perspective; Catalysis Today, Vol 2, pp.187-198
- Davison Div., W.R., Grace and Co., 1985, Grace division Catalograma; No72,.
- E. Hermaa Tezanos y F. Calvo Mondelo; 1992, Química e industria, Vol 18, pp.5.
- H. Van Olphen, 1991, An Introduction to Clay Colloid Chemistry Second Edition; Krieger, pp.94-96
- J. Haber.; IUPAC. 1991, Manual on Catalyst Characterization; Pure and Appl. Chem, Vol 63, pp.1227-1246
- Jhons S. Magee and Warren S. Letzsch.; July 18 1994, Fluid Cracking Catalyst Performance and Development; American Chemical Society
- M. Tschapek and R.M. Torres-Sanchez; 1976, J. Colloid Interface Sci, Vol. 54, pp.460.
- M.M. Le Chatelier; 1887, Bull. Soc.Min ,Vol. 10, pp.204-211.
- M.M.Eendlant; 1984, Thermal Analysis; Wiley, N.Y
- Mario L. Occelli and Dennis H. Finseth; 1986, Preparation and Characterization of pillared Hectorites Catalyst ; J. of Catalysis, Vol. 99, pp.316-326.
- Mario L. Occelli and Joseph E. Lester; Nature of active sites and Coking reactions in a Pillared Clay Mineral; Vol. 24, No1, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev
- Mario L. Occelli, J.V. Senders; 1987, TEM Analysis of Pillared and Delaminated Hectorites Catalysts; Journal of Catalysis, Vol 107, pp557-565

Mario L. Occelli, Steven D. Landau and Thomas J. Pinnavaia; 1984, Cracking Selectivity of a Delaminated Clay Catalysis; Journal of Catalysis, Vol 90, pp.156-160

Mario L. Occelli, Steven D. Landau and Thomas J. Pinnavaia; 1987, Physicochemical Properties of a Delaminated Clay Cracking Catalyst; Journal of Catalysis, Vol. 104, pp.331-338

Mario L. Occelli.; 1983, Catalytic Cracking With an Interlayered Clay a Two-Dimensional Molecular Sieve: Ind. Ing. Chem. Prod. Res. Dev, Vol. 22, pp.553-559

Mario L. Occelli.; 1988, Surface Properties and Cracking activity of Delaminated Clay Catalysts; J. Catalysis Today, Vol. 2, pp.339-355

P.O'conor, A.W. Gevers, A. Humphries, L.A. Garristsen, and P.H. Dasai; 1991, Concepts for Future Residuum Catalyst Development; ACS Symposium Series

Ralph K. Iler, 1979, The Chemistry of Silica; Editorial John Wiley and Sons, USA, pp.657-664

S. Brunauer, P. Emmett and Teller.; 1938, J. Am. Chem. Soc, Vol. 60, pp.309.

S.J. Gregg and K.S. Sing.; 1967, Adsorption Surface and Porosity; Academic Press, London

Sadeghbeigi, Reza; 1995, Fluid Catalytic Cracking Handbook; Editorial Gluf Publishing Company, USA, pp.83-87

Società Ceramica Italiana, Febrero de 1990, Relogia Ceramica Applicata, Edit. Faenza Editrice S.P. Impresión, pp.95-114.

Sohas P. Katdare, Veda Ramaswamy and A.V. Ramaswamy.; 1997, Intercalation of oligomers of Al⁺⁺⁺ in to Ca⁺⁺⁺-Montmorillonite Using Ultrasonic; J. Mater. Chem, Vol. 7(11), pp, 2197-2199

Thomas J. Pinnavaia, R.H. Raythatha, M.S. Tzou and S.D. Landau.; Pillared and Delaminated Clay Catalysts; Department of Chemistry, Michigan State University. East Lansing, MI.

Tomas J. Pinnavaia Preparation and Properties of Pillared and delaminated Clay Catalysts; Catálisis Heterogenea, Edit. Shapiro, pp.142-164

Turgay Secin Thmet Gülerk, Yunus Öral.; 1997, Synthesis and Thermal Properties of Bentonite-Poliacrilate Sol-Gel Materials; j. Mater. Chem, vol.7(2), pp.265-269.

W. Jones.; 1988, The Structure and Properties of Pillared Clays; J. Catalysis Today, Vol.2, pp.357-367.

W. Nernst and E.H. Riesenfeld: 1903, Chem. Berichte, Vol.36, pp.2086-2093.

APENDICE

Apéndice 1.

Análisis por microscopía óptica de luz polarizada de los estados de dispersión de arcillas y a-200, con diferentes tratamientos. Fotografías tomadas a 20X y 100X. Las flechas indican regiones de aglomeración de partículas.

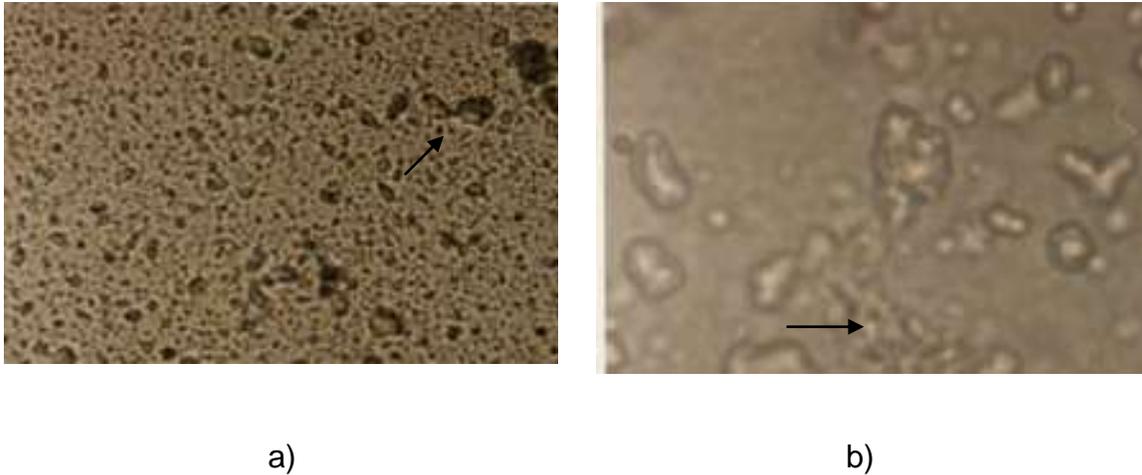


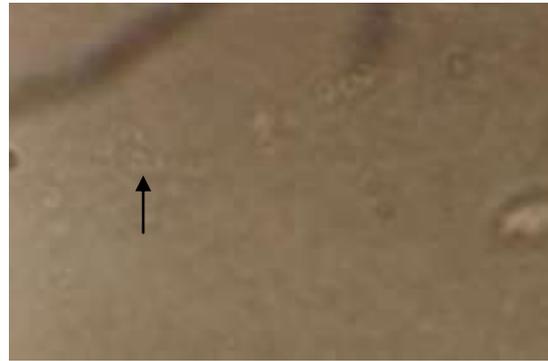
Figura 25.- a) Suspensión de montmorillonita sin tratamiento pH=10.5, donde se pueden apreciar aglomerados de partículas como se indica en las flechas, fotografías tomadas a 20x. b) Ampliación de la fotografía a) tomada a 100x, se puede observar mejor la formación de aglomerados entre partículas.



Figura 26.- Suspensión de montmorillonita tratada con 20 min. de ultrasonido. El método de preparación para la observación es el mismo en todos los casos.

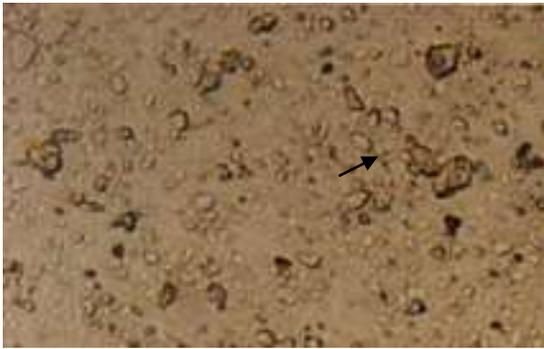


a)



b)

Figura 27.- Suspensión de montmorillonita tratada con 40 min. de ultrasonido. Se observa una mejor dispersión de las partículas con respecto al tratamiento de 20 min.



a)

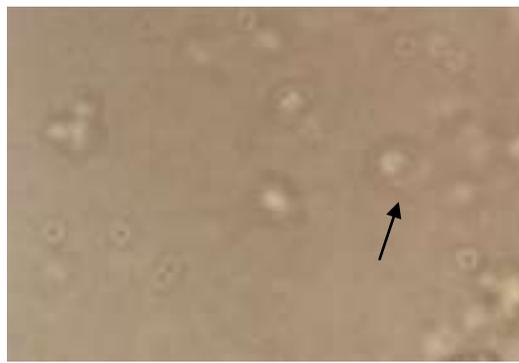


b)

Figura 28.- Suspensión de montmorillonita tratada con 60 min. de ultrasonido. Aunque no se observa una aglomeración de partículas como en las muestras sin ultrasonido o tratadas a 20 min., si se observa que las partículas se encuentran menos dispersas que en el tratamiento de 40 min., de ultrasonido.



a)

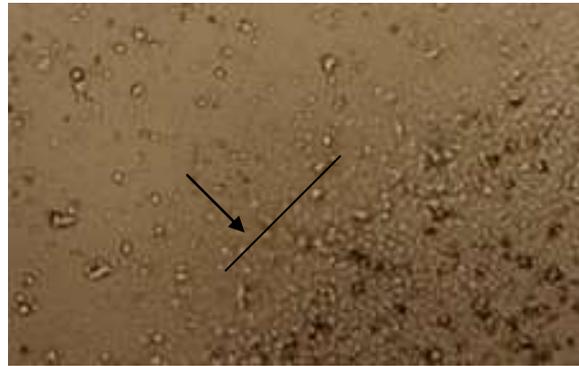


b)

Figura 29.- Suspensión de montmorillonita tratada con 80 min. de ultrasonido. Con este tiempo de tratamiento se observa la mejor dispersión de las partículas lo cual se puede apreciar perfectamente en b), fotografía tomada a 100x.



a)



b)

Figura 30.- a) Suspensión de montmorillonita tratada con 120 min. de ultrasonido. Se observa un reagrupamiento de las partículas tendiendo de nuevo a aglomerarse. b) Desplazamiento de la superficie de secado en los límites de la gota y agrupación de las partículas de arcilla viajando hacia la superficie (forma de empaquetamiento durante el secado).

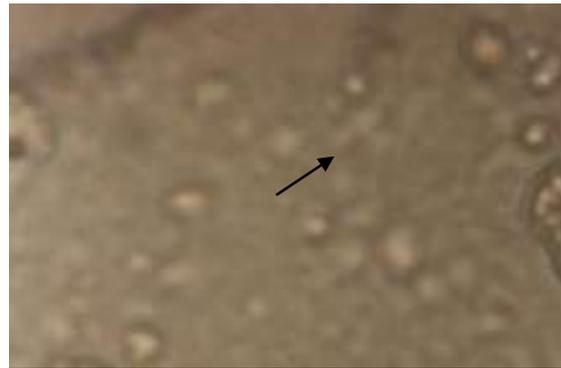
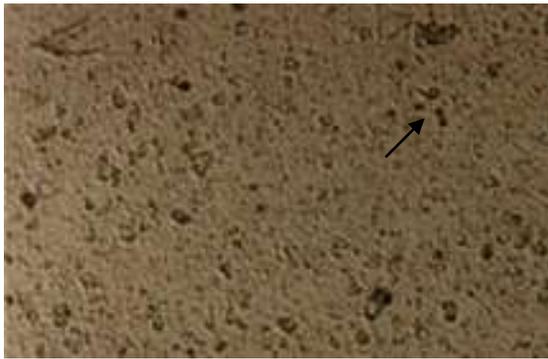
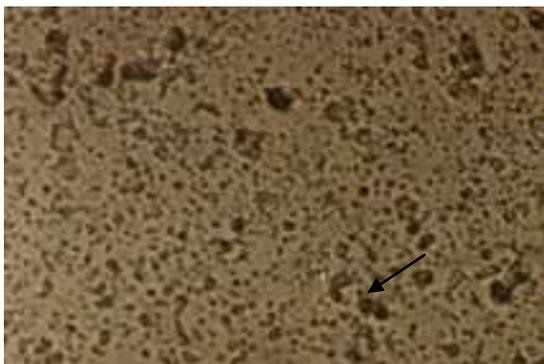


Figura 31.- Suspensión de montmorillonita tratada con Na_2CO_3 . No se observa mejora en la dispersión respecto a la dispersión original sin tratamiento (fotografía 1).



a)



b)

Figura 32.- Suspensión de montmorillonita tratada con BaCl_2 . Se observa una mejor dispersión respecto al Na_2CO_3 , pero aún se pueden observar aglomerados de partículas, como se muestra en b).

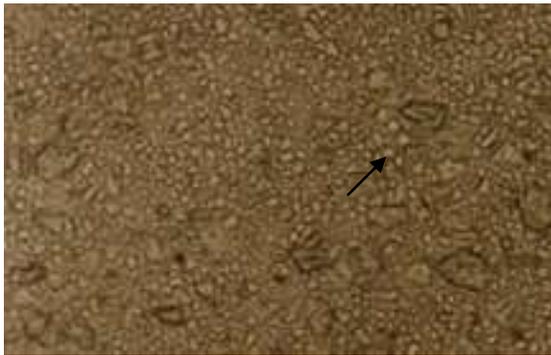


a)



b)

Figura 33.- Suspensión de montmorillonita tratada con Hexametafosfato de sodio ($\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$). Se puede observar una mejor dispersión de las partículas con formación de aglomerados de solo unas cuantas partículas.



a)

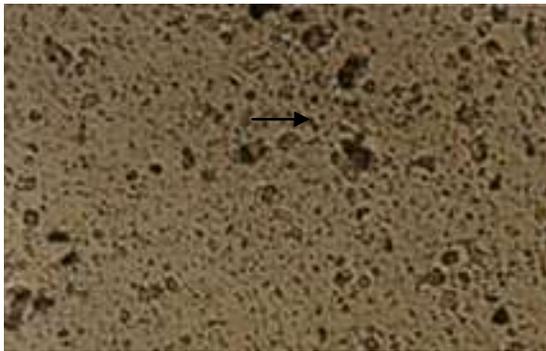


b)

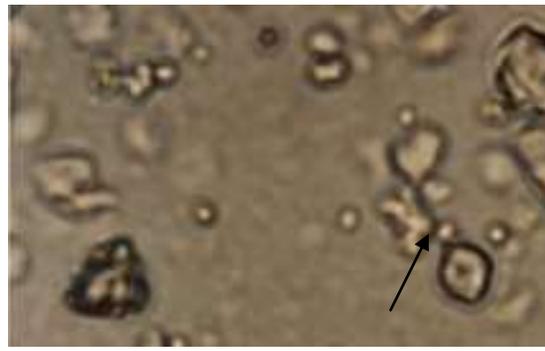
Figura 34.- a) Suspensión de arcilla BMODI24 sin tratamiento pH=10.5, donde se pueden apreciar aglomerados de partículas como se indica en las flechas, fotografías tomadas a 20x. b) Ampliación de la fotografía a) tomada a 100x, se puede observar mejor la formación de aglomerados entre partículas.



Figura 35.- Suspensión de arcilla BMODI24 tratada con 20 min. de ultrasonido. El método de preparación para la observación es el mismo en todos los casos. Se mejoró el estado de dispersión de las partículas observándose aglomerados más pequeños.

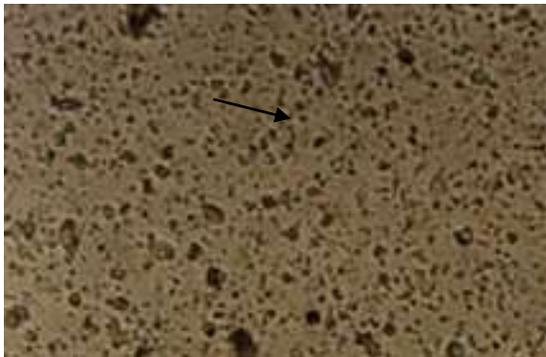


a)



b)

Figura 36.- Suspensión de arcilla BMDI24 tratada con 40 min. de ultrasonido. Se observa una mejor dispersión de las partículas con respecto a el tratamiento de 20 min.

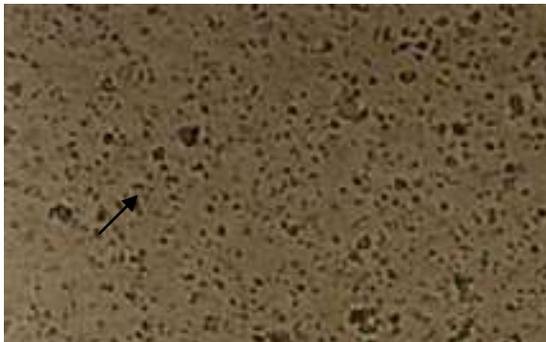


a)

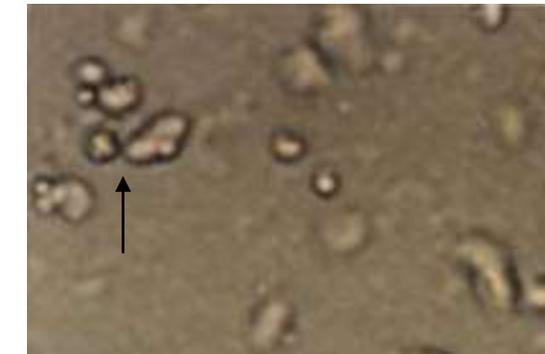


b)

Figura 37.- Suspensión de arcilla BMDI24 tratada con 60 min. de ultrasonido. Con este tratamiento se observa que el estado de dispersión de la arcilla es completo sin aglomerarse como sucedió con la arcilla BMOPC cuando fue sometida a este mismo tratamiento (fotografía 4).



a)



b)

Figura 38.- a) Suspensión de arcilla BMDI24, tratada con 120 min. de ultrasonido. Se sigue observando una mejora en la dispersión de las partículas de la suspensión conforme aumenta el tiempo de tratamiento a ultrasonido. b) El estado de dispersión se observa mejor a mayores aumentos 100x.

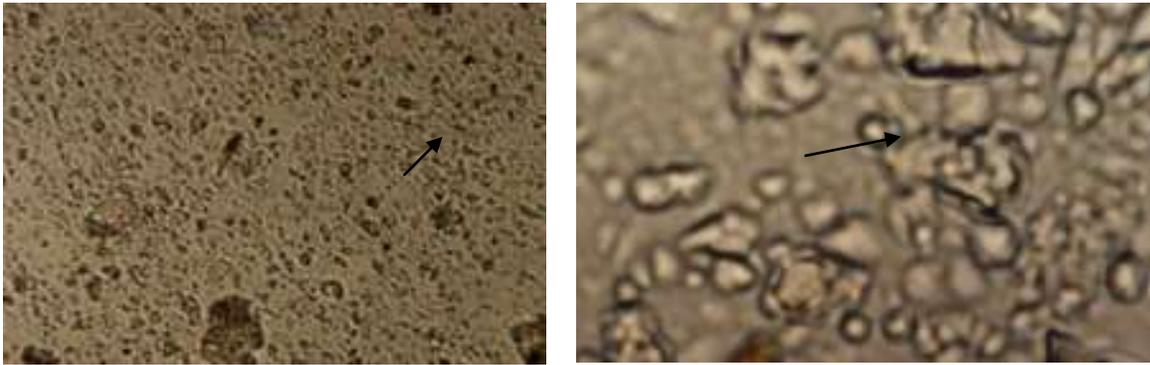
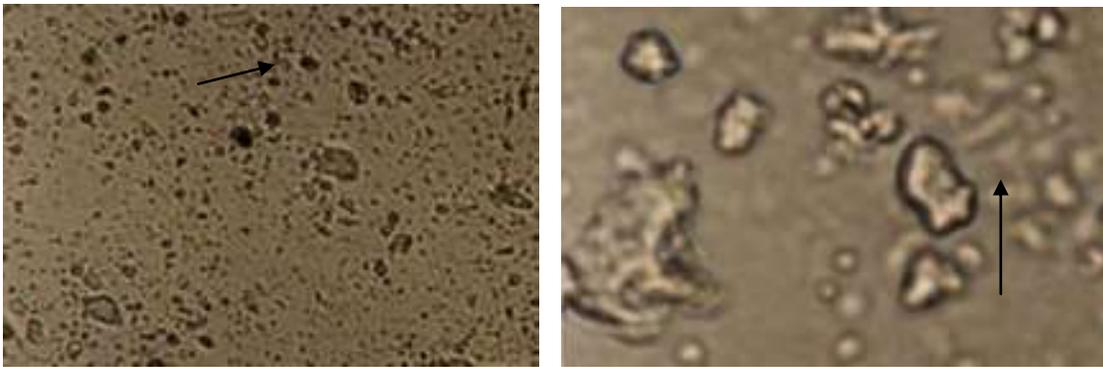


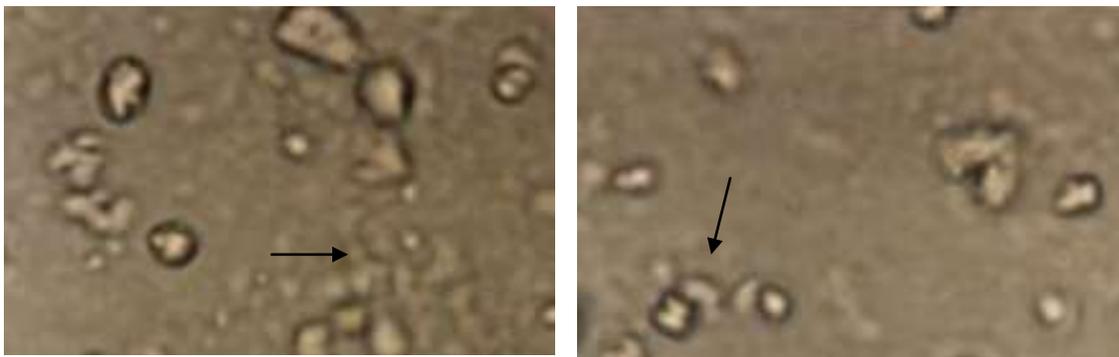
Figura 39.- Suspensión de montmorillonita tratada con Na_2CO_3 . No se observa mejora en la dispersión respecto a la dispersión original sin tratamiento (fotografía 10).



a)

b)

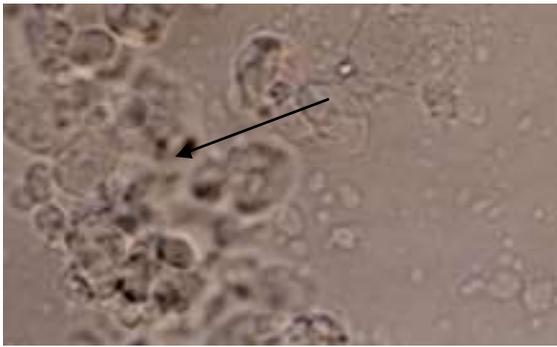
Figura 40.- Suspensión de montmorillonita tratada con BaCl_2 . Se observa una mejor dispersión respecto al NaCO_3 , pero aún se pueden encontrar bastantes aglomerados de partículas, como se muestra en b).



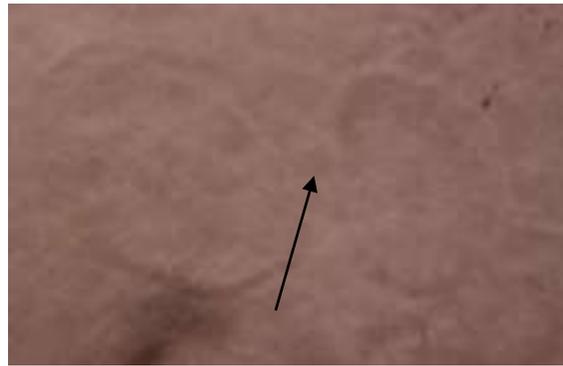
a)

b)

Figura 41.- Suspensión de montmorillonita tratada con Hexametáfosfato de sodio ($\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$). Se puede observar la formación de flóculos grandes. b) Tratamiento de la suspensión BMODI24 con $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se observa una mejor dispersión de las partículas respecto al tratamiento con Hexametáfosfato de sodio figura (a).

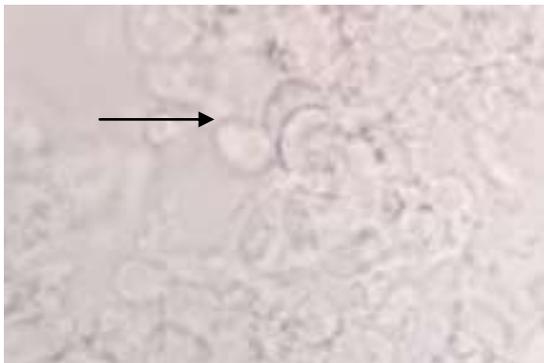


a)



b)

Figura 42.- Suspensión de A-200 sin tratamiento, pH de la suspensión 6.47. Se observan aglomerados grandes en la suspensión.



a)

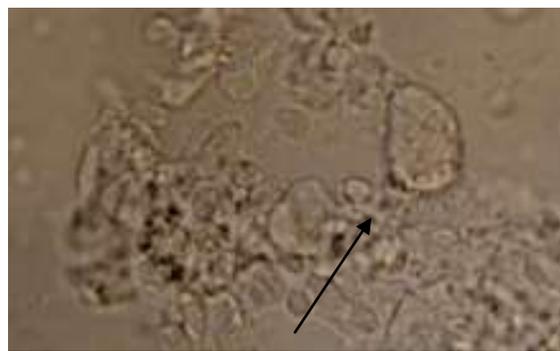


b)

Figura 43.- Suspensión de A-200 tratado con álcali pH 10.1. No se observa una mejora en el estado de dispersión.

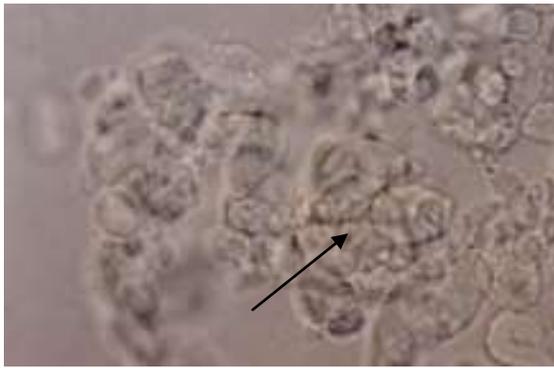


a)



b)

Figura 44.- suspensión de A-200 tratada con álcali pH 10.1 y Hexametáfosfato de sodio. No se observa una disminución en el tamaño de los aglomerados.

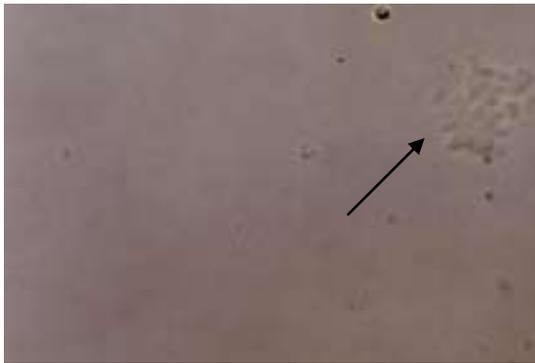


a)



b)

Figura 45.- suspensión de A-200 tratada con 20 min. de ultrasonido. El pH de la suspensión 6.47.



a)

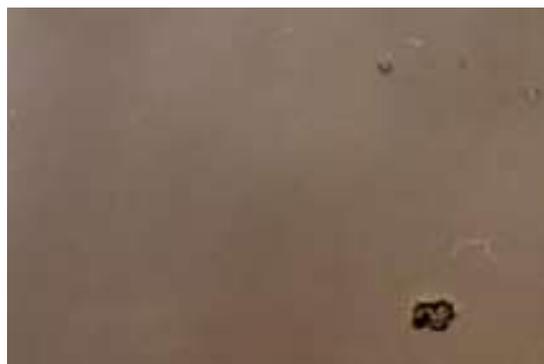


b)

Figura 46.- suspensión de a-200 tratada con 40 min. a ultrasonido. El pH de la suspensión 6.47, se observa una disminución marcada en los aglomerados de la suspensión.

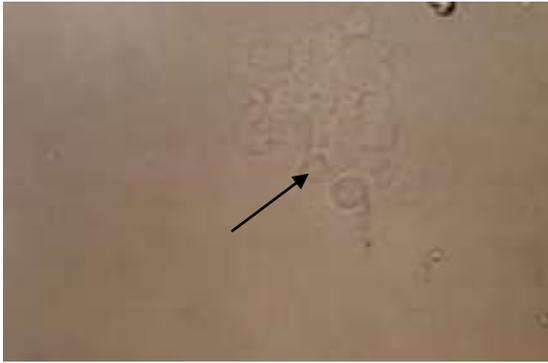


a)



b)

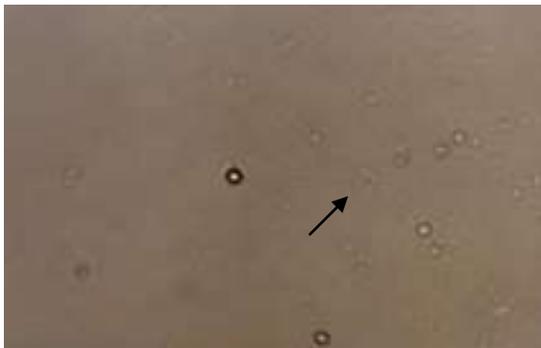
Figura 47.- Suspensión de a-200 tratado con 60 min. a ultrasonido. El pH de la suspensión 6.47, los aglomerados han desaparecido por completo, al menos a este número de aumentos.



a)

b)

Figura 48.- Suspensión de a-200 tratado con 80 min. de ultrasonido. El pH de la suspensión 6.47, reaparecen los aglomerados como se aprecia en a).



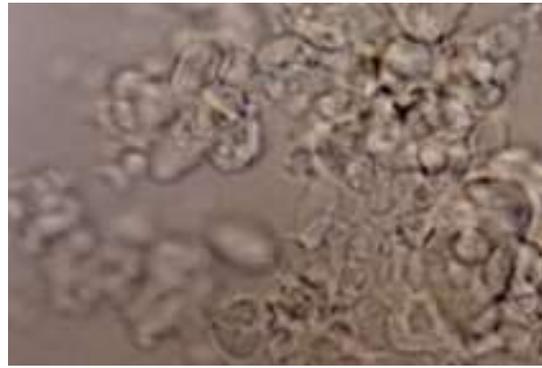
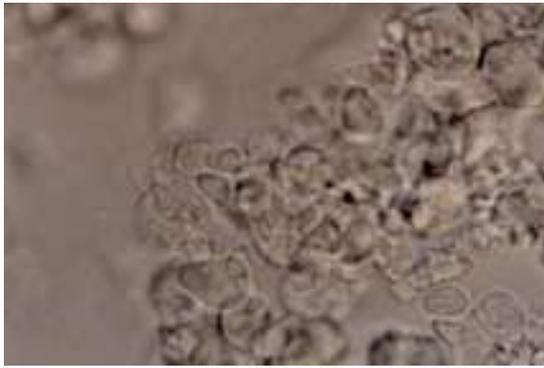
a)

b)

Figura 49.- Suspensión de a-200 tratado con 120 min. de ultrasonido. El pH de la suspensión 6.47, también se aprecian aglomerados en la suspensión, los cuales se han formado de nuevo ya que con el tratamiento a 80 min. se avían desaparecido.



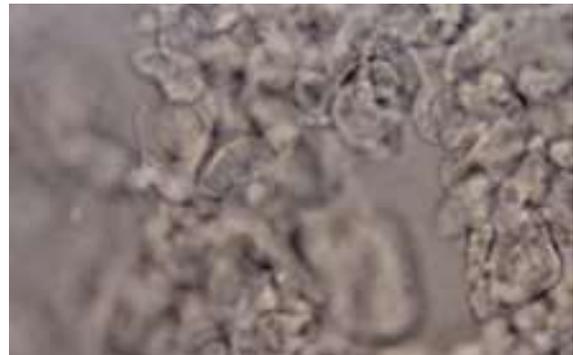
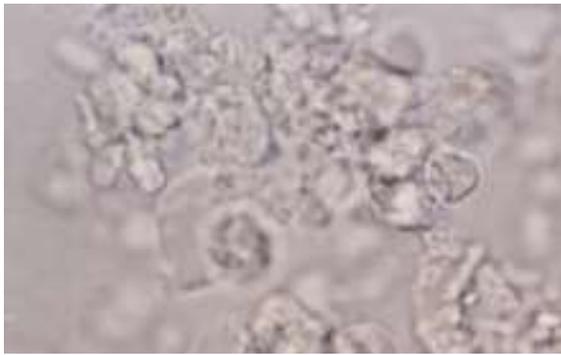
Figura 50.- Suspensión de A-200 tratado con Na_2CO_3 . No se observa mejora en la dispersión respecto a la dispersión original sin tratamiento (fotografía 18), e incluso se observa formación de flóculos más grandes.



a)

b)

Figura 51.- Suspensión de A-200 tratada con BaCl_2 . No se observa una mejor dispersión respecto al Na_2CO_3 , ni tampoco respecto a la suspensión sin tratamiento (fotografía 18).



a)

b)

Figura 52.- Suspensión de A-200 tratada con Hexametáfosfato de sodio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$). Se puede observar la formación de flóculos grandes. b) Tratamiento de la suspensión A-200 con $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tampoco se observa disminución en los tamaños de los flóculos de la suspensión.