
ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA VIABILIDAD
DEL EMPLEO DEL CAOLIN COMO
CATALIZADOR TIPO SILICE-ALUMINA

258

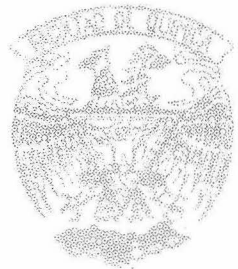
T E S I S

Que para obtener el titulo de:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A:

CARLOS RENE ORDOÑEZ GONZALEZ





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS. Tesis

ADQ. Mit ~~244~~

FECHA

PROC. 1974

291



QUIMICA

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Antonio Campero Celis.
Vocal: I. Q. Fernando Maldonado Mendoza.
Secretario: Dr. Enrico Martínez Saéñz.
1er. Suplente: I. Q. Roberto Andrade Cruz.
2o. Suplente: I. Q. Cúberto Ramírez Castillo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante:

Carlos René Ordóñez González.

Asesor del Tema:

Dr. Enrico Martínez Saéñz.

Este trabajo se realizó en la biblioteca de la Facultad de Química bajo la dirección de los DOCTORES Enrico Martínez Saenz y Martín Hernández Luna, a quienes reitero mi mas sincero - - agradecimiento por su ayuda prestada.

RECONOCIMIENTOS

Deseo expresar mi reconocimiento a todas las personas, que con su ayuda prestada, hicieron posible la realización de esta tesis.

En especial deseo agradecer a los DOCTORES Enrico Martínez Sáenz y Martín Hernández Luna por su asesoría y facilidades brindadas, y a todos mis amigos y compañeros de escuela que, con sus acertadas indicaciones, estuvieron siempre al tanto de la evolución de este trabajo.

A MIS PADRES CON AGRADECIMIENTO

A MIS HERMANOS CARIÑOSAMENTE

A MIS AMIGOS

A B S T R A C T O

CAPITULO	I.	INTRODUCCION
CAPITULO	II.	OBJETIVOS
CAPITULO	III.	ASPECTOS TEORICOS
CAPITULO	IV.	PROPIEDADES
CAPITULO	V.	EL CAOLIN COMO CATALIZADOR
CAPITULO	VI.	RESUMEN DE LOS METODOS PARA LA PREPARACION DE LOS CATALIZADORES TIPO SILICE-ALUMINA
CAPITULO	VII.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

I N D I C E

INTRODUCCION

OBJETIVOS

ASPECTOS TEORICOS

- A. Descripción del Mineral Natural
- B. Diferentes Tipos de Caolines
- C. Estructura

PROPIEDADES

- A. Análisis Químico
- B. Densidad
- C. Temperatura de Fusión
- D. Constantes Dieléctricas
- E. Area Superficial
- F. Sorción Selectiva
- G. Datos de Sorción y Area Superficial
- H. Solubilidad
- I. Capacidad de Intercambio Iónico
 - a) Intercambio de Anión

- b) Intercambio Catiónico
- c) Causas del Intercambio Catiónico
- J. Tratamiento Térmico
 - a) Deshidratación y cambio de fase por Calentamiento
 - b) Rehidratación
 - c) Análisis Diferencial Térmico
- K. Expansión Térmica
- L. Difracción
- M. Difracción Electrónica
- N. Molienda

EL CAOLIN COMO CATALIZADOR

- A. Catalizadores de Craqueo
- B. Procesos de Craqueo Catalítico
- C. Métodos de Manufactura de Catalizadores tipo Sílice-Alúmina
 - a) Catalizadores de la American Cyanamid
 - b) Catalizadores de la Davison Chemical
 - c) Catalizadores de la Socony-Mobil
 - d) Catalizadores de la Houdry

e) Otros Métodos

RESUMEN DE LOS METODOS PARA LA PREPARACION DE LOS CA
TALIZADORES TIPO SILICE-ALUMINA A PARTIR DE LA ARCILLA -
CAOLIN

- A. Activación de Arcillas para la Conversión Catalítica de Hidrocarburos
- B. Caolín Modificado con Magnesio para Craqueo de Hidrocarburos
- C. Catalizadores para Craqueo del Petróleo
- D. Catalizadores para el Craqueo del Petróleo
- E. Catalizador de Arcillas para Craqueo
- F. Caolín como Catalizador para Craqueo teniendo Características Oxidantes Mejoradas.
- G. Conversión Catalítica de Hidrocarburos
- H. Catalizadores de Arcilla

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

INDICE DE TABLAS Y GRAFICAS

BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

Uno de los más extraordinarios desarrollos técnicos - en la industria de la refinería del petróleo, es la conversión por medio de procesos catalíticos de los hidrocarburos naturales del petróleo en combustibles.

El proceso del craqueo catalítico se efectúa en unidades en las cuales miles de toneladas de aceite se tratan diariamente - con varios cientos de toneladas de catalizador. Para lograr el proceso de craqueo catalítico se pone el aceite en contacto con el catalizador produciéndose un gran número de reacciones en las cuales predomina el rompimiento de las uniones carbono-carbono.

La búsqueda de nuevos catalizadores, inspirada en el conocimiento de la composición química de las arcillas, trajo consigo el desarrollo de varias combinaciones sintéticas de alúmina y silice. Un gran número de catalizadores sintéticos preparados de diferentes maneras, están en uso hoy en día.

Aunque el costo de los catalizadores sintéticos es más elevado que el de las arcillas, los catalizadores sintéticos son preferidos por muchos refinadores, ya que las ventajas que éstos presentan, justifican la diferencia en costos.

Recientemente, sin embargo, mejoras notables en los catalizadores arcillosos se han reportado llegando a la conclusión de que pueden ser equivalentes a los sintéticos.

El primer catalizador sintético de sílice-alúmina manufacturado en los primeros días en que se usó el craqueo catalítico contenía del 10 al 12 por ciento de alúmina. Esta composición se consideró como óptima, hasta que se observó que con un incremento en el contenido de alúmina, la actividad aumentaba un poco. El catalizador mejorado se produjo con un aumento del 18 al 30 por ciento de alúmina; a éste catalizador se le llamó catalizador de alto contenido de alúmina.

Tradicionalmente, las arcillas han sido consideradas como materia prima cerámica, valorando poco su importancia como catalizador en las reacciones de craqueo de hidrocarburos.

Debido al gran desarrollo que se ha logrado en los últimos 20 años en el estudio y entendimiento de las propiedades y leyes de los catalizadores sólidos, la importancia industrial de las arcillas - como catalizadores sílice-alúmina se ha desarrollado en forma prometedora.

Siendo el caolín una arcilla que se encuentra con frecuencia en la naturaleza y cuyas propiedades, comportamiento, y contenido de sílice y alúmina es comparable al de los catalizadores sintéticos, en el presente trabajo, se tratará de analizar cuidadosamente la viabilidad de su utilización como catalizador del tipo sílice-alúmina en las reacciones de craqueo de hidrocarburos.

Por tanto, se efectuará un trabajo bibliográfico tendiente a establecer primero las propiedades físicas y químicas del mineral; se efectuará también una revisión bibliográfica de los métodos existentes en la preparación de los catalizadores sintéticos del tipo sílice-alúmina y se hará una comparación entre estos catalizadores y el caolín y, por último, se estudiarán los métodos para activar la arcilla y la forma en que pueden ser cambiadas sus propiedades para así,

sentar las bases del mejor tratamiento para su utilización como catalizador de craqueo .

Por último, cabe mencionar que la motivación para efectuar éste estudio partió del hecho de la gran abundancia del mineral en el país, del poco aprovechamiento que hasta ahora se ha hecho de él como catalizador, y de la gran importancia que representaría la utilización de un caolín mexicano en las instalaciones industriales del país .

II. OBJETIVOS

El objeto principal del presente trabajo es el de determinar, a través de una revisión exhaustiva de la literatura, si es posible "activar" los caolines naturales con objeto de utilizarlos como catalizadores sílice-alúmina para craqueo de hidrocarburos.

Para lograr este objetivo, es necesario proceder de la siguiente manera:

- 1) Encontrar las propiedades físicas y químicas de los caolines para establecer a nivel preliminar la existencia de la posibilidad de usarlos como catalizadores.
- 2) Revisar críticamente la literatura para determinar las propiedades más importantes que debe reunir un catalizador del tipo sílice-alúmina para craqueo de hidrocarburos.
- 3) Analizar los métodos utilizados para la preparación de dichos catalizadores a partir de caolines.

4) Revisar los métodos más frecuentes para preparar catalizadores sílice-alúmina sintéticos.

5) Establecer las relaciones entre los tratamientos físicos y químicos utilizados en los métodos anteriores y las propiedades deseadas (inciso 2).

6) A partir de lo anterior, sentar las bases para el mejor método del tratamiento del caolín mexicano para su utilización como catalizador del tipo sílice-alúmina.

III. ASPECTOS TEORICOS

A. Descripción del Mineral Natural. El caolín es una roca compuesta esencialmente de un material arcilloso, de color blanco, pulverulento, refractario y friable, que proviene de la descomposición de minerales aluminosos, especialmente feldespatos, cuyo proceso se conoce con el nombre de "Caolinización".

Arcilla, es un término que se aplica a aquellos minerales terrosos que ocurren en la naturaleza, cuya propiedad prominente es su plasticidad cuando están mojados y que pueden ser moldeados en la forma que se desee, conservando ésta forma cuando están secos y endurecidos. Mineralógicamente la arcilla está compuesta de fragmentos de minerales.

El nombre de caolín se deriva de la palabra china - "Kan-Ling" o "Kao-Ling", siendo el nombre de una montaña, en donde se encontró por primera vez, que está situada muy cerca de King-Te-Ching, provincia de Kiang-Si, departamento de Yoa-Tchen, República de China.

Las arcillas que constituyen el caolín, son silicatos - hidratados de alúmina, de composición: $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

B. Diferentes tipos de Caolines. Hay tres clases - de caolines caracterizados por diferentes minerales, que correspondién dole la misma fórmula: $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, tienen propiedades - - óptimas diferentes y distintas curvas de deshidratación. Estos minerales son:

1. La Caolinita, que caracteriza a la mayor parte de los caolines.

2. La Dickita, mineral descubierto en la Isla de - Anglesey, condado de Inglaterra, en el mar de Irlanda, que ocurre - con mucho menos frecuencia que la caolinita pero que se ha encontrado en depósitos comerciales. En México, se ha encontrado también - este mineral, en la Municipalidad de Cusihuiriáchic, Estado de Chihuahua.

3. La Nacrita, mineral encontrado por primera vez en Freiberg, Sajonia, el cual es bastante raro y no forma depósitos comerciales.

El caolín que proviene de la descomposición "in situ" de rocas feldespáticas, se llama caolín residual, y el de formación se dimentaria que ha sido transportado, se llama caolín sedimentario distinguiéndose de los depósitos residuales, tanto por su estratificación - como por el hecho de que no existe relación alguna entre ellos y la roca sobre la cual yacen.

Se le atribuyen al caolín varios orígenes según la naturaleza de su yacimiento, por más que en todos los casos sea un producto de descomposición de rocas feldespáticas. Unos caolines resultan de la descomposición de rocas volcánicas por efecto de emanaciones gaseosas o de vapores procedentes algunas veces de fumarolas. - - Otros caolines tienen su origen en la lenta descomposición de rocas feldespáticas por la acción de la intemperie, especialmente por la - - acción de las aguas, del aire húmedo y de cambios de temperatura que aceleran la oxidación de ciertos compuestos minerales. La caolinizacación por el intemperismo se atribuye a la infiltración de las aguas meteóricas que sustraen la potasa de los feldespatos y dejan el silicato de alúmina y por la acción de las aguas de los pantanos o ciénegas, estas aguas llevan en solución sales amoniacaes y ácidos orgánicos que son,

en éste caso, los agentes de la caolinización .

Los pocos caolines sedimentarios que hay en México, como por ejemplo los de Santa María, en el Estado de Tlaxcala, fueron originalmente caolines residuales reunidos y transportados probablemente dentro de pequeñas cuencas cerradas.

Tierra de Fuller o tierra de Batán, es un mineral arcilloso, generalmente no plástico, de color grisaseo, amarillento, verdoso o azulado. Examinada bajo el microscopio, consiste de una parte amorfa y de otra cristalina. La parte amorfa, en su composición, corresponde a una arcilla ordinaria, que es un silicato hidratado de alúmina, con material mineral de descomposición incompleta con cantidades variables de óxido de fierro, magnesia, cal y álcalis. Lo que caracteriza a la tierra de Fuller, es la propiedad que tiene para absorber las grasas.

C. Estructura. La estructura de la caolinita fué sugerida primero, en líneas generales, por Pauling (1). Recientemente, la estructura de la caolinita ha sido estudiada en detalle por Newnham (2, 3), Brindley y Nakahira (4), y la siguiente ilustración -

fué tomada de estos trabajos en los que se demuestra que la estructura ilustrada en la Fig. 3-1, se modifica substancialmente por dislocaciones en la red cristalina.

La estructura está compuesta por una sola hoja tetrahédrica de sílice y una sola hoja octahédrica de aluminio combinadas en una unidad de tal manera que la punta del sílice tetrahédrico y una de las capas de la hoja octahédrica forman una capa común (Fig. 3-1). Todas las puntas del sílice tetrahédrico apuntan en la misma dirección y hacia el centro de la unidad hecha por el sílice y las hojas octahédricas. Las dimensiones de las hojas de las unidades tetrahédrica y octahédrica son similares de tal manera que se forman capas compuestas de partes octahédricas y tetrahédricas.

En la capa común a los grupos octahédricos y tetrahédricos, de dos a tres de los átomos son compartidos por el silicio y el aluminio, y entonces ellos llegan a ser O en lugar de OH. Solo dos o tres de las posibles posiciones para el aluminio en la hoja octahédrica se llenan, y hay tres posibles planos para la capa octahédrica con aluminios. Los átomos de aluminio están tan bien situados que dos --

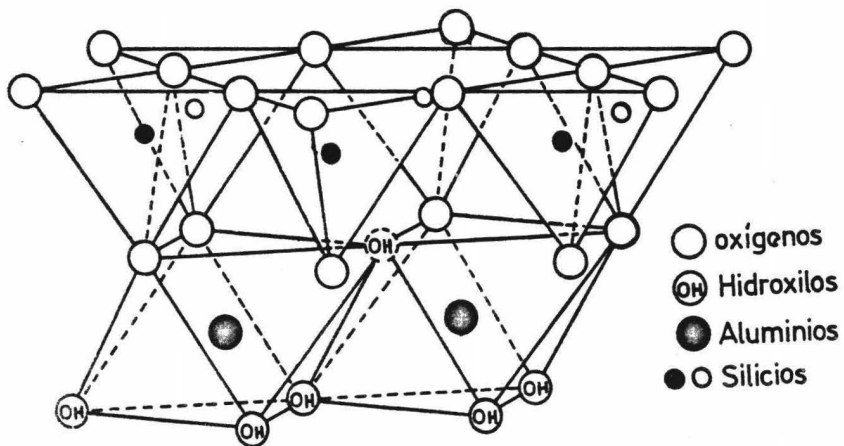


Fig. 3-1 Diagrama esquemático de la estructura de la caolinita

aluminios están separados por un OH, arriba y abajo, constituyendo una distribución hexagonal en un solo plano en el centro de la hoja octahédrica. Los grupos OH están situados de tal manera que cada OH está directamente abajo del hexágono de oxígenos en la hoja tetrahédrica.

La distribución de cargas en las capas es como sigue:

$6O^{--}$	12^-	
$4Si^{4+}$	16^+	
$4O^- + 2(OH)^-$	10^-	(Capa común a las hojas tetrahédricas y octahédricas)
$4Al^{3+}$	12^+	
$6(OH)$	6^-	

Las cargas dentro de la unidad estructural están balanceadas. La fórmula estructural es $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$, y la composición teórica expresada en óxidos es SiO_2 , 46.54 por ciento; Al_2O_3 , 39.50 por ciento; H_2O , 13.96 por ciento. El análisis de varias muestras del mineral caolinita ha demostrado que hay poca sustitución en la red cristalina. Sin embargo en algunos casos, es evidente

te una pequeña substitución de hierro y/o titanio por aluminio en las distintas variedades cristalinas.

REFERENCIAS

- (1) Pauling, L., The Structure of the Chlorites. Proc. Natl. - - Acad. Sci. U.S., 16: 578-582 (1930).
- (2) Newnham, R.E., Crystal Structure of the Mineral Dickite, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University (1956).
- (3) Newnham, R. E., A Refinement of the Dickite Structure and - some Remarks on Polymorphism of the Kaolin Minerals. Mineral Mag., 32: 683-703 (1961).
- (4) Brindley, G.W., and M. Nakahira, Further Consideration of the Crystal Structure of Kaolinite. Mineral Mag., 31: 781- - 786 (1958).

IV. PROPIEDADES

A. En la Tabla 4-1 se muestran los análisis de varias muestras de la caolinita.

B. Densidad. De acuerdo con Gruner (1), la densidad teórica para la caolinita, calculada a partir de su estructura es 2.609 g/cm^3 . Los valores dados en la literatura varían de 2.60 a 2.68; el valor más frecuentemente citado en los libros mineralógicos es 2.63.

Debido a la baja capacidad de adsorción de la caolinita y la general ausencia de sustituciones isomorfas, el valor para este mineral es más o menos constante y fácilmente determinable cuantitativamente.

C. Temperatura de Fusión. Las caolinitas funden entre 1650 y 1775°C . El punto de fusión es precedido por un intervalo de vitrificación, el cual se puede extender por sobre varios cientos de grados, durante el cual la fase creciente es un compuesto cristalino.

TABLA 4-1 Análisis químico del mineral caolinita (porcentaje en peso)

	1	2	3	4	5
SiO ₂	46.90	44.81	45.20	46.77	63.68
Al ₂ O ₃	37.40	37.82	37.02	37.79	25.70
Fe ₂ O ₃	0.65	0.92	0.27	0.45	0.28
FeO	----	----	0.06	0.11	----
MgO	0.27	0.35	0.47	0.24	----
CaO	0.29	0.43	0.52	0.13	----
K ₂ O	0.84	----	0.49	1.49	0.12
Na ₂ O	0.44	----	0.36	0.05	0.25
TiO ₂	0.18	0.37	1.26	----	----
H ₂ O -	----	1.10	1.55	0.61	1.45
H ₂ O +	12.95	14.27	13.27	12.18	8.65
Total	99.92	100.07	100.47	99.82	100.13

1. Zettlitz, Checoslovaquia.
2. Mexia, Texas.
3. Macon, Georgia.
4. St. Austell, Inglaterra.
5. Los Azufres, México.

Las pequeñas cantidades de impurezas asociadas pueden causar un gran cambio en el punto de fusión y en el rango de vitrificación.

D. Constantes Dieléctricas. Fical (2) midió las constantes dieléctricas de muestras de caolinita, montmorillonita, halosita e illita (conteniendo algo de montmorillonita) en el rango de frecuencia de 30 a 3,000 KHz, calentando las muestras a 75, 140 y 220°C.

Los resultados (Tabla 4-2), muestran que en este rango de frecuencias los valores son característicos de los minerales arcillosos, mostrando la gran diferencia entre la caolinita y los minerales conteniendo agua entre capas.

Las constantes dieléctricas dependen particularmente del agua contenida entre capas, así como de la variación de esta cantidad de agua en el secado.

El autor sugiere que estos valores dieléctricos podrían ser usados en la identificación de varios minerales arcillosos.

Tabla 4-2 Constantes dieléctricas de minerales arcillosos (Fica²)

Caolinita			Halosita								
75°C		140°C		220°C		75°C		140°C		220°C	
kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ
45.58	6.45	42.22	5.30	50.17	4.11	35.01	13.91	38.94	9.91	43.04	6.63
84.17	6.15	86.61	5.18	88.24	4.10	64.68	13.51	71.88	9.51	79.40	6.65
165.80	5.88	171.21	5.14	173.10	4.06	128.66	12.64	141.96	9.25	156.35	6.21
324.50	5.64	331.09	5.02	335.40	4.06	255.00	11.73	278.50	8.62	305.80	5.99
653.0	5.41	663.90	4.90	671.80	4.04	519.20	10.88	566.40	8.02	617.40	5.71
1,387.5	5.30	1,394.7	4.79	1,408.2	4.04	1,110.9	10.09	1,204.3	7.36	1,301.4	5.52
2,879.0	5.24					2,361.5	9.42	2,569.4	6.91	3,040.3	5.40
Montmorrillonita			Iliita (Conteniendo algo de montmorrillonita)								
75°C		140°C		220°C		75°C		140°C		220°C	
kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ	kHz	ϵ
—	—	45.53	5.23	46.86	4.58			41.82	7.60	43.84	6.18
—	—	83.51	5.17	80.95	4.58	63.22	13.91	77.22	7.21	80.16	6.14
—	—	164.69	5.04	168.40	4.47	127.11	12.44	151.95	6.88	157.51	5.94
—	—	274.68	4.91	327.80	4.41	256.40	10.77	298.80	6.78	306.20	5.87
469.8	15.30	643.90	4.81	658.10	4.27	528.00	9.74	599.40	6.51	615.00	5.80
1,037.3	11.96	1,351.9	4.72	1,384.2	4.27	1,126.9	9.27	1,265.2	6.29	1,240.7	5.73
2,246.3	10.41	3,110.1	4.65	2,879.0	4.27	2,413.5	8.44	2,648.3	6.22	2,700.5	5.68

E. Área Superficial. Varios métodos han sido usados para determinar el área superficial de los minerales arcillosos. Los resultados más confiables han sido obtenidos por el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (3,4), el cual depende de la adsorción de moléculas como el nitrógeno, a una temperatura cercana a su punto de ebullición.

Evidentemente, el área superficial no es una característica que identifica a cualquier mineral arcilloso ya que, ésta varía con la distribución del tamaño de partícula, forma de la partícula, y la presencia de grietas y poros en la muestra.

Los datos de la Tabla 4-3, tomados de Nelson y Hendricks (5), intentan dar valores comparativos de orden de magnitud del área superficial de algunos minerales arcillosos.

Los valores en la Tabla 4-3 muestran que solamente una pequeña cantidad de la superficie es perdida cuando la caolinita e ilita son deshidratadas.

Haynes (6) determinó el área superficial de cuatro muestras de caolinita por varios métodos: adsorción con gases, permea-

Tabla 4-3 Area superficial específica de algunos minerales arcillosos.

Mineral	Tratamiento térmico °C *	Perdida en peso durante el tratamiento, %	Superficie específica, m ² /g
Caolinita	30	---	15.5
(diámetro de partícula 0.3 μ)	200	0.2	15.3
	500	12.7	18.1
	700	14.3	16.5
	900	14.6	1.5
Illita	30	----	97.1
(diámetro de partícula 0.3 μ)	200	0.4	92.2
	500	5.8	91.6
	700	7.7	80.4
Montmorrillonita	30	----	15.5
Halosita	30	----	43.2

* Temperatura a la que se sometió la muestra antes de determinar su superficie específica.

bilidad de aire, extinción de luz, etc., y encontró considerables diferencias en los resultados.

F. Sorción Selectiva. En los años recientes ha habido mucha investigación de las propiedades de sorción selectiva de los minerales arcillosos y otros minerales, especialmente las zeolitas.

En algunos casos la sorción está definitivamente relacionada al cambio iónico, en otros casos no lo está y aún en otras ocasiones el mecanismo no está claramente entendible.

Von Englehardt y Smolinski (7) encontraron que la caolinita y la montmorrillonita adsorben tripolifosfato de sodio en soluciones acuosas de acuerdo con la isoterma de Freundlich. La cantidad adsorbida aumenta con la temperatura. Después de la adsorción, tomo lugar una lenta descomposición de los minerales arcillosos con la formación de SiO_2 y fosfato de aluminio en solución, indicando la descomposición del mineral arcilloso.

La influencia de los valores de concentración y pH sobre la descomposición es más marcada en la caolinita; solo hay una pequeña influencia con las semicitas.

La capacidad de adsorción relacionada a 100 g del mineral arcilloso incrementa en el siguiente orden: caolinita, illita y semictita.

G. Datos de Sorción y Area Superficial. Numerosos investigadores, Mooney (8), Barrer y McLeod (9), Barshad (10), Martín (11), Johansen y Dunning (12), Brooks (13), y muchos otros han presentado curvas de sorción y datos de área superficial para los minerales arcillosos bajo varias condiciones y preparados de varias formas. Estos datos han servido de base para las investigaciones termodinámicas de energía libre, etc., para la reacción entre minerales arcillosos y agua en otros líquidos.

La Tabla 4-4 muestra los resultados de área superficial para muestras de montmorillonita, illita y caolinita determinados por adsorción de nitrógeno y vapor de agua. Como se esperaba, los valores del área superficial para montmorillonitas por adsorción de vapor de agua son mucho más altos que aquellos obtenidos por adsorción de nitrógeno.

La isoterma para la caolinita es reversible. La iso-

Tabla 4-4 Area superficial de muestras de arcillas determinadas por sorción de nitrógeno y vapor de agua (Johansen y Dunning,¹²)

Muestra	Localización geográfica	Nitrógeno m ² /g	Vapor de agua m ² /g	Relación W/N
Bentonita I (montmorrillonita)	Clay Spur, Wyo.	30 ± 1.0	164 [†] 206 [']	5.5 6.9
Bentonita II (montmorrillonita)	Wyoming	38 ± 3.0	138 [†] 195 [']	3.6 5.1
Bentonita II (montmorrillonita) tratada con Na	Wyoming	38 ± 1.0	203 [†] 250 [']	5.3 6.6
Illita	Fithian, Ill	56 ± 1.0	52 [†] 82 [']	0.9 1.5
Caolinita	Bath, S. C.	16 ± 1.0	12 [†] 12 [']	0.8 0.8

[†] Adsorción

['] Desorción

terma para la montmorillonita muestra un gran efecto de histéresis, el cual parece ser la característica de ese mineral arcilloso (Fig.4-1). - La isoterma para la illita es intermedia entre la de la montmorillonita y la de la caolinita.

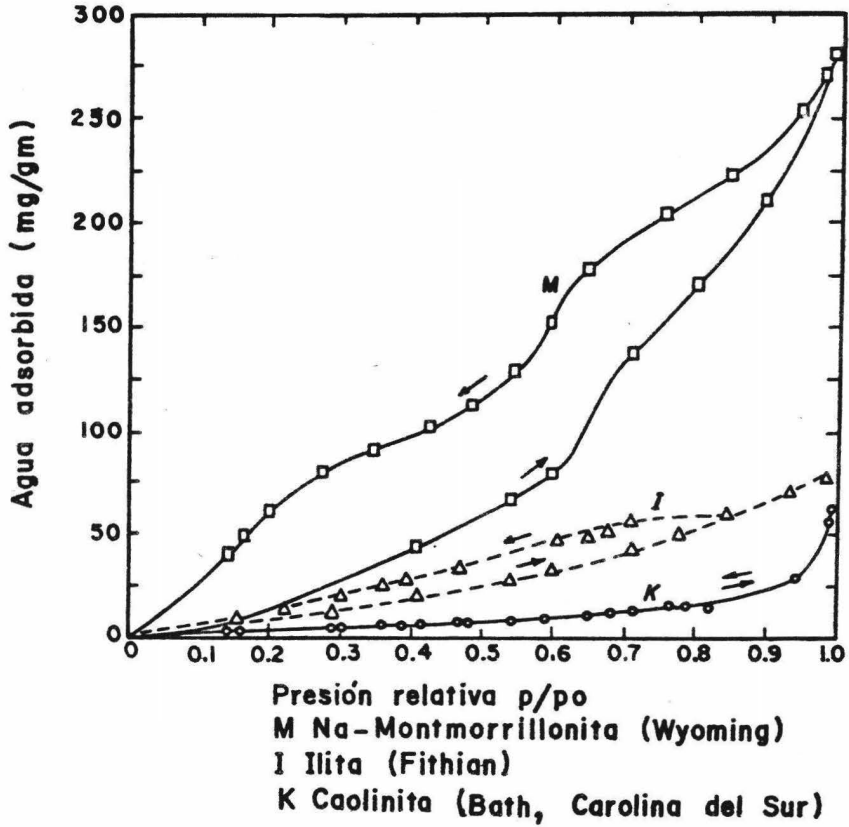
H. Solubilidad. La solubilidad de los minerales arcillosos en ácidos y álcalis es importante fundamentalmente porque esto revela ciertas propiedades de los minerales arcillosos y ciertas diferencias entre ellos, las cuales no son diferenciables por otros métodos de estudio.

Nutting (14), el cual estudió la solubilidad de los minerales arcillosos en gran detalle, llegó a las siguientes conclusiones generales:

La solubilidad de una arcilla en ácidos y álcalis en un vasto rango de concentraciones, indica que el proceso de solución se presenta por lo menos en tres formas para cada arcilla, dependiendo de la concentración del solvente.

En el equilibrio, una fracción de ácido o álcali permanece libre, y una fracción de cada arcilla permanece sin disolver -

Fig. 4-1. Curvas de sorción para montmorrillonita, ilita, y caolinita. (Johansen y Dunning, 12)



a pesar de las proporciones presentes.

Sobre un rango de concentración ácida baja, 0.05 a 0.2 Normal, la "solución" es esencialmente un hidrosilicato, similar en composición a la arcilla disuelta. A altas concentraciones aparecen sales en solución y a bajas concentraciones, sílice. A concentraciones ácidas del 20 por ciento y más, se forman bases pero ni sílice ni hidrosoluciones.

La solubilidad de los minerales arcillosos en ácidos - varía con la naturaleza del ácido, la concentración del ácido, la relación del ácido a arcilla, la temperatura y la duración del tratamiento.

La solubilidad de los variados grupos de minerales arcillosos es muy diferente, y hay una gran variación en la solubilidad de cada grupo individual. En el caso de los minerales arcillosos mostrando variaciones en el grado de cristalinidad, tal como la caolinita, la solubilidad incrementa con el grado de disminución de la cristalinidad. La solubilidad se incrementa también, con la disminución del tamaño de partícula.

Calcinando los minerales arcillosos cambia su solubilidad y su solubilidad relativa .

Pask y Davies (15) Tabla 4-5, usando 0.5 g de arcilla seca a 130°C en 30 cc de solución al 20 por ciento de H_2SO_4 - e hirviendo por $1/2$ hr, muestran que solamente el 3 por ciento del - - aluminio total de la caolinita se disuelve.

Bajo condiciones similares de extracción, pero después de calcinar los minerales arcillosos a 800°C , todo o substancialmente todo el aluminio de la caolinita es soluble. La explicación reside en el hecho de que en la caolinita la red cristalina es probablemente destruida o al menos considerablemente desbaratada a esta temperatura .

La solubilidad de los minerales arcillosos en otros ácidos no es bien conocida. Sin embargo, investigaciones de cambio - anión indican que la solubilidad es más o menos considerable, especialmente para los ácidos teniendo un anión del tamaño y geometría - aproximada a la red cristalina del mineral arcilloso. Como consecuencia, algunos ácidos débiles atacan fuertemente a ciertos minera--

Tabla 4-5 Extracción de aluminio de varios materiales arcillosos con ácido sulfúrico (Pask y Davies¹⁵)

Mineral arcilloso	Aluminio extraído		
	Arcilla seca a 130°C*	Arcilla calcinada a 800°C*	Presión a 155°C †
Caolinita	3	100	70
Anauxita	9	95	
Halosita	63	100	98
	50	96	
	90		
	78	100	100
Illita	11	52	87
Smectita	87	28	85
	33	19	93

* Determinaciones hechas después de hervir 0.5g de muestra en 35 cc de una solución de ácido sulfúrico al 20 por ciento por 1 hr.

† Arcilla seca a 130°C.

les arcillosos.

I. Capacidad de Intercambio Ionico.

a) Intercambio de Anión. Ha sido mostrado por Mattson (16), Ravikovitch (17), Scarseth (18), Toth (19), y muchos otros autores, que los constituyentes de varias arcillas muestran reacciones de intercambio aniónico. Las investigaciones de intercambio aniónico en minerales arcillosos se han asociado considerablemente al estudio de la adsorción de fosfato de la tierra.

La investigación de intercambio aniónico presenta varias dificultades, principalmente por la posibilidad de la descomposición de los minerales arcillosos en el curso de la reacción. De este modo, en estudios de adsorción de fosfato en caolinita, ha habido considerables argumentos en el sentido que los resultados observados son debidos a la adsorción, por reemplazo de los iones OH por iones fosfatos en la red cristalina de la caolinita, o a la reacción entre el fosfato y el aluminio producida por la destrucción de la red cristalina de la caolinita.

La Tabla 4-6 da la capacidad de intercambio aniónico para algunos de los minerales arcillosos.

Parecen ser dos, y posiblemente tres, los tipos de intercambio aniónico en los minerales arcillosos:

1° Substitución de los iones OH, para la adsorción del fosfato en la caolinita. Buswell y Dudenbostel (21) presentaron fuertes evidencias, basados en la absorción al infrarrojo, que esto puede ser cierto, y McAuliffe y colaboradores (22), usando deuterio - mostraron que los iones OH de la superficie de los minerales arcillosos pueden tomar parte en las reacciones de intercambio.

2° Hendricks (23) sugirió que otro factor en el intercambio aniónico es la geometría del anión en relación con la geometría de la unidad estructural del mineral arcilloso.

3° En el caso de los tipos 1° y 2° arriba mencionados, el intercambio aniónico se llevaría cabo alrededor de las orillas del mineral arcilloso. Este tipo de intercambio aniónico se debe a los enlaces rotos y por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico y aniónico debería ser substancialmente igual. De hecho se

Tabla 4-6. Capacidad de intercambio aniónico (en miliequivalentes por 100 g)

Montmorillonita, Geisenheim	31
Montmorillonita, Wyoming	23
Caolinita (coloidal)	20.2
Caolinita, Meles	13.3
Caolinita, Schnaihenback	6.6

Tabla 4-7 Capacidad de intercambio catiónico de minerales arcillosos, en miliequivalentes por 100 g.

Caolinita	3 - 15
Halosita $2H_2O$	5 - 10
Halosita $4H_2O$	40 - 50
Ilita	10 - 40

ha demostrado que éste es el caso (24).

b) Intercambio Catiónico. El rango de la capacidad del intercambio catiónico de los minerales arcillosos está dado en la Tabla 4-7.

Considerando los factores que afectan la capacidad de intercambio iónico, es posible observar que no existe un valor de dicha capacidad que sea característico para un determinado grupo de minerales arcillosos. La capacidad de intercambio catiónico de un tipo de mineral dado, puede variar debido a muchos factores, los valores de capacidad son rigurosamente comparables solo si han sido obtenidos por el mismo procedimiento sobre un material de textura y estructura comparable.

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico mostrados en la Tabla 4-7 fueron tomados a pH7. Curvas de titulación mostrando la relación entre el pH y miliequivalente de NaOH adicionados están dados en las Figs. 4-2 y 4-3. Para valores relativamente altos y bajos de pH, al ataque de los ácidos y álcalis sobre la estructura del mineral arcilloso es factor controlante de la forma

Fig. 4-2 Curvas de titulación para hidrogeno caolinita. (Marshall y Krinbill.

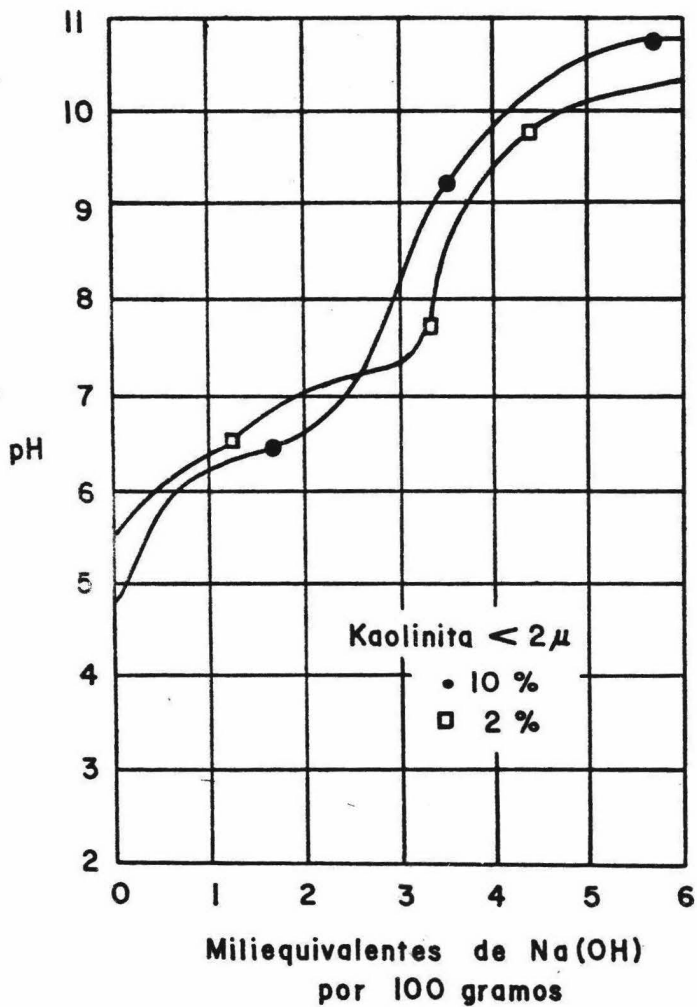
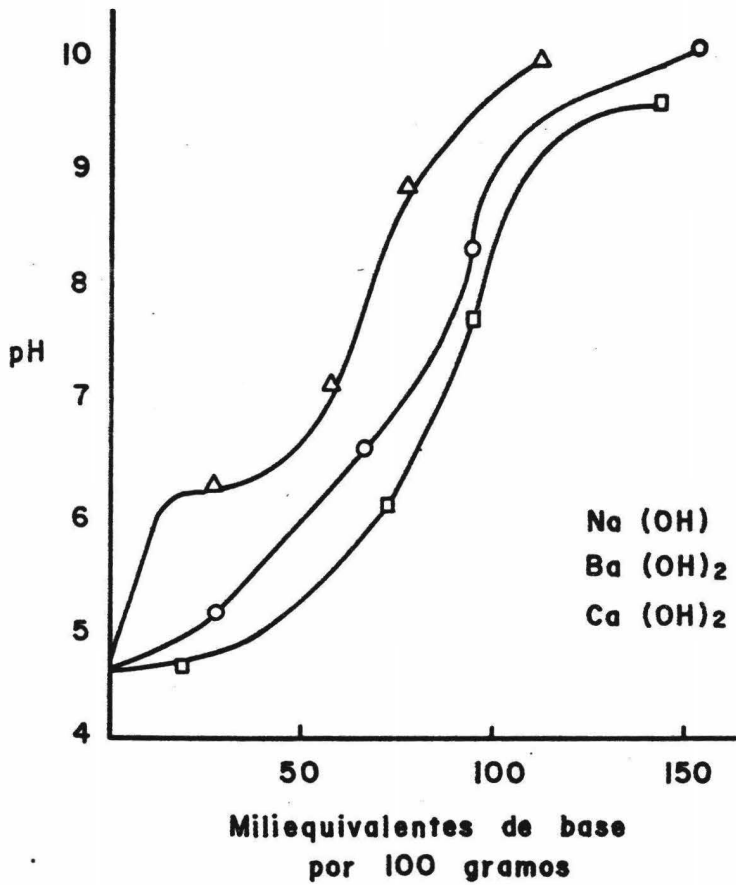


Fig. 4-3. Curvas de Titulación para hidrógeno bentonita. (Mitra, Bagehi, y Ray,



de la curva. De las Figs. 4-2 y 4-3, se ve que el tipo del mineral arcilloso, su concentración, y la base usada, afectan la naturaleza de las curvas. Cristalinidad y tamaño de partícula, también afectan la forma de las curvas.

c) Causas del Intercambio Catiónico. Las causas de la capacidad del intercambio catiónico de los minerales arcillosos puede ser considerado bajo tres títulos:

1. La ruptura de ligaduras alrededor de las orillas de las unidades del sílice y alúmina que dañan cargas sin balancear, las cuales serían balanceadas por cationes absorbidos.

El número de ligaduras rotas, y en consecuencia la capacidad de intercambio debido a esta causa, incrementa al disminuir el tamaño de la partícula.

En la caolinita y la halosita, la ruptura de ligaduras es probablemente la mayor causa de la capacidad de intercambio.

2. Las sustituciones en la red cristalina de aluminio trivalente por silicio tetravalente en la hoja tetrahedral y de

iones de baja valencia, particularmente magnesio, por aluminio trivalente en la hoja octahedral resultan con cargas no balanceadas en la unidad estructural de algunos minerales arcillosos.

3. El hidrógeno expuesto de los oxidrilos (el cual es una parte integral de la estructura debido a ligaduras rotas) puede ser reemplazado por un catión que puede ser intercambiable.

La velocidad de intercambio catiónico varía con el mineral arcilloso, la naturaleza de la concentración de los cationes, y con la concentración de los aniones. En general la reacción para la caolinita es más rápida, comenzando casi instantáneamente.

El intercambio iónico es un proceso de difusión, y su velocidad depende de la movilidad de los iones. Por lo tanto, la cinética de intercambio iónico, no tiene semejanza a la cinética de la reacción química en el sentido usual.

Como se muestra en las Tablas 4-8 y 4-9 la capacidad de intercambio catiónico de la caolinita y de la illita aumenta al disminuir el tamaño de partícula. Es muy difícil separar la influencia del tamaño de partícula de la variable cristalinidad. Ormosby (25)

Tabla 4-8. Variaciones en la capacidad de intercambio de catión de la caolinita con el tamaño de partícula.

Tamaño de partícula μ	10-20	5-10	2-4	1-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	0.1-0.05
Capacidad de intercambio de catión meg/100g	2.4	2.6	3.6	3.8	3.9	5.4	9.5

Tabla. 4-9 Variaciones en la capacidad de intercambio de catión de la illita con el tamaño de partícula.

Tamaño de partícula μ		1-0.1	0.1-0.06	- 0.06
Capacidad de intercambio de catión meg/100g	muestra A	18.5	21.6	33
	muestra B	13.0	20.0	27.5
	muestra C	20.0	30.0	41.7

encontró una relación lineal entre el área de superficie y la capacidad de intercambio para la caolinita de Georgia. El investigó también - el efecto de las variaciones en la cristalinidad y concluyó que el área superficial es más importante que la cristalinidad.

En minerales tales como la caolinita e illita, en las - cuales la capacidad de intercambio es debida principalmente a las li-
gaduras rotas, un incremento es esperado con un decrecimiento del ta-
maño de la partícula .

J. Tratamiento Térmico.

a) Deshidratación y cambio de fase por Calentamiento. Las curvas de deshidratación para la caolinita están dadas en las Figs. 4-4 y 4-5 siendo la curva correspondiente al análisis diferencial térmico la mostrada en la Fig. 4-6.

Ross y Kerr (26) notaron que las curvas de deshidratación son prácticamente planas a temperaturas cercanas a los 400°C , - mostrando pequeñas pérdidas de agua a bajas temperaturas, lo cual es es
tá de acuerdo con ausencia de reacción térmica en la región de tempera
tura baja de las curvas del análisis diferencial térmico de muchas -

Fig. 4-4 Curva de deshidratación para la caolinita de Ione, California. El peso a 800 °C es tomado como el peso base. (Nutting.14)

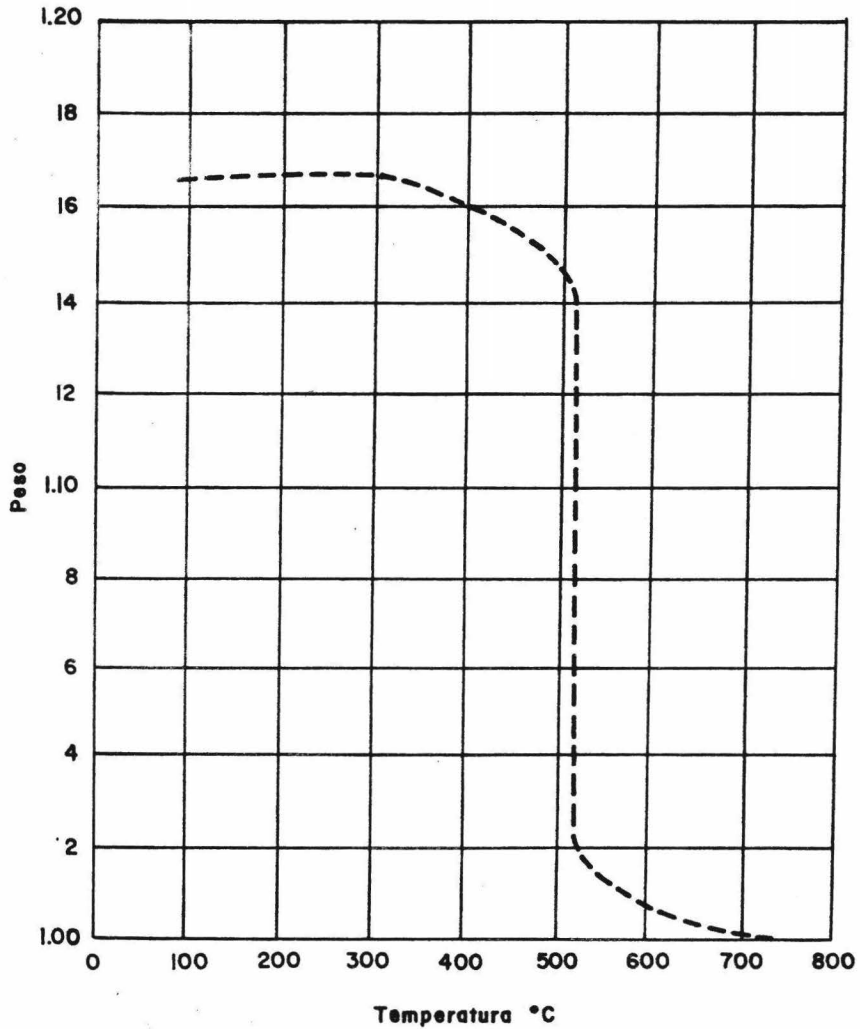


Fig. 4-5 Curvas de deshidratación de Ross y Kerr.²⁶ (A) Halosita, Liège, Bélgica; (B) halosita, Adams County, Ohio; (C) halosita, Hickory, Carolina del Norte; (D) Caolinita, Lone, California.

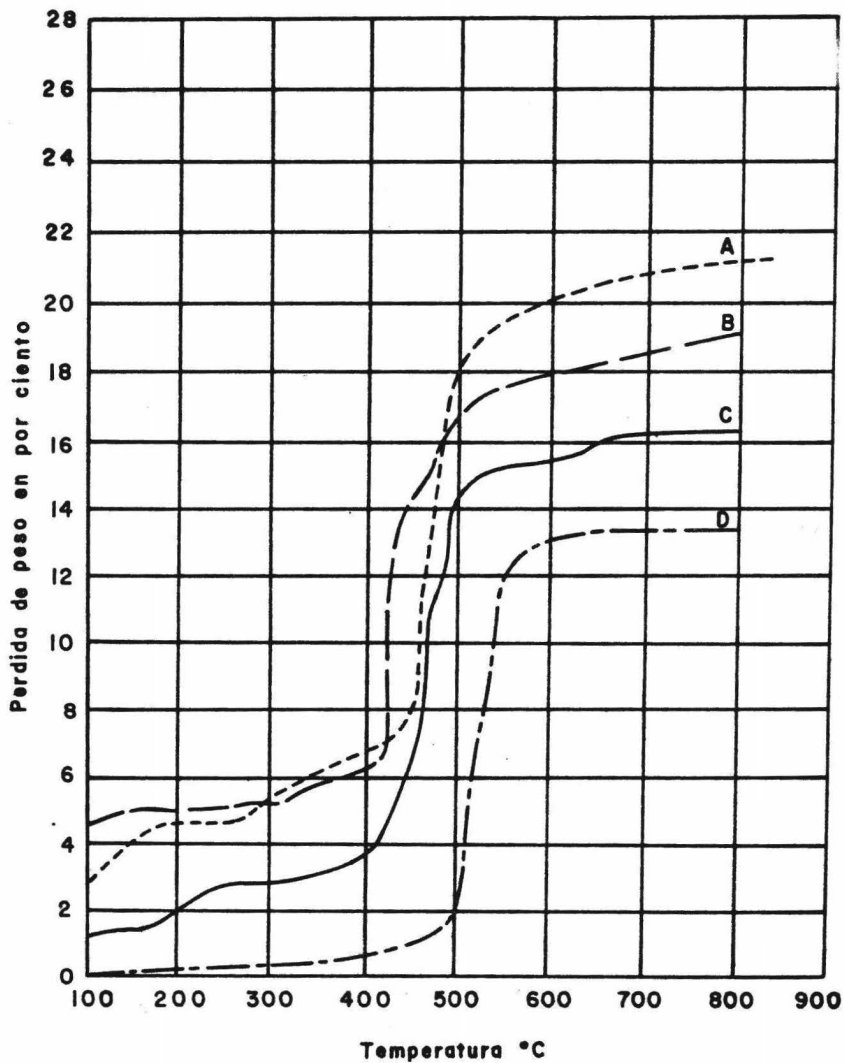
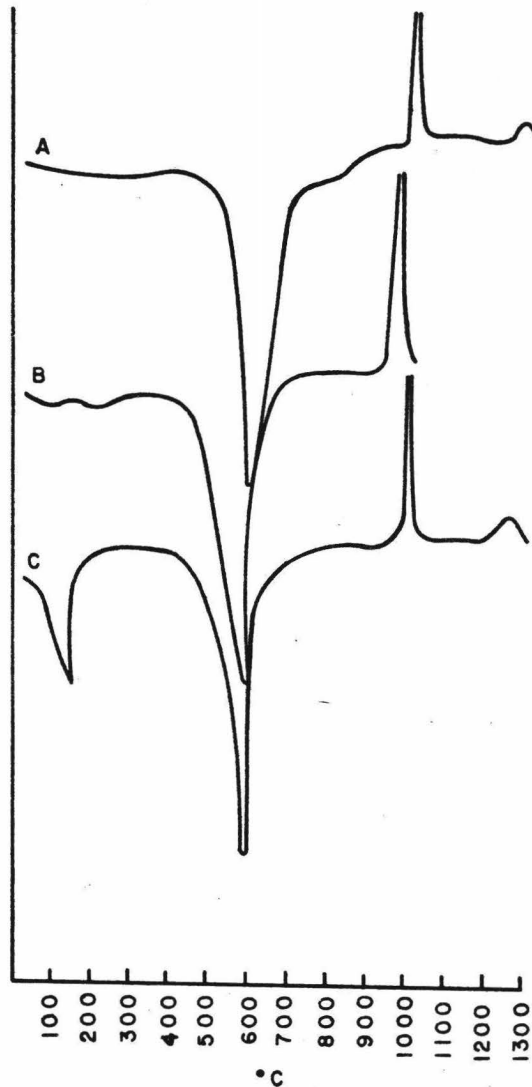


Fig. 4-6 Curvas de análisis diferencial térmico.
(A) Caolinita, Georgia, bien cristalizada; (B) Caolinita,
Illinois, pobremente cristalizada; (C) halosita hidratada.



caolinitas. Las curvas de análisis diferencial térmico para caolinitas pobremente cristalizadas (Fig. 4-6) muestran una pequeña reacción - endotérmica inicial, indicando que, cuando hay irregularidad en el - arreglo de las unidades de la caolinita; una pequeña cantidad de agua puede estar presente entre capas.

De Keyser (27) estableció que las caolinitas pueden - ser deshidratadas completamente a temperaturas tan bajas como 350°C con un largo tiempo de calentamiento (200 hr); ciertamente esto ocu-- rre cerca de la temperatura a la cual principia la ruptura en las curvas de deshidratación para el mineral. En general, son necesarios inter- valos de tiempos cortos para alcanzar el equilibrio en los minerales ar- cillosos en el cual comienza la pérdida del OH del agua.

Insley y Ewell (28) mostraron que la caolinita deshi-- dratada no tenía las mismas propiedades, solubilidad en ácido, etc., - como las mezclas amorfas de sílice y aluminio calentadas a temperatu- ras similares. Comefero, Fischer y Bradley (29) mostraron que las ban- das de difracción de la caolinita deshidratada son muy distintas de - - aquellas bandas para sólidos amorfos.

b) Rehidratación. Grim y Bradley (30) mostraron - que la caolinita bien cristalizada, después de ser calentada a 600°C durante 70 hr, recoge una pequeña pero apreciable cantidad del OH - del agua a temperatura ambiente, y que la caolinita pobremente cris- talizada no recobra nada del OH del agua bajo las mismas condicio-- nes. Ellos interpretaron esto como una evidencia de que, el mineral bien cristalizado bajo deshidratación a 600°C , algo de la estructura del mineral es retenida la cual tiene suficiente regularidad para tomar menores cantidades del oxidri lo del agua.

Van Nieuwenberg y Pieters (31) mostraron que, des-- pués de calentar a 850°C , la caolinita puede rehidratarse completa-- mente bajo presión de vapor a 100 atm. Schachtschabel (32) estable- ció que después de calentar a 800°C la caolinita se rehidrata comple-- tamente en aproximadamente 100 hr.

c) Análisis Diferencial Térmico. El método de - análisis diferencial térmico determina, por aparatos adecuados, la tem- peratura a la cual la reacción térmica se lleva a efecto en un material cuando éste es calentado continuamente a una temperatura elevada y - también determina la intensidad y carácter general de estas reacciones.

En el caso de los minerales arcillosos, el análisis diferencial térmico muestra las características de las reacciones endotérmicas debidas a la deshidratación y pérdida de la estructura cristalina, así como las características de las reacciones exotérmicas debidas a la formación de nuevas fases a elevadas temperaturas. El método es útil en las investigaciones de los minerales arcillosos como un medio de estudio de reacciones a temperaturas altas, y también, como adición en la investigación de fenómenos de hidratación.

Los resultados del análisis diferencial térmico, se grafican en la forma de una línea continua en la cual las reacciones térmicas se grafican contra la temperatura. Las reacciones endotérmicas muestran deflecciones descendentes y las reacciones exotérmicas muestran deflecciones ascendentes desde una línea horizontal tomada como base.

Las curvas diferenciales para varios minerales arcillosos están dadas en la Fig. 4-6.

Mackenzie (33) publicó una historia del desarrollo de la técnica del análisis diferencial térmico.

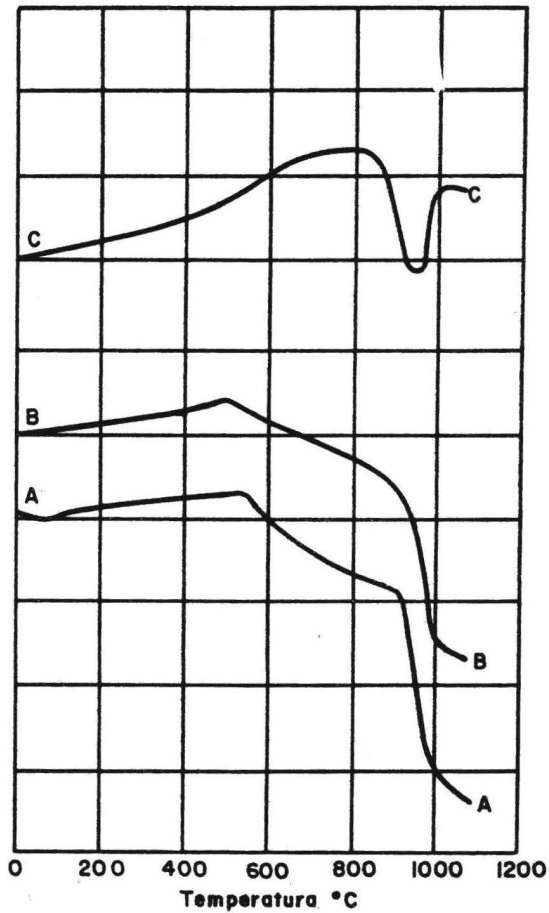
K. Expansión Térmica. Hyslop y McMurdo (37) -- presentaron curvas de expansión y contracción de varios minerales arcillosos Fig. (4-7).

La caolinita muestra una escasa expansión inicial arriba de 500°C, seguida de una contracción para los límites del experimento a 1100°C.

El comienzo de la contracción es acompañado por una pérdida del OH del agua. Existe una flexión cerca de los 900°C, correspondiendo a un intervalo de contracción reducida relativa; esto es, que la temperatura de la reacción exotérmica se atribuye a la formación de $\gamma - Al_2O_3$.

L. Difracción. En general, la determinación de -- los grupos de caolinitas por difracción de rayos X es simple, pero la -- identificación de los miembros individuales de cada grupo puede ser -- más difícil. Las prominentes reflexiones basales cerca de los 7.16 Å (001) y 3.57 Å (002) son usualmente usadas para una adecuada -- identificación.

Fig. 4-7 Expansión térmica de minerales arcillosos. Una división vertical representa 0.80 por ciento de expansión ó contracción. (A) Caolinita, Cornwall, Inglaterra; (B) halosita, Missouri; (C) ilita, Gilead, Illinois. (Hyslop y McMurda, 37)



M. Difracción Electrónica. Los datos de difracción electrónica pueden ser comunmente obtenidos por el mismo equipo - - usado para la microscopía electrónica. Con pequeñas aperturas, los cristales pueden ser analizados individualmente. La identificación - de muchos de los minerales arcillosos individualmente, es difícil por- que la mayoría de ellos están constituidas por las redes de capas simi- lares, y también porque las láminas de partículas tienden a caer den- tro de planos basales produciendo patrones hexagonales idénticos o - más o menos idénticos en los diagramas difraccionales. Como conse- cuencia, puede ser casi imposible el distinguir los patrones difraccio- nales de varios minerales arcillosos.

La técnica de la difracción electrónica no ha sido to davía usada ampliamente en el estudio de los minerales arcillosos.

Rees (38), Honjo (39) y Roos y Christ (40) y otros auto res, han discutido la técnica de la difracción electrónica en general. Brindly y De Kimpe (4) publicaron datos para el mineral caolín.

N. Efecto de Molienda. Laws y Page (42) encon- traron que bajo molienda seca, la caolinita incrementa al principio su

capacidad de intercambio y después decrece a medida que la molienda continúa. Ellos también reportaron que la continuidad de la molienda produce una nueva especie de mineral que indica la fijación del calcio, alterando las curvas térmicas e incrementando la solubilidad del aluminio en soluciones de bases y ácidos.

Perkins (43) molió muestras de caolinita y montmorillonita por períodos mayores de 21 semanas y concluyó en base de las características químicas, espectro al infrarrojo, difracción de rayos X y microscopía electrónica que los resultados para ambos minerales fueron substancialmente los mismos, siendo el producto obtenido semejante a un gel de sílice y alúmina. El también reportó (43) que la velocidad de descomposición en la molienda seca de la caolinita, depende de la naturaleza de cualquier impureza que pueda estar presente. Por ejemplo, la descomposición fué más rápida en presencia de fosfato tribásico que con carbonato de calcio a valores iguales de pH.

Legrand y Nicolas (44) investigaron el efecto de varias técnicas de molienda sobre la estructura cristalina de la caolinita, y encontraron que no existe un efecto apreciable en presencia de agua o un líquido no polar tal como el tolueno. En el caso de molienda seca el efecto varía con el tipo de molienda.

REFERENCIAS

- (1) Gruner, J. W., Densities and Structural Relationships of Kaolinites and Anauxites, *Am. Mineralogist*, 22:855-860 (1937).
- (2) Ficai, C., Caractéristiques des Matières argilenses établies en mesurant les constantes et les pertes dielectriques dans le domaine de fréquence compris entre 30kHz et 3 MHz, *Bull. Soc. - - Franc. Ceram.*, 42: 7-16 (1959).
- (3) Brunauer, S., and P. H. Emmeltt, The Use of Low Temperature van der Waals adsorption Isotherms in Determining the Surface - Area of Various Adsorbents, *J. Am. Chem. Soc.*, 59: 2682-2686 (1937).
- (4) Brunauer, S., P.H. Emmeltt, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319 (1938).
- (5) Nelson, R.A., and S. B. Hendricks, Specific Surface of some - Clay Minerals, and Soil Colloids, *Soil Sci.*, 56:-285-296 (1944).

- (6) Haynes, J. M., The Specific Surface of Clays, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60: 691-707 (1961).
- (7) Von Englehardt, W., and A. Smolinski, Reaction of Polyphosphates with Clay Minerals, *Kolloid-Z.*, 151(1): 47-52 (1957).
- (8) Mooney, R.W., A. G. Keenan, and L.A. Wood, Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite, I, Heat of Desorption and Application of Bet Theory *J. Am., Che. Soc.*, 74:1367-1371 (1952).
- (9) Barrer, R. M., and D. M. McLeod, Intercalation and Sorption by Montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.*, 50: 980-989 (1954).
- (10) Barshad, I., Adsorptive and Swelling Properties of Clay-Water Systems, Calif., Dept. Nat. Resources, Div. Mines, Bull. 169, pp. 70-77 (1955).
- (11) Martin, R. T., Water Vapor Sorption on Kaolinite: Entropy of Adsorption, *Proceedings of the 8th National Clay Conference*, pp. 102-114, Pergamon Press, New York (1960).

- (12) Johansen, R. T., and H. N. Dunning, Water Vapor Adsorption on Clays, Proceedings of the 6th National Clay Conference, - pp. 249-258, Pergamon Press, New York (1959).
- (13) Brooks, C. S., Free Energies of Immersion for Clay Mineral in - Water, Ethanol, and n-Heptane, J. Phys. Chem., 64 (5): 532 - (1960).
- (14) Nutting, P. G., The Action of Some Aqueous Solutions on - Clays of the Montmorillonite Group, U. S. Geol. Surv., Profess Paper 197F, pp. 219-235 (1943).
- (15) Pask, J. A., and B. Davies, Thermal Analysis of Clays and - - Acid Extraction of Alumina from Clays, U. S. Bur. Mines, Tech. Paper 664, 56-78 (1945).
- (16) Mattson, S., The Laws of Soil Colloidal Behavior, VI, Ampho- teric Behavior, Soil Sci., 343-365 (1931).
- (17) Ravikovitch, S., Anion Exchange, I, Adsorption of Phosphoric Acid Ions by Soils, Soil Sci., 38: 219-239, 279-290 (1934).

- (18) Scarseth, G.D., The Mechanism of Phosphate Retention by Natural Alumina-Silicate Colloids, *J. Am. Soc. Agrom.*, 27: 596-616 (1935).
- (19) Toth, S. J., Anion Adsorption of Soil Colloid in Relation to Changes in Free Iron Oxides, *Soil Sci.*, 44: 299-314 (1937).
- (20) Hofmann, V., A. Weiss, G. Koch, A. Mehler, and A. Scholtz, Intracrystalline Swelling, Cation Exchange, and Anion Exchange of Minerals of the Montmorillonite Groups and of Kaolinite, *Natl. Acad. Sci., Publ.* 456, pp. 273-287 (1956).
- (21) Buswell, A. M., and B. F. Dudenbostel, Spectroscopic Studies of Base Exchange Materials, *J. Am. Soc.*, 63: 2554-2559 (1941).
- (22) Mc Aulife, C.D., M. S. Hall, L. A. Dean, and S. B. Hendricks, Exchange Reactions between Phosphates and Soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12: 119-123 (1947).
- (23) Hendricks, S. B. comunicación personal.
- (24) Dean, L. A., and E. J. Rubins, Anion Exchange in Soils, I, *Soil Sci.*, 63: 377-406 (1947).

- (25) Ormosby, W. C., J. M. Shatsis, and K. H. Woodside, Exchange Behavior of Kaolins of Varying Degrees of Crystallinity, *J. - Am. Ceram. Soc.*, 45: 361-366 (1962).
- (26) Ross, C. S., and P. F. Kerr, The Kaolin Minerals, *U. S. Geol. Surv., Profess. Paper 165E*, pp. 151-175 (1931).
- (27) De Keyser W., A Study of Kaolin and Some Belgian Clays, *Ann. Mines Belg.*, 40: 711-806 (1939).
- (28) Insley H., and R. H. Ewell, Thermal Behavior of Kaolin Minerals, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 14: 615-627 (1935).
- (29) Comefero J. E., R. B. Fischer, and W. F. Bradley, Mullitization of Kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 31: 254-259 (1948).
- (30) Grim R. E., and W. F. Bradley, Rehydration and Dehydration of the Clay Minerals, *Am. Mineralogist*, 33: 50-59 (1948).
- (31) Van Nieuwenberg, C. J., and H. A. J. Pieters, Rehydration of Metakaolin and the Synthesis of Kaolin, *Ber. Deut. Keram. - Ges.*, 10: 260-263 (1929).

- (32) Schachtschabel P., Dehydration and Rehydration of Kaolin, -
Chem. Erde, 4: 395-419 (1930).
- (33) Mackenzie R. C., Thermal Methods, "The Differential Thermal
Investigation of Clays", Chap. I, pp. 1-22, Mineralogical -
Society, London (1957).
- (34) Noll W., Mineralbildung in System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, Neues
Jahrb. Mineral Geol., Beil Bd. A, 70: 65-115 (1935).
- (35) Roy R., and E. F. Osborn, Studies in the System Alumina-Sili-
ca-Water, "Problems of Clay and Latitide Genesis", pp. 76-80,
American Institue of Mining and Metallurgical Engineers (1952).
- (36) Roy R., and E. F. Osborn, The System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, Am.
Mineralogist, 39: 853-885 (1954).
- (37) Hyslop J. F., and A. McMurdo, The Thermal Expansion of Some
Clay Minerals, Trans. Ceram. Soc. (Engl.), 37: 180-182 (1938).
- (38) Rees A. L. G., Electron Deffraction in the Chemistry of the So-
lid State, J. and Proc. Roy. Soc. New South Wales, 86: 38-
54 (1953).

- (39) Honjo G., N. Kitamura, and K. Mihama, Study of Clay Minerals by Single Crystal Electron Diffraction Diagrams, *Clay Minerals Bull.*, 2 (12); 133-141 (1954); ver también *Acta Cryst.*, - 7: 511-523 (1954).
- (40) Ross M., and C. L. Christ, Mineralogical Applications of - - Electron Diffraction, *Am. Mineralogist*, 43: 1157-1178 (1958).
- (41) Brindley G. W., and C. Dekimpe, Identification of Clay Minerals by Single Crystal Electron Diffraction, *Am. Mineralogist*, 46: 1005-1016 (1961).
- (42) Laws W. D., and J. B. Page, Changes Produced in Kaolinite - by Dry Grinding, *Soil Sci.*, 62: 319-336 (1946).
- (43) Perkins A. T., R. D. Dragsdorf, E. R. Lippincott, J. Selby, - and W. G. Fateley, Products of Clay Mineral Decomposition - as Related to Phosphate Fixation, *Soil Sci.*, 80: 109-120 (1955).
- (44) Legrand C., and J. Nicolas, Contribution of X-ray Diffraction and the Electron Microscope to the Study of Ground Kaolins, - *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 44: 61-69 (1959).

V. EL CAOLIN COMO CATALIZADOR

A. Catalizadores para Craqueo. Uno de los más extraordinarios desarrollos técnicos en la industria de la refinera de petróleos es la conversión por medio de procesos catalíticos de los hidrocarburos naturales del petróleo en combustibles.

El proceso de craqueo catalítico se efectúa en unidades de las cuales miles de toneladas de aceite son tratadas diariamente con varios cientos de toneladas de catalizador. Esta cantidad de catalizador puede ser circulado de un reactor a un tanque regenerador y regresarlo al reactor de 40 a 50 veces en un día a la temperatura cercana de 500°C en una unidad fluidizada.

El método más antiguo para obtener combustibles del petróleo es por medio de la separación de las fracciones volátiles por simple destilación; por este método se obtiene gasolina, nafta, querosina, gas, fracciones de aceites lubricantes, y un residuo pesado. Los combustibles son preparados por tratamiento de estas fracciones con reactivos, principalmente ácido sulfúrico y sosa cáustica. Otros

productos, tales como cera, petrolatos y asfalto, se obtienen de las fracciones pesadas por cristalización y precipitación.

Es bien sabido que las arcillas son activas en las reacciones de hidrocarburos y su uso como catalizadores de craqueo se puso de manifiesto en varias patentes Alemanas en 1923. Subsecuentes patentes denunciaron varios tratamientos para las arcillas. El inventor francés, Eugene Houdry, demostró la superioridad de la gasolina obtenida con arcillas sobre la gasolina producida térmicamente. Houdry observó que la actividad de las arcillas podría ser regenerada, quemando el residuo carbonoso. Con la ayuda de Socony-Mobil Company, Sun Oil Company y la nueva organización Houdry Process Corporation, los descubrimientos fueron desarrollados en procesos industriales.

Además del catalizador sílice-alúmina, han sido probadas otras combinaciones de óxidos. De éstos, el material más prometedor es el de magnesio-sílice que ha sido extensivamente probado pero que no tiene todos los requerimientos de un catalizador comercial.

B. Procesos de Craqueo Catalítico. Aceite, con un rango de punto de ebullición más alto que el de la gasolina, se po-

ne en contacto con el catalizador a 500°C . Durante ésta etapa un gran número de reacciones ocurren, predominando el craqueo de las uniones carbono-carbono (de aquí el nombre del proceso). El craqueo es acompañado por una serie de reacciones secundarias las cuales son catalizadas por ácidos fuertes: isomerización de parafinas y particularmente de olefinas formadas por el craqueo de parafinas y naftenos y por dealkilación de aromáticos; transferencia de hidrógenos (por ejemplo de naftenos a olefinas, o de olefinas a otras olefinas); transferencia de grupos alquílicos de una molécula aromática a otra; algo de ciclización y algo de deshidrogenación. El progreso de cada reacción depende de la composición del aceite original. En ésta etapa, el catalizador comienza a cubrirse rápidamente de coque; los depósitos de coque deactivan al catalizador, pero la actividad se regenera oxidando el coque hasta removerlo.

C. Métodos de Manufactura de Catalizadores Sílice-Alúmina. Los principales fabricantes de catalizadores sintéticos en los Estados Unidos son la American Cyanamid Co., Davison Chemical Co., Socony-Mobil Co., Houdry Process Corp., y la National Aluminate Corp. Los catalizadores derivados de las arcillas son fabricados

por la Filtrol Corp., Houdry Process Corp., y Mineral and Chemical - Corp., American Cyanamid Co. y National Aluminate Corp. El método detallado de la manufactura de catalizadores no está disponible; el método general de varias compañías se puede obtener de patentes - y de un número reducido de publicaciones .

El catalizador sílice-alúmina sintético manufacturado en los primeros días en que se usó el craqueo catalítico contenía - del 10 al 12 por ciento de alúmina. Esta composición se consideró - como óptima, hasta que se observó que, con un incremento en el contenido de alúmina, la actividad incrementaba un poco aunque también la formación del coque aumentaba substancialmente.

Al menos, dos grupos diferentes de industrias estudiaron los catalizadores sílice-alúmina de alto contenido de alúmina pero no mostraron avances .

Después se produjo el catalizador mejorado con un - 18-30 por ciento de alúmina (nombrado catalizador de alto contenido de alúmina). El primer catalizador comercial de alta alúmina fué - producido por la American Cyanamid Company en cooperación con -

Shell Development Company (1).

En resumen, los catalizadores de alta alúmina tienen una mayor actividad con la misma formación de coque.

a) Catalizadores de la American Cyanamid. La American Cyanamid Company comenzó manufacturando el catalizador sintético de sílice-alúmina en 1942 (2). Esta compañía cooperó con la Universal Oil Products Company (U.O.P.), para desarrollar el método por precipitación y lavado del catalizador, que se fabricó originalmente de acuerdo con las especificaciones de la U.O.P (3).

Aunque los primeros catalizadores se hicieron en forma granular desde 1946 ha aumentado la fabricación de catalizadores micro-esferoidales. En la planta Cyanamid de la ciudad de Michigan, Indiana, el hidrogel de sílice, se prepara por combinación de silicato de sodio diluido y ácido sulfúrico en una serie de tanques de madera. La cantidad requerida de solución de sulfato de aluminio se adiciona al hidrogel de sílice. El hidrogel de sílice-alúmina se lava para eliminar las sales solubles en un filtro rotatorio continuo y al vacío. Cerca de 15,000 galones de agua pura se necesitan para -

cada tonelada de catalizador terminado. La torta de sílice-alúmina ya lavada y filtrada se lava ahora con más agua y se seca por aspersión en una atmósfera de gases calientes de combustión dentro de una cámara cilíndrica. El catalizador micro-esferoidal resultante ya deshidratado, se separa de los gases de la caldera por una serie de separadores ciclónicos. A continuación, las partículas del catalizador se clasifican de acuerdo con el tamaño. El tamaño de partícula apto para las unidades fluídas de craqueo es de 40 a 60 μ .

El catalizador micro-esferoidal manufacturado en la planta de la American Cyanamid de Forth Worth, Texas, en 1951, contenía 12.7 por ciento de alúmina, 0.01 por ciento de Na_2O , 0.05 por ciento de Fe_2O_3 , y 0.3 por ciento de SO_4 . Tenía un área superficial de $649 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de 0.65 cc/g , densidad de partícula de 0.92 g/cc , y un diámetro de poro promedio de 40 \AA .

El catalizador de alta alúmina, ha sido producido con un volumen de poro tan alto como 0.90 cc/g , con un diámetro de poro de $65 \text{ a } 70 \text{ \AA}$, y un área superficial de $550 \text{ m}^2/\text{gm}$.

b) Catalizadores de la Davison Chemical. En la -

cada tonelada de catalizador terminado. La torta de sílice-alúmina ya lavada y filtrada se lava ahora con más agua y se seca por aspersión en una atmósfera de gases calientes de combustión dentro de una cámara cilíndrica. El catalizador micro-esferoidal resultante ya deshidratado, se separa de los gases de la caldera por una serie de separadores ciclónicos. A continuación, las partículas del catalizador se clasifican de acuerdo con el tamaño. El tamaño de partícula apto para las unidades fluídas de craqueo es de 40 a 60 μ .

El catalizador micro-esferoidal manufacturado en la planta de la American Cyanamid de Forth Worth, Texas, en 1951, contenía 12.7 por ciento de alúmina, 0.01 por ciento de Na_2O , 0.05 por ciento de Fe_2O_3 , y 0.3 por ciento de SO_4 . Tenía un área superficial de $649 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de 0.65 cc/g , densidad de partícula de 0.92 g/cc , y un diámetro de poro promedio de 40 \AA .

El catalizador de alta alúmina, ha sido producido con un volumen de poro tan alto como 0.90 cc/g , con un diámetro de poro de $65 \text{ a } 70 \text{ \AA}$, y un área superficial de $550 \text{ m}^2/\text{gm}$.

b) Catalizadores de la Davison Chemical. En la -

planta Davison Chemical Corporation en Cincinnati, Ohio, el catalizador micro-esferoidal de sílice-alúmina, se prepara mediante el siguiente procedimiento (4). Se ponen silicato de sodio diluido y ácido sulfúrico en un mezclador especial para formar una hidrosolución de sílice la cual se precipita en un corto tiempo como hidrogel. Se adiciona la cantidad requerida de sulfato de aluminio acuoso hasta impregnar la hidrogel, entonces se efectúa la hidrólisis por adición de hidróxido de amoníaco acuoso.

c) Catalizadores de la Socony-Mobil. El catalizador de sílice-alúmina desarrollado por la Socony-Mobil Company, se prepara, de la siguiente manera (5). Se mezclan rápidamente silicato de sodio y sulfato de aluminio acidificado en las proporciones correctas, por medio de reductores, para formar rápidamente una solución de sílice-alúmina.

En 1946 el catalizador típico contenía cerca del 10 por ciento de alúmina, y tenía un área superficial de $420 \text{ m}^2/\text{g}$, una densidad de partícula de 1.10, y un diámetro de poro promedio de 47 Å.

d) Catalizadores de la Houdry. El número de patentes dadas por la Houdry Process Corp., revela que el catalizador de craqueo activo se prepara por interacción de silicato de sodio y una sal de aluminio (aluminato de sodio), seguido por un intercambio básico de iones de sodio y amoniacos los cuales después del secado, pueden eliminarse por disociación térmica (6).

e) Otros Métodos. Los catalizadores pueden prepararse por mezclado íntimo de la hidrogel de sílice y el hidróxido de aluminio los cuales han sido preparados y purificados por separado (7).

También pueden prepararse por hidrólisis de mezclas de silicato de etilo con isopropilato de aluminio (8). Los catalizadores también pueden ser preparados por la disolución ácida de escoria metálica para formar soluciones coloidales (9).

REFERENCIAS

- (1) Loper B.H., Presented before the 43rd Annual Meeting Western Petroleum Refiners Ass'n., San Antonio Texas (Mar. 29, 1955); cf. also Oil Gas J., 53 (51) 115 (1955).
- (2) Anon., Chem. Engr., 58 (12) 224 (1951).
- (3) Thomas C. L., Anderson N. K., Becker H. A., and McAfee - J., Proc. Am. Petroleum Inst. (24th Annual Meeting), 24, 75 (1943).
- (4) Anon., Chem. Engr., 58 (11) (218) (1951).
- (5) Porter R. W., Chem. Met. Engr., 53 (4) 94 (1946); Anon., - ibid. 138.
- (6) Bates J., U. S. Patent 2,283,172 and 2,283,173 (1942); - - Peterkin A. G., and Shabaker H. A., U. S. Patent 2,433,869 (1948); 2,370,200 (1945), asignado a Houndry Process Corp.
- (7) Bloch H. S., and Thomas C. L., U. S. Patent 2,216,262 (1940) asignado a Universal Oil Products Co.

(8) Connolly G. C., U. S. Patent 2,257,157 (1942), asignado a -
Standard Oil Development Co.

(9) Thomas C. L., Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949).

(10) d'Ouille E. L., U. S. Patent 2,288,874, asignado a Standard
Oil Co. (Ind.).

(11) Cinética Química Weston Ed Alhambra
Pag 238-270

VI. RESUMEN DE LOS METODOS PARA LA PREPARACION DE LOS CATALIZADORES TIPO SILICE-ALUMINA - A PARTIR DE LA ARCILLA CAOLIN

Los métodos que a continuación se describen, acerca de la preparación de los catalizadores sílice-alúmina a partir del caolín, son el resultado de una investigación bibliográfica exhaustiva - que comprende de 1934, fecha en que se iniciaron las primeras investigaciones a 1973.

Todos y cada uno de los métodos seleccionados describen la forma de activar al mineral, así como la forma de mejorar sus propiedades catalíticas.

Estos métodos, fueron seleccionados de entre un total de cuarenta y cuatro. El criterio que se siguió para esta selección está basado en la importancia del método y el grado de dificultad para ser llevado al laboratorio.

A. Activación de Arcillas para la Conversión Cata-

lítica de los Catalizadores tipo Sílice-Alúmina a partir de la Arcilla - Caolín. Se mezcla H_2SO_4 para formar una masa plástica de la cual se forman las esferas. Estas esferas se deshidratan parcialmente por calentamiento a $500-600^{\circ}F$ durante una hora, desarrollando poros en la masa.

Los poros se llenan remojando la muestra en un hidrocarburo líquido, por ejemplo un aceite mineral. Esta operación se lleva a cabo a $275-325^{\circ}F$ durante una a cinco horas. Las esferas se calientan en una atmósfera reducida a $900-1600^{\circ}F$ para realizar la carbonización del hidrocarburo. La masa se calienta a la misma temperatura en vapor para eliminar los sulfatos.

El producto resultante es una masa porosa con muy buenas propiedades de adsorción y baja formación de coque durante el craqueo teniendo larga vida activa.

B. Caolín Modificado con Magnesio para Craqueo de Hidrocarburos. Se mezclan cantidades suficientes de caolín seco y pulverizado con $MgSO_4$ para dar aproximadamente 0.5% de MgO en el catalizador final.

Para 100 lb de mezcla, se mezclan 35 lb de H_2SO_4 al 98% para formar una pasta gruesa de la cual se hacen las esferas. Las esferas se calientan a $300^\circ F$ durante cuatro horas en el aceite de hidrocarburo. Durante este tiempo el H_2SO_4 reacciona con algo de Al_2O_3 del caolín para formar $Al_2(SO_4)_3$. Se remueven las esferas del hidrocarburo y se calientan a $130^\circ F$ durante muchas horas en una atmósfera de 50% de vapor, 40% de gas inerte y 10% de hidrógeno para descomponer el $Al_2(SO_4)_3$ y el $MgSO_4$. Las esferas se calientan a $1300^\circ F$ por muchas horas para estabilizar el área superficial y la actividad catalítica.

El análisis del catalizador mostró esencialmente los mismos componentes de la mezcla inicial del caolín más el MgO adicionado.

El análisis de rayos X mostró que había una modificación de la estructura inicial debido a la sulfuración y desulfuración.

C. Catalizadores para Craqueo del Petróleo. A la suspensión de partículas de caolinita, se adiciona una solución acuosa de silicato de sodio seguido de una adición de H_2SO_4 para formar una

hidrogel de sílice y alúmina en el sistema.

El catalizador es más económico de producirse, teniendo mejores propiedades físicas y mejor resistencia al envenenamiento metálico.

D. Catalizadores para el Craqueo del Petróleo. El catalizador para uso en camas catalíticas fluidizadas en proceso de craqueo, está hecho de partículas micro-esferoidales con diámetro de 20-120

Las partículas se hacen por adición de caolinita a una hidrogel sintética de sílice-alúmina.

El catalizador hecho de esta manera, tiene una área superficial de $234 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de 0.59 cc/g y un diámetro de poro de 102 \AA .

E. Catalizador de Arcilla para Craqueo. El catalizador para craqueo mejorado se prepara por calentamiento de la arcilla con $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, previo al tratamiento ácido, y adicionando $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ a la mezcla ácida para dar más SiO_2 hidratada

y para disminuir el contenido de Al_2O_3 . Para este propósito, se mezcla caolín con 30-80% de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcinando la mezcla resultante a 800-1400°F durante 1-2 horas, lavando la mezcla resultante con agua. A la mezcla se le adiciona H_2SO_4 (98%) y se calienta a 180-210°F durante 1-2 horas. Se adiciona $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ para dar un contenido de SiO_2 de cerca del 20% en peso.

Un aumento de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 16 al 53% mejora la actividad, área superficial, y volumen del poro del catalizador.

F. Caolín como Catalizador para Craqueo Teniendo características Oxidantes Mejoradas. La presencia de CO en los gases de combustión procedentes de la regeneración del catalizador, pueden ser mejoradas por medio de una formulación mejorada.

El catalizador conteniendo 94.5-99.45% en peso de caolín activado, 0.3-2.5% en peso de óxidos de las tierras raras La, Ce, Na, y un B equivalente a 0.25-3.0% en peso como B_2O_3 , se prepara por medio del siguiente tratamiento: se saturan 240 g del catalizador en forma de esferas con 91 ml de una solución acuosa conteniendo 61 g de nitratos de tierras raras y 3.48 g de H_3BO_3 . Se se--

can las esferas a 180°F y entonces se tratan a 1350°F en una atmósfera de 100% de vapor por cuatro horas.

El catalizador final contiene 1.96% en peso de óxidos de tierras raras y 0.84% en peso de B_2O_3 .

G. Conversión Catalítica de Hidrocarburos. El catalizador para craqueo contiene un caolín el cual ha sido activado por calcinación a la temperatura de no menos de 800°F. La arcilla se filtra con ácido de tal manera que al menos sea removido el 10% en peso del contenido de alúmina de la arcilla.

H. Catalizadores de Arcilla. Arcillas de caolín, teniendo una actividad normal baja, pueden ser convertidos en catalizadores activos para craqueo de hidrocarburos por pasos sucesivos de activación ácida, calcinación a 500°F, tratamiento con hidróxido de álcali diluido, lavado, tratamiento de las arcillas con soluciones de sales de aluminio para reemplazar el álcali absorbido con Al, lavado libre de aniones, secado y calcinación.

El Al de las sales de aluminio es empleado para activar la arcilla. Se pueden usar también las sales de Mg, Sr y Be.

I. Conversión de Hidrocarburos con Caolín Tratado

con Vapor. La exposición de caolín en una atmósfera de vapor a -
1250°F o más, cambian su actividad catalítica, dando una excelente
relación de gasolina a coque en el craqueo de hidrocarburos.

REFERENCIAS

- (1) Activation of Clay for Hydrocarbon-Conversion Catalysts. - Alfred J. Robinson, Addo P. Allegrini, and Albert J. Mueller - (to Minerals and Chemical Phillip Corp.). U.S. 3,016,355 - Jan 9, 1962, Appl. Oct. 21, 1957. (1962, vol. 56, 13166b).
- (2) Magnesia-Modified Kaolin Catalyst for Cracking of Hydrocarbons. George Alexander Mills (to Houdry Process Corp.). U. S. 3,017,370, Jan. 16, 1962, Appl. Mar. 3, 1959. (1962, vol 56, 11917 e).
- (3) Petroleum Cracking Catalyst. David G. Braithwaite, Edwin H. McGrew William P. Hettinger, and Joseph S. D'amico (to Nalco Chemical Co.) U. S. 3,034,995, May 15, 1962, Appl. - June 29, 1959; 4 pp. (1962, vol 57, 6218 d).
- (4) Petroleum Cracking Catalysts. U. S. 3,034,994 May 15, 1962, Appl. Feb. 6, 1958: 6 pp.
- (5) Clay Cracking Catalyst. William A. Stover and Warren S. Briggs (to W. R. Grace and Co.). U. S. 3,123,575 (Cl. 252- -

- 450) Mar. 3, 1964, Appl. Aug. 29, 1961; 4 pp. (1964, vol -
60, P 15661 a).
- (6) Kaolin Cracking Catalysts Having Improved Oxidizing Charac-
teristics. George R. Bond, Jr. (to Air Products and Chemicals -
Inc.). U. S. 3,153,635 (Cl. 252-432), Oct. 20, 1964, Appl.-
Oct. 26, 1959; 3 pp. (1964, vol 61, P 15911 d).
- (7) Catalytic Conversion of Hydrocarbons. George A. Mills (to -
Houdry Process Corp.). U. S. 2,485,629, Oct. 25, 1949 (1951,
vol 45, P 10565 i).
- (8) Catalyst from Clay. George A. Mills, U. S. 2,584,148, Feb. -
5, 1952 (1952, vol 46, 4149 b).
- (9) Hydrocarbon Conversion with Steam-Treated Kaolin as Catalyst.
Hubert A. Shabaker (to Houdry Process Corp.) U. S. 2,474,868,
July 5, 1949. (1952, vol 46, P 2283e).

VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En los últimos 20 años se han hecho considerables avances en el entendimiento de las propiedades y leyes de los catalizadores sólidos ácidos. El mayor esfuerzo ha sido dedicado a los catalizadores sílice-alúmina y a las arcillas debido a su importancia industrial y al poco estudio que se ha hecho de otros catalizadores sólidos ácidos. Debido a la gran cantidad de métodos de preparación de estos catalizadores resulta difícil evaluar la influencia de dichos métodos sobre las propiedades finales del catalizador. No obstante, las observaciones hechas al respecto, han sido suficientes para lograr un substancial progreso en este campo.

Gracias a la microscopía electrónica, se está bien informado del tamaño y forma de las partículas así como de la naturaleza de la porosidad de los catalizadores sílice-alúmina.

La mayor parte de los trabajos reportados ha sido hecha con geles de sílice-alúmina preparadas por hidrólisis de una sal aluminio en presencia de gel de sílice.

Ha sido demostrado sobre toda duda que el factor responsable de la actividad del sílice-alúmina es la gran acidez de la superficie catalítica. Ni la gel de sílice o alúmina bajo condiciones normales tienen apreciable acidez o actividad en reacciones catalíticas. En el presente, el número de sitios ácidos y la fuerza de acidez de los sólidos insolubles puede ser medida con un relativo grado de confiabilidad.

La acidez del sílice-alúmina es atribuible a la presencia de iones de aluminio en o cerca de la superficie de la gel de sílice en algunos arreglos específicos los cuales incrementan la acidez de los sitios ácidos, muy por encima de la observada en la gel de sílice o en la del alúmina. Existe una gran diferencia de opiniones acerca de la estructura y origen de estos sitios. Este caso están aún en estado de especulación pero existen modelos de los sitios ácidos, la mayoría de los cuales están basados en consideraciones cristalográficas.

Un catalizador sílice-alúmina calcinado contiene una pequeña cantidad de uniones estructurales de agua (1%), la cual está principalmente en forma de grupos hidroxilos catalíticamente inactivos.

Una pequeña proporción de estas uniones de agua es esencial para la actividad y provee los protones para los sitios ácidos de la superficie sílice-alúmina. Estos sitios ácidos son desactivados por incorporación de bases orgánicas o inorgánicas.

De los sólidos ácidos que han estado bajo estudio, solamente las arcillas ácidas han sido usadas exitosamente en escala comparable con los catalizadores sílice-alúmina para craqueo y consecuentemente éstas han sido estudiadas en apreciable extensión.

En general para explicar la activación de las arcillas, se sugiere que el tratamiento ácido de las mismas remueve de su estructura cristalina átomos de aluminio y grupos hidroxilos, los cuales dejan únicamente 4 grupos coordinados en la arcilla modificando totalmente su estructura. Por otra parte, ciertas observaciones reportadas recientemente hacen pensar que la activación es atribuible a la formación de una fase amorfa activa por medio de tratamientos ácidos sucesivos, y por interacción de la alúmina disuelta con partículas finas de sílice dispersas.

Poco ha sido publicado acerca de la estructura y fuente

de activación del caolín activado. Se sabe, que tiene fuerte superficie ácida y que la porción activa de este catalizador es probablemente similar en estructura a los catalizadores sílice-alúmina amorfos.

De acuerdo con lo anterior, se pueden sugerir algunos experimentos tendientes a la activación de caolines por medio de tratamiento ácidos y calcinación:

1. Tratamientos con diferentes concentraciones de H_2SO_4 a distintas temperaturas y tiempos de calcinación para eliminar diferentes proporciones de alúmina y observar el efecto de su concentración sobre las propiedades ácidas y catalíticas del sólido.

2. Al mismo tiempo se sugiere utilizar técnicas como rayos X y microscopía electrónica de barrido para observar el efecto del tratamiento sobre la estructura cristalina y la forma y tamaño de las partículas del sólido.

El estudio se complementaría pues, con los resultados de la aplicación de las recomendaciones anteriores, determinando así la mejor técnica para la preparación de los catalizadores de sílice-alúmina a partir del caolín.

BIBLIOGRAFIA

Clay Mineralogy, Grim, Ralph Early, 2d. Ed. New York, Mc Graw- - Hill (1968).

Chemical Abstracts, American Chemical Society.

Las Arcillas, Liberto de Pablo, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo XXVII, (1960).