

99
2ef



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

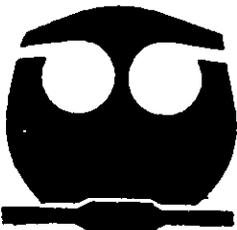


**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ARCILLAS
PILAREADAS CON POLIOXOCACIONES Ln / Al
PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE
HIDROCARBUROS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ALFONSO LOPEZ ORTEGA



MEXICO, D. F.

257551

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO SIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. RUBIO ARROYO MANUEL FERNANDO
VOCAL: Prof. CEDEÑO CAERO LUIS
SECRETARIO: Prof. BENITEZ PATRICIO ADRIAN
1er SUPLENTE: Prof. CASTAÑO MENESES VICTOR MANUEL
2do SUPLENTE: Prof. RUIZ TREJO RODOLFO

INSTITUCION DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
SUBDIRECCION DE TRANSFORMACION INDUSTRIAL
GERENCIA DE CATALIZADORES
AREA DE NUEVOS MATERIALES**

ASESOR (IMP)



ASESOR (UNAM)



DR. JOSE M. DOMINGUEZ ESQUIVEL DR. ADRIAN BENITEZ PATRICIO

SUSTENTANTE



ALFONSO LOPEZ ORTEGA

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN LAS INSTALACIONES DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO EN EL AREA DE INVESTIGACION DE NUEVOS MATERIALES DE LA GERENCIA DE CATALIZADORES PERTENECIENTE A LA SUBDIRECCION DE TRANSFORMACION INDUSTRIAL, BAJO LA DIRECCION DEL DR. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL COMO ASESOR EXTERNO (IMP) Y EL DR. ADRIAN BENITEZ PATRICIO* COMO ASESOR INTERNO (UNAM-FAC. DE QUIMICA)

AGRADEZCO EL APOYO Y LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO AL M.C. JULIAN CASTELLANOS (SUBDIRECTOR DE TRANSFORMACION INDUSTRIAL), AL ING. OSCAR BERMUDEZ MENDIZABAL (GERENTE DE CATALIZADORES) ASI MISMO AGRADEZCO AL PROGRAMA DE FORMACION DE RECURSOS HUMANOS DEL IMP POR EL APOYO ECONOMICO OTORGADO.

AL ALQUIMISTA QUE SIEMPRE SE DIVIERTE CONMIGO

DESEO EXPRESAR MI MAS SINCERA GRATITUD A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA Y A TODO SU PERSONAL DOCENTE DE QUIENES RECIBI UNO DE LOS MEJORES REGALOS QUE LA VIDA PUEDE DAR: EL CONOCIMIENTO.

QUIERO DAR UN AGRADECIMIENTO ESPECIAL A UNA PERSONA QUE CREYO EN MI Y ME DIO UNA NUEVA RAZON DE SEGUIR ADELANTE (R.M.B.) A TI MIL GRACIAS!!!

A LUCY AGRADEZCO SU APOYO ECONOMICO Y DESINTERESADO POR HABER INVERTIDO EN MI Y DESDE LUEGO POR TODOS LOS MOMENTOS DE INCREIBLE FELICIDAD QUE ME HA DADO.

A TODA LA FAMILIA POR ESTAR SIEMPRE TAN UNIDOS.

AGRADECIMIENTOS

AL APOYO PARCIAL RECIBIDO POR PARTE DE LOS PROYECTOS FQ-241 Y 1074P-N9507.

AL **M.C. ATILANO GUTIERREZ** POR SUS INVALUABLES TRABAJOS Y COMENTARIOS EN RMN.

AL **M.C. AARON MELO** POR SU APORTACION EN HDS Y POR HABER FORMADO UN BUEN EQUIPO DE TRABAJO.

AL **DR. ALBERTO ROJAS** POR DARME LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR CON USTED.

AL **DR. JOSE M. DOMINGUEZ** Y AL **DR. ADRIAN BENITEZ*** POR SU ACERTADA DIRECCION EN ESTE TRABAJO.

A **VICTOR H. LARA** (EN DRX), **AARON GONZALEZ** (EN ATG Y ATD), **EDUARDO CASIQUE** (EN BET), **ROCIO CONDE** (EN IR); POR HABER HECHO MAS DIVERTIDO EL TRABAJO Y DARME SU APOYO EN LA REALIZACION DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION.

A TODOS LOS JEFES DE AREA Y DE LABORATORIO QUE CONTRIBUYERON EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

Y FINALMENTE, SERIA INJUSTO NO EXPRESAR MI AGRADECIMIENTO A QUIENES DE UNA U OTRA MANERA PARTICIPARON EN LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO, A USTEDES QUE COMPARTIERON CONMIGO LAS AGONIAS Y SUFRIMIENTOS: GRACIAS.

* EN SU MEMORIA DESCANSE EN PAZ

1.	INTRODUCCION	1
1.1	Objetivo General	2
1.2	Objetivos Específicos	2
2.	ANTECEDENTES	
2.1	Origen de las Arcillas	4
2.2	Estructura de las Arcillas	5
2.3	Clasificación de las Arcillas	7
2.4	La Montmorillonita	10
2.5	Las Arcillas Pilareadas y su Aplicación Catalítica	11
2.6	Principios de Preparación	12
2.7	Influencia del Agente Pilareante sobre la Porosidad de los Materiales	13
2.8	Intercalación de Agentes Pilareantes	15
3.	TECNICAS DE CARACTERIZACION	
3.1	Absorción Atómica	17
3.2	Difracción de Rayos X	18
3.3	Espectroscopia de Infrarrojo	20
3.4	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	21
3.5	Análisis Termogravimetrico	22
3.6	Análisis Térmico Diferencial	23
3.7	Adsorción de Nitrógeno	24
4.	PARTE EXPERIMENTAL	
4.1	Selección de Materia Prima	26
4.2	Purificación de la Arcilla Natural	26
4.3	Intercambio Catiónico	27
4.4	Síntesis de Soluciones Precursoras para Pilareamiento	
4.4.1	Solución precursora de pilares de Al^{7+}_{13}	28
4.4.2	Solución "precursora" de óxidos mixtos de Al/Ce	28
4.4.3	Solución "precursora" de óxidos mixtos de Al/La	28
4.5	Preparación de Arcillas Pilareadas	29

5. EVALUACION DE PROPIEDADES CATALITICAS Y DE ESTABILIDAD EN LOS SOPORTES

5.1	Estabilidad Hidrotérmica de los Soportes Sintetizados	30
5.2	Propiedades Catalíticas de los Soportes Sintetizados	
5.2.1	Deshidratación de alcoholes (2-propanol)	31
5.2.2	Reacción de hidrodesulfuración	32
6.	RESULTADOS	
6.1	Selección de Soportes a base de Arcillas Expandidas	37
6.2	Purificación de Arcilla	39
6.3	Intercambio Catiónico	40
6.4	Síntesis de Soluciones Precursoras	
6.4.1	Solución precursora de Aluminio	40
6.4.2	Solución precursora de Aluminio-Cerio	41
6.4.3	Solución precursora de Aluminio-Lantano	43
6.4	Preparación de Arcillas Pilareadas	
6.5.1	Efecto del Tamaño de Partícula	45
6.5.2	Efecto de la Relación Al/Ln en las Soluciones Precursoras	
6.5.2.1	Soluciones de Aluminio - Cerio	46
6.5.2.2	Soluciones de Aluminio - Lantano	47
6.5.3	Efecto de la Relación Arcilla/Agua y Velocidad de Agitación	48
6.6	Caracterización de las Propiedades de los Soportes Sintetizados	
6.6.1	Variaciones Estructurales	50
6.6.2	Determinación de Area Especifica	51
6.6.3	Propiedades Acidas Superficiales	51
6.6.4	Estabilidad Térmica	53
6.6.5	Estabilidad Térmica y de Formación de Fases	54
6.7	Variación de la estabilidad hidrotérmica de los soportes sintetizados	
6.7.1	Variaciones Estructurales	57
6.7.2	Variación del Area Especifica	59

6.8	Evaluación Catalítica	
6.8.1	Reacción de deshidratación de alcoholes	60
6.8.2	Reacción de Hidrodesulfuración	61
7.	CONCLUSIONES	62
8.	REFERENCIAS	64

1. INTRODUCCION

Con el advenimiento de fracciones pesadas de hidrocarburos presentes en diversos tipos de petróleo, los materiales tradicionales utilizados en los procesos de refinación, por ejemplo hidrotratamiento y cracking catalítico de fracciones intermedias y pesadas de petróleo, han ido tendiendo a limitar su campo de acción debido principalmente al tamaño reducido de poro ($3 \leq D \leq 8 \text{ \AA}$) que presentan sus estructuras¹ así como a la baja resistencia al envenenamiento por metales tales como Ni y V, los cuales se encuentran presentes en el petróleo crudo. Por otro lado, los crecientes problemas de contaminación ambiental en México exigen acciones inmediatas para disminuir la emisión de gases nocivos al medio ambiente como son los óxidos de azufre (SO_x) y nitrógeno (NO_x), los cuales son producidos durante la combustión de derivados del petróleo, tanto por motores de combustión interna como por los procesos industriales. Por esta razón, los procesos de hidrotratamiento: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitración (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM), han incrementado su importancia en los programas de "combustibles limpios". Sin embargo esto ha provocado un incremento en la severidad de las condiciones de operación mantenidas en estos procesos, a fin de remover los contaminantes a profundidad para obtener combustibles limpios con menor contenido de azufre, por ejemplo DIESEL SIN contiene solo 500 ppm de S.

Por lo tanto, se ha motivado un gran interés en la búsqueda de nuevos soportes y/o fases activas para mejorar los niveles de actividad en reacciones catalíticas para transformar las fracciones pesadas del petróleo y obtener combustibles limpios bajo condiciones menos severas de operación.

En este contexto ha surgido la necesidad de proponer alternativas sobre nuevos materiales, que presenten un potencial importante para la formación de catalizadores mejorados para la transformación catalítica de fracciones intermedias y pesadas del petróleo.

La síntesis y/o modificación de estos materiales requiere la aplicación de conceptos de la ciencia de materiales, con el fin de desarrollar nuevas propiedades adsorptivas y catalíticas. Las arcillas laminares representan una opción por sus múltiples propiedades fisicoquímicas con un amplio potencial en aplicaciones catalíticas, por ejemplo, tienen una superficie equivalente a los soportes de alúmina convencionales ($S \geq 250 \text{ m}^2/\text{g}$), fácil conformación, mayor acidez superficial, elevada resistencia térmica y mecánica².

Las arcillas pilareadas son una clase de materiales con una distribución homogénea de microporos que pueden ser obtenidos con una apertura variable desde 4 hasta 18 Å según el tipo de pilar empleado.

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar nuevos soportes a base de arcillas pilareadas para catalizadores de hidrotratamiento.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Síntesis de nuevos soportes a base de arcillas naturales, pilareadas con aluminio, aluminio - cerio y aluminio - lantano, según los siguientes puntos:

1.2.a Selección de la arcilla.

1.2.b Determinación de las condiciones de preparación de la arcilla (purificación e intercambio catiónico).

1.2.c Preparación de soluciones polinucleares de aluminio, aluminio-cerio y aluminio lantano (agentes pilareantes) a base de cationes inorgánicos (aluminio, cerio y lantano).

1.2.d Desarrollar una metodología óptima de síntesis para arcillas pilareadas.

- Caracterización de los soportes sintetizados por las técnicas de: absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD) y adsorción de nitrógeno.
- Evaluar la estabilidad hidrotérmica, presente en los soportes sintetizados, a través de las variaciones estructurales y de área específica.
- Evaluar la actividad catalítica de las arcillas pilareadas sintetizadas en la deshidratación del 2-propanol.
- Sintetizar catalizadores con fase activa de Co-Mo para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de gasóleo pesado de vacío.

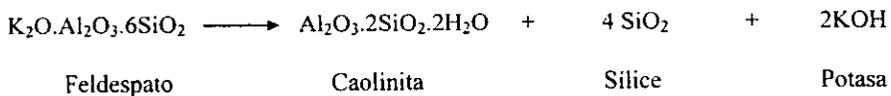
2. ANTECEDENTES

El presente capítulo tiene por objetivo introducir al lector en los conceptos básicos sobre la genealogía, estructura y clasificación de las arcillas, así como en el desarrollo y usos de las arcillas pilareadas en el campo de catálisis.

2.1 Origen de las Arcillas

Las arcillas comprenden a todos aquellos sedimentos o minerales naturales que presentan una plasticidad cuando se humedecen y que consisten de un material granuloso muy fino, formado por partículas cuyo tamaño es inferior a 2 micras y compuestas principalmente por silicoaluminatos[†].

Los depósitos de arcillas provienen generalmente de la alteración hidrotérmica de rocas ígneas (granitos, riolitas, dioritas, feldespatos, basaltos etc.) que, bajo condiciones propias de presión, temperatura y acidez, derivan en minerales arcillosos, en sílice y álcalis, según la reacción de lixiviación siguiente:



La naturaleza de la roca y el proceso de alteración definen las características de los minerales formados, su estructura y su composición química. Así por ejemplo, las rocas ácidas producen caolinita, mientras que las rocas básicas dan origen a las esmectitas.

[†] Domínguez J.M., Shifter I. "Las arcillas el barro noble", Colección la ciencia desde México, Num. 109, Fondo de Cultura Económica, México, 1992.

Las arcillas en su estado natural están compuestas de uno o varios minerales y de otras impurezas tales como cuarzo, feldespato, piroxenos, rutilo y materia orgánica³.

2.2 Estructura de las Arcillas.

Existen dos arreglos fundamentales en la estructura de los minerales arcillosos: los silicatos (SiO_4)⁴ e hidróxidos de aluminio.

El elemento estructural fundamental de todos los silicatos es el tetraedro (T), formado por un átomo de silicio y cuatro átomos de oxígeno en los vértices, como se muestra en la figura 1.

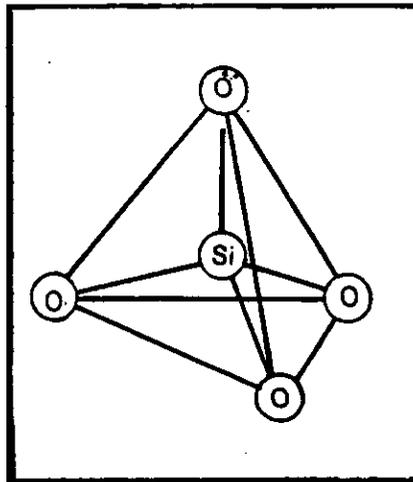


Figura No. 1 Estructura típica de los Silicatos

Varios de estos elementos pueden agruparse y disponerse en arreglos anulares de 3T, 4T y 6T, que se unen por los vértices exteriores con anillos vecinos que los rodean, es decir anillos

séxtuples de tetraedros unidos bidimensionalmente unos a otros en planos reticulares infinitos $\infty (\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ (Figura 2).[†]

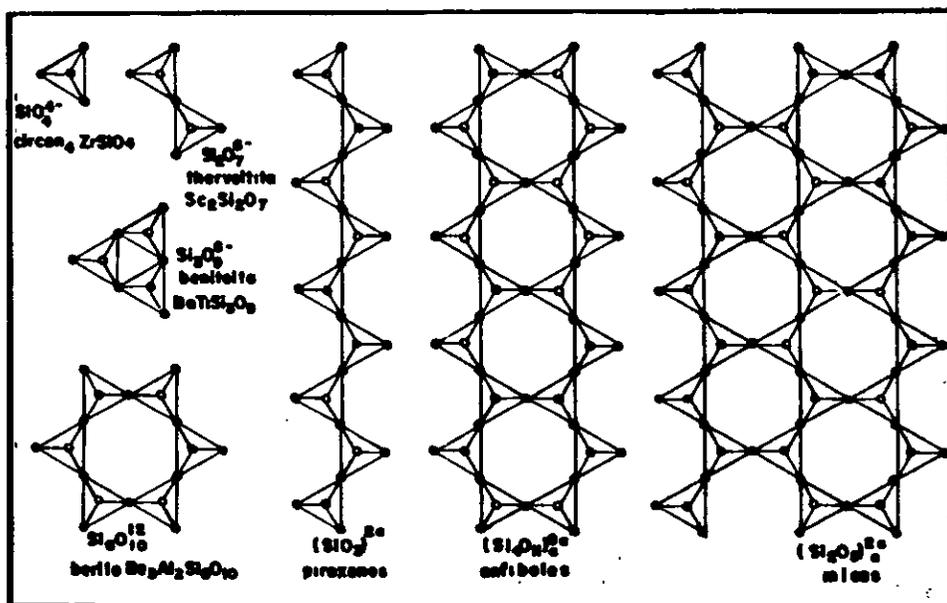


Figura 2 Arreglos posibles de los silicatos $(\text{SiO}_4)^{-4}$

En los planos reticulares sólo se encuentran caras de tetraedros, mientras que en las puntas de los tetraedros, existen valencias libres pueden unirse a una estructura similar.

La otra unidad estructural es el hidróxido de aluminio que presenta la geometría de un octaedro, en cuyo centro se aloja un átomo de aluminio, magnesio, hierro; etc., y en los vértices del octaedro se localizan los átomos de oxígeno y/o los grupos oxhidrilo (Figura 3).

[†] Córdoba C.A., "Algunas propiedades fisicoquímicas en arcillas mexicanas" Tesis, UNAM, México, 1988

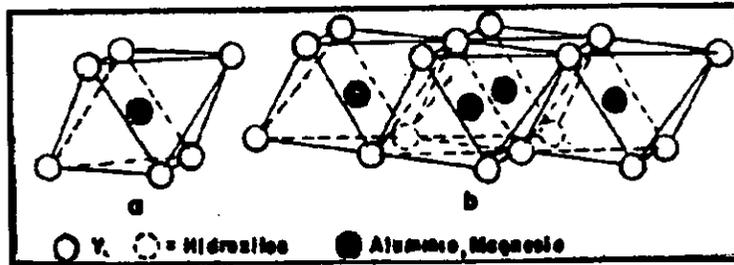


Figura 3. (a) Estructura del octaedro (b) Arreglo de los octaedros

Así como en el caso del tetraedro de silicio, el octaedro puede unirse a otros similares y cada grupo OH^- será compartido por dos átomos de aluminio. Cada OH^- recibe la mitad de una valencia compartida de dos átomos de aluminio trivalentes, y como el OH^- es monovalente, el grupo oxhidrilo tiene todas sus valencias compensadas. Su fórmula básica queda entonces $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Por lo tanto, la estructura de los minerales arcillosos está compuesta de láminas bidimensionales, paralelas y alternadas, formadas de unidades a base de silicio tetraédrico y aluminio octaédrico.⁴

2.3 Clasificación de las Arcillas

Existen varios puntos de vista sobre la clasificación de las arcillas: industrial, geológico, estructural⁵ etc. Desde el punto de vista estructural, la relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla, permite clasificar a los silicatos laminares como 1:1 o bien 2:1 siendo ambos de estructuras cristalinas.

El acoplamiento de una capa tetraédrica con una capa octaédrica forma a un grupo de arcillas del tipo caolinita (clasificación 1:1) Figura 4.

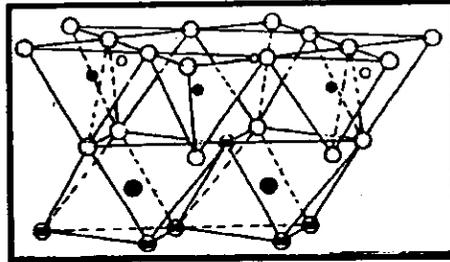


Figura 4. Arreglo estructural 1:1

Por otra parte, los minerales arcillosos del tipo Esmectita tienen una hoja compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica, constituyendo a los silicatos laminares tipo 2:1, los cuales presentan un mayor interés debido a su estructura expandible y su relativa abundancia (Figura 5).

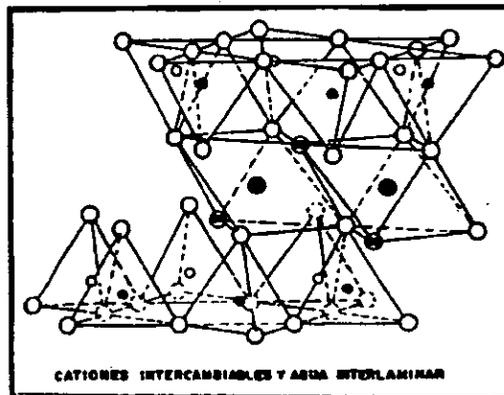
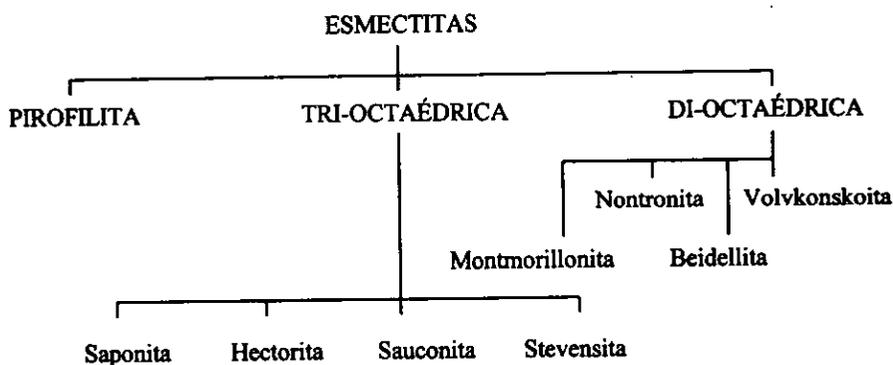


Figura 5. Arreglo estructural 2:1

La formula estructural de estos silicatos está constituida básicamente por $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, con una carga residual $x = -0.33$, siendo una de sus propiedades característica la expandibilidad de la estructura cuando son suspendidas en agua. La sustitución isomorfa de cationes en la estructura de las esmectitas, por ejemplo la sustitución de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} o de Si^{4+} tetraédrico por Al^{3+} , genera un desequilibrio de cargas que resulta en un exceso de cargas negativas en la superficie cristalina y, como consecuencia, las moléculas polares tales como el agua y algunas moléculas orgánicas, pueden penetrar dentro del espacio interlaminar causando una expansión de la red. En el cuadro I se presenta la familia de los filosilicatos laminares del tipo esmectita.

Cuadro I. Filosilicatos del tipo esmectita clasificados según su carácter estructural.



Los silicatos laminares en los cuales todas las posiciones octaédricas posibles están ocupadas se conocen como trioctaédricos, mientras que aquellos en los que solamente dos tercios de las probables posiciones se encuentran ocupadas, se llaman dioctaédricos.

2.4 La Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato del tipo esmectita (dioctaédrico 2:1), cuya unidad laminar consiste de 3 capas, una octaédrica de hidrargilita- brucita $[Al(OH)_3-Mg(OH)_2]$ incluida entre dos capas tetraédricas de silicio y oxígeno $(SiO_4)^{4-}$. Estas capas están combinadas de tal forma que los extremos de los tetraedros de silicio de la primera y la tercera capa forman parte de las puntas de octaedros de la segunda capa, con átomos de oxígeno en lugar de oxhidrilos⁶. Las láminas de estas arcilla son continuas a lo largo de las direcciones de los ejes x y z, estando apiladas una encima de otra en la dirección del eje y ó (001).

Las láminas presentan un exceso de cargas negativas originadas por la sustitución de algunos átomos de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} y de Si^{4+} por Al^{3+} . Estas cargas son compensadas por cationes que se localizan en la superficie de las hojas; por lo general son Na^+ y/o Ca^{2+} , los cuales son llamados cationes iniciales, cationes intercambiables o cationes de compensación de carga. La estructura de la montmorillonita se representa en la Figura 6.

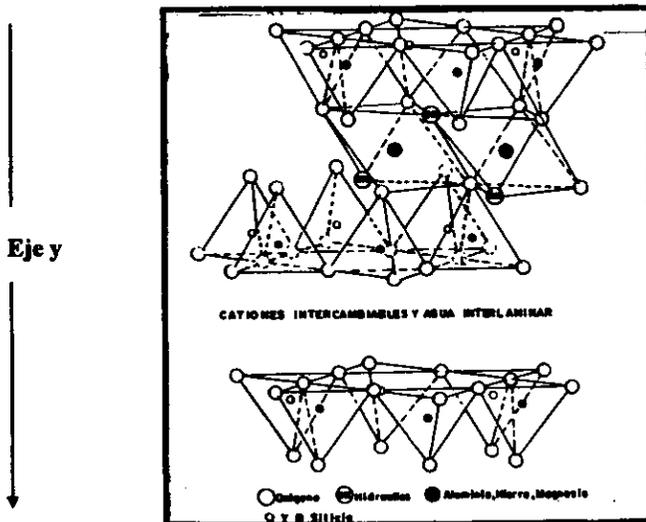


Figura 6. Estructura molecular de las arcillas tipo esmectita.

2.5 Las Arcillas Pilareadas y su Aplicación Catalítica

Las arcillas pilareadas son el resultado de la intercalación de complejos catiónicos de un metal precursor entre las hojas de la estructura laminar de la arcilla. Cuando estas son sometidas a un tratamiento térmico, el complejo metálico intercalado se transforma en el óxido correspondiente formando pilares estables, por ejemplo Al_2O_3 a partir de $[\text{AlO}(\text{OH})_{12}\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}]^{7+}$. El espaciamiento basal, o sea la distancia entre láminas de la arcilla, así como sus propiedades de acidez, resistencia mecánica y térmica dependen, del metal elegido como precursor y de las condiciones en que se produce el pilareo (Figura 7).

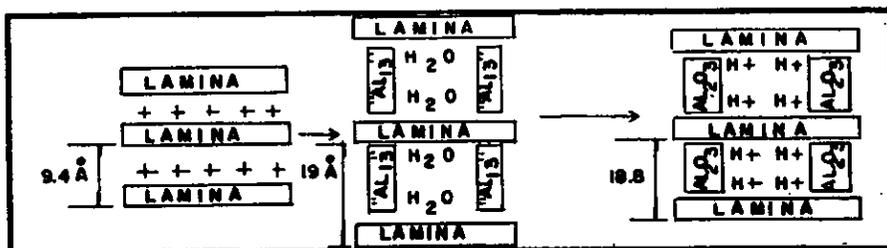


Figura 7. Intercalación de especies inorgánicas en el espacio interlaminar de una arcilla y transformación de los pilares a óxidos estables

Los primeros intentos de preparación usaron iones orgánicos, por ejemplo tetralquil amonio⁷ y produjeron arcillas expandidas que actuaron como mallas moleculares en la adsorción de moléculas orgánicas⁸. Una montmorillonita intercalada con 1-4- diazobicyclo (2,2,2) octano se reportó con propiedades de malla molecular y actividad catalítica para la esterificación de ácidos carboxílicos⁹. Sin embargo, la estabilidad térmica de esas arcillas orgánicas fue menor a 300°C, limitando sus aplicaciones catalíticas. En cambio, la introducción de polioxocaciones inorgánicas en la arcilla¹⁰⁻¹³, dio una mayor estabilidad a la estructura por

encima de 600°C, así como una distribución microporosa con características adecuadas para promover reacciones catalíticas en procesos de refinación de petróleo, algunas aplicaciones catalíticas se reportan en literatura de patente.

2.6 Principios de Preparación

La preparación de arcillas pilareadas (AP) ó cross-linked smectictes (CLS) está basada en el fenómeno de expansión o “swelling”, el cual es una propiedad de las esmectitas, es decir un proceso reversible que ocurre en la hidratación de cationes interlaminares, siendo el catión hidratado más voluminoso con una expansión de la red en la dirección [001]. Al deshidratar a temperaturas alrededor de 100-120°C, el proceso es reversible y la red se contrae a sus condiciones previas.

El principio aplicado en la preparación de las arcillas pilareadas es el intercambio iónico de los cationes interlaminares por especies polioxocatiónicas voluminosas, las cuales actúan como sostén para mantener la estructura abierta. Así, se obtiene una estructura con diferentes propiedades mediante la deshidratación de los precursores, convirtiendo los pilares hidroxilados en óxidos estables.

Tanto el tamaño de poro y las propiedades catalíticas de las estructuras están determinadas por el tipo de precursor del pilar y por la distribución de los pilares en la arcilla. Cierta analogía existe entonces con los poros de la red de las zeolitas, debido a que ambos tipos de cristales microporosos corresponden a ciertas distribuciones de tamaño de poro.

2.7 Influencia del Agente Pilareante sobre la Porosidad de los Materiales

En principio, cualquier ion cargado positivamente puede ser usado como precursor.

Algunos ejemplos de intercalación se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de AP preparadas a partir de diferentes soluciones catiónicas

Cationes de Intercalación	d (001) Å	Area Específica (m ² /g)	
		Inicial	Después de un Tratamiento Térmico a 650°C
Zr ⁴⁺ ¹⁴	20	250	110
Ti ⁴⁺ ¹⁵	22	250	205
Cr ³⁺ ^{10,16}	21	300	190
Al ₁₃ ^{10,17}	18.4	322	207

La comparación de estos valores indica que los parámetros de calidad de los sólidos resultantes - determinados por el valor de $d(001)$ y la estabilidad térmica (T °C)- dependen de la química de las soluciones usadas para el proceso de intercalación. Solo en pocas ocasiones estos precursores son bien entendidos desde el punto de vista de la química de soluciones.

La intercalación de hidroxidaciones de Al ha sido estudiada en detalle, así como la química de las soluciones. En los primeros trabajos se usaron técnicas potenciométricas¹⁸ que ponen en evidencia la formación de oligómeros del tipo Al₆(OH)⁺³₁₅ o Al₈(OH)⁺⁴₂₀. Mediante la difracción de rayos X de pequeño ángulo, Rausch and Bale¹⁹ sugirieron valores de 1 y 2.5

para las relaciones OH/Al que indican la formación de las especies poliméricas del tipo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, la estructura de la cual había sido previamente descrita por Johanson²⁰. Esta especie polimérica está compuesta de 12 átomos de Al en configuración octaédrica y un átomo de Al central en coordinación tetraédrica, como se ilustra en la Figura 8.

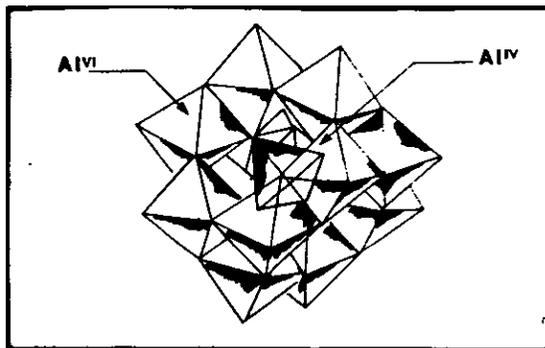


Figura 8. Esquema de la estructura del catión Keggin Al_{13}

La resonancia magnética nuclear (RMN) para ^{27}Al permitió determinar que la concentración de la especie polimérica Al_{13} es una función de las condiciones experimentales. La concentración de Al_{13} en su mayor parte es dependiente de la relación OH/Al y depende mucho menos de la concentración total de Al^{21} . Como sugirió Bottero et al.²², la solución también contiene especies monoméricas $[Al(OH)_x(H_2O)_6]^{(3-x)+}$ y diméricas $[Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}]^{(6-x)+}$. Estas estructuras han sido confirmadas por trabajos recientes por Botello et al.⁹

⁹ Julio Botello, Tesis de Maestría en Ciencias, UAM-I. México 1996)

2.8 Intercalación de Agentes Pilareantes

El proceso químico involucrado es el intercambio iónico, por lo que pueden ser predecidos los factores químicos y físicos que tendrán una influencia en el grado de intercambio y la distribución de los cationes dentro de la estructura laminar de la arcilla. Esos factores son el pH de la suspensión, la presencia de otros cationes y las limitaciones difusionales entre el precursor y la arcilla.

Generalmente, varias especies catiónicas están presentes en la solución, incluyendo Al^{7+}_{13} , Al^{3+} , Al^{4+}_8 y H^+ , así que el proceso debe ser descrito como una competencia entre estas especies y los cationes originales de la arcilla. La selectividad del catión intercambiado en los silicatos depende de la carga y del tamaño del catión²². La selectividad es alta para cationes con alta carga y la velocidad de intercambio puede ser menor para especies voluminosas. Es entonces esperado que, en el equilibrio termodinámico, los cationes de Al^{7+}_{13} serán intercambiados específicamente, pero la situación puede ser diferente ya que estos cationes tienen tal volumen que pueden ser excluidos inicialmente de la arcilla. Por lo tanto, el contenido de Al en el estado estacionario no depende críticamente de las condiciones experimentales, excepto del pH, el cual controla la distribución de las especies en solución.

En contraste, la distribución de las especies catiónicas poliméricas dentro de la partícula depende de factores difusionales y de la competencia con otros cationes, pero este fenómeno no se reproduce de manera simple porque depende más de las condiciones de experimentación, tamaño de partícula, temperatura usada para ejecutar el intercambio iónico y este efecto se puede explicar simplemente, ya que se sabe que hay una mayor distribución homogénea de cationes en zeolitas intercambiadas a altas temperaturas.

Los cationes iniciales de la arcilla también exhiben alguna influencia y esta puede ser explicada con facilidad por la competencia entre los cationes iniciales y el agente pilareante. La selectividad del intercambio catiónico podría incrementar con la carga presente, por lo tanto, la competencia entre $\text{Na}^+ / \text{Al}^{7+}_{13}$ es mucho más favorable para la incorporación de aluminio que la competencia $\text{Ce}^{3+} / \text{Al}^{7+}_{13}$. En ausencia de cualquier ion competidor, el Al^{7+}_{13} es rápidamente intercambiado y se moverá difícilmente al centro de la partícula.

4. PARTE EXPERIMENTAL

El presente capítulo tiene por objetivo presentar las principales etapas de síntesis de los soportes a base de arcillas pilareadas (Al, Al-Ce y Al-La), mencionando en cada etapa la(s) técnica(s) utilizadas para su caracterización.

4.1 Selección de Materia Prima.

La arcilla fue seleccionada en base a cuatro factores principales:

- Escalamiento (Disponibilidad y Costo)
- Capacidad de intercambio-catiónico (CIC)
- Capacidad de Adsorción de Agua y expandibilidad.
- Composición química

Su estructura fue analizada por medio de difracción de rayos X y su composición química fue determinada por absorción atómica

4.2 Purificación de la Arcilla Natural.

La arcilla seleccionada (tipo esmectita) proveniente de la región de Cuencamé, Durango, la cual presenta impurezas tales como cuarzo y cristobalita en su forma natural, las cuales fueron eliminadas en su mayor parte mediante el siguiente procedimiento de purificación.

- Se preparó una suspensión de arcilla natural en agua bidestilada al 50 % w/v, en un recipiente de 20 litros, con agitación vigorosa y constante.

- Se pasó la suspensión a embudos de separación y se mantuvieron durante 24 horas en un proceso de decantación, después del cual se eliminó el fondo de la suspensión que contenía las partículas más pesadas (impurezas).

4.3 Intercambio Catiónico

El análisis previo por absorción atómica indicó la presencia de cationes intercambiables tales como sodio, potasio, calcio, fierro, magnesio, etc. Estos cationes se intercambiaron por especies poliméricas inorgánicas donde se obtuvo una distribución heterogénea de precursores de pilares dentro de las láminas. Para que este intercambio fuera homogéneo, se requirió tener una sola especie del catión intercambiable, para lo cual se realizó un intercambio catiónico de la arcilla con cloruro de sodio, bajo el siguiente procedimiento:

Se preparó una suspensión de arcilla purificada en agua desmineralizada, a la cual, se le adicionó una solución de cloruro de sodio en proporción de 5 meq de Na^+ /g de arcilla. Se mantuvo a temperatura constante con agitación por 12 horas y se lavó y centrifugó, a fin de eliminar el exceso de iones presentes, finalmente se almacenó para su uso posterior en base húmeda.

4.4 Síntesis de Soluciones Precursoras para Pilreamiento

Se ha mencionado que pocos son los casos bien comprendidos desde el punto de vista de la química de soluciones. En este contexto, la hidrólisis del aluminio, como solución precursora de pilares para arcillas es un ejemplo.

En publicaciones y literatura de patente existen reportes sobre el mejoramiento de la estabilidad térmica de las estructuras laminares al incorporar “precursores mixtos” de pilares

en arcillas^{12,31-32}. Esta investigación se basa en la preparación de soluciones precursoras mixtas de aluminio/lantano y aluminio/cerio, así como en la síntesis de soluciones de aluminio para el desarrollo de soportes a base de arcilla.

4.4.1 Solución precursora de pilares de Al⁷⁺

Se preparó una solución con cloruro de aluminio y otra de hidróxido de sodio. La solución de aluminio fue hidrolizada en un intervalo de relación molar desde 0 a 5 (OH/Al) a temperatura constante y por 36 horas de añejamiento. Los estudios realizados a la solución mediante resonancia magnética nuclear RMN de Al²⁷, confirmaron la presencia de la especie Al₁₃⁺⁷ en una concentración óptima de la solución.

4.4.2 Solución “precursora” de óxidos mixtos de Al/Ce

Se prepararon varias soluciones con cloruro de aluminio, y a cada una se agregó una cantidad de Cerio en una relación molar Al/Ce desde 0.1 hasta 5, estas soluciones fueron hidrolizadas a diferentes relaciones de OH/Al desde 0 hasta 5, a temperatura constante, por 36 horas de añejamiento.

4.4.3 Solución “precursora” de óxidos mixtos de Al/La

Nuevamente, se prepararon varias disoluciones de aluminio, con igual concentración y a cada una de estas se les agregó una cantidad de Lantano (Al / La = 0.1 hasta 5), estas soluciones fueron hidrolizadas a una relación de OH/Al igual a 2, con temperatura constante, por 36 horas de añejamiento.

4.5 Preparación de Arcillas Pilareadas

La preparación de las arcillas pilareadas se realizó a temperatura constante, empleando diferentes tamaños de partícula comprendidos entre 0.248 mm (malla 60) y 0.073 mm (malla 200), los cuales fueron suspendidos en un reactor de 2 litros con una concentración entre 2 y 20 % w/v en agua desmineralizada, siendo el pH de la suspensión igual a $\cong 7.5 - 8.5$. Este valor se ajustó a un pH $\cong 1.5 - 4.5$. La solución precursora (Al^{7+} , Al/Ce o Al/La) fue adicionada y se mantuvo a diferentes velocidades de agitación por 6 horas. Se lavó y centrifugó con agua desmineralizada hasta eliminar los excesos de iones presentes, se extruyó y secó en una estufa de vacío, finalmente se calcinó a temperatura de 400°C. Los soportes así sintetizados fueron evaluados por las técnicas de DRX, adsorción de N_2 , ATG, ATD e IR (adsorción de Piridina).

6. RESULTADOS

En este capítulo se presenta los datos obtenidos, por las técnicas de caracterización antes mencionadas (capítulo 3) en las diferentes etapas de síntesis, así como la evaluación de las propiedades de resistencia hidrotérmica y de actividad catalítica de los soportes y catalizadores sintetizados.

6.1 Selección de Soportes a Base de Arcillas Expandidas

Se seleccionó una arcilla tipo esmectita con las características que se presentan en la tabla 2 y 3:

Tabla No. 2. Principales Parámetros de Selección de la Arcilla Tipo Esmectita (DCBS)

ARCILLA SELECCIONADA	COSTO dls/lb	DP (%)	AA (%)	CIC (meq/g)	Ex (%)
Esmectita (DCBS)	0.07	100	95	106	100

DP: Disponibilidad

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

AA: Adsorción de Agua ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

Ex: Expandibilidad ($d_{\text{final}} = 0.18.8 \text{ \AA}$)

Tabla No. 3. Composición Química de la Materia Prima (DCBS)

Soporte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Esmectita	70.9	11.67	4.17	0.63	2.72	0.62	4.06

Los resultados mencionados muestran que la esmectita presenta características atractivas para el uso de los soportes. La CIC permite prever características ácidas superficiales y la capacidad de adsorción de agua, así como la expandibilidad del material, provocan una adecuada distribución de pilares en la arcilla.

Por otro lado, el análisis químico de la muestra indica un alto contenido de sodio y magnesio como cationes intercambiables y en menor proporción se encuentra el fierro, calcio, potasio. Los valores correspondientes para silicio y aluminio son valores típicos de los aluminosilicatos.

La DRX nos muestra la presencia del pico basal característico de la esmectita hidratada ($2\theta \cong 6^\circ - 9.5^\circ$), en el mismo se aprecian las principales impurezas que trae consigo el material: cristobalita y cuarzo ($2\theta \cong 22^\circ$ & 28.5° para cristobalita y 26.8° para cuarzo). (Figura 12)

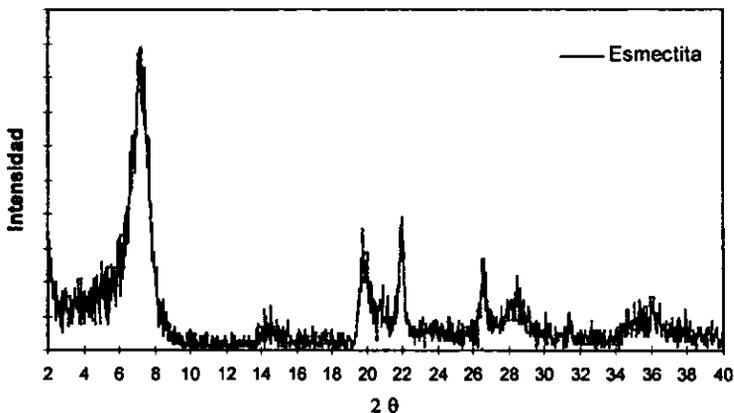


Figura 12. Difractograma de la arcilla tipo esmectita sin purificar

6.2 Purificación de Arcilla

EL resultado del proceso de purificación anteriormente descrito se presenta en la Figura 13

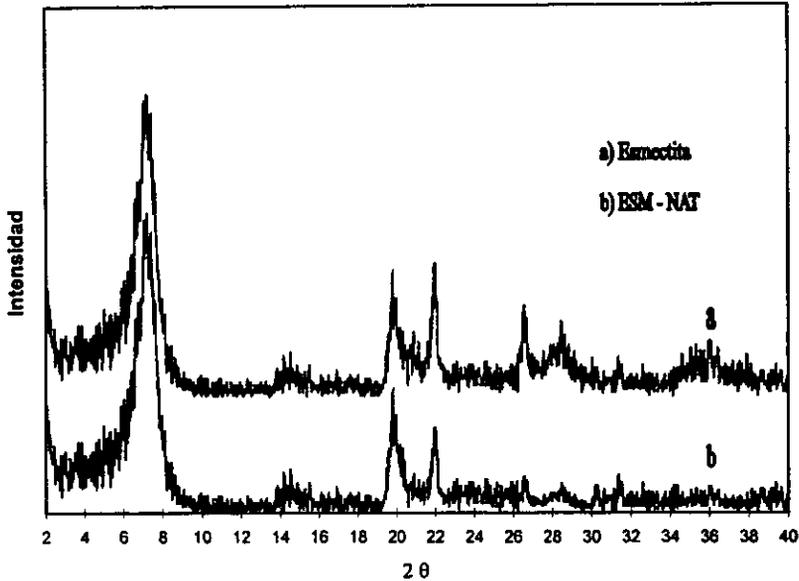


Figura 13. Resultados del proceso de purificación de la arcilla tipo esmectita

La disminución de la intensidad del pico de cuarzo (p. ej. $2\theta \cong 22^\circ$) en el difractograma de la esmectita natural (ESM-NAT), que fue sometida a un proceso de purificación, hace suponer la eliminación parcial del contenido total de cuarzo y de cristobalita, comparado con la esmectita sin purificar (Esmectita).

6.3 Intercambio Catiónico

Los resultados de AA correspondientes a la arcilla homioónica (Na^+ - ESM) se reportan en la Tabla 4:

Tabla No. 4. Composición Química de Na^+ ESM - NAT

SOPORTE	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
Esmectita	69.39	10.19	3.42	0.08	2.42	0.09	6.68

Después de realizar el intercambio catiónico con Na^+ los cationes intercambiables tales como magnesio, aluminio, calcio, fierro y potasio, fueron sustituidos por los cationes de Na^+ . Sin embargo un porcentaje importante de cationes de magnesio y fierro que no fueron intercambiados, los cuales forman parte de la capa octaedrica de la esmectita (sustitución isomorfa de Al^{3+}).

6.4 Síntesis de Soluciones Precursoras

6.4.1 Solución Precursora de Aluminio

La solución de Al^{3+} hidrolizada fue estudiada por RMN ^{27}Al en función de la relación OH/Al , lo cual se presenta en la Figura 14.

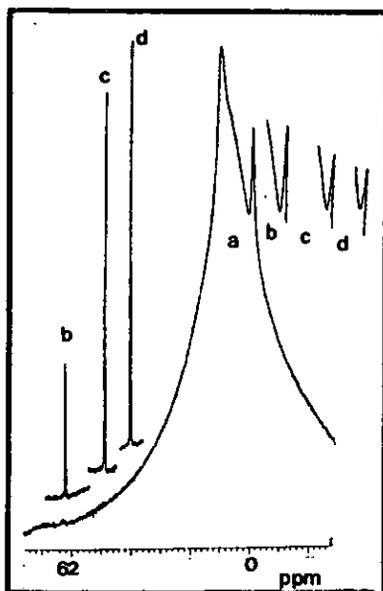


Figura 14. Espectros de RMN para Al^{27} con diferentes relaciones OH/Al (a) OH/Al = 0, (b) OH/Al = 0.5, (c) OH/Al = 1.5 y (d) OH/Al = 2.0

Los espectros de RMN de ^{27}Al muestran que la relación OH/Al = 0 indica una fuerte señal en $\delta = 0$ ppm, correspondiente a una geometría tetraédrica del Al en solución y esta señal va disminuyendo en función del incremento de la relación OH/Al, observándose la presencia de una segunda señal a 62.0 ppm, correspondiente a una geometría octaédrica para el Al.

6.4.2 Solución Precursora de Aluminio-Cerio

Las soluciones preparadas de Al^{3+} con diferentes cantidades de Ce^{3+} con relaciones de Al/Ce = 0.1 a 5, con un grado de hidrólisis (OH/Al) igual a 2, fueron evaluadas por RMN ^{27}Al . Los resultados se presentan en la Figura 15.

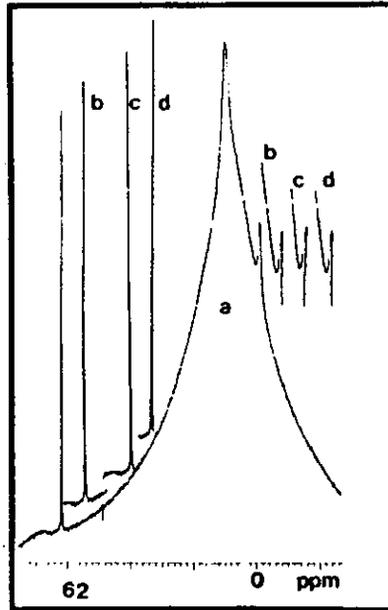


Figura 15. Espectros de RMN Al^{27} para diferentes relaciones Al/Ce, con un mismo grado de hidrólisis.

(a) Al/Ce = 0, (b) Al/Ce = 0.5, (c) Al/Ce = 2.5 y (d) Al/Ce = 5.0

Los espectros que se obtuvieron nos muestran que no existe un desplazamiento químico importante o una disminución de la señal del aluminio tetraédrico, para un mismo grado de hidrólisis, con diferentes cantidades del cerio presentes en la solución, Por lo tanto, no existe evidencia sobre la presencia de soluciones precursoras mixtas de Al-Ce. Sin embargo las soluciones caracterizadas fueron utilizadas en la síntesis de arcillas pilareadas.

6.4.3 Solución Precursora de Aluminio-Lantano

Las soluciones preparadas de Al^{3+} con diferentes relaciones molares de Al/La desde 0.1 hasta 5, con un grado de hidrólisis igual a 2, fueron estudiadas por RMN de ^{27}Al y ^{139}La . Las Figuras 16 y 17 presentan los resultados obtenidos.

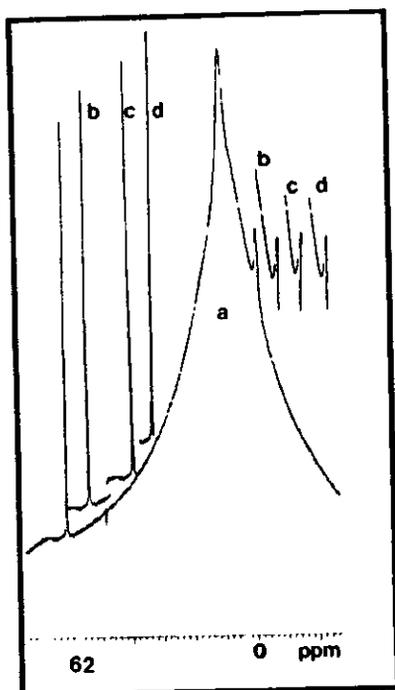


Figura 16. Espectros de RMN para ^{27}Al a diferentes proporciones de Al/La. (a) Al/La = 0, (b) Al/La = 0.5, (c) Al/La = 2.5 y (d) Al/La = 5.0.

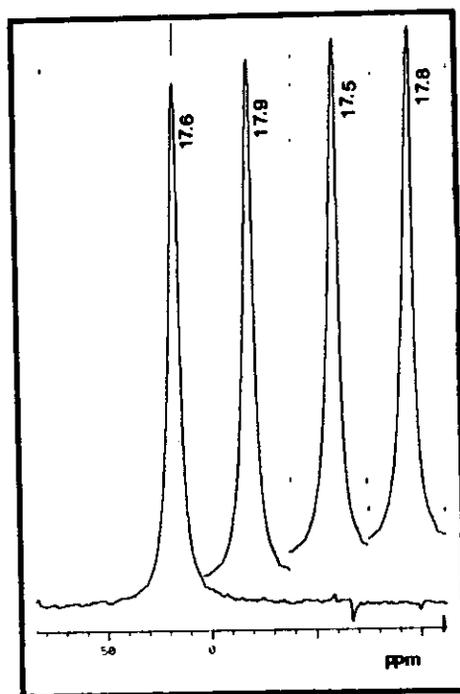


Figura 17. Espectros de RMN para ^{139}La , a diferentes proporciones de Al/La. (a) Al/La = 0, (b) Al/La = 0.5, (c) Al/La = 2.5 y (d) Al/La = 5.0.

Los espectros mostrados en la Figura 16, indican que no existe un desplazamiento químico (δ) importante o una disminución de la señal de aluminio tetraédrico (Al^{IV}) para un mismo grado de hidrólisis, con diferentes cantidades de lantano presentes en la solución.

Por otro lado los espectros de ^{139}La (Figura 17), al igual que aquellas correspondientes al aluminio, no presentan cambios aparentes. Por lo tanto, no existe evidencia de la formación de soluciones mixtas precursoras a base de Al-La. Sin embargo, estas soluciones fueron utilizadas tal cual en la síntesis de arcillas pilareadas, con el objeto de verificar si en el transcurso de tratamientos posteriores podrían incorporarse como precursores mixtos.

6.5 Preparación de Arcillas Pilareadas

6.5.1 Efecto del Tamaño de Partícula

Las soluciones hidrolizadas de Al^{3+} con una relación de OH/Al igual a 2, fueron utilizadas para el pilareamiento de arcillas con diferentes tamaños de partícula. Los resultados se muestran en la Figura 18.

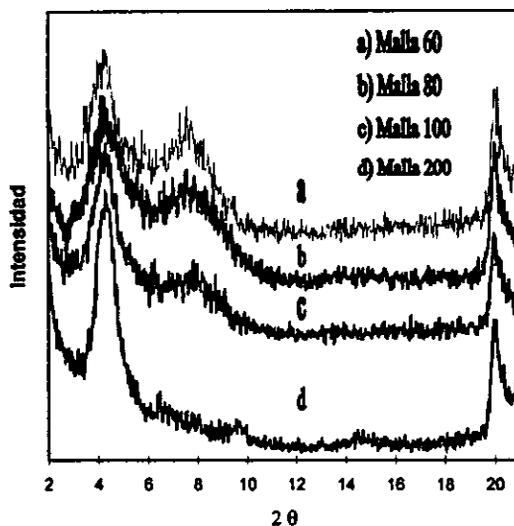


Figura 18. Perfil de difracción de rayos X, para las arcillas pilareadas con diferentes tamaño de partícula

Los difractogramas muestran que a tamaños más pequeños de partícula, la fracción apilada es mayor, posiblemente debido a problemas difusionales que se presentan en las partículas con tamaños de partícula grande.

6.5.2 Efecto de la Relación Al/Ln en las Soluciones Precursoras

6.5.2.1 Soluciones de Aluminio - Cerio

Las soluciones hidrolizadas de Al^{3+} ($OH/Al = 2.0$) con diferentes proporciones de cerio se utilizaron como agentes pilareantes de las arcillas con tamaños de partícula pequeños. Los resultados son mostrados en la Figura 19.

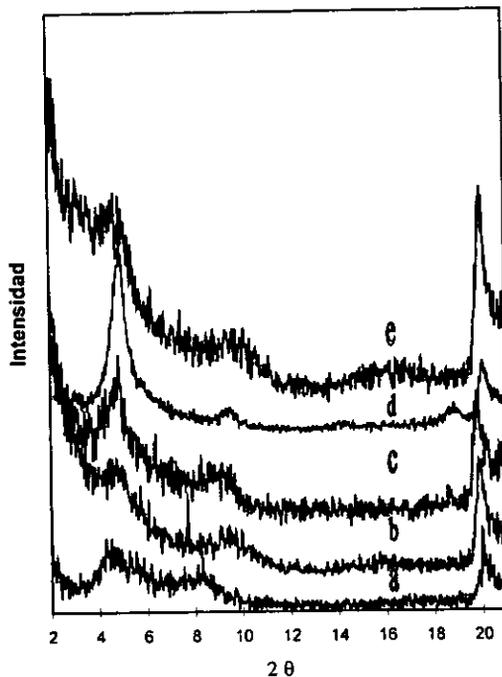


Figura 19. Perfil de difracción para arcillas pilareadas con aluminio a diferentes proporciones de Ce. (a)

Al/Ce = 0.5, (b) Al/Ce = 2.0, (c) Al/Ce = 3.0, (d) Al/Ce = 3.5 y (e) Al/Ce = 5.0

Los difractogramas presentan una distribución amplia de distancias interplanares como consecuencia de las diferentes especies presentes en solución [$\text{CeAl}_{12}(\text{OH})_x^{(39-x)}$]; sin embargo para una relación específica de $\text{Al/Ce} = 3.5$ la distribución de especies en la arcilla es óptima.

6.5.2.2 Soluciones de aluminio - lantano.

Las soluciones hidrolizadas de Al^{3+} ($\text{OH/Al} = 2.0$) con diferentes relaciones de Al/La se utilizaron para pilarear las arcillas con tamaños de partícula pequeños (malla 200). Los resultados son mostrados en la Figura 20.

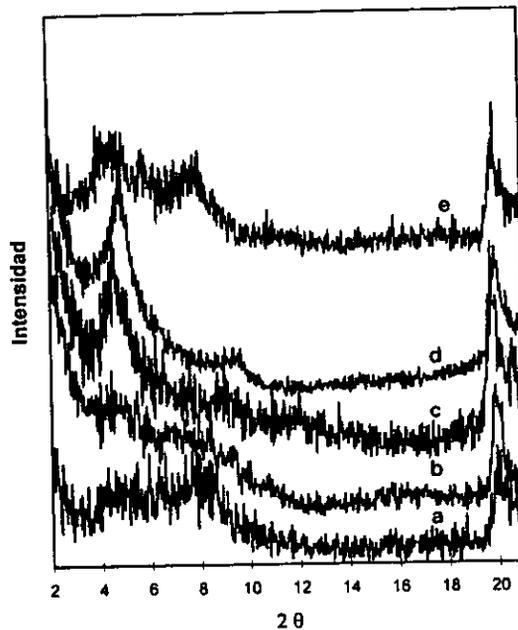


Figura 20. Perfil de difracción para arcillas pilareadas con aluminio con diferentes proporciones de La (a)

$\text{Al/La} = 0.5$, (b) $\text{Al/La} = 2.0$, (c) $\text{Al/La} = 3.0$, (d) $\text{Al/La} = \text{Al/La} = 3.5$ y (e) $\text{Al/La} = 5.0$

Los difractogramas presentan una distribución amplia de distancias interplanares como consecuencia de las diferentes especies presentes en solución [$\text{LaAl}_{12}(\text{OH})_x^{(39-x)}$]; sin embargo para una relación específica igual a 3.5 de Al/La, la distribución de especies en la arcilla es óptima.

6.5.3 Efecto de la Relación Arcilla/Agua y Velocidad de Agitación

Se pilarearon arcillas naturales con diferentes porcentajes de peso/volumen (% w/v arcilla/agua) presentes en una suspensión, con una agitación vigorosa de 2500 rpm y otra con una agitación intermitente. Las Figuras 21 y 22 presentan los resultados obtenidos.

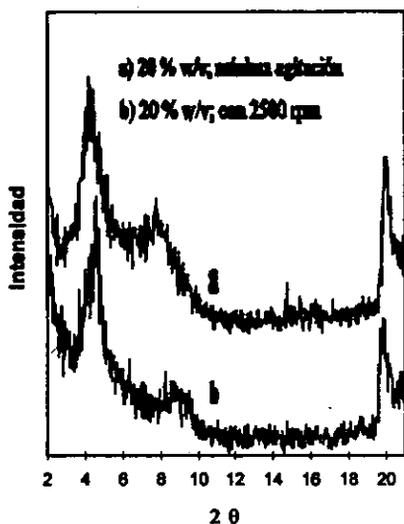


Figura 21. Perfil de difracción para AP con diferentes % w/v

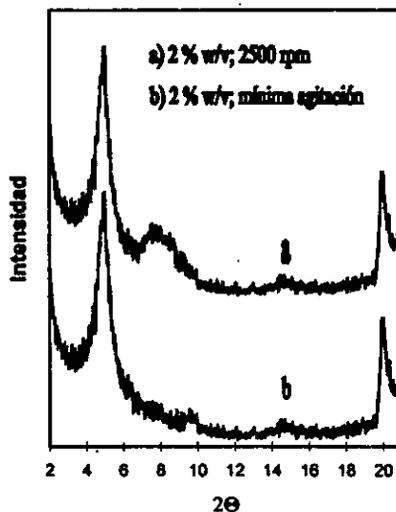


Figura 22. Perfil de difracción para AP con diferente agitación

Los resultados de las Figuras 21 y 22 muestran que a mayores valores de la relación w/v la fracción pilareada será menor. Por lo tanto, la presencia de posibles efectos de difusión tendrán mayor importancia en función de la masa de arcilla.

Por otro lado, los problemas difusionales anteriormente mencionados pueden disminuir mediante la agitación vigorosa que permita el íntimo contacto entre la arcilla y el oligómero. Sin embargo, la fracción pilareada muestra que no necesariamente una agitación vigorosa reduce los problemas difusionales, por lo que para los casos con una mínima relación de arcilla / agua presente en la suspensión y con agitación intermitente se tiene una fracción apilada correcta, mientras que para las relaciones altas los efectos difusionales aún están presentes.

6.6 Caracterización de las Propiedades de los Soportes Sintetizados

6.6.1 Variaciones Estructurales (DRX)

Los soportes sintetizados fueron evaluados por DRX después de haber establecido las condiciones óptimas de síntesis, con un tratamiento térmico previo a 400°C durante 2 horas. Se obtuvieron los siguientes perfiles de difracción (Figura 23):

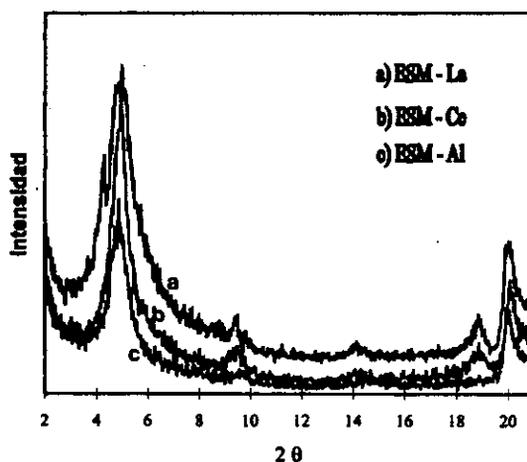


Figura 23. Perfil de difracción para arcillas pilareadas con diferentes polioxocaciones

Los difractogramas indican la presencia de nuevas fases o arreglos estructurales presentes en la arcilla a un ángulo $2\theta \cong 4^\circ\text{-}6^\circ$, con un incremento de 9 Å en la distancia interplanar. La distribución de especies es óptima para las especies pilareadas bajo condiciones establecidas anteriormente.

6.6.2 Determinación de Area Especifica

Los soportes sintetizados presentaron un incremento de área mayor del 1000 % con respecto a la arcilla natural (Tabla 5), lo cual representa un sustancial aumento en el potencial de aplicación como soporte de fases activas para reacciones catalíticas, por ejemplo la HDS.

Tabla 5. Areas Especificas para la ESM - NAT vs. ESM - Al, ESM - La y ESM - Ce

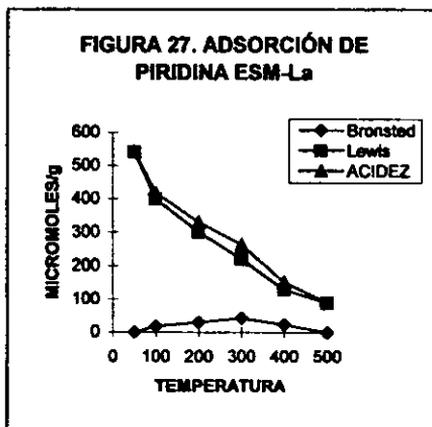
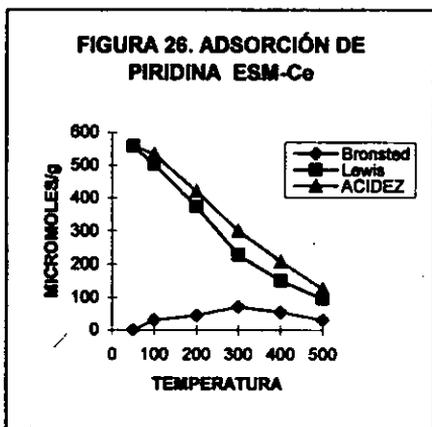
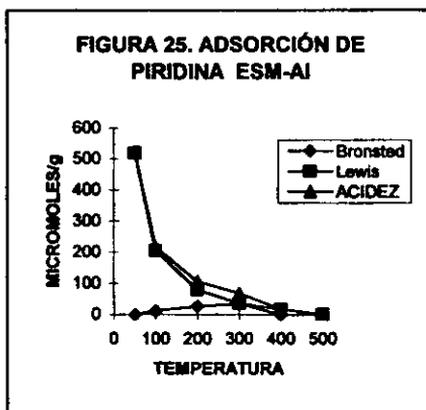
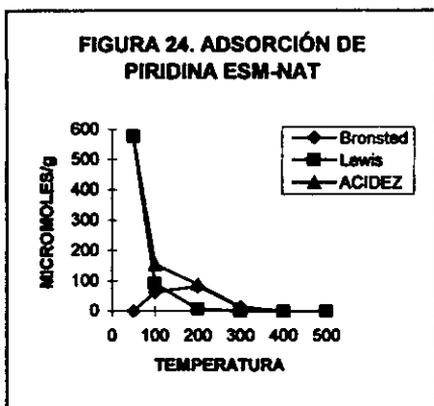
SOPORTE	AREA ESPECIFICA m²/g
ESM - NAT	23
ESM - Al	350
ESM - La	410
ESM - Ce	404

6.6.3 Propiedades Acidas Superficiales (IR - Piridina)

La caracterización del tipo y del número de sitios ácidos (Bronsted y Lewis) presentes en los soportes desarrollados, fueron determinados mediante la termodesorción de piridina.

Figuras 24- 27

Figuras 24 – 27. Perfil de Adsorción de Piridina con Respecto a la Temperatura



Los resultados presentan la desorción de piridina de los sitios ácidos con el incremento de la temperatura mientras que el área integral proporciona la acidez total de los soportes sintetizados ESM-AI, ESM-Ce y ESM-La con respecto a la arcilla natural. Los resultados de los soportes sintetizadas con aluminio, aluminio-cerio y aluminio - lantano indican que la

temperatura límite para la ESM-Al es menor con respecto a los soportes mixtos, ya que a una temperatura aproximada de 400°C los sitios ácidos para ESM-Al son menores que los presentes en ESM-Ce y ESM-La. Estos soportes mixtos pierden una porción de sitios ácidos pero conservan una parte importante aún a temperaturas superiores a 500°C.

6.6.4 Estabilidad Térmica (ATG)

Tanto los soportes sintetizados como la arcilla natural fueron evaluados por medio de técnicas termogravimétricas. Los resultados se presentan en la Figura 28.

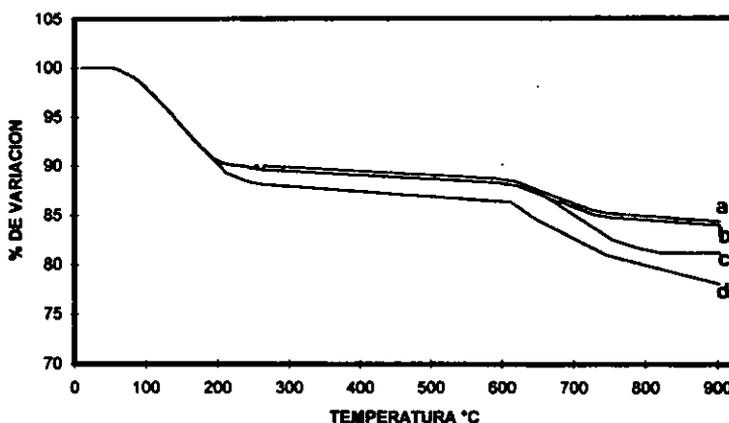


Figura 28. ATG para los soportes sintetizados [ESM – La (a), ESM – Ce (b) & ESM – Al (c)] y arcilla natural [ESM-NAT (d)]

La Figura 28 muestra la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura. Se observa que a una temperatura entre 45°C y 240°C tanto los soportes sintetizados como la arcilla natural pierden peso, entre 9 y 11 % lo cual se atribuye a la cantidad de agua presente en los materiales; sin embargo la arcilla natural presenta una importante pérdida de peso

equivalente al 9 %, entre una temperatura de 620° a 750°C, esto se debe a la deshidroxilación, o sea la pérdida de grupos OH⁻ estructurales de la arcilla; la comparación con los soportes ESM-Al, ESM-Ce y ESM-La indican una variación negativa en el contenido de grupos OH⁻ la cual es menor en la arcilla natural y no mayor del 5 %, sin embargo los soportes ESM-Al presentan una pendiente más pronunciada respecto a los soportes mixtos, lo que hace concluir que esta pierde con más facilidad y rapidez sus grupos OH⁻ estructurales que los soportes mixtos.

6.6.5 Estabilidad Térmica y de Formación de Fases (ATD)

Los soportes sintetizados, aún sin calcinar, fueron evaluados mediante un análisis térmico diferencial con el fin de poner en evidencia los cambios de fase. (Figuras 29-31)

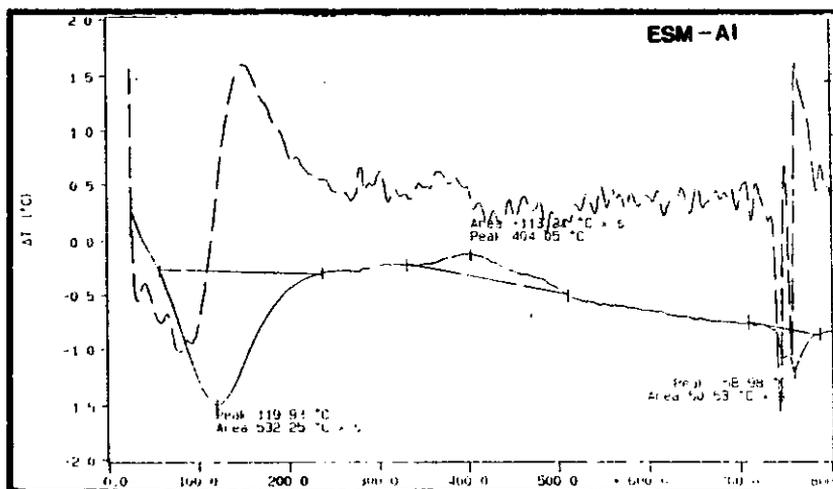


Figura 29. Estabilidad térmica y formación de fases para ESM - Al

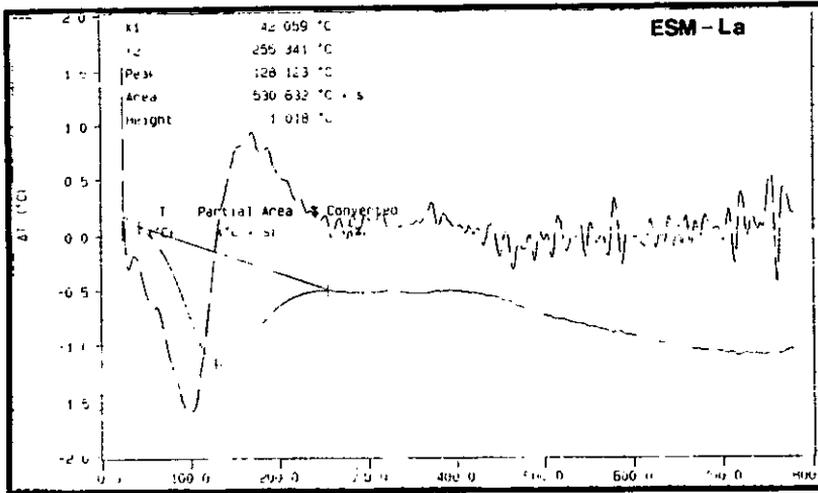


Figura 30. Estabilidad térmica y formación de fases para ESM - La

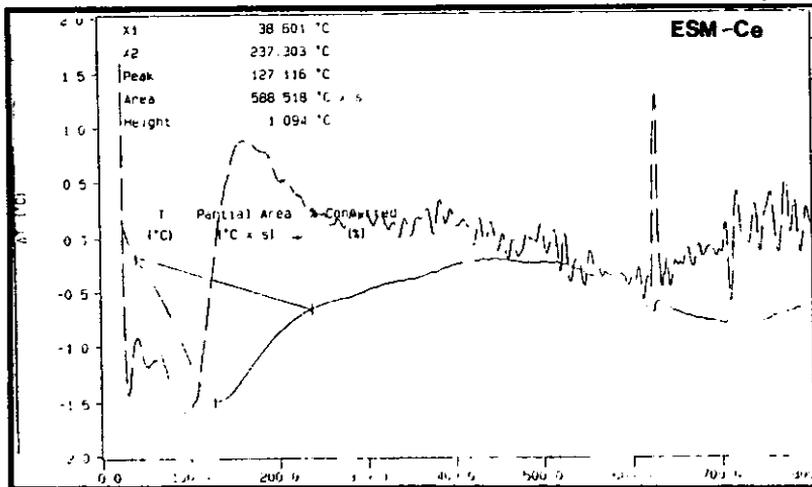


Figura 31. Estabilidad térmica y formación de fases para ESM - Ce

Los resultados del análisis termodiferencial indican que a temperaturas entre 50°C y 240°C se lleva a cabo un proceso endotérmico que implicaría la evaporación de agua presente en los soportes sin calcinar. El soporte ESM-Al presenta a una temperatura entre 320°C y 510°C un proceso exotérmico que corresponde a la transición de la fase hidroxilada a oxidada y finalmente entre 680°C y 780°C hay un pico endotérmico proveniente de la pérdida de grupos OH⁻ estructurales de ESM-Al. Los soportes mixtos ESM-Ce y ESM-La no se presentan de manera clara los cambios de entalpia por encima de 250°C, sin embargo, se presume que estos en realidad ocurren, pero en las fases mixtas estos se presentan a intervalos de temperatura más amplios que para ESM-Al. Por lo tanto los soportes de fases mixtas presentan una mayor estabilidad térmica respecto a los soportes ESM-Al y ESM-NAT de acuerdo a lo observado por ATD y ATG.

6.7 Variación de la Estabilidad Hidrotérmica de los Soportes Sintetizados

Los soportes sintetizados ESM - Al, ESM - La y ESM - Ce presentaron los siguientes resultados de variaciones estructurales y área específica, después de pasar por un tratamiento hidrotérmico con una atmósfera de helio saturada con vapor de agua, desde una temperatura de 400°C hasta 800°C.

6.7.1 Variaciones Estructurales

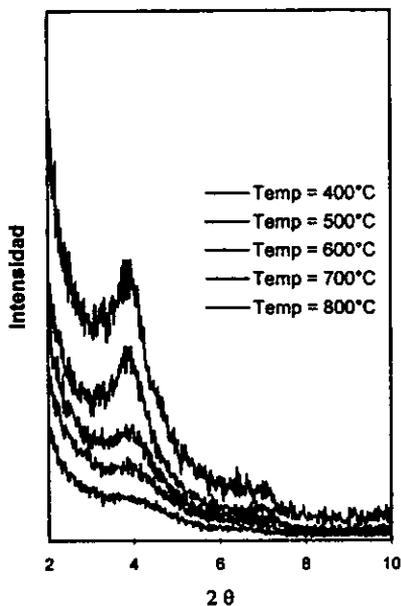


Figura 32. Perfil de DRX en función de la temperatura ESM - Al

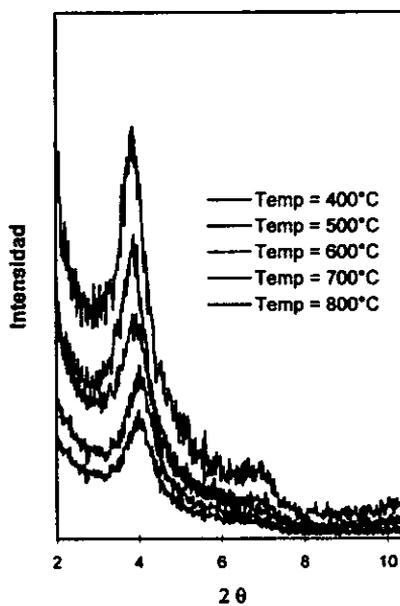


Figura 33. Perfil de DRX en función de la temperatura ESM - Ce

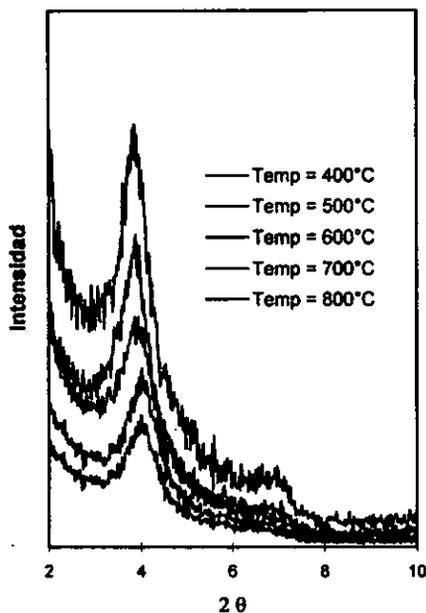


Figura 34. Perfil de DRX en función de la temperatura ESM - La

La evaluación del ordenamiento de la fracción apilada en los materiales sintetizados permite obtener información sobre la resistencia térmica e hidrotérmica de los agregados, tal y como muestran las Figuras 32 a 34, en donde hay decrementos importantes de la estructura cristalina pilareada desde 400°C hasta 600°C. Para el soporte ESM - Al, la variación se incrementa con la temperatura hasta llegar a una estructura totalmente amorfa. Sin embargo los soportes ESM - La y ESM - Ce presentan una menor pérdida de su fracción apilada, comparada con el soporte ESM - Al, esto demuestra que los agregados mixtos presentan una alta estabilidad hidrotérmica

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

6.7.2 Variación del Area Especifica

Tabla 6. Análisis por Fisorción de N₂ de las Arcillas Pilareadas con Respecto a la Temperatura

TIPO DE SOPORTE	INTERVALO DE TEMPERATURA	AREA ESPECIFICA (m ²)	VARIACION
ESM-Al	400°C A 800°C	350 A 169	Mayor al 50 %
ESM-La	400°C A 800°C	410 A 290	No mayor al 31 %
ESM-Ce	400°C A 800°C	404 A 295	No mayor al 29 %

La tabla 6 muestra los valores iniciales y finales de las áreas específicas presentadas después del tratamiento hidrotérmico. Los resultados señalan a los soportes ESM - La y ESM - Ce como materiales altamente resistentes a $T \geq 700^{\circ}\text{C}$ y con pérdidas de área no mayores al 31 %. Sin embargo, para el soporte ESM - Al los datos confirman una menor resistencia bajo ambientes hidrotérmicos con $T \geq 650^{\circ}\text{C}$.

6.8 Evaluación Catalítica

6.8.1 Reacción de Deshidratación de Alcoholes

Tabla 7. Evaluación Catalítica de Soportes Pilareados en la Reacción de Deshidratación de Alcoholes

TIPO DE SOPORTE	TEMPERATURA	CONVERSIÓN (%)	SELECTIVIDAD HACIA PROPENO (%)	TIEMPO (min) DE DESACTIVACIÓN
ESM-Al	200°C	33.5	100	110
ESM-La	200°C	55.9	100	180
ESM-Ce	200°C	51.3	100	176

Los soportes mixtos ESM-La y ESM-Ce presentan una mayor conversión en la deshidratación de isopropanol hacia olefinas así como una mayor resistencia a la desactivación respecto a ESM-Al, lo cual indica que las fases mixtas presentes en los soportes presentan sitios ácidos suficientemente fuertes para no reducir su actividad a temperaturas de 200°C. Por otro lado, la menor actividad catalítica obtenida con el soporte ESM - Al es consecuencia del menor número de sitios ácidos en comparación con los soportes mixtos.

6.8.2 Reacción de Hidrodesulfuración

Tabla 8. Evaluación Catalítica de los Soportes Sintetizados en HDS Fracciones Pesadas

TIPO DE SOPORTE	% HDS
CoMo/ ESM - Al	HASTA UN 17.23
CoMo/ ESM - Ce	HASTA UN 26.70
CoMo/ ESM - La	HASTA UN 40.56
CoMo/ COMERCIAL	HASTA UN 21.30

La tabla 8, indica que los soportes ESM - La y ESM - Ce promueven una mayor actividad catalítica para HDS, sin embargo, la diferencia de actividad entre ambos es $\approx 14\%$, probablemente debido a la activación del catalizador ESM - Ce, que presenta propiedades oxido-reductoras y alguna variación del arreglo estructural inicial lo que provoca un cambio de las propiedades del catalizador. El lantano no presenta esta propiedad, lo que es favorable para obtener una conversión mayor en HDS.

7. CONCLUSIONES

La modificación de las propiedades fisicoquímicas de una arcilla natural tipo esmectita fue realizada mediante el intercambio catiónico con especies polinucleares de Al, "Al - Ce" y "Al - La", los parámetros que fueron encontrados para la síntesis de los soportes fueron: tamaños de partícula de 0.073 mm, relaciones de suspensión (peso/volumen) del 2 %, la relación OH/Al, para soportes de aluminio, fue igual a dos, la relación OH/Al fue la misma para soportes mixtos, en la cual, se trabajo con una relación Al/Ln de 3.5, la temperatura fue de 40°C con velocidades de agitación mínimas.

Las propiedades que observamos con cambios más significativos fueron: el área superficial en donde inicialmente se disponían de 23 m² lográndose áreas de hasta de 410 m², respecto a las propiedades ácidas superficiales los soportes desarrollados presentan una población importante de sitios ácidos de fuerza intermedia - alta a temperaturas de 200°C - 450°C, muy por encima de los encontrados en la arcilla natural, sin lugar a duda la propiedad que más resalta es la estabilidad hidrotérmica presentada por estos soportes a altas temperaturas en donde se mantienen importantes áreas superficiales de hasta 295 m² y variaciones estructurales mínimas.

Los soportes sintetizados con especies polinucleares "mixtas" (Al-La, Al-Ce) presentaron mejores propiedades con respecto a las arcillas intercaladas con aluminio, la más importantes de estas fue la alta estabilidad hidrotérmica de los soportes mixtos los cuales presentan pérdidas de hasta 31 % de su área superficial inicial, mientras que para

los soportes de aluminio la pérdida llegó a ser mayor del 50%, por otro lado se observó que las variaciones estructurales presentadas por estos soportes llegan hasta el punto de pasar a materiales amorfos, presentando un desorden total en su estructura, sin embargo para los soportes mixtos estas variaciones no llegan a ser tan importantes. Esto indica que la presencia de los lantánidos (lantano y cerio) en las soluciones de aluminio conforman un ambiente químico diferente que propicia la formación de especies nuevas con propiedades interesantes para la formación de nuevos catalizadores.

Aunque no fue posible evidenciar la interacción en soluciones precursoras de óxidos mixtos, los resultados finales indican una clara evidencia de su interacción ya que las propiedades son totalmente distintas.

Los resultados indican que los soportes ESM - La y ESM - Ce, cumplen con las propiedades deseadas para su aplicación como soportes catalíticos de fases activas para una nueva línea de catalizadores para HDS.

No obstante la línea de investigación: puede continuar, por ejemplo en estudios relacionados con las especies mixtas polinucleares en solución, para determinar las propiedades de los óxidos formados que dan lugar a estos cambios fisicoquímicos, también sobre la regeneración de los catalizadores de HDS, el desarrollo de soportes para HDM (Ni y V) y HDN y el desarrollo de soportes a base de AP y alúmina, para materiales resistentes a las pérdidas por atricción.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Vaughan, D.E.W., *Catalysis Today*, 2 (1988) 187-198.
- (2) Dominguez, J.M., *La ingeniería molecular de los nuevos materiales catalíticos microporosos*. *Ciencia* 46 (1995) México, AMC, 442-457.
- (3) Grim, R.E., *Clay Mineralogy*. Mc Graw-Hill Book Co. (1953)
- (4) Domínguez J.M., Shifter I. "Las arcillas el barro noble ", Colección " La Ciencia desde México", Num. 109, Fondo de Cultura Económica, México, 1992.
- (5) Singer F., Singer S., "Enciclopedia de la Química Industrial". V 10. *Cerámica Industrial*. URMO, Bilbao (1979).
- (6) Ross, C. S., Hendricks, S.B., "Minerals of the Montmorillonite Group" *U.S. Geol. Survey Profess. Papers*, 205B, 23-77 (1945).
- (7) Barrer, R.M. and McLeod, D. M., *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290
- (8) Barrer, R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London. (1977) p 660.
- (9) Mortland M. M. and Berkheiser, V. E. "Clays Clay Miner.", 24 (1976) 60.
- (10) Figueras, F., *Catal. Rev - Sci. Eng.*, 30 (1988) 3. 457-499
- (11) Ocelli, M., Stencel, J. M. and Suib, S.L. *Journal of Molecular Catalysis*, 64 (1991) 221-236.
- (12) Mc Cauley J.R., *PCT/US88/00567* (1988).
- (13) Serte J., *Clays and Clay Miner.*, 39, No. 2 (1991), 167-173
- (14) Endo, T., Mortland, M. M. and Pinnavaia, J. T., *Clays Clay Miner.*, 28, 105 (1980)
- (15) Fetter, G., Tichit, D., Dutartre, R. and Figueras, F., *Clays Clay Miner.*, 2, 42 (1994)

- (16) Pinnavaia, J. T., Tzou, and Landau D. S., *Journal American Chem. Soc.*, 107, 4783 (1985)
- (17) Caballero Pascual Leone, "Proyecto Terminal I y II Ingeniería Física" Universidad Autónoma Metropolitana (1995) México, D.F.
- (18) Brosset, G., Biedermann, G. and Sillen, G., *Act Chem. Scand.*, 8, 1917 (1954)
- (19) Rausch, W. And Bale, D., *Journal Chem. Phys.*, 40, 3891 (1964).
- (20) Johansson, G., *Acta Chem. Scand.*, 14, (1960) 771
- (21) Bottero, Y.J., Cases, M. J., Fiessinger, F. and Poirier, E. J., *Journal Phys. Chem.*, 84, 2933 (1980)
- (22) Sherman, J. In *Zeolites: Science and Technology* (F.R. Ribeiro, A. E. Rodriguez, L.D. Rollmen, and C. Naccache, eds.), *Nato ASI Ser. 80*, Martinus Nijhoff, The Hague, 1984, p 583.
- (23) Bermúdez, C. Los rayos X y su aplicación industrial. De monte Corvo.
- (24) Ghost, A.K. and Kydd, R.A. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 27 (1985) 4. p 539 - 589
- (25) Tanabe, K., *Solid Acids and Bases*, Academic, N.Y. 1970.
- (26) Forni, F. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 8, (1973) 69
- (27) Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A. *Métodos Instrumentales de Análisis*. México continental. (1990).
- (28) Willey, J., *Thermal Methods*. N.Y. (1983).
- (29) Wendlant W. "Thermometric and Enthalpimetric Methods". N.Y. 1973.
- (30) Bosch, P. y Domínguez, J.M., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores", *Series científicas del IMP*. No. 2, (1986).

- (31) Figueras, F., Mattrod-Bashi, A., Fetter, G., Thrierr, A. and Zanchetta, J.V., Journal Catal, 119 (1989) 91-96
- (32) Domínguez Esquivel, J.M., Lorenzo de los Santos, J., Montoya de la Fuente, A. y Gómez Hernández., "Síntesis y propiedades catalíticas de arcillas pilareadas con polioxocaciones de Al, Al-Ga y Al-La.
- (33) Melo Banda J.A. "Tesis de Maestría", Centro de Graduados e Investigación (1995), Cd. Madero, Tamps.
- (34) (36) Meyers, Robert A., "Handbook of Petroleum Refining Processes", McGraw-Hill Book Company, U. S. (1986).
- (35) (37) Ihm, Sun - Ki; Moon Sang - Jin; Choi Hyong - Joon. "HDS of thiophene over Co-Mo, Ni-Mo and Ni-W/Al₂O₃ Catalysts : Kinetics and Adsorption", American Chem Soc. (1990) pag 1147-1152.
- (36) Ramos Galván C. E. "Tesis de Maestría", Centro de Graduados e Investigación (1994), Cd. Madero, Tamps.