

CARACTERIZACION TEXTURAL DE ARCILLAS PILAREADAS

O. Guzmán, P. Del Angel, J.M. Domínguez y A. Montoya

Subd. General de Investigación Aplicada, I.M.P.
Eje Central L. Cárdenas 152, 07730, México, D.F.

Con la adsorción física de nitrógeno, se realizó el estudio textural de la arcilla natural Durango, México, y de la misma pilareada tanto con el polioxicación de aluminio, como con el de aluminio-zirconio. La determinación de las propiedades físicas texturales para cada caso, demuestra que la naturaleza del polioxicación utilizado en el pilareo de la arcilla Durango produce cambios diferentes en la microestructura porosa real de estos nuevos materiales.

INTRODUCCION

Las arcillas naturales del tipo Montmorillonitas del grupo de las Esmectitas, son altamente ácidas y en general están formadas por un agrupamiento de capas de SiO_4 de simetría tetrahedral y AlO_6 con simetría octahedral, conteniendo pequeñas cantidades de MgO y Fe_2O_3 . Las arcillas naturales fueron los primeros catalizadores utilizados en la producción de las gasolinas (1,2,3) y a mediados de los años 40, fueron desplazadas por otros catalizadores preparados a base de silicio y de fosfatos (4); los que a su vez fueron sustituidos por las zeolitas.

Al procesar a los crudos pesados con las zeolitas se encontró que rápidamente se desactivaban, por lo que se reconsideraron a las arcillas naturales, por su propiedad de ser expandibles (5) y su capacidad de absorber diferentes tipos de cationes, con los que es posible formar pilares entre las capas expandidas, y modificar las estructuras porosas originales de las arcillas, esto es, pilarearlas. Las montmorillonitas, han sido intercaladas con diversos iones metálicos (6) y con mezcla de complejos metálicos (7), pero sus usos como catalizadores se incrementaron cuando se logró ampliar su estabilidad térmica a los 600 C (8,9,10). Así, las evaluaciones catalíticas realizadas a nivel de planta piloto (11) demostraron que las arcillas estabilizadas y/o pilareadas podían sustituir con ventaja a las zeolitas (12), lo que incrementó aún más el interés en ellas (13,14).

En México, se han realizado intercalaciones de arcillas naturales de procedencia extranjera; sin embargo, se conoce que en

nuestro país existen grandes yacimientos de arcillas de origen sedimentario del grupo de las esmectitas, las cuales se han utilizado muy poco en la generación de estos nuevos catalizadores. En este artículo se presenta la caracterización textural, realizada con métodos de adsorción física de nitrógeno, de una arcilla nacional, del estado de Durango, pilareada con aluminio y con aluminio-zirconio (10%), con el objeto de mostrar la influencia que tiene el tipo de polioxicación intercalado, en la estructura porosa resultante de la arcilla pilareada.

METODO DE PILAREO

El procedimiento seguido para la intercalación de los polioxicaciones fue: se dispersó una cantidad de la arcilla natural en agua bidestilada con agitación vigorosa, después de que la solución se homogeneizó, se elevó el volumen adicionando agua. A esta solución se le agregó el complejo organometálico, preparado al 50% en solución, en una proporción de 10 ml de solución por gramo de arcilla para obtener una completa saturación. A la solución resultante, se le adicionó agua hasta el doble de volumen y se agitó, para posteriormente filtrarse. El sólido recuperado se lavó, y después se secó en flujo de aire.

Siguiendo este procedimiento, se realizaron dos intercalaciones a la arcilla de Durango: una con aluminio y otra con aluminio-Zirconio (10%). La determinación de la concentración del polioxicación utilizado se hizo mediante absorción atómica, y después se calculó la diferencia entre la concentración de la arcilla natural y la correspondiente a la arcilla pilareada.

RESULTADOS Y DISCUSION

El equipo utilizado en la realización de los análisis de adsorción física de N₂ fue el Digisorb 2600, Micromeritics.

En la figura 1 se presentan tres isotermas de adsorción+desorción para la Arcilla natural Durango (AD), para la Arcilla Durango pilareada Aluminio (ADA) y para la Arcilla Durango intercalada con Aluminio-Zirconio (10%) (ADAZ), la interpretación de las isotermas puede realizarse considerando que los poros son cilíndricos o laminares (6). Así la forma que presentan los tres ciclos de histéresis son semejantes a los asociados con muestras que presentan poros de forma laminar, con los correspondientes escalones típicos en la rama de desorción (15). El estudio de la forma de estos escalones, proporciona información de la población existente en la región de los mesoporos. En nuestro caso, el análisis únicamente puede ser cualitativo, por el bajo número de puntos experimentales obtenidos en esa región de las

las arcillas pilareadas incrementan su población y de las tres muestras, la muestra ADAZ es la que presenta mayor población de mesoporos.

Con respecto a la región de los microporos, localizada en valores pequeños de P/P₀, vuelve a ser la muestra ADAZ la que presenta una gran población de este tipo de poros, seguido de la muestra ADA, mientras que la muestra AD presenta una baja población de microporos.

En la figura 2 se presentan las gráficas

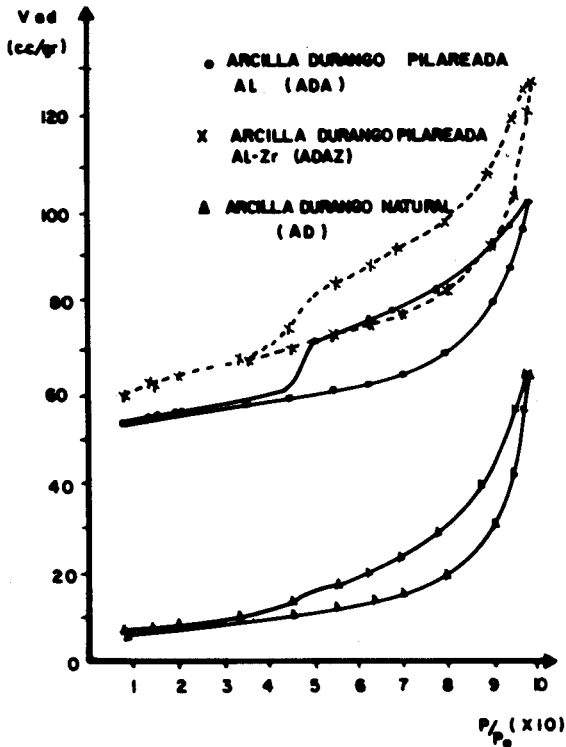


FIG. 1.- Isotermas de adsorción de nitrógeno, con ramas de adsorción y desorción, para las muestras AD, ADA y ADAZ.

isotermas. Así, la base del escalón de la arcilla natural, eje P/P₀, se extiende menos que las bases de los correspondientes escalones de las arcillas pilareadas y a su vez, de estas dos últimas la base de la muestra ADAZ es mayor; en términos de poblaciones de mesoporos, se tendría que

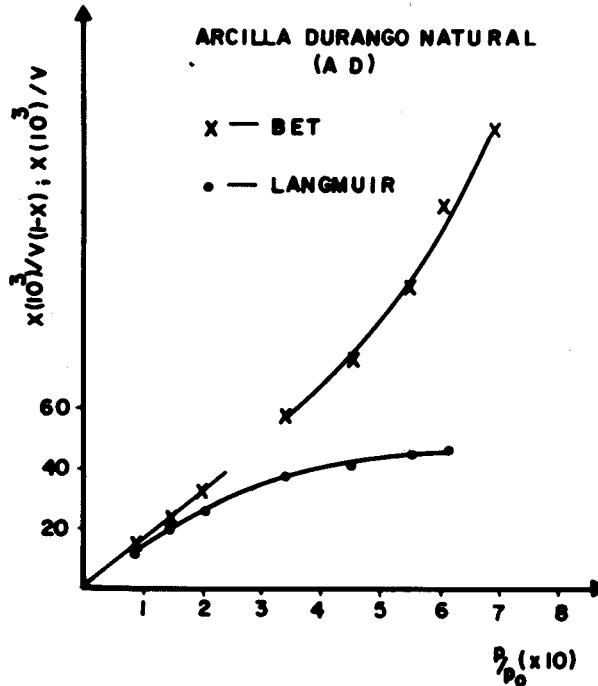


FIG. 2 (a).- Linearización de datos experimentales usando las ecuaciones de BET y Langmuir, para la muestra AD.

de linearización de los datos para la muestra AD, utilizando las ecuaciones de BET y de Langmuir. De ella se observa, que para el caso de la arcilla natural AD, la ecuación de BET es linearizada y no así la ecuación de Langmuir, de aquí que la determinación de su área específica sea por medio de la teoría de BET, y resulta en un valor de 27 M²/g. Para la muestra ADA, fig. 2b), la ecuación de Langmuir se lineariza y no la de BET, esto se debe a que posiblemente esta muestra presenta el fenómeno de condensación, por lo que lo adecuado sería usar la ecuación de BET de número de capas finito; sin embargo, como la muestra presenta una alta población de microporos, la ecuación de Langmuir es adecuada (15), con la cual se obtiene un área específica de 258.9 M²/g; adicionalmente, se observa que hay dos regiones en que los

datos se linearizan, lo cual implica que la muestra debe presentar dos picos en su distribución. Con respecto a la muestra

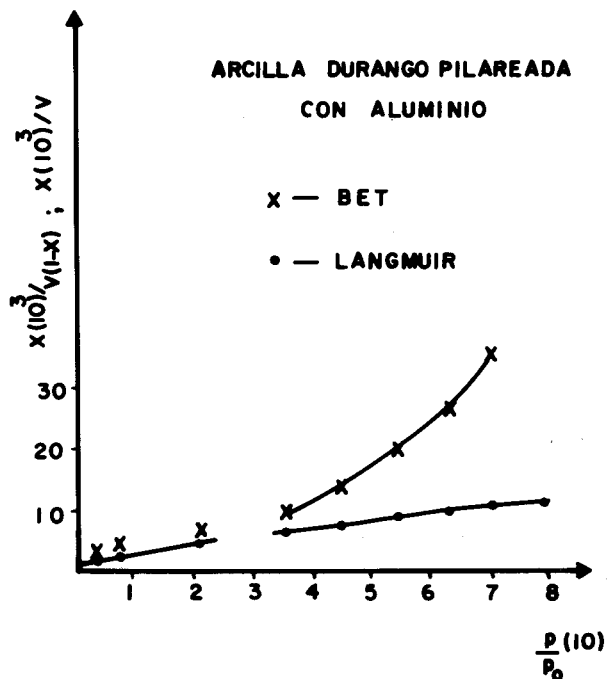


FIG. 2 b).- Linearización de datos experimentales, según BET y Langmuir, para la muestra ADA.

ADAZ, el tratamiento para linearizar sus datos arroja el mismo resultado que el obtenido para la muestra ADA, por lo que utilizando la ecuación de Langmuir se obtiene para ella un área específica de 296 M²/g. De los valores de las áreas específicas, se obtiene que la muestra ADAZ presenta mayor área específica, o sea, es la que sufre mayores modificaciones en su estructura microporosa, lo cual ya se había deducido por medio del análisis de las isotermas.

En la figura 3 se presentan las distribuciones de poro calculadas con la rama de desorción, observándose que para la muestra AD es de tipo normal, con su máximo localizado en poros con diámetro de 27.22 Å. Con respecto a las muestras ADA y ADAZ, sus distribuciones son bimodales: un máximo localizado en la región de los mesoporos y el otro en la de los microporos. La comparación entre las respectivas gráficas, permite deducir que la correspondiente a la muestra ADAZ su máximo es mayor en la región de los microporos, aunque el respectivo a la muestra ADA está corrido hacia poros menores; este comportamiento de las distribuciones en la región de los microporos, se manifiesta en los valores altos que las respectivas áreas específicas

tienen. En tanto que, en la región de los mesoporos los máximos son similares entre sí, con la diferencia que para la muestra ADA la forma de su máximo es estrecho, lo que se refleja al determinar el volumen total de poro: para la muestra ADA es igual a 0.1595 y para la muestra ADAZ es de 0.1974 cc/g.

Las muestras ADA y ADAZ fueron sometidas a un tratamiento de calcinación a 500 C en flujo de aire, y después se les determinó sus respectivas propiedades texturales, obteniéndose para la ADAZ una área específica de 244 M²/g y un volumen total de poro de 0.2125 cc/g, mientras que para la ADA su área específica es de 220 M²/g y su volumen de poro es de 0.1809 cc/g. En la figura 4 se presentan las respectivas distribuciones

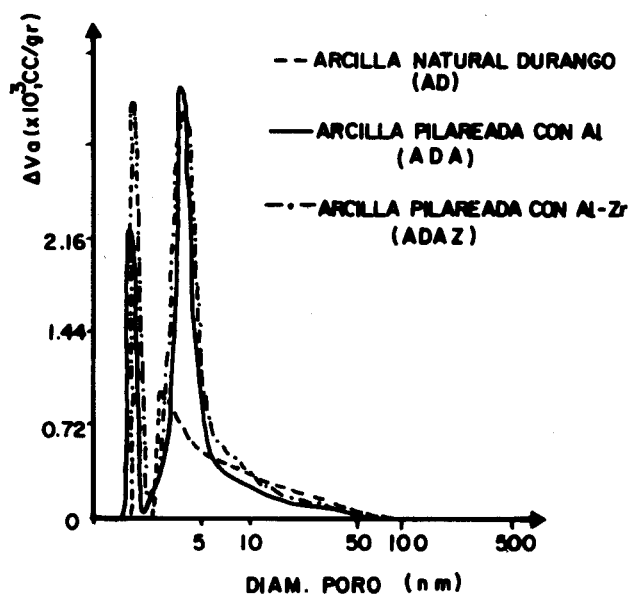


FIG. 3.- Distribuciones de tamaño de poro para las muestras AD, ADA y ADAZ.

de poros, observándose que ambas son bimodales, con las siguientes características: para la muestra ADAZ, el pico menor está en la región de los microporos, en tanto que para la muestra ADA lo está en la región de los mesoporos, extendida hacia los macroporos. Asimismo, las posiciones de los picos principales de estas distribuciones coinciden, la diferencia entre ellos es en la anchura, ya que el asociado a la muestra ADA es más estrecho. El comportamiento que presenta este pico, es similar al obtenido para cuando estas muestras no estaban calcinadas, ver fig. 3.

CONCLUSIONES

Con la arcilla natural de Durango se generaron dos tipos de muestras: una intercalada con el polioxicación de aluminio y la otra con el polioxicación de aluminio-zirconio. Estas dos muestras pilareadas y la arcilla natural, se caracterizaron con técnicas de adsorción física de nitrógeno, obteniéndose la información necesaria que permite observar diferencias, principalmente, entre las dos arcillas intercaladas. Así, se encuentra que:

Para determinar las áreas específicas de las arcillas intercaladas, el método de Langmuir es el más adecuado, en tanto que para la arcilla natural lo es el método BET;

La arcilla pilareada, con ambos polioxicaciones, presenta mejores propiedades texturales que la arcilla natural;

La arcilla pilareada con Al-Zr(10)% tiene mayor área específica, mayor volumen total de poro y una más alta distribución de tamaño de poro, que la muestra pilareada con aluminio, aún para cuando estas arcillas intercaladas sean calcinadas previamente a 500 C.

Lo anterior demuestra que la naturaleza del catión intercalado en la arcilla Durango, modifica en forma diferente a su estructura porosa original, lo que permite tener para esta arcilla, una amplia gama de distribuciones de distancias interlaminares, dependiendo del polioxicación utilizado en su pilareo.

AGRADECIMIENTO A la Sra. Lilian R. Schoettlin por su colaboración en el trabajo de Mecanografiado.

REFERENCIAS

1. Odell, WW, U.S. Patent 1984380, 1934.
2. Meminger, CE, U.S. Patent 2303047, 1942.
3. Tyson, GW, U.S. Patent 2322075, 1943.
4. Marshall, S, Pet. Refiner 31(9), 263(1952).
5. Barrer, RM y MacLeod, DM, Trans. Farad. Soc. 51, 1290 (1955).
6. Figueras, F., Catal.Rev.-Sci. Eng. 30(3), 457(1988).
7. Lee, WY, Raythatha, RH y Tatarchuk, BJ, J. Catal. 115, 159(1989).
- 8.- Brindley, GW y Semples, RE, Clay Miner. 12, 229(1977).
9. Lahav, N, Shani, U y Shabtai, J, Clay Clays Miner. 26, 107(1978).
10. Yamanaka, S y Brindlaey, GW, Clays Clay - Miner. 27, 119(1979).
11. Vaughn, DEW y Lussier, RJ, Proc.5th Intern. Conf. Zeolites, LV Rees(ed.), Heyden; London, 1980, pag. 84.
12. Lussier, RJ, Magee, JS y Vaughn, DWE, Prep. 7th Canadian Symp. on Catalysis, pag 88(1980).
13. Pinnavaia, TJ, Science 220, 365(1983); Burch, R y Warburton, CJ, J. Catal. 97, 511(1986).
14. Ocelli, ML y Lester, JE, Ind. Eng. Hem. Prod. Res. Dev. 24, 27(1985).
15. Gregg, SJ y Sing, K, ADSORPTION, SURFACE AREA AND POROSITY, A. Press, London(1982).

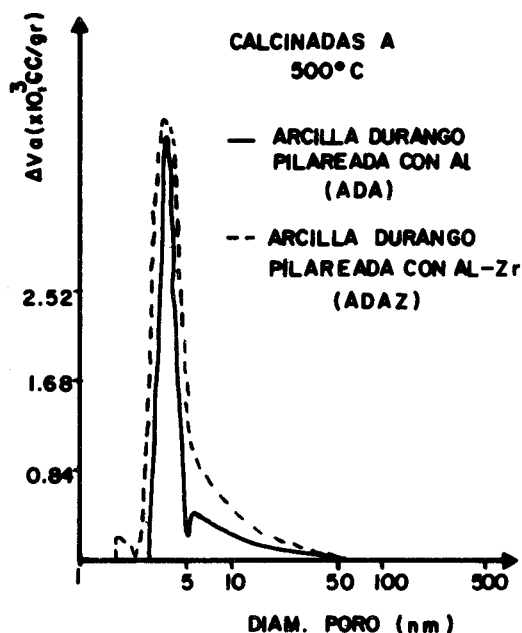


FIG. 4.- Distribuciones de tamaños de poro para las muestras ADA y ADAZ calcinadas a 500 C.