

Á. Montoya, O. Guzmán, J.M. Domínguez, P. del Angel, M. Rodríguez e I. Schifter

Subd. General de Investigación Aplicada, I.M.P.
Eje Central Lázaro Cárdenas # 152
07730 México 14, D.F.

Una arcilla pilareada fue preparada mediante la intercalación de polioxocaciones de aluminio entre los espacios interlaminares de una arcilla natural de Durango. Los resultados obtenidos de la caracterización demuestran que la intercalación del complejo de aluminio genera modificaciones superficiales y estructurales en la arcilla natural. La distancia de la reflexión basal (001) que se alcanzó fue de 1.8 nm. Asimismo, las áreas específicas fueron incrementadas de 25 a 280 m²/gr, la estabilidad térmica fue mayor de 600 °C y la acidez superficial fue incrementada.

INTRODUCCION

Las zeolitas sintéticas han sido ampliamente utilizadas como catalizadores y adsorbentes selectivos desde su descubrimiento a mediados de 1960. Los principales usos de las zeolitas como catalizadores incluyen reacciones tales como la desintegración catalítica, hidroisomerización y reformación. A pesar de el gran número de zeolitas que se han sintetizado hasta ahora, solamente un número limitado de ellas ha sido extensivamente utilizado. Las zeolitas tipo faujasitas, utilizadas en el proceso de desintegración catalítica (FCC), son las que presentan la apertura de poro más grande y corresponde a aproximadamente 8 Å. Sin embargo, estas dimensiones de poro resultan aún pequeñas para permitir el acceso y conversión de moléculas hidrocarbúricas de alto peso molecular, presentes en los crudos pesados (abundantes en nuestro país), para la obtención de productos ligeros de alto valor agregado. Por lo que, resulta de una enorme importancia sintetizar materiales porosos ordenados, con aperturas de poro superiores a los 8 Å.

En la búsqueda de esta nueva generación de catalizadores con apertura de poro variable, las arcillas minerales tipo esmectitas pueden ser utilizadas ventajosamente, como mallas moleculares expandibles, debido a su habilidad para intercambiar cationes y la propiedad de hincharse en solventes polares adecuados. Esto se basa en el hecho de que las arcillas esmectitas tienen una estructura bien ordenada, cationes intercambiables y un espacio interlaminar $d_{(001)}$ expandible.

Así, Barrer y col. (2,3), fueron los primeros en demostrar que los cationes compensadores de carga en la arcilla montmorillonita

podían ser reemplazados por cationes de tetraalquilamonio. Estos cationes actuaban como pilares moleculares, separando las láminas de la arcilla, con ello se generaba un espacio interlaminar libre de 4 Å. Este nuevo material microporoso presentaba propiedades estructurales y texturales comparables a las de las zeolitas, con la particularidad de que la forma de los poros en la arcilla eran rectangulares. Posteriormente y con la intención de incrementar el espacio interlaminar, diversos quelatos metálicos fueron utilizados, incluyendo a los de Cu y Fe. Se logró incrementar el espacio interlaminar hasta $d_{(001)} = 9 \text{ Å}$, con el inconveniente de la baja estabilidad térmica (300 °C) que exhibían esos materiales.

Con el objeto de aumentar la estabilidad térmica y el espacio interlaminar de las arcillas pilareadas, han sido sintetizados diversos intercalantes inorgánicos partiendo de la hidrólisis de sales metálicas (4-8). Las arcillas pilareadas con estos compuestos han sido evaluadas catalíticamente en reacciones que se llevan a cabo mediante sitios ácidos Bronsted, las más representativas han sido, el "craqueo" de moléculas grandes (4-8), esterificaciones, y la desintegración catalítica de gasoleos (9). Los resultados de la desintegración catalítica de gasoleos mediante arcillas pilareadas han sido muy alentadores como para considerar a estos materiales como una alternativa para los catalizadores de FCC, los cuales no tienen la capacidad para romper moléculas de alto peso molecular presentes en los crudos pesados.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de arcillas pilareadas partiendo de una arcilla natural tipo montmorillonita de Durango y utilizando

como agente de intercalación un polioxicación de aluminio. Si bien el complejo de aluminio ha sido el más utilizado en la preparación de estos materiales, sus propiedades fisicoquímicas aún no han sido caracterizadas y entendidas completamente.

PARTE EXPERIMENTAL

a) INTERCALACION DE ARCILLAS.- Se partió de una arcilla natural tipo montmorillonita sódica de Durango. Se pesaron 10 gramos de la arcilla, se solvataron en un litro de agua con agitación vigorosa, se eliminó la fracción que quedó en el fondo. A la solución sobrenadante se le agregaron 100 ml. de solución de clorhidrol (de Reheis Chemical Company) la cual contiene el polioxicación de aluminio. La solución se filtró y el sólido obtenido se secó a 100 °C. Finalmente la arcilla se calcinó a 500 °C.

b) TECNICAS DE CARACTERIZACION.- La composición química se determinó por Absorción Atómica, los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro D-500 Siemens, la adsorción física de nitrógeno se realizó en un Digisorb 2600 de Micrometrics, los análisis térmicos DTA y TGA se llevaron a cabo en módulos Perkin Elmer, los estudios de microscopía electrónica se realizaron en microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX.

RESULTADOS

Por medio de la composición química determinada por absorción atómica en la arcilla antes y después del proceso de intercalación, se determinan las modificaciones composicionales que sufre; De la tabla 1 se observa que la concentración de Al_2O_3 en la arcilla pilareada (PILC-Al) es mayor en 6.19 % con respecto a la arcilla natural (ANTD). Además la cantidad de Na_2O en la PILC-Al disminuye considerablemente. Estos resultados revelan que la arcilla ha sido pilareada, debido a que se está intercalando el polioxicación de aluminio con la consecuente salida del Na^+ .

Los resultados anteriores se corroboran por medio de los espectros de emisión de rayos X, en la tabla 2 se resumen las composiciones obtenidas de una veintena de zonas típicas de la arcilla natural y pilareada. Además de los elementos identificados por absorción atómica, se encontraron Cu y Ti en bajas concentraciones tal como se ilustra en la figura 1, donde se aprecia claramente el incremento de Al_2O_3 y un decremento en Na, Ca y Fe como consecuencia del proceso de intercalación.

En la figura 2 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las arcillas ANAD y PILC-Al, se puede apreciar el corrimiento del pico (001), lo que demuestra la expansión del espacio interlamina libre, en aproximadamente 8 Å. El pico (001) de la arcilla PILC-Al se estrecho y por lo que existe homogeneidad en las distancias interlaminares. Esto se aprecia más claramente en la figura 3 donde se presenta una

fotografía de microscopía electrónica de alta resolución correspondiente a la arcilla pilareada.

La textura de la arcilla natural fue modificada con la intercalación de polioxicación, el área específica determinada por la adsorción física de N_2 y la teoría BET, para la ANAD fue de 25 m^2/gr y se incrementó hasta 280 m^2/gr para la PILC-Al. De igual manera el volumen de poro se incrementó de 0.10 cc/gr a 0.1564 respectivamente. La distribución de poros para la PILC-Al resultó bimodal, es decir, se crean microporos. En la fig 4 se presenta una imagen de microscopía de barrido de la PILC-Al, se puede apreciar los contornos y fronteras de partículas, así como su distribución de diámetros entre 2 y 200 micrones.

En las figuras 5 y 6 se presentan los termogramas de las arcillas ANAD y PILC-Al en sus modalidades térmico gravimétrico (TG) y térmico diferencial (TD) respectivamente. Las condiciones a las que se obtuvieron ambos termogramas fueron, atmósfera de aire con un flujo de 20 cm/min y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Del TG, fig. 5, se puede observar que existe una mayor pérdida de masa en la PILC-Al, lo que puede deberse a esta muestra es microporosa y adsorbe mayor cantidad de agua, además, contiene un 6.19 % de hidróxido de aluminio el cual se transforma a su correspondiente óxido, con la consecuente pérdida de agua. De los correspondientes TD, (fig.6), se encuentran dos picos endotérmicos en ambas muestras, el primero está localizado en el intervalo de temperaturas de 50 a 230 °C y están asociados con la pérdida de agua superficial. El pico exotérmico que presenta la ANAD en 900 °C el cual puede estar asociado con el colapso de la estructura, desaparece para la PILC-Al.

CONCLUSIONES

Los resultados de composición química demuestran que el procedimiento de síntesis seguido es adecuado para la preparación de arcillas pilareadas con una distribución de distancias interlaminares homogéneas, lo que se probó con las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. Esta homogeneidad, es de suma importancia cuando se realizan las pruebas de actividad catalítica, porque de ello depende el tipo de moléculas que enteren y salgan de los poros. Textualmente, la arcilla pilareada presenta una gran área superficial, tamaño y volumen de poro que la hace un material atractivo para ser utilizado como catalizador. Con la intercalación del polioxicación de aluminio en la arcilla natural, se eleva su estabilidad térmica, parámetro sumamente importante en un catalizador.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Jacobs, P.A., "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1977).

- 2.- Barrer, R. M. and Mcleopard, D. M., Trans. Farad. Soc., 51, 1290, 1955.
- 3.- Brindley, G. W. and Realy, J. S., Trans. Farad. Soc., 53, 1293, 1957.
- 4.- Brindley, W. W. and Semples, R. E., Clay Minerals, 12, 229, 1977.
- 5.- Lahav, N., Shani, V. and Shabtai., Clays and Clay minerals, 26, 107, 1978.
- 6.- U. S. Patent # 4216188, 1980.
- 7.- Lussier, R. J., Magee, J. S. and Vaughan, D. E. W., 7th canadian Symposium on Catalysis, Edmonton, Alberta Can. 1980.
- 8.- Raythatha, R., Tzou, M. S. and Pinnavaia, T. J., 183 rd ACS Meeting, Las Vegas, Coll. 197 (1982).
- 9.- Occelli, M. L. and Tindwa, R. M., Clays and clay minerals, 31 (1), 22, 1983.

TABLA 1.

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS ANAD Y PILC-AL OBTENIDA POR ABSORCION ATOMICA

COMPUESTO	MUESTRA	
	ANAD	PILC-AL
Al ₂ O ₃	14.07	20.80
CaO	0.09	0.00
Fe ₂ O ₃	2.35	2.19
K ₂ O	0.54	0.45
MgO	1.44	0.24
SiO ₂	58.94	55.07

TABLA 2.

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS ANAD Y PILC-AL OBTENIDA POR EMISION DE RAYOS X

COMPUESTO	MUESTRA	
	ANAD	PILC-AL
Al ₂ O ₃	19.2	19.9
SiO ₂	72.1	66.0
Na ₂ O	1.5	1.0
Fe ₂ O ₃	0.0	7.4
MgO	3.0	4.0
K ₂ O	0.54	0.00
CaO	2.0	---
RELACION SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.4	3.4

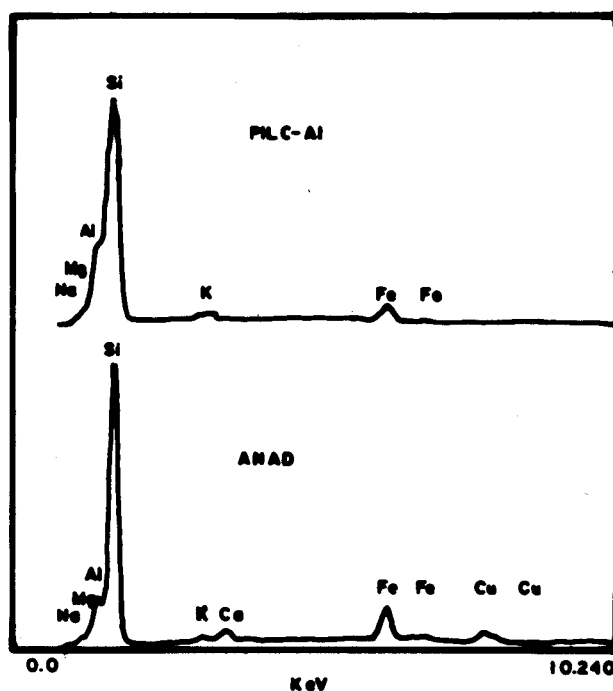


FIG-1.- Composición elemental por emisión de rayos X.

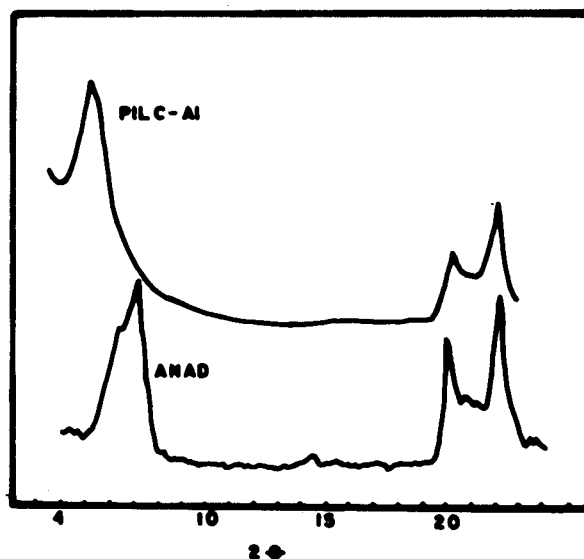


FIG-2.- Patrones de difracción de rayos X.



FIG. 3.- IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION OBTENIDA DE LA MUESTRA PILC-AL.

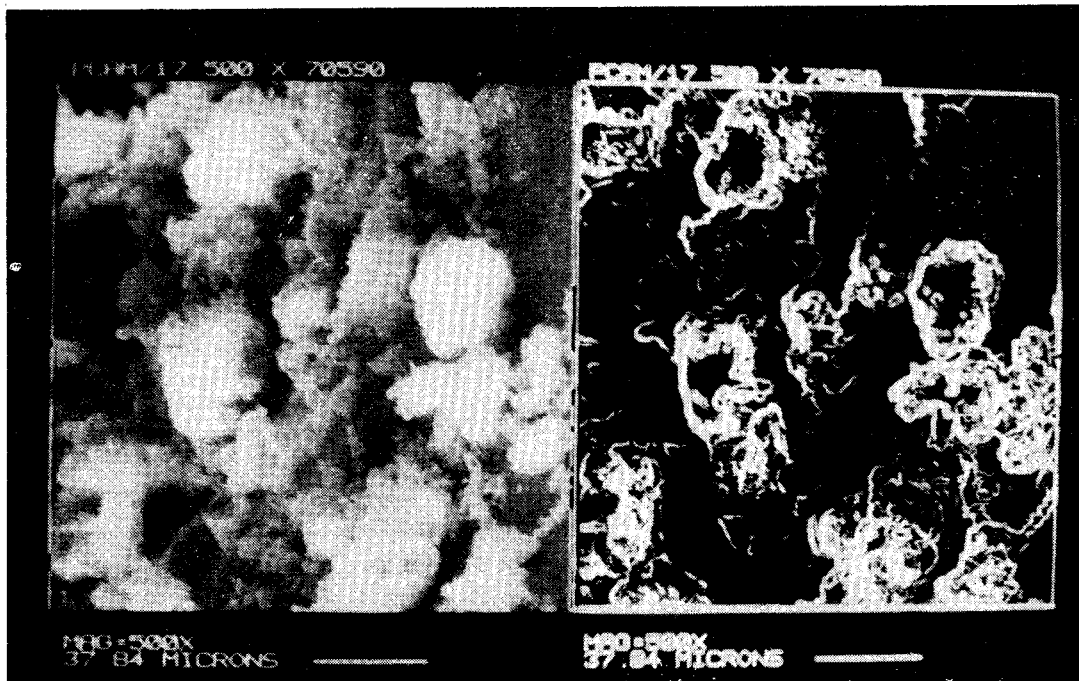


FIG. 4.- IMAGEN DE BARRIDO DE LA ARCILLA PILAREADA POLIOXICATION DE ALUMINO. A) PILC-AL. B) PROCESAMIENTO DIGITAL DE LA IMAGEN (A).

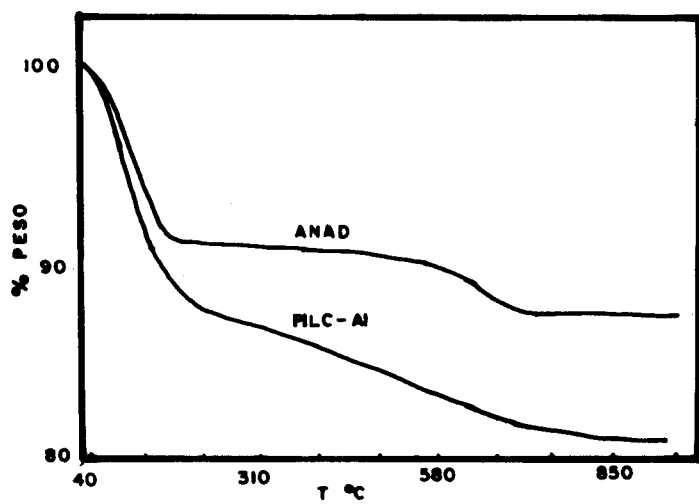


FIG. 5.- Análisis térmico gravimétrico, de muestras ANAD y PILC-AI.

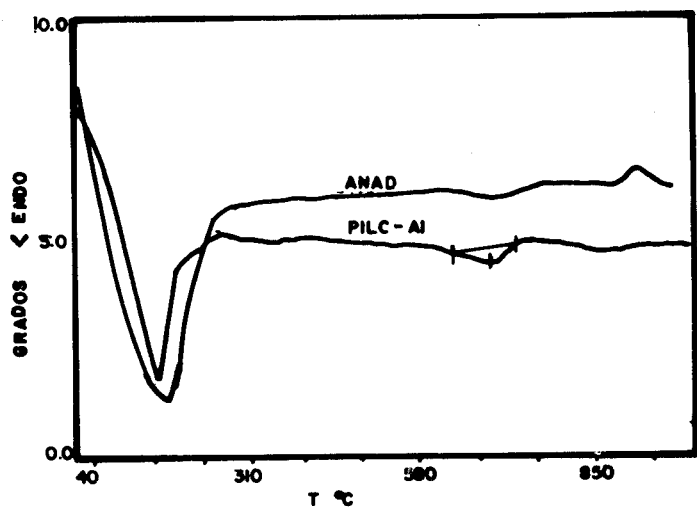


FIG. 6.- Análisis térmico diferencial, de muestras ANAD y PILC-AI