

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ACTIVACION DE UN CAOLIN MEXICANO PARA
SU USO COMO CATALIZADOR SILICE-ALUMINA
II. METODOS CON INTERCAMBIO IONICO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

ENRIQUE JESUS MARTINEZ Y HERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROFR. ENRIQUE GARCIA LOPEZ.
VOCAL: PROFR. MARTIN HERNANDEZ LUNA.
SECRETARIO: PROFR. ENRICO MARTINEZ SAENZ.
PRIMER SUPLENTE: PROFR. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ.
SEGUNDO SUPLENTE: PROFR. GILDARDO ACOSTA RUIZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE CINETICA Y CATALISIS. FACULTAD DE QUIMICA.

U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

ENRIQUE JESUS MARTINEZ Y HERNANDEZ.

213

ASESOR DEL TEMA:

DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ.

A MI PADRE, A MI MADRE

A MIS HERMANAS

CON AGRADECIMIENTO, CON CARINO

CON RESPETO

A DAME

A LOS HOMBRES QUE HAN HECHO
DE LA INVESTIGACION UNIVER-
SITARIA UNA REALIDAD.

DOCTORES

ENRICO

Y

MARTIN

A MI PUEBLO

HAGO PALPABLE EL MAS PROFUNDO
RECONOCIMIENTO A LA INSTITU -
CION UNIVERSITARIA QUE ME PER
MITIO LA REALIZACION DE ESTE
TRABAJO. PRINCIPALMENTE A LOS
TECNICOS DEL LABORATORIO DE
CATALISIS, DEL DIFRACTOMETRO
DE RAYOS X, DEL BET EXPERIMEN
TAL Y A MIS COMPAÑEROS.

C O N T E N I D O

	<u>PAG.</u>
INDICE DE TABLAS	I
INDICE DE FIGURAS	III
INTRODUCCION	1
<u>CAPITULO I</u>	
ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	4
<u>CAPITULO II</u>	
ASPECTOS EXPERIMENTALES	
a) Procedimientos	9
b) Primera alternativa experimental	11
c) Segunda alternativa experimental	14
d) Tercera alternativa experimental	24
<u>CAPITULO III</u>	
PRESENTACION DE RESULTADOS	
a) Areas superficiales	31
b) Densidades Reales.	48
c) Estructuras cristalinas.	49
<u>CAPITULO IV</u>	
DISCUSION DE RESULTADOS	66
a) Area superficial	68

b) Cristalinidad.	71
c) Intercambio ionico.	77

CAPI TULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS	82
BIBLIOGRAFIA	84
FE DE ERRATAS	85

INDICE DE TABLAS.

- No. 1 Pág. 10 Análisis químico del caolín.
- No. 2 Pág. 11 Cantidades de caolín y ácido sulfúrico en la primera alternativa; primera serie.
- No. 3 Pág. 12 Cantidades de caolín y ácido sulfúrico en la primera alternativa; segunda serie.
- No. 4 Pág. 13 Cantidades de caolín y ácido sulfúrico en la primera alternativa; tercera serie.
- No. 5 Pág. 13 Cantidades de caolín seleccionadas y temperaturas de calcinación en la primera alternativa.
- No. 6 Pág. 16 Cantidades de caolín, sílice y ácido sulfúrico segunda alternativa.
- No. 7 Pág. 18 Cantidades de caolín y sílice, proporción de ácido sulfúrico y temperaturas de envejecimiento en la segunda alternativa.
- No. 8 Pág. 21 Número de la muestra, temperaturas y tiempos de la desulfatación, concentraciones de la solución de sosa y temperaturas de impregnación.
- No. 9 Pág. 23 Número de la muestra, parámetros de intercambio iónico, parámetros de secado, parámetros de calcinación e indicaciones.
- No. 10 Pág. 27 Número de la muestra, temperaturas y tiempos

pos de calcinación en la tercera alternativa.

- No. 11 Pág. 31 Muestras de la primera alternativa y áreas superficiales.
- No. 12 Pág. 32 Muestras de la segunda alternativa y áreas superficiales.
- No. 13 Pág. 32 Muestras de la tercera alternativa y áreas superficiales.
- S/N. - Pág. 33 Tabulación de datos para la obtención de
34 áreas superficiales.
- No. 14 Pág. 48 Muestras de la primera, segunda y tercera
49 alternativas y densidades respectivas.
- No. 15 Pág. 50 Número de la muestra, estructura cristalina
51 y pico más prominente.
- No. 16 Pág. 68 Influencia de la proporción de alúmina en el área superficial para un catalizador comercial.
- No. 17 Pág. 73 Comparación del rango de áreas obtenido en cada alternativa con la estructura cristalina y el tratamiento seguido.

INDICE DE FIGURAS.

- Fig. 1 Pág. 6 Estructura del caolín.
- Fig. 2 Pág. 8 Diagrama de bloques.
- Fig. 3 Pág. 17 Extrusor doméstico.
- Fig. 4 Pág. 19 Diagrama del autoclave.
- Fig. 5 Pág. 25 Recipiente hermético de vidrio.
- Fig. 6 Pág. 35 Aparato experimental BET para cálculo de áreas superficiales.
- Fig. 7 Pág. 49 Difractómetro de Rayos X.
- Fig. 8 Pág. 36 Gráfica del área superficial $A_4 = m^2/g$.
- Fig. 9 Pág. 37 Gráfica del área superficial $B_4 = 7.01 m^2/g$.
- Fig. 10 Pág. 38 Gráfica del área superficial $C_2 = 11.63 m^2/g$.
- Fig. 11 Pág. 39 Gráfica del área superficial $C_2 = 52.85 m^2/g$.
- Fig. 12 Pág. 40 Gráfica del área superficial $Ca = 36.1 m^2/g$.
- Fig. 13 Pág. 41 Gráfica del área superficial $Ca-1 = 61.1 m^2/g$.
- Fig. 14 Pág. 42 Gráfica del área superficial $Ca-0 = 67.9 m^2/g$.
- Fig. 15 Pág. 43 Gráfica del área superficial $Ca-1 = 164.64 m^2/g$.
- Fig. 16 Pág. 44 Gráfica del área superficial $Ca-2 = 146.61 m^2/g$.
- Fig. 17 Pág. 45 Gráfica del área superficial I-Z = $97.96 m^2/g$.
- Fig. 18 Pág. 46 Gráfica del área superficial I-Y = $88.5 m^2/g$.
- Fig. 19 Pág. 47 Gráfica del área superficial I-X = $94.15 m^2/g$.
- Fig. 21 Pág. 52 Gráfica de difracción de rayos X: A_4 .
- Fig. 22 Pág. 53 Gráfica de difracción de rayos X: B_4 .
- Fig. 23 Pág. 54 Gráfica de difracción de rayos X: C_2 a $1200^\circ C$.

- Fig. 24 Pág. 55 Gráfica de difracción de rayos X: Ca. ,
- Fig. 25 Pág. 56 Gráfica de difracción de rayos X: Ca-1.
- Fig. 26 Pág. 57 Gráfica de difracción de rayos X: Cal-0.
- Fig. 27 Pág. 58 Gráfica de difracción de rayos X: Cal-1.
- Fig. 28 Pág. 59 Gráfica de difracción de rayos X: Cal-2.
- Fig. 29 Pág. 60 Gráfica de difracción de rayos X: intermdia.
- Fig. 30 Pág. 61 Gráfica de difracción de rayos X: Z-450°.
- Fig. 31 Pág. 62 Gráfica de difracción de rayos X: Y-400°.
- Fig. 32 Pág. 63 Gráfica de difracción de rayos X: W-565°.
- Fig. 33 Pág. 64 Gráfica de difracción de rayos X: X-500°.
- Fig. 34 Pág. 65 Gráfica de difracción de rayos X: Caolín
original.

INTRODUCCION

Un catalizador es por definición, aquella sustancia que afecta a la velocidad de reacción, sin tomar parte en forma definitiva en la reacción, es decir un catalizador no es ni reactivo ni producto. La importancia de los catalizadores sólidos en la industria química en general y en particular, los de sílice-alúmina en la refinación del petróleo, es tan grande que no se puede pensar que éstas industrias se hayan desarrollado sin la presencia de dichos catalizadores.

Es un hecho reconocido que las arcillas de caolín de acuerdo a ciertas características inherentes, son materia prima deseable para la manufactura de catalizadores, usados en los procesos inmediatos a la refinación de crudos de petróleo donde se producen sustancias básicas para la industria petroquímica y gasolinas.

Hasta la fecha se han hecho muchos trabajos de investigación y desarrollo de catalizadores para Cracking a partir de arcillas, pero sin embargo no se ha encontrado un método que permita obtener un catalizador con las propiedades necesario para la desintegración de hidrocarburos como una área superficial elevada y una determinada acidez de superficie.

Para ser aceptable un catalizador de Cracking debe poseer actividad y dureza adecuadas, así como un período de actividad suficientemente largo para el servicio. El período de actividad en el caso de estos catalizadores sílice-alúmina; --

puede verse reducido por envenenamiento de diferentes índoles, como pueden ser: bases orgánicas quimisorbidas y depósitos de coke sobre la superficie activa, así mismo, el agua afecta la estabilidad de la superficie activa y los metales pesados influyen sobre la selectividad.

La aportación que en éste trabajo se desea introducir al preparar algunas muestras de caolín mexicano activado es; un estudio experimental sencillo aprovechando la materia prima que se ha comprobado existe en abundancia en nuestro país, así como la integración de un laboratorio para estudios de cinética de reacciones y catálisis, doctamente asesorado en nuestra facultad y que puede ser el inicio de empresas determinantes en lo que a este renglón se refiere.

Nuestro primer objetivo fué seleccionar métodos viables para la activación de la arcilla, tomando en cuenta simplicidad y economía. Como parte medular de nuestro objetivo, tenemos la preparación de diferentes muestras activadas, tratando de obtener en el desarrollo de la experimentación, parámetros adecuados para la elección de un método determinado. Por último un objetivo más es el poder sugerir la continuación de este trabajo o la iniciación de algunos nuevos relativos al campo de la catálisis.

El proceso experimental de la arcilla fué lo que mayor atención absorbió, dividiéndose dicho proceso en tres alternativas a saber:

- I.- Activación ácida y calcinación.
- II.- Activación ácida, calcinación e intercambio iónico.
- III.- Activación ácida, envejecimiento en aceite mineral, calcinación e intercambio iónico.

El orden cronológico de la experimentación no indica necesariamente optimización en los resultados observados. Es sin embargo un intento de mejorar las observaciones anteriores al llevar a cabo una activación con mayor conocimiento del fenómeno.

El análisis de resultados nos brindó la oportunidad de determinar que la segunda alternativa fué la que mejores áreas superficiales no reportó, siendo éstas del orden de $150\text{m}^2/\text{g}$. La tercera alternativa de preparaciones hechas de acuerdo a los estudios de Haden, Metuschen & Dzierzanowski (2), dió resultados que reportados, concuerdan perfectamente con los datos de áreas superficiales referidos, que son del orden de $90\text{m}^2/\text{g}$. para arcillas activadas por ese método. La comprobación de otros parámetros en estas preparaciones será motivo de posteriores investigaciones.

CAPITULO I

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

Los catalizadores hechos a partir de arcillas de caolín son útiles en todos los procesos conocidos de Cracking catalítico, tanto en lecho fijo como en lecho fluidizado.

La preparación de estas masas activadas de arcilla cuyo constituyente fundamental es la caolinita ha sido intentada por numerosos investigadores cuyos trabajos experimentales -- han aportado muestras con área superficial y actividad apropiadas.

Por ejemplo, Robinson ha hecho estudios experimentales exitosos, en el primero de de los cuales (3) resume que las arcillas de caolín tratadas con ácido sulfúrico y calcinación, dan un producto superior en actividad catalítica a la arcilla original. El ácido sulfúrico reacciona con los átomos de aluminio y de oxígeno en el caolín, para formar sulfatos de aluminio y agua, eliminando óxido de aluminio de la estructura de caolinita. De la calcinación de la mezcla resultante, los sulfatos de aluminio se descomponen en óxidos de azufre y óxidos de aluminio, eliminándose los primeros como vapor.

En publicaciones posteriores resultado de nuevas experimentaciones, A.J. Robinson (4) insiste en materiales generadores de productos deseables y que preferentemente produzcan menos gases y carbón. Debido a que cualquier disminución en la producción de éstos en relación a los materiales convertidos; re-

fleja un mejoramiento substancial en la economía del proceso - de conversión.

En general la cantidad de carbón aumenta al aumentar el nivel de conversión y es ventajoso emplear un catalizador que genere relativamente menos depósitos de carbón a un alto nivel de conversión. De acuerdo con ésto A. J. Robinson (5) ha hecho una preparación, modificando de sus experimentaciones anteriores la llamada etapa de añejamiento de las masas arcilla-ácido, para promover la porosidad. Llenando los poros o intersticios con un líquido carbonizable y calentando estas preparaciones - junto al material orgánico, formando coke, carbón amorfo u --- otros productos de la degradación térmica constituidos esencialmente de carbono que cubre la superficie y los poros de dichas muestras. Las muestras cubiertas de carbono cuando se ven sujetas a calcinación, proveen partículas catalíticas que exhiben una tendencia a reducir la producción de carbón (6).

Tomando como parte medular las anteriores experiencias de: Haden, Metuchen y Dzierzanowski (2), han desarrollado una preparación sobre la que se ha concluido la adaptación de nuestro estudio experimental.

El tratamiento de activación comprende las siguientes etapas: mezcla de caolín y ácido sulfúrico, formación de partículas y añejamiento a temperaturas más o menos elevadas en ausencia del aire atmosférico básicamente; las partículas se sumergen en aceite hasta que se lleva a cabo la reacción del ácido con la alúmina del caolín formando sulfato de aluminio. La

mezcla se calcina para eliminar óxidos de azufre resultando -- hasta aquí un residuo de aluminio silicato activado, practicamente con la misma composición que la arcilla inicial cuya estructura está dada en el siguiente diagrama esquemático.

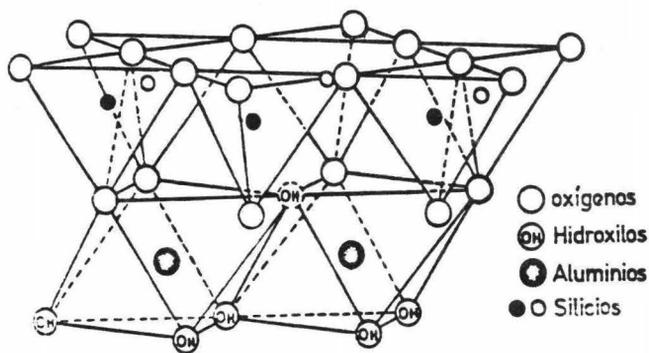


Figura 1 .

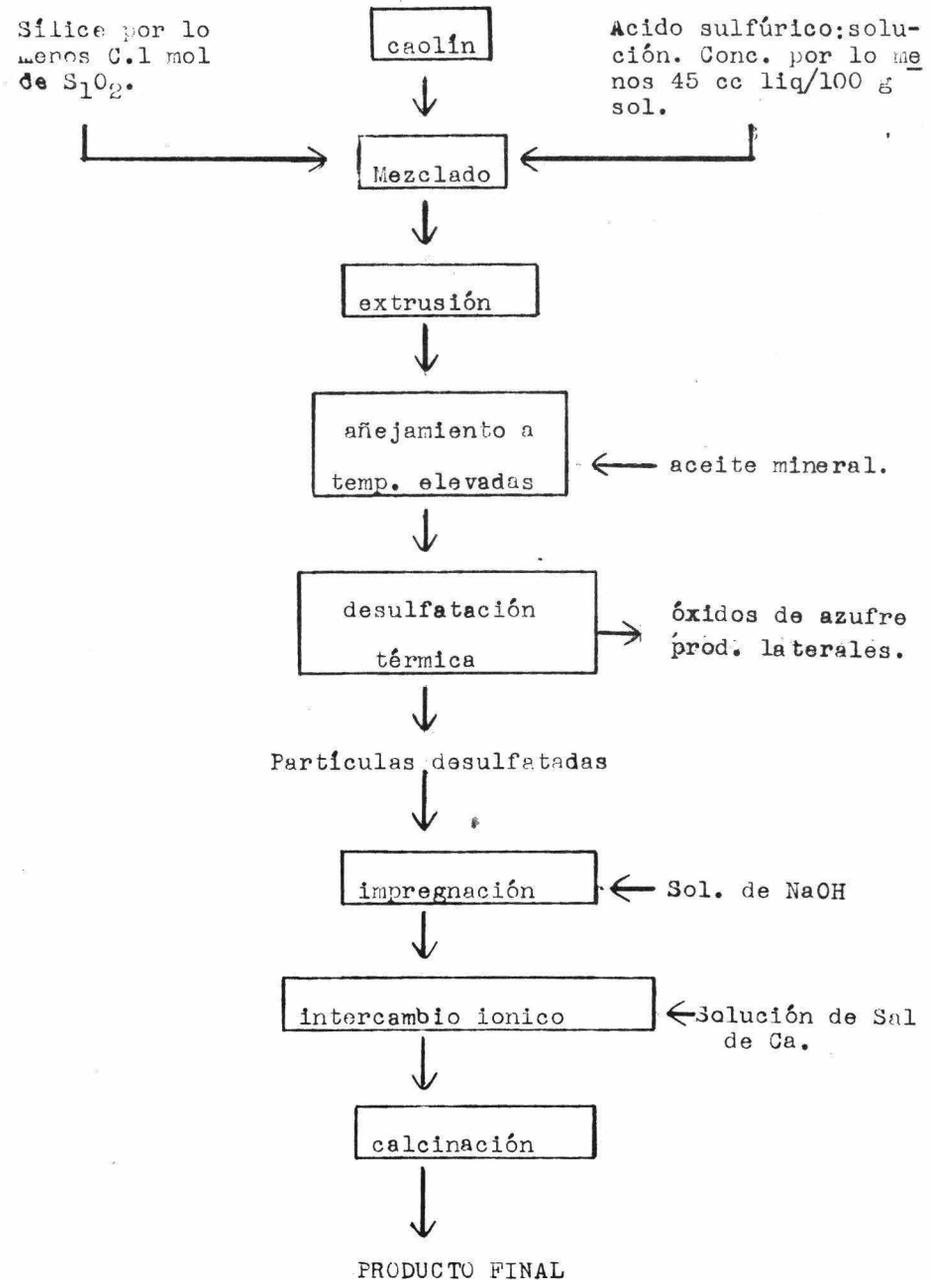
Estructura del caolín.

La mezcla que se trata por el procedimiento anterior, incluye además del caolín y de la solución concentrada de ácido sulfúrico, un porcentaje de sílice amorfo finamente dividido, de por lo menos diez por ciento en mol con respecto a la arcilla. La cantidad de solución de ácido sulfúrico deberá ser por lo menos cuarenta y cinco centímetros cúbicos de líquido por

cada cien gramos de componentes sólidos. La mezcla de caolín, sílice y ácido se conforma en partículas del tamaño deseado - según lo referido por Robinson (3). De aquí las partículas se añejan a temperatura adecuada según el método arriba descrito. Después de la calcinación que genera partículas porosas, se efectúa una impregnación con una solución de hidróxido de sodio. Las partículas reaccionadas con el álcali, se ponen en contacto con una solución de un metal no alcalino, bajo condi ciones que favorezcan el intercambio iónico. Por último las partículas se deshidratan para obtener el producto final.

El proceso general se representa en el siguiente diagrama de bloques.

DIA GRAMA DE BLOQUES



CAPITULO II

ASPECTOS EXPERIMENTALES

PROCEDIMIENTOS:

La extensa información bibliográfica que se tenía dispuesta, no nos daba sin embargo criterios de selección para poner en práctica algún método preferencial de tratamiento del caolín. Por lo cual tuvimos que restringirnos a las siguientes etapas que consideramos básicas en la manufactura de catalizadores industriales sílice-alúmina:

- I.- Preparación de una fuente natural o sintética de alúmina y sílice porosa.
- II.- Purificación del producto de alúmina y sílice resultante.
- III.- Deshidratación del producto sílice-alúmina.

Partimos de una materia prima natural obtenida en la región de los Azufres, Michoacán; cuyo análisis químico se presenta en la siguiente tabla:

TABLE 1

Análisis Químico del caolín

SILICE (SiO ₂)	45.08 %
TITANIA (TiO ₂)	1.10 %
ALUMINA (Al ₂ O ₃)	33.66 %
OXIDO DE FIERRO (Fe ₂ O ₃)	1.28 %
OXIDO DE MANGANESO (MnO)	0.01 %
OXIDO DE MAGNESIO (MgO)	0.32 %
CAL (CaO)	0.00 %
OXIDO DE SODIO (Na ₂ O)	0.25 %
OXIDO DE POTASIO (K ₂ O)	0.35 %
ANHIDRIDO FOSFORICO (P ₂ O ₅)	0.00 %
ANHIDRIDO SULFURICO (SO ₃)	0.00 %
ANHIDRIDO CARBONICO (CO ₂)	0.00 %
AGUA DE COMBINACION	12.88 %
HUMEDAD ADHERENTE	5.20 %
	<hr/>
TOTAL:	100.13 %
	<hr/> <hr/>

PRIMERA ALTERNATIVA EXPERIMENTAL.

Se hicieron ensayos, tendientes a encontrar una concentración de ácido sulfúrico tal que proporcionara una mezcla plástica con el caolín. Posteriormente se seleccionaron varias muestras a las que se calcinó a temperaturas entre 200° y --- 1200° C.

El caolín que en su estado natural se presenta con apariencia de tierra fina, se lavó con agua destilada para eliminar los materiales solubles, filtrando y evaporando a una temperatura no mayor de 100°C. . Del caolín libre de solubles y seco se tomaron 5 muestras de 20 gr. cada una mezclándose con porcentajes de ácido sulfúrico desde el 10% al 100% en masa, - según se muestra en la tabla No. 2 :

TABLA 2

<u>MUESTRA:</u>	<u>MASA DEL CAOLIN:</u>	<u>MASA DEL H₂SO₄:</u>	<u>VOL. DE H₂SO₄:</u>
A ₁	20 gr.	2 gr.	1.080 cc.
A ₂	20 gr.	4 gr.	2.160 cc.
A ₃	20 gr.	6 gr.	3.241 cc.
A ₄	20 gr.	10 gr.	5.402 cc.
A ₅	20 gr.	20 gr.	10.8049 cc.

En el siguiente ensayo se separaron muestras de sólo 5 g. de caolín a las que se agregaron 0.54 cc. de ácido sulfúrico y agua desde 2 hasta 10 cc. según se muestra en la tabla No. 3:

TABLA 3

<u>MUESTRA:</u>	<u>MASA DE CAOLIN:</u>	<u>MASA DE H₂SO₄:</u>	<u>MASA De H₂O:</u>
B ₁	5 g.	1 g.	2 g.
B ₂	5 g.	1 g.	4 g.
B ₃	5 g.	1 g.	6 g.
B ₄	5 g.	1 g.	8 g.
B ₅	5 g.	1 g.	10 g.

Se preparó aún otra mezcla (B'₄) con proporción semejante a B₄, solamente que se usaron cantidades 10 veces mayores. Posteriormente se ensayan otras 5 muestras, ahora de 10 g. cada una variando la cantidad de H₂SO₄ desde 2 cc. hasta 10 cc. como se indica en la tabla No 4:

TABLA 4

<u>MUESTRA:</u>	<u>MASA DEL CAOLIN:</u>	<u>MASA DEL H₂SO₄:</u>	<u>VOL. DE H₂SO₄:</u>
C ₁	10 g.	3.702 g.	2.0 cc.
C ₂	10 g.	7.4 g.	4.0 cc.
C ₃	10 g.	11.106 g.	6.00 cc.
C ₄	10 g.	14.80 g.	8.0 cc.
C ₅	10 g.	18.51 g.	10.00 cc.

Usando como parámetro sólo la homogeneidad y facilidad de operación, se seleccionaron las muestras A₄, B₄, B'₄, C₂; para la aplicación del tratamiento térmico según se muestra en la tabla No. 5:

TABLA 5

<u>MUESTRA:</u>	<u>CAOLIN:</u>	<u>H₂SO₄:</u>	<u>AGUA:</u>	<u>TEMP. CALC.:</u>	<u>TIEMPO CALC.:</u>
A ₄	20 g.	10 g.	----	182° C.	1/2 hr.
B ₄	5 g.	1 g.	8 g.	182° C.	1/2 hr.
B' ₄	50 g.	10 g.	80 g.	260° C.	4 hs.
C ₂	10 g.	7.4 g.	----	500° C.	6 hs.
C ₂	10 g.	7.4 g.	----	260° C.	3 hs.
C ₂	10 g.	7.4 g.	----	1200° C.	1 hs.

A las muestras A₄ y B₄ se les da un tiempo reducido de tratamiento térmico, con el fin de compararlas al caolín original y recoger la experiencia de cualquier cambio con respecto a éste. Con la muestra C₂ se intenta iniciar la transformación de la estructura cristalina dando tratamientos térmicos más rigurosos.

En cada uno de los casos anteriores, el mezclado entre el caolín y el ácido sulfúrico (66° Bè; correspondiente a 1.851 g/c.c.), se llevó a cabo en recipientes de vidrio abiertos a la atmósfera y a temperatura ambiente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en hornos tipo mufla con control de temperatura a base de reostato y relevador, usando como recipientes crisoles y cápsulas de porcelana.

SEGUNDA ALTERNATIVA EXPERIMENTAL.

Las primeras pruebas hechas, y los primeros resultados obtenidos, principalmente de áreas superficiales, y de estructura de la red cristalina, nos sugirieron introducir algunos cambios en el método, consistentes esencialmente en usar mayor cantidad de caolín, así como una fuente adsortiva de sílice, desulfatar a altas temperaturas, llevar a cabo una impregnación con hidróxido de sodio y una calcinación final. La sugerencia del método de Robinson (5) de añejar la mezcla por un tiempo corto en atmósfera libre de aire, como lo es un baño de aceite mineral, no se tomó aún en consideración, por dificultades técnicas del laboratorio. Así mismo la recomendación de llevar a cabo la desulfatación en una atmósfera reductora como vapor sobrecalentado, entra

naba dificultades seria, por lo que en el presente trabajo no se tomó en cuenta.

Partiendo de una mol de caolín refinado, es decir libre de solubles y tamizado a 200 mallas aproximadamente la cantidad de sílice a utilizar según Robinson para obtener resultados satisfactorios, varía en un rango de 0.1 mol a 1 mol; y la cantidad de ácido sulfúrico que se debe usar es de 45 centímetro cúbicos de líquido por cada 100 gramos de sólidos en base a libertad de volátiles. No hay restricción con respecto a la secuencia de mezclado; y si se desea, todos los ingredientes pueden ser mezclados simultáneamente. Las proporciones -- dadas nos proveen de una pasta plástica que fácilmente puede ser extruída aparte. El añejamiento de los cilindros extruídos se lleva entonces a cabo durante largo tiempo antes de que ocurra la desulfatación a altas temperaturas. La impregnación en hidróxido de sodio después de la desulfatación, precede al tratamiento químico final que es el intercambio iónico. En ambas etapas la concentración de los agentes reaccionantes debe ser estequiométrico, o aún mejor en ligero exceso. La temperatura de calcinación final varía entre 426°C y 593°C.. En la tabla No. 6; se indican los valores de las variables enunciadas para cada una de las 5 muestras que se prepararon.

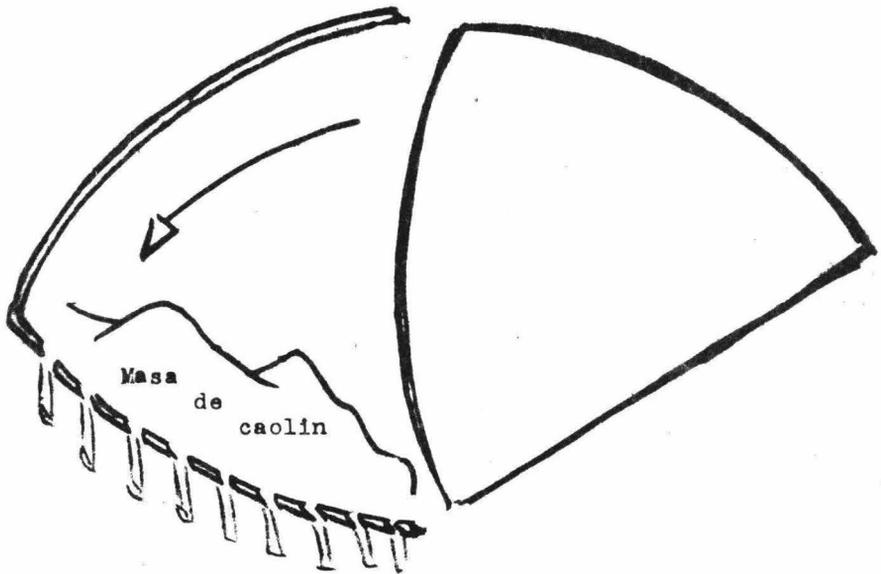
TABLA 6

<u>MUESTRA:</u>	<u>CAOLIN:</u>	<u>SILICE:</u>	<u>ACIDO SULFURICO:</u>
Ca	258 g(1 mol)	30 g(.5 mol)	246.3 g(2.51 mol) 130 cc.
Ca-1	258 g(1 mol)	6 g(.1 mol)	225.5 g(2.30 mol) 119 cc.
Ca1-0	258 g(1 mol)	6 g(.1 mol)	225.5 g(2.30 mol) 119 cc.
Ca1-1	64.5g(.25 mol)	1.5g(.025mol)	56.28 g(0.57 mol) 29.7cc.
Ca1-2	64.5g(.25 mol)	1.5g(.025mol)	56.28 g(0.57 mol) 29.7cc.

Las muestras Ca, Ca-1, Ca1-0, contienen 1 mol de caolín, 1/2, 1/10 y 1/10 respectivamente de sílice en forma de una tierra diatomacea de poca densidad, llamada diatomita la proporción de ácido sulfúrico es exactamente de 0.45 centímetros cúbicos por gramo de preparación sólida. Se homogeneizaron primeramente el caolín y la sílice, agregándose después el ácido sulfúrico y procurando mantener siempre los componentes perfectamente mezclados. Tanto el recipiente como el elemento mezclador son de vidrio. Al quedar una pasta plástica, se coloca ésta en un extrusor doméstico consistente en una placa perforada y una superficie que ejerce presión sobre la pasta (fig. No. 3), dando como resultado partículas aún frágiles de 2 mm. de diámetro y de longitud variable.

Figura No. 3

Extrusor doméstico.



Cilindros extruidos 3 mm. de diámetro

Los pequeños cilindros así formados se añejaron en una estufa a 135°C. con tiempos variables de 24 a 48 horas según se indica en la tabla No. 7:

TABLA 7

<u>MUESTRA:</u>	<u>CAOLIN:</u>	<u>SILICE:</u>	<u>H₂SO₄/g:</u>	<u>TEMPERATURA DE AÑEJ.:</u>	<u>TIEMPO AÑEJ.:</u>
Ca	1 mol	.5 mol	.45 cc.	135° C.	48 hrs.
Ca-1	1 mol	.1 mol	.45 cc.	135° C.	24 hrs.
Ca1-0	1 mol	.1 mol	.45 cc.	140° C.	24 hrs.
Ca1-1	.25 mol	.025 mol	.45 cc.	135° C.	24 hrs.
Ca1-2	.25 mol	.025 mol	.45 cc.	140° C.	24 hrs.

La desulfatación térmica a altas temperaturas se efectúa a temperaturas de 815, 800, 800, 600 y 600 grados centígrados; respectivamente en tiempos que van de 4 a 5 horas. No fué viable en este caso proveer de una atmósfera reductora a las partículas, por la imposibilidad de recircular gases o vapores reductores dentro de la mufla. La impregnación alcalina se efectuó con diferente criterio para cada una de las preparaciones, en algunas debido a facilidades técnicas, en otras debido a los resultados.

La muestra Ca, que después de la desulfatación pesó 378 gramos, fué impregnada con una solución formada por 92.5 g. de NaOH disueltos en 465 cc. de agua obteniéndose una solución al 20% de NaOH, siendo suficiente para que 123 partes en masa, de solución impregnasen 100 partes en masa de muestras sólida.

La impregnación de esta muestra, se efectuó en una autoclave (fig. No. 4), destinada a mantener la presión elevada a la temperatura de 200°C., de manera que el agua permaneciera en estado líquido con el objeto de no alterar la estructura de la red cristalina, durante la reacción de la sosa con la arcilla activada. El tiempo de impregnación de la muestra Ca en estas condiciones fué de 48 horas. La muestra Ca-1 tiene el mismo dispositivo de impregnación, sin embargo, el tiempo se aumentó a 168 horas.

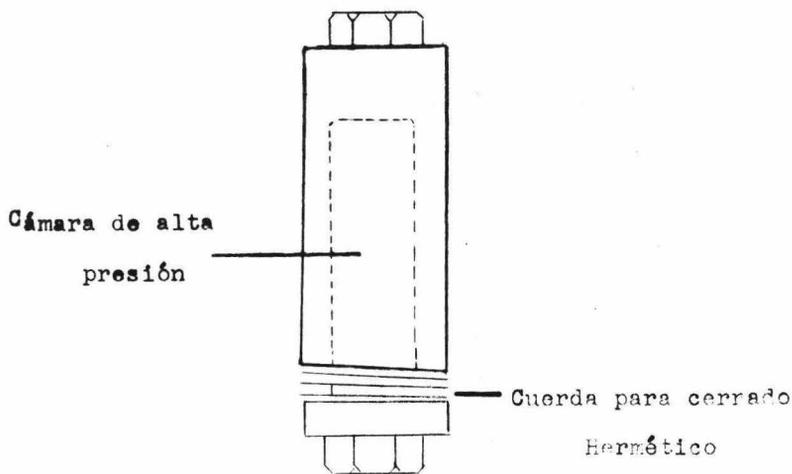


Figura 4.

Diagrama del autoclave.

La aparente ineficacia de condiciones tan rigurosas en la impregnación según puede observarse por los resultados de área superficial obtenidos, nos hicieron cambiar radicalmente estas condiciones.

Para la muestra Cal-0 se usaron las mismas 123 partes de solución de NaOH por cada 100 en masa de sólidos al 20%, sin embargo la impregnación se hizo en un recipiente de vidrio totalmente cerrado y a temperatura constante de 32° C durante 48 horas.

La muestra Cal-1 que pesó después de la desulfatación -- 82 g, se impregna con una solución formada de 26 g. de NaOH disueltos en 100 cc. de agua para obtener una solución ahora más concentrada pero en la misma proporción; 123 g. de solución por cada 100 g. de sólidos. La reacción alcalina se llevó a cabo en el recipiente hermético de vidrio a una temperatura constante de 90° C y 48 horas. La muestra Cal-2 llevó idénticas condiciones a excepción de la temperatura que varió de 80° a 95° C. La tabla No. 8 es un resumen de lo anteriormente expuesto.

TABLA 8

MUESTRA:	TEMP. DESULFA.:	TIEMP. DESULFA.:	CONC.:	IMPREGNACION	
				TEMP.:	TIEMP.
Ca	815°	5 horas	20 %	200°C	48hrs
Ca-1	800°	5 horas	20 %	200°C	168 "
Cal-0	800°	5 horas	20 %	32°C	48 "
Cal-1	600°	4 horas	26 %	90°C	48 "
Cal-2	600°	4 horas	26 %	80-95°C	48 "

Para cerciorarnos que la reacción con el alcali ha sido completa, una pequeña porción de la preparación se enjuaga en 5 ml. de agua y a ésta se le determina el pH. que es aproximadamente de 11.

Para el intercambio ionico se usaron sales de calcio, específicamente cloruro de calcio en cantidades suficientes para promover el intercambio deseado con el sodio. La solución de CaCl₂ se preparó disolviendo 100 g. del mismo en un litro de agua, se dividió la preparación de caolín en porciones de 10 g aproximadamente, poniéndose en contacto con 25 ml. de solución en una centrifuga de 4 puestos, previa agitación. La separación de la solución y el sólido se efectuó casi en su totalidad en la centrifuga.

En la siguiente muestra se intentó una técnica diferente, para la cual se utilizó una columna de vidrio con soporte poro-

so donde debía descansar la arcilla activada; que recibiría a contracorriente la solución de CaCl_2 al 2% en porciones de -- 200 ml. durante 35 veces a la temperatura ambiente, para que después a una temperatura de $65^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ se repitieron la operación 15 veces más. Sin embargo, la arcilla, en este caso, -- se convirtió en una masa plástica sumamente difícil de manejar, por lo cual se abandonó este método. A continuación, se probó con una nueva técnica que consistió en tener sumergida la muestra en 2000 ml. de una solución al 2% de CaCl_2 y agitarla durante una hora para filtrar después y repetir la operación 4 veces más con solución nueva en cada ocasión.

La siguiente etapa, simple pero importante es el lavado, el cual se efectúa al vacío dividiendo cada preparación en 3 ó 4 partes y lavando en cada caso con 2 litros de agua destilada en lotes de 500 cc. cada vez.

La efectividad del lavado se comprueba recogiendo el agua remanente y con solución 0.1 normal de nitrato de plata se determinó la ausencia total de precipitado de cloruro de plata. La tabla No. 9 lo demuestra;

TABLA 9

MUESTRA:	INTERCAMBIO IONICO:	SECCADO			CALCINACION	
		TEMP.	TIEMP.	CONDIC.	TEMP.	TIEMP.CON.
Ca	10% 1 lt. 1 hr. <u>c.</u>	-----			595°C.	2 hs. atm.
Ca-1	10% 2 lts. 2 hs. <u>a.</u>	-----			500°C.	4 hs. atm.
Cal-0	2% 10 lts. 6 hs. <u>a.</u>	93.5°C.	1 hr.	atm.	550°C.	3.5". atm.
Cal-1	2% 10 lts. 6 hs. <u>a.</u>	93.5°C.	2 hs.	atm.	550°C.	3 hs. aire
Cal-2	2% 10 lts. 6 hs. <u>a.</u>	93.5°C	2 hs.	atm.	550°C.	3 hs. aire

Intercambio ionico. { Sol. % $CaCl_2$ c: centrifuga.
 Volumen de la sol. Co: columna.
 Tiempo de contacto. a: agitaci3n.

Previamente a la calcinaci3n, las muestras Cal-0, Cal-1, - Cal-2, se secan en una mufla cerrada a temperatura constante, dificultando la entrada y salida de gases. La calcinaci3n final se hizo en condiciones semejantes a excepci3n de las Cal-1 y - Cal-2 en las que se recircula aire en el mismo dispositivo. Las condiciones de secado y calcinaci3n para cada muestra se indican en la tabla No. 9.

TERCERA ALTERNATIVA EXPERIMENTAL.

La constante idea del cambio en las condiciones, a fin de mejorar nuestros resultados, nos hizo ampliar el método anterior por otro que se describe en el Capítulo I, cuya principal variación consiste en modificar la etapa de añejamiento, que se llevaba a cabo a temperatura alta, ($280^{\circ}\text{F} \pm 135^{\circ}\text{C}$) y largo tiempo de estabilización para la red cristalina después del proceso de activación ácida. La substitución del medio de añejamiento que era aire, por aceite mineral (5) se debe en gran parte a dos hechos básicos: (1) El aceite tiene mayor capacidad calorífica que el aire y (2) la inmersión en aceite da una mejor protección a la masa de arcilla-ácido, contra los cambios de humedad, que si estuviera encerrada en un espacio lleno de aire. Además puede asegurar un control de la temperatura mucho más simple y confiable que el que se logra en el envejecimiento en aire, especialmente tomando en cuenta que la reacción de activación ácida del caolín, es altamente exotérmica, (10). . Finalmente se consideró la disminución de tiempo sugerida para este envejecimiento; aproximadamente en un 80%, puesto que en lugar de usar 24 horas, usamos esta vez 4 horas. Las cantidades utilizadas fueron las siguientes:

129 gr.	(0.767 mol)	caolín.
20 gr.	(0.33 mol)	silice.
215.8 gr.	(2.2 mol)	H_2SO_4 .

En esta ocasión, la proporción de ácido sulfúrico es de - 0.788 cc/gr. de sólidos, tratando de llevar una media entre el anterior 0.45 cc/gr. y el seguido por Haden (2) que es de ---- 100 cc/gr.. El envejecimiento se realizó en 4 horas a 142°C , a través de un aceite mineral; y utilizando un recipiente de vidrio de doble pared que lleva vacío como diatérmico. El cierre hermético se logra por medio de una junta esmerilada entre tapa y recipiente, de la tapa se desprenden al exterior dos uniones de manguera latex, una de entrada y la otra de salida que permiten una recirculación de aceite al interior por medio de un tubo de vidrio según se muestra esquemáticamente en la figura No. 5. Este aceite que sirve para calentamiento no tiene -- contacto con la preparación, pues sólo está destinado a - mantener la temperatura constante dentro del recipiente. Dicho aceite proviene de un baño de temperatura constante.

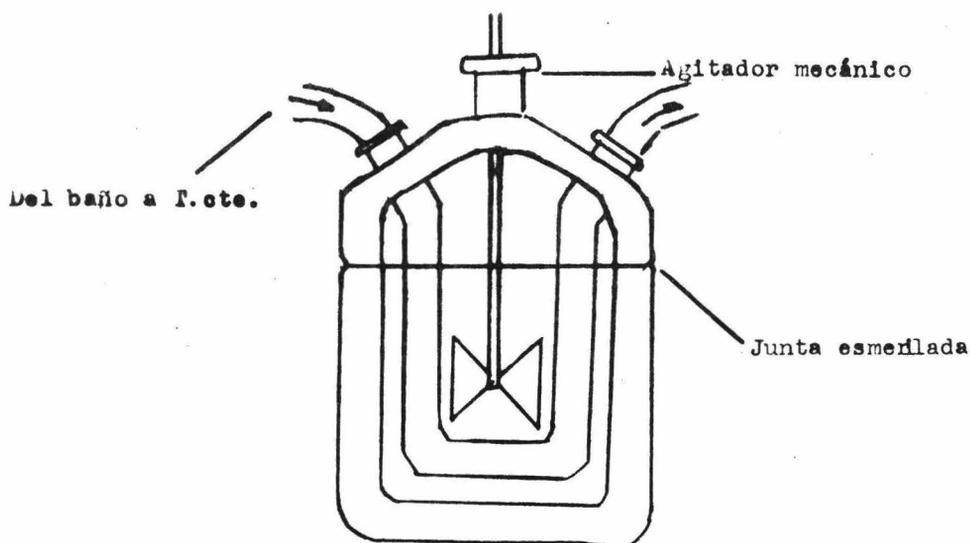


Figura 5. Recipiente hermético de vidrio.

La desulfatación se llevó a cabo en un recipiente conteniendo agua en ebullición, se colocó la muestra sobre un soporte de vidrio y porcelana para recibir el contacto abundante del vapor. Posteriormente la muestra se llevó a calcinación en la mufla a 800°C. por espacio de 4 horas.

La solución de hidróxido de sodio en la que se impregnó la muestra activada, envejecida y desulfatada; se preparó tomando como base la suma de las masas de los ingredientes. Por lo tanto 116.7 gr. de NaOH disueltos en 449 cc. de agua nos dan una solución al 26% de NaOH donde se sumergen totalmente 365 gr. de la muestra, teniendo una proporción de por lo menos 155 partes de solución por 100 gr. de muestra sólida, asegurando una dosis de no menos del 40% de hidróxido de sodio. Tomamos ésta concentración como adecuada en base a las experiencias de Haden (2), donde sugiere que es aceptable un exceso en la dosis de NaOH, con respecto a la requerida estequiométricamente para reaccionar totalmente con la alúmina. La temperatura de la impregnación permaneció constante al mantener el recipiente herméticamente cerrado y bajo un baño de agua a 37.8°C. durante 4 horas. Se continuó la impregnación con el recipiente dentro de una estufa a 93.4°C., durante 24 horas más, tratando de promover la reacción entre el alcali y los ingredientes básicos de la preparación. La preparación se lavó con porciones de 200 cc. de agua destilada durante 3 veces determinando el pH. de las aguas de lavado en la última porción que fué ll.

En porciones de 2000 cc. de solución al 2% de cloruro de calcio se llevó a cabo el intercambio iónico agitando la masa líquida junto a la preparación sólida por 1;25 hrs. a temperatura ambiente, filtrando y lavando con agua destilada antes de repetir la operación que se lleva a cabo 5 veces sucesivas, después de la última, el lavado se hace con abundancia de --- agua destilada determinando gradualmente la ausencia de cloruros en solución en las aguas de lavado, por medio de solución de nitrato de plata.

La masa sólida activada con ácido sulfúrico, envejecida dentro de un aceite mineral, desulfatada a alta temperatura, impregnada con solución de hidróxido de sodio y puesta en contacto con solución de CaCl_2 para llevar a cabo un intercambio iónico se secó a 100°C . expuesta al aire durante 4 horas y se dividió en 4 porciones iguales a las que se les aplicaron diferentes temperaturas de calcinación final según se indica a continuación:

TABLA 10

<u>MUESTRA:</u>	<u>TEMPERATURA DE CALCINACION:</u>	<u>TIEMPO DE CALCINACION:</u>
Z	450°C .	3;25 hrs.
Y	400°C .	3;25 hrs.
X	500°C .	3;25 hrs.
W	565°C .	3;25 hrs.

Se redujo el rango de variación de la temperatura de cal_ cinación final en estas proporciones (450°C. a 565°C.), debido a nuestros resultados anteriores, así como los obtenidos por - Luis Manzano G. (7), de los que se concluye que la temperatura óptima de calcinación está dentro de este rango.

Por otra parte cada una de las muestras resultantes de la preparación por los métodos anteriormente descritos, recibie- ron tratamientos para la determinación de sus propiedades fisi- cas y características como catalizadores, a saber:

a).- Densidad real.

b).- Area superficial.

c).- Estructura de la red cristalina.

d).- Actividad.

a).- La densidad real se determinó usando como fluido pe- netrante a la kerosina. Y con un picnómetro mantenido a peso constante en una estufa a 118°C. según los mé- todos standard.

b).- La determinación del área superficial se efectuó con un BET estático y utilizando la ecuación correspon-- diente (8) para calcular el área a partir de los da- tos obtenidos. Para facilitar las operaciones matemá

ticas y obtener los resultados graficables se recurrió a un programa de computadora disponible en la literatura (9). De esta manera se tiene para cada muestra una gráfica lineal correspondiente a la ecuación de BET que relaciona el volumen de un gas adsorbido por el material sólido, con su área superficial.

c).- Muy efectivo en el control, así como en los resultados finales fué el conocimiento de la estructura de la red cristalina que presentaban las muestras preparadas y que nos indicó hasta qué punto se había modificado dicha estructura por efecto de la activación con ácido o de la temperatura de calcinación. La información de la red cristalina para cada muestra se obtuvo por medio de un difractómetro de rayos X de tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 \AA , filtro de níquel y contador proporcional, el cual nos da gráficas de los rayos difractados en rangos de ángulo conocidos debido a los planos atómicos que componen la estructura cristalina.

d).- La actividad del catalizador junto a la determinación de centros activos en la superficie, probablemente son dos de los parámetros más determinantes en la selección o rechazo de un catalizador. Efectuando

diversas pruebas en un reactor experimental de laboratorio. La actividad resultará de la comparación del catalizador preparado con uno comercial del mismo tipo que sirva como testigo. El cociente de la alimentación de reactivos en el testigo con respecto a la del catalizador preparado para una misma conversión, y una temperatura dada, determina la actividad catalítica de la preparación.

Los centros ácidos se pueden determinar usando cualquiera de los diversos métodos que para ello se han adaptado, como son las titulaciones con indicadores específicos. Aquí nos encontramos con el inconveniente de que la más mínima traza de humedad afecta sensiblemente las apreciaciones.

CAPITULO III

PRESENTACION DE RESULTADOS

En el presente trabajo destinado a preparar una arcilla activada para usarse como catalizador; inicialmente tuvimos - que escoger algún método aparentemente viable tomando en cuenta sólo la información bibliográfica y los estudios previos disponibles. Sin embargo la plausibilidad de un método - sobre otro, sólo se pudo determinar comparando los resultados obtenidos de las pruebas hechas con las muestras preparadas - por medio de los diferentes métodos, los cuales se presentan a continuación para cada una de las muestras de arcilla activada.

AREAS SUPERFICIALES.

Las siguientes son 4 muestras realizadas con la primera - alternativa de activación, que como queda indicado en nuestros estudios previos, Capítulo I; consiste en activación de la muestra por acidificación y calcinación.

<u>MUESTRA:</u>	<u>AREA SUPERFICIAL m²/g.</u>
A ₄	14.13
B ₄	7.05
C ₂	11.52
C ₂ 1200°	52.4±

TABLA NO. 11

Las siguientes muestras se prepararon con una segunda alternativa donde la activación es más compleja. Esta activación tiene la secuencia que sigue: activación ácida, desulfatación, intercambio iónico y calcinación.

TABLA 12

<u>MUESTRA:</u>	<u>AREA SUPERFICIAL m²/g.</u>
Ca	30.16
Ca-1	61.18
Ca1-0	67.95
Ca1-1	164.64
Ca1-2	146.41

La activación de la última alternativa experimental fué -- llevada a cabo en forma más detallada con las siguientes etapas principales: acidificación, envejecimiento en aceite, desulfatación, intercambio iónico y calcinación.

TABLA 13

<u>MUESTRA:</u>	<u>AREA SUPERFICIAL m²/g.</u>
Z-450 ^o	92.96
Y-400 ^o	88.50
X-500 ^o	94.15
W-565 ^o	83.97

A continuación, para cada muestra, presentamos las gráficas lineales de P/V_0 ($P_0 - P$) vs P/P_0 , señalando también la ordenada al origen correspondiente a $1/V_m C$ y la pendiente que corresponde a: $C - 1/V_m C$. Figuras: 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 20.

Así como la obtención del área superficial tabulada para cada muestra.

TABULACION DE DATOS PARA AREAS SUPERFICIALES.

<u>A₄</u>	<u>B₄</u>	<u>C₂</u>
Y ₀ = 0.0294	Y ₀ = 0.1264	Y ₀ = 0.0049
P = 0.7546	P = 1.9927	P = 0.69278
m = 0.4243 g	m = 0.2932	m = 0.5474 g
V _m = 3.2498 cm ³ /g.	V _m = 1.6094 cm ³ /g.	V _m = 2.6556 cm ³ /g.
S = 14.137037 m ² /g.	S = 7.05089 m ² /g.	S = 11.5220 m ² /g.
<u>C₂ 1200°C.</u>	<u>Ca</u>	<u>Ca-1</u>
Y ₀ = 0.00036	Y ₀ = 0.0152	Y ₀ = 0.00435
P = 0.2057	P = 0.3040	P = 0.122
m = 0.4023 g	m = 0.4518 g	m = 0.5629 g
V _m = 12.0556 cm ³ /g.	V _m = 6.9340 cm ³ /g.	V _m = 14.0646 cm ³ /g.
S = 52.4422 m ² /g.	S = 30.163 m ² /g.	S = 61.1812 m ² /g.

<u>Cal-0</u>	<u>Cal-1</u>	<u>Cal-2</u>
Y _o = 0.003014	Y _o = 0.00746	Y _o = 0.0016
P = 0.1286	P = 0.03896	P = 0.05387
m = 0.4863 g	m = 0.5725 g	m = 0.5350 g
V _m = 15.6220 cc/g.	V _m = 37.6202 cm ³ /g.	V _m = 33.659 cm ³ /g.
S = 67.955 m ² /g.	S = 163.64	S = 146.42

<u>I-Z</u>	<u>I-Y</u>
Y _o = 0.000917	Y _o = 0.002558
P = 0.0820	P = 0.12923
m = 0.5466 g	m = 0.3729 g
V _m = 22.521 cm ³ /g.	V _m = 20.3439 cm ³ /g.
S = 97.96 m ² /g.	S = 88.518 m ² /g.

<u>I-X</u>	<u>I-W</u>
Y _o = 0.0008715	Y _o = 0.0061
P = 0.081142	P = 0.145
m = 0.5632 g.	m = 0.3729 g.
V _m = 21.6439 cm ³ /g.	V _m = 19.3054 cm ³ /g.
S = 94.1513 m ² /g.	S = 83.9786 m ² /g.

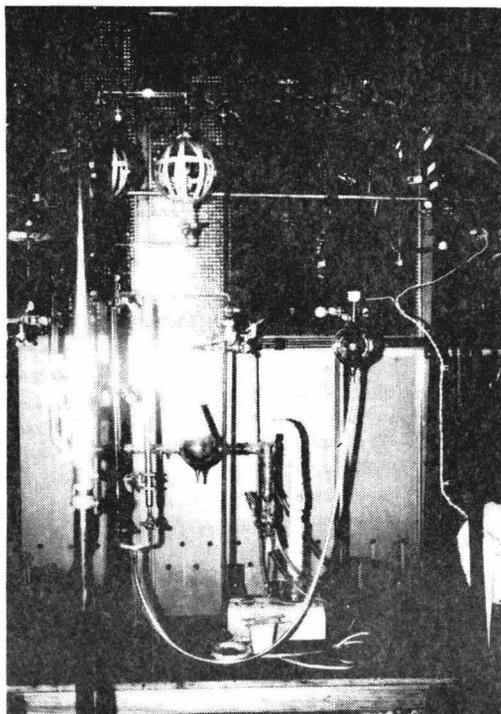
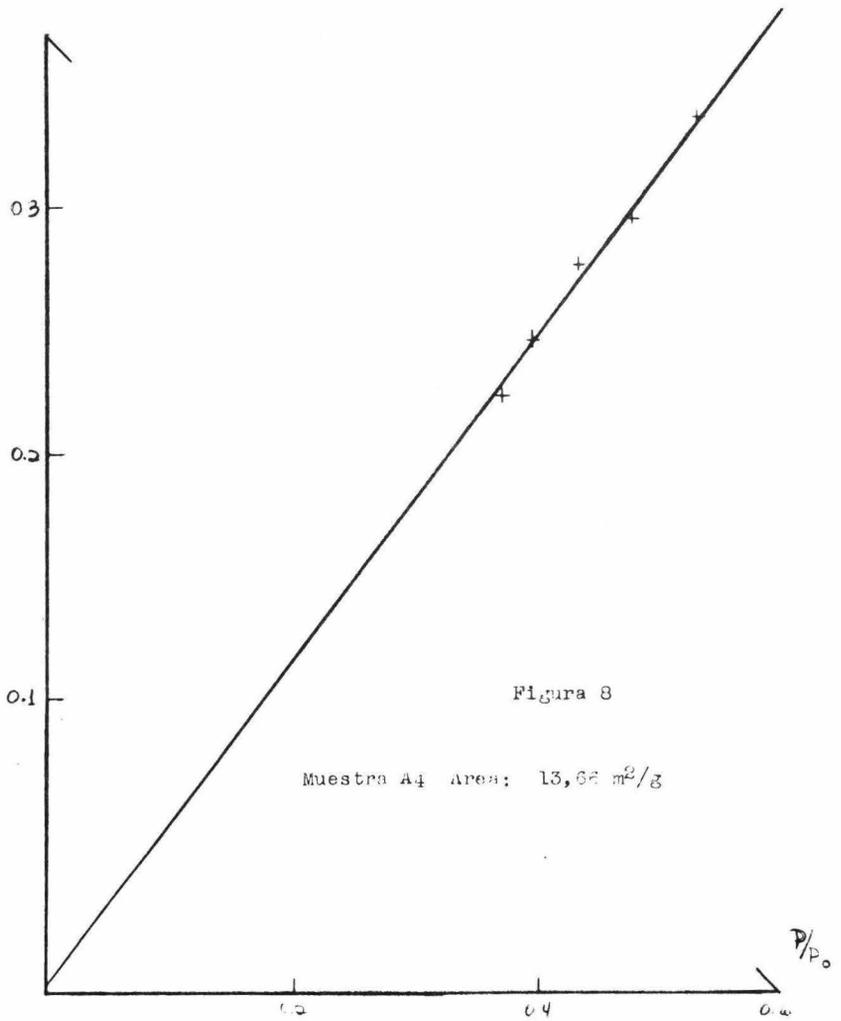


Figura (6).

Aparato experimental BET para cálculo de
áreas superficiales.

$\frac{P_1}{P_0} (T_0 - T)$



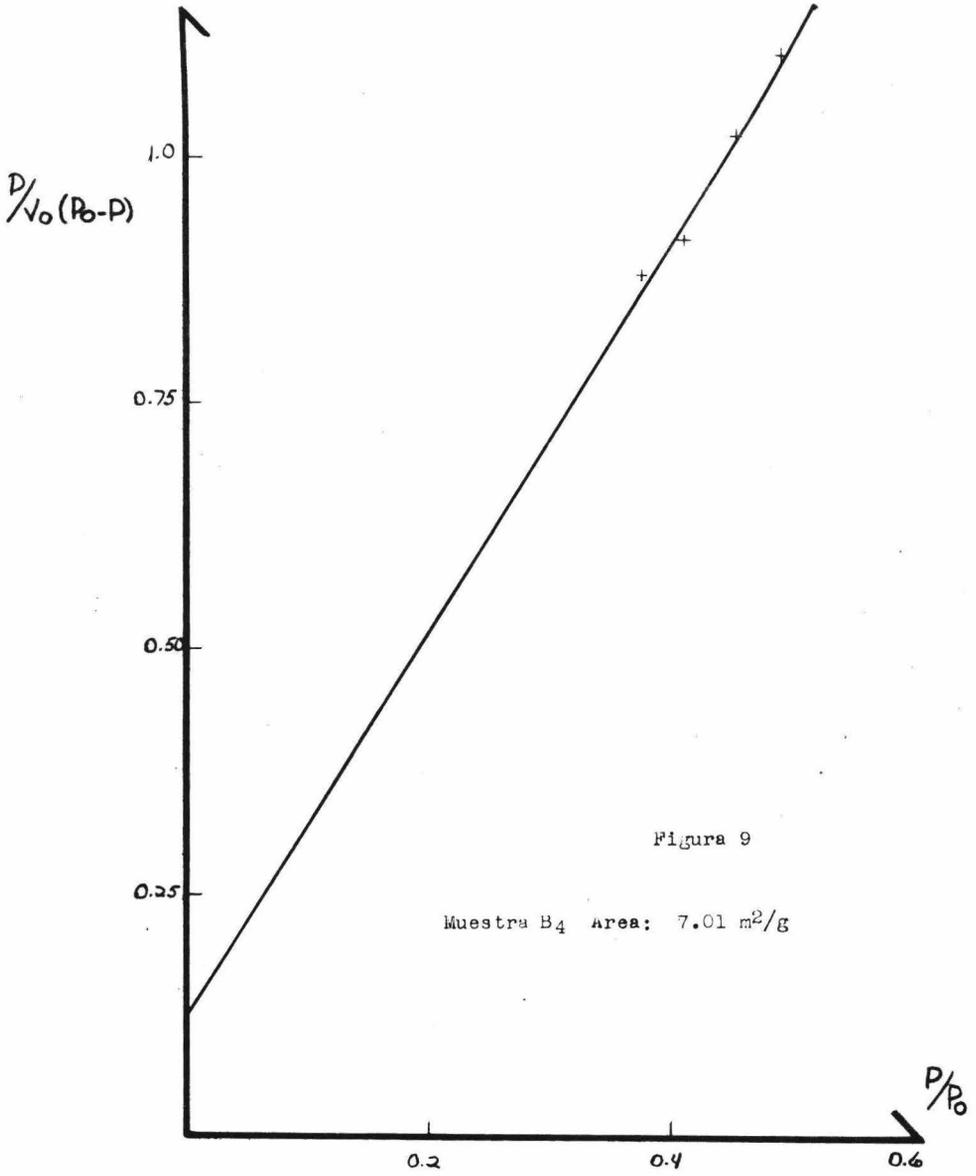
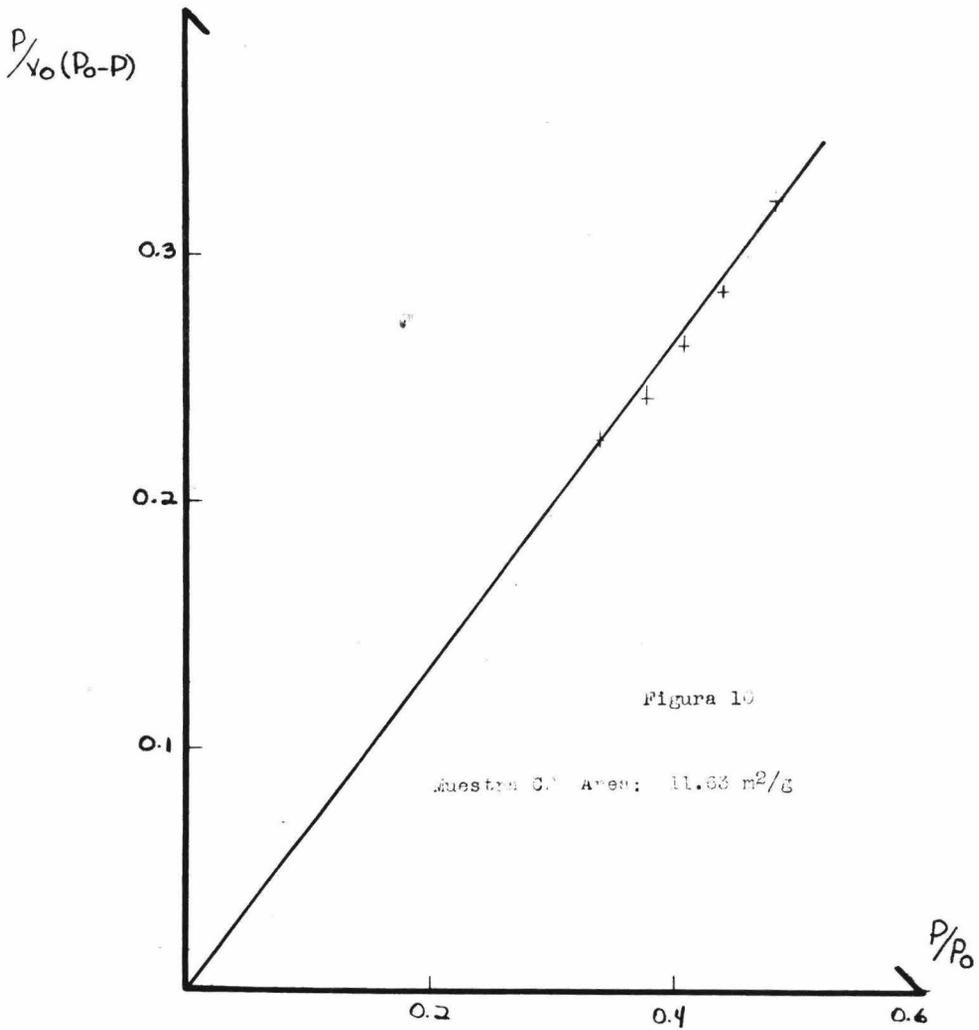
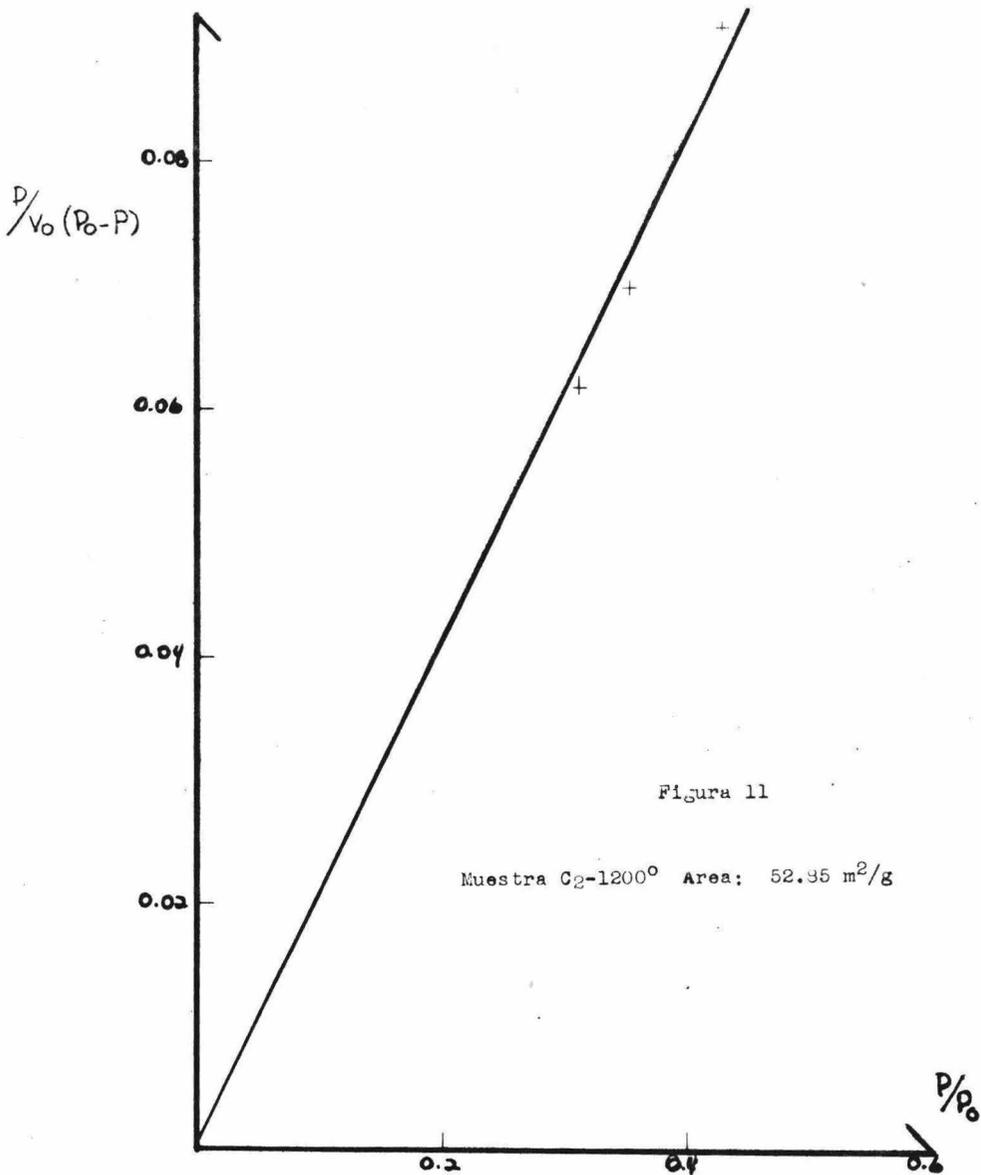
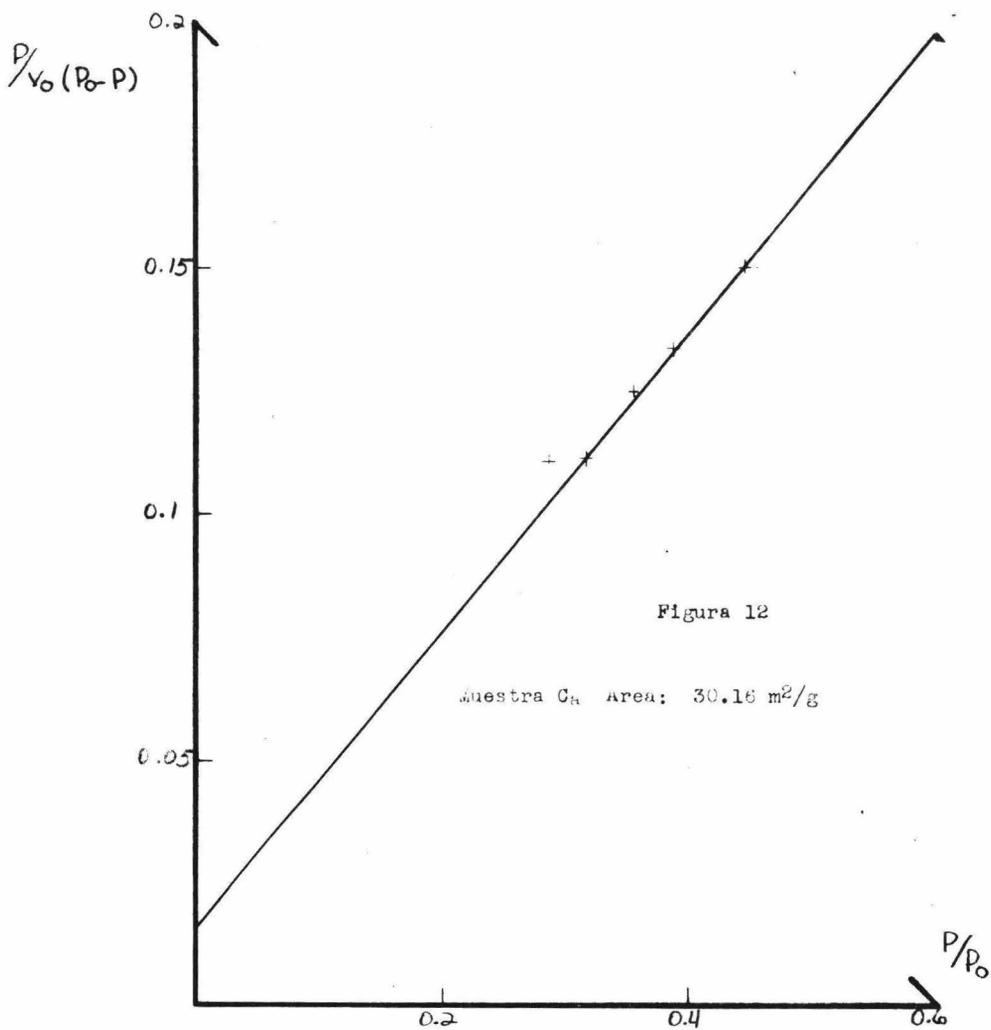


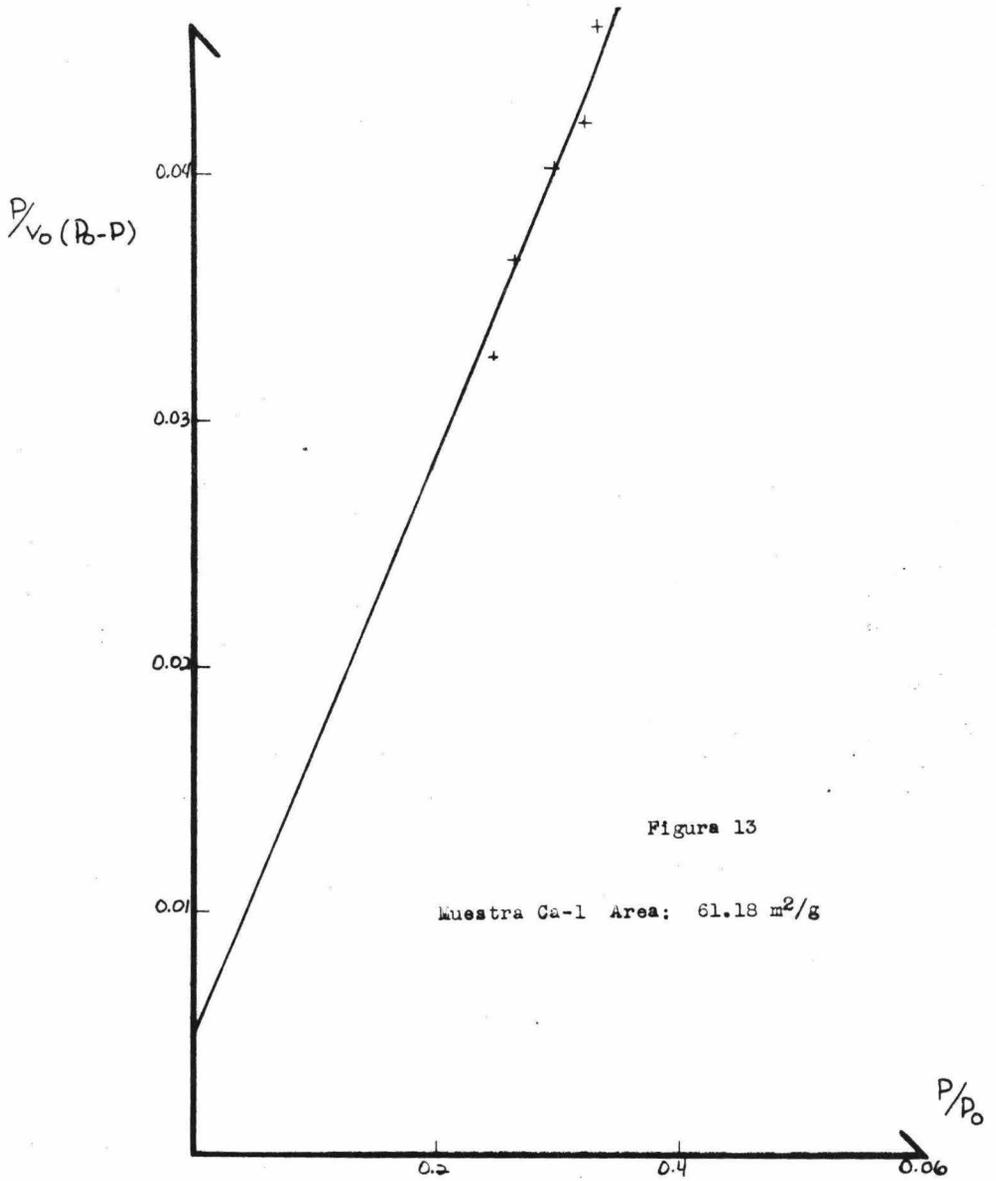
Figura 9

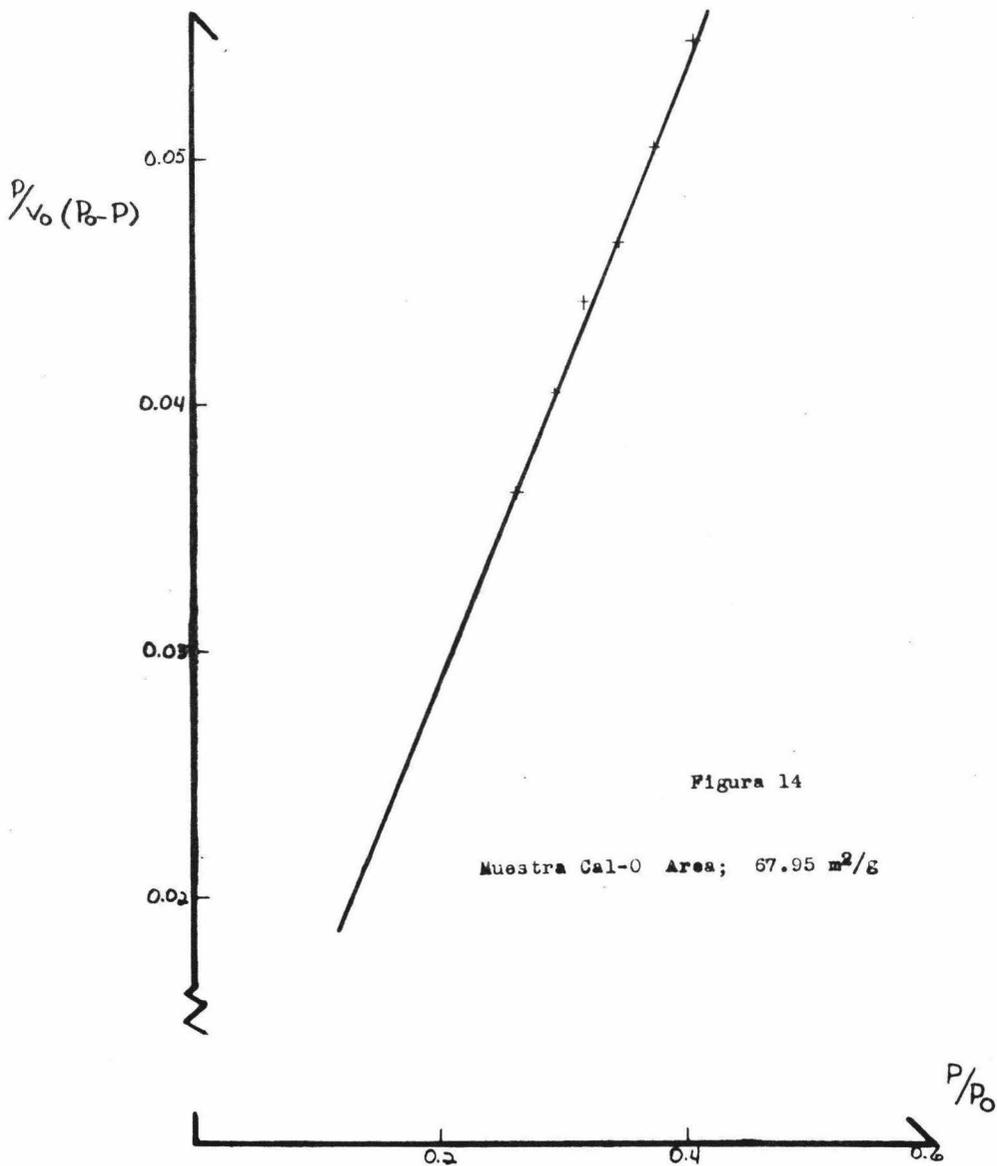
Muestra B₄ Area: 7.01 m²/g

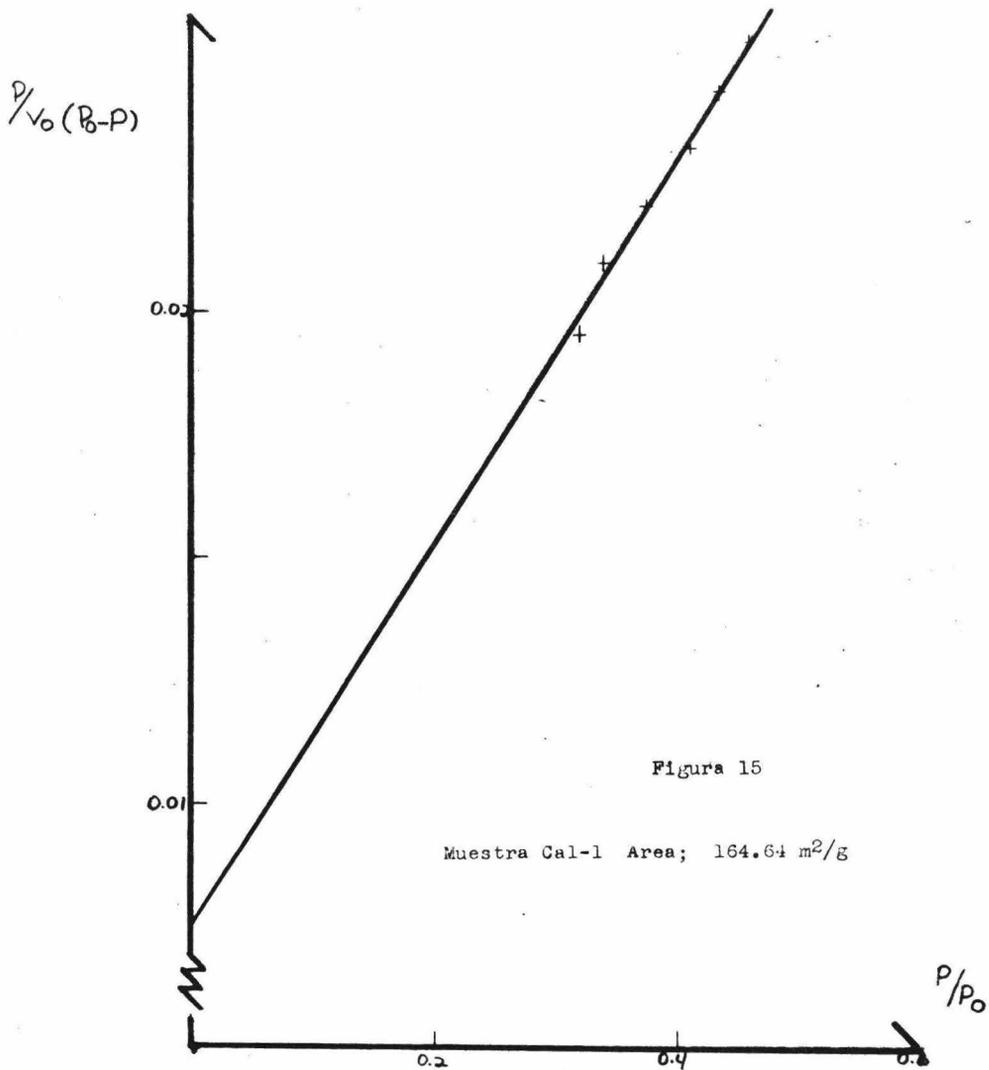




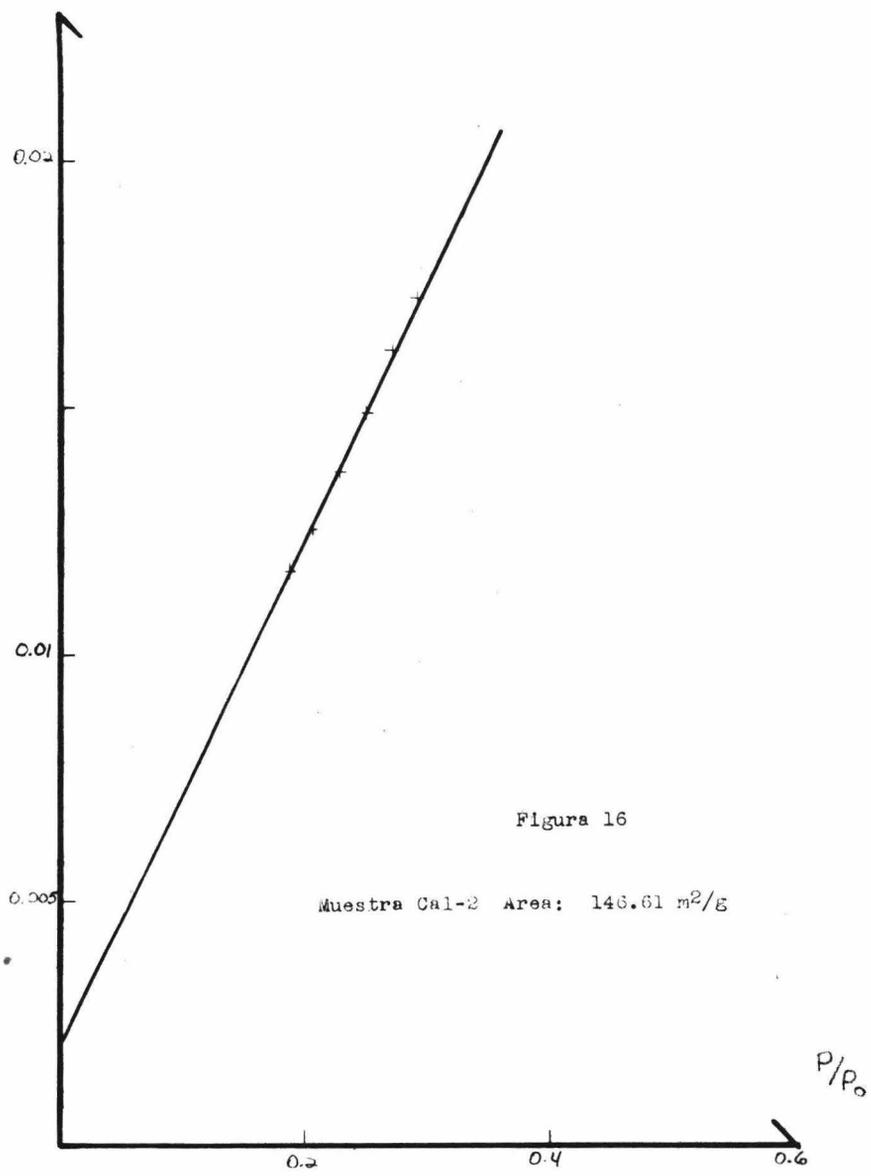


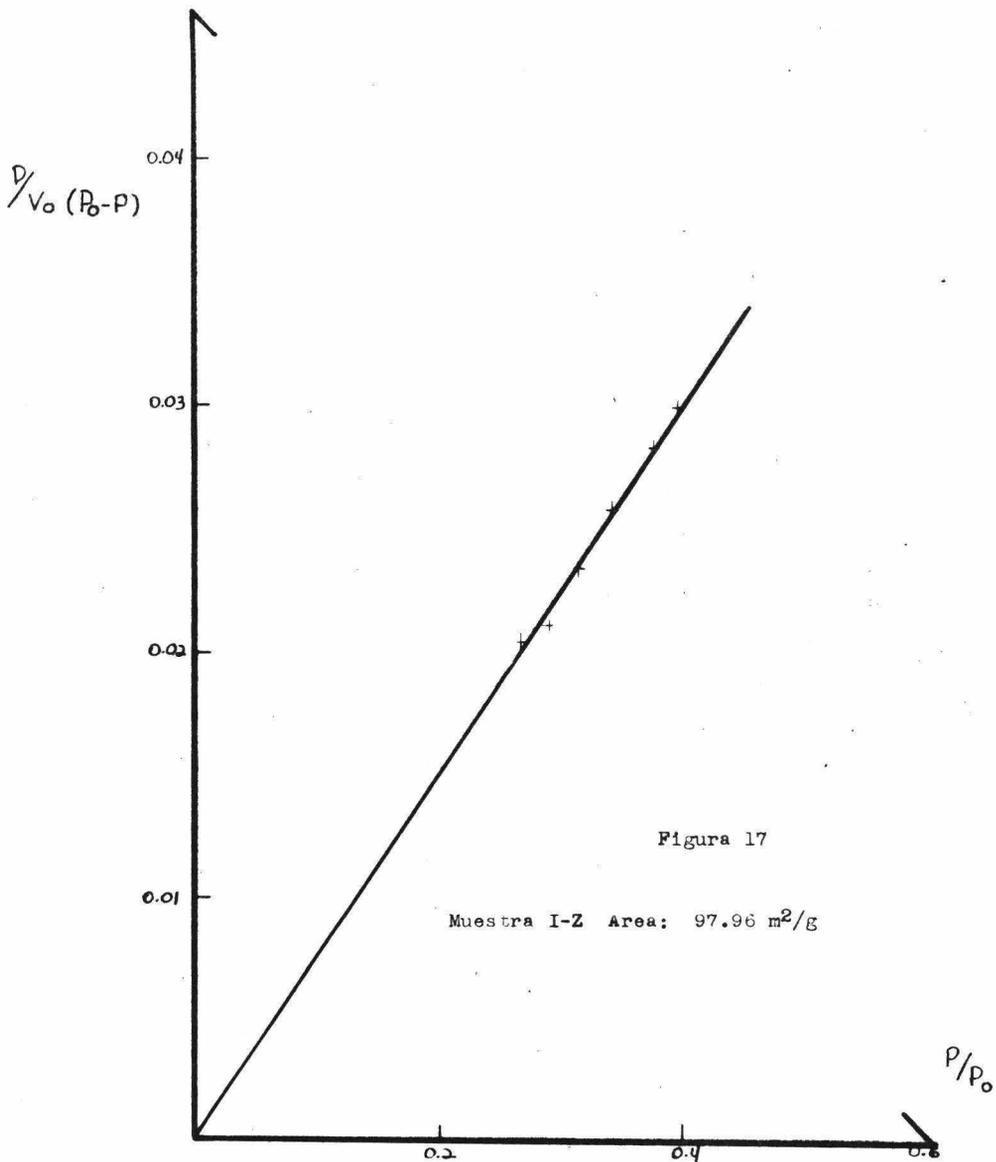


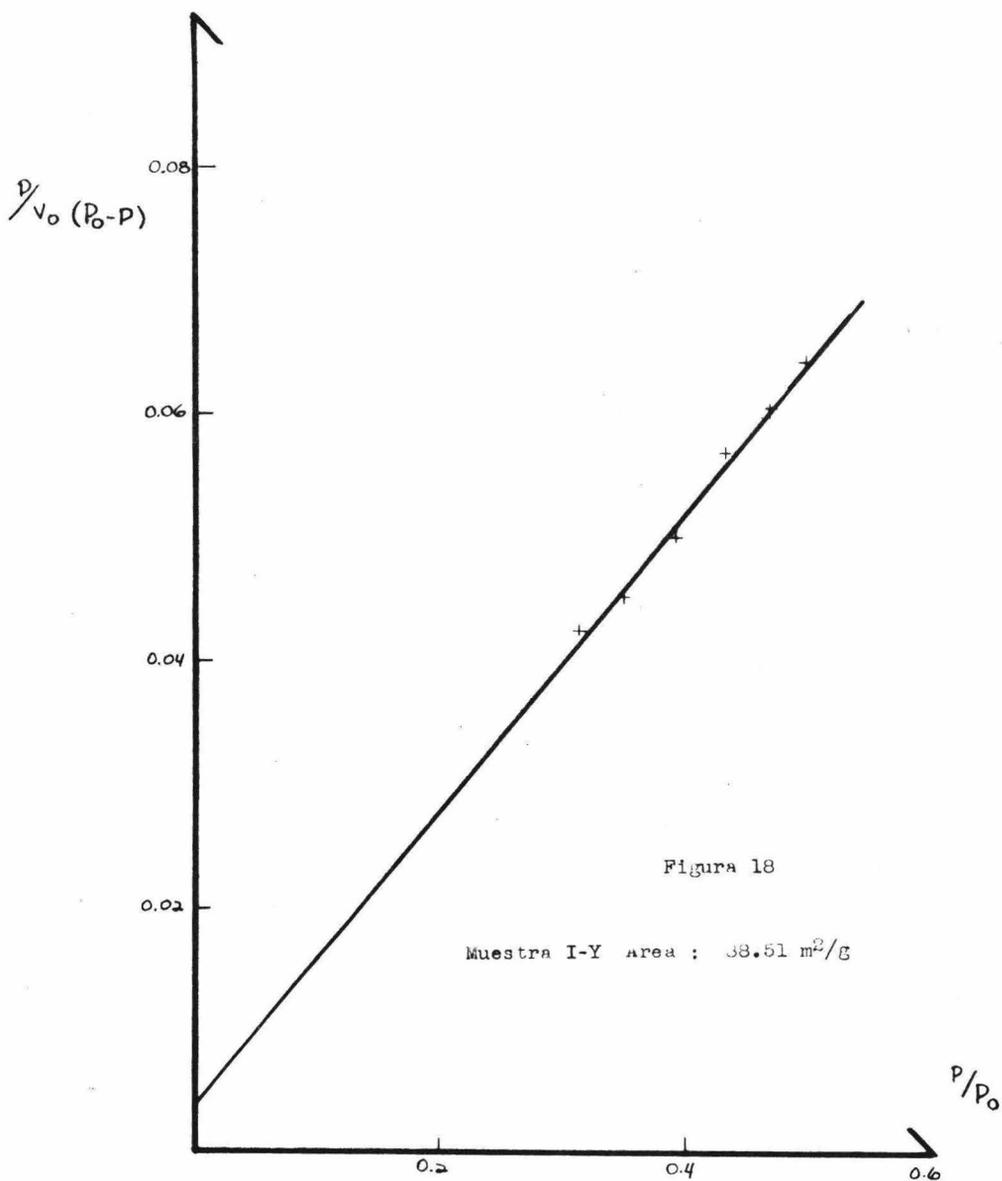


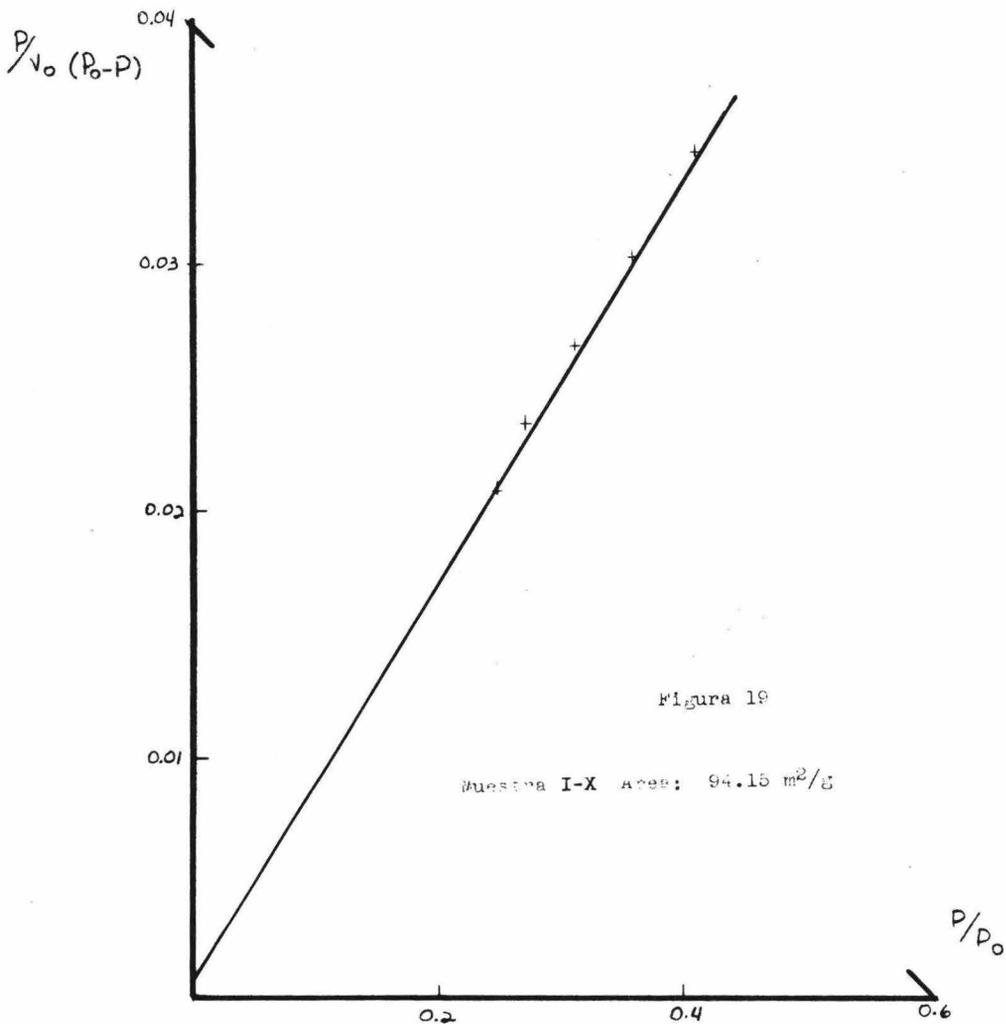


$\frac{P}{V_0} (P_0 - P)$









DENSIDADES REALES.

A continuación se presentan los datos de densidades reales obtenidos en el laboratorio al relacionar la masa del sólido entre el volumen del sólido, obteniendo por medio de un picnómetro de 18 ml.

Cada par de columnas corresponde a cada una de las tres alternativas de pruebas hechas durante el trabajo.

TABLA 14

<u>MUESTRA:</u>	<u>DENSIDAD</u> <u>g/cc.</u>
A ₄	2.522
B ₄	2.381
B ₄	2.313
C ₂	2.672

<u>MUESTRA:</u>	<u>DENSIDAD</u> <u>g/cc.</u>
Ca-1	2.398
Cal-0	1.998
Cal-1	1.753
Cal-2	1.671

MUESTRA:	DENSIDAD /cc.
I-2	1.513
I-4	1.313
I-X	1.409
I-W	1.230

ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

Los siguientes datos para cada muestra fueron obtenidos a partir del difractómetro de rayos X modelo LX-5 (20). Usando - ángulos de difracción en un rango de 5 a 50 grados.

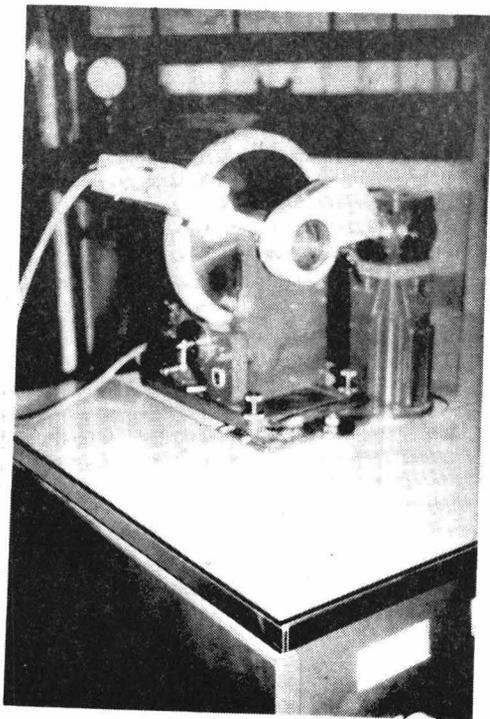


Figura (7).

Difractómetro de Rayos X.

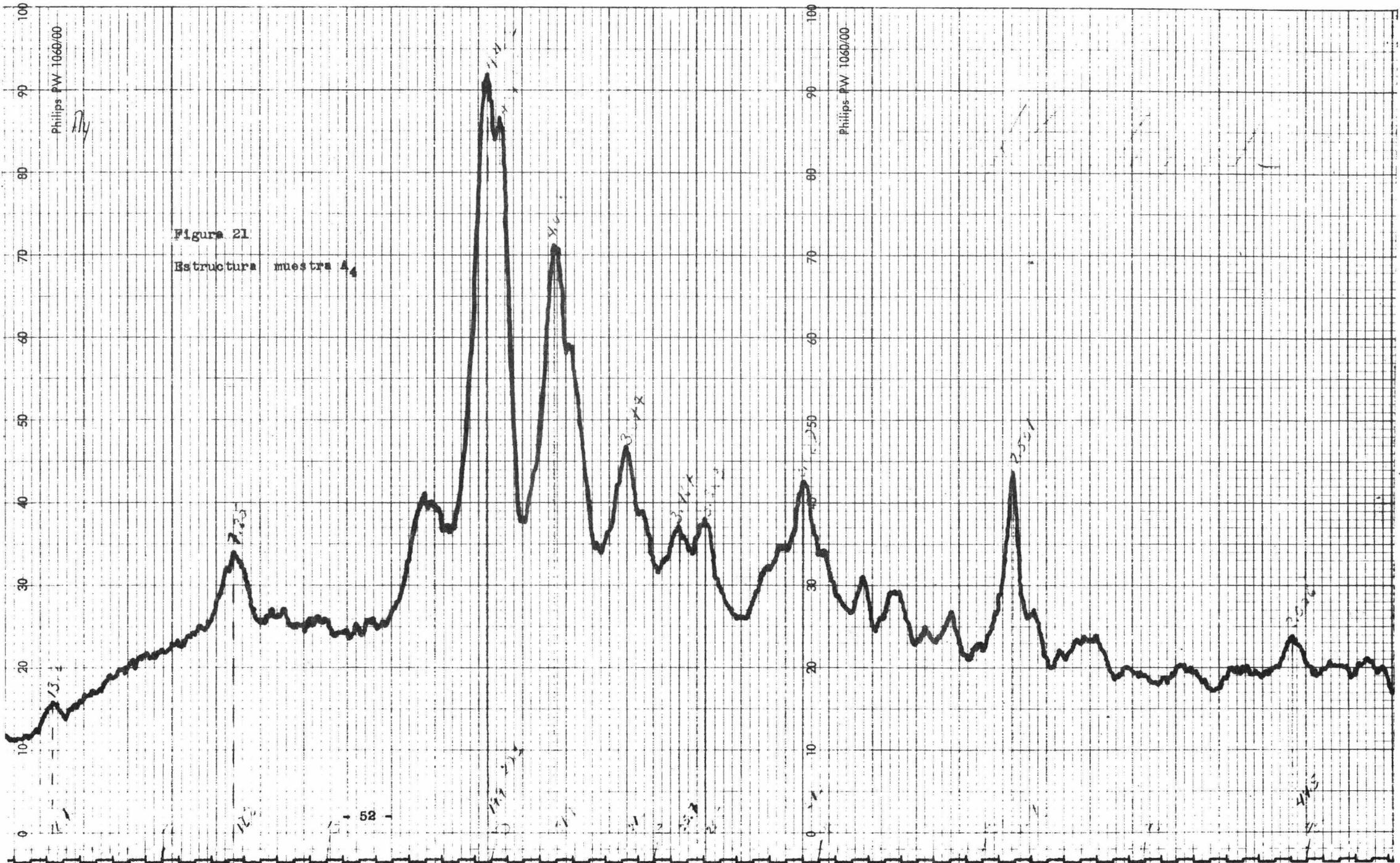
TABLA 15

<u>MUESTRA:</u>	<u>ESTRUCTURA:</u>	<u>PICO MAS PROMINENTE:</u>
A ₄	Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_5$.	4.462 a 20°
B ₄	Caolinita "	4.27 a 21.8°
C ₂ a 1200°C.	Cristobalita (SiO ₂)	4.024 a 22.4°
Ca	Cristobalita + Tierra diatomacea.	3.47 a 25.6°
Ca-1	Caolinita Cristobalita + tridimita.	4.05 a 21.5°
Cal-0	Caolinita Cristobalita + hidrónica.	4.07 a 21.7°
Cal-1	α Cristobalita.	4.09 a 21.5°
Cal-2	α Cristobalita.	4.05 a 21.5°
Prueba intermedia después de la impregnación alcalina y antes del intercambio iónico.	$Al_2SiO_5 + NaAl(SiO_3)_2 +$	2.63 a 34°
	$H_2O + \alpha$ y β Cristobalita.	4.04 a 22°
Z-450°	SiO ₂ α Cristobalita: sistema tetragonal.	
	SiO ₂ Cuarzo: sistema hexagonal.	4.05 a 21.9°
	SiO ₂ Coesita: sistema monoclinico.	

(sigue)

<u>MUESTRA:</u>	<u>ESTRUCTURA:</u>	<u>PICO MAS PROMEDIADO:</u>
Y - 400°	α Cristobalita Cuarzo	4.00 a 22.0°
W - 565°	α Cristobalita Coesita.	4.10 a 21.7°
X - 500°	α Cristobalita Cuarzo.	4.07 a 21.5°
Caolín Original.	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Caolinita.	4.09 a 21.7°

A continuación presentamos las gráficas producto del análisis individual de las muestras por el difractómetro, siguiendo la secuencia precedente: Figuras 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, - 29, 30, 31, 32, 33, 34.



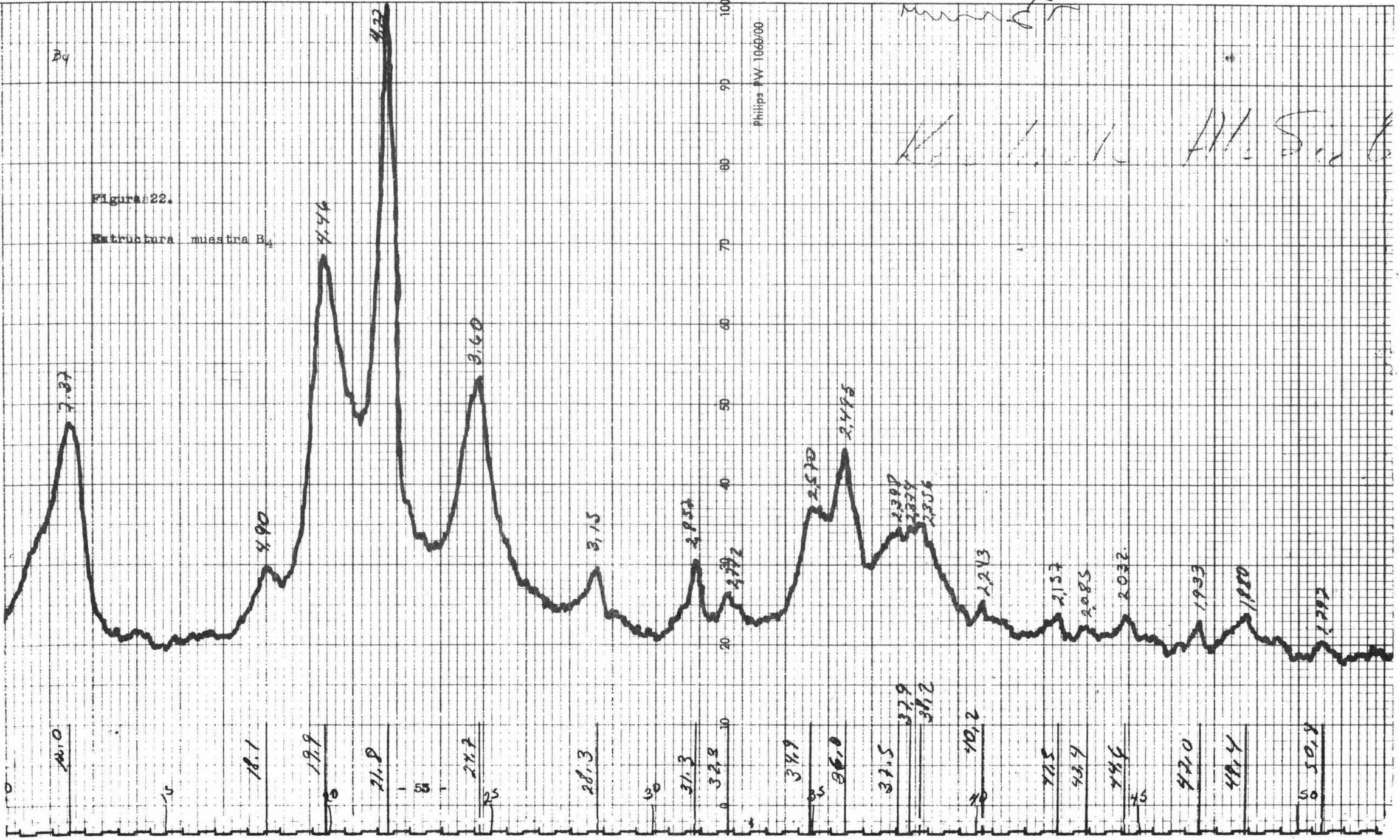
B₄

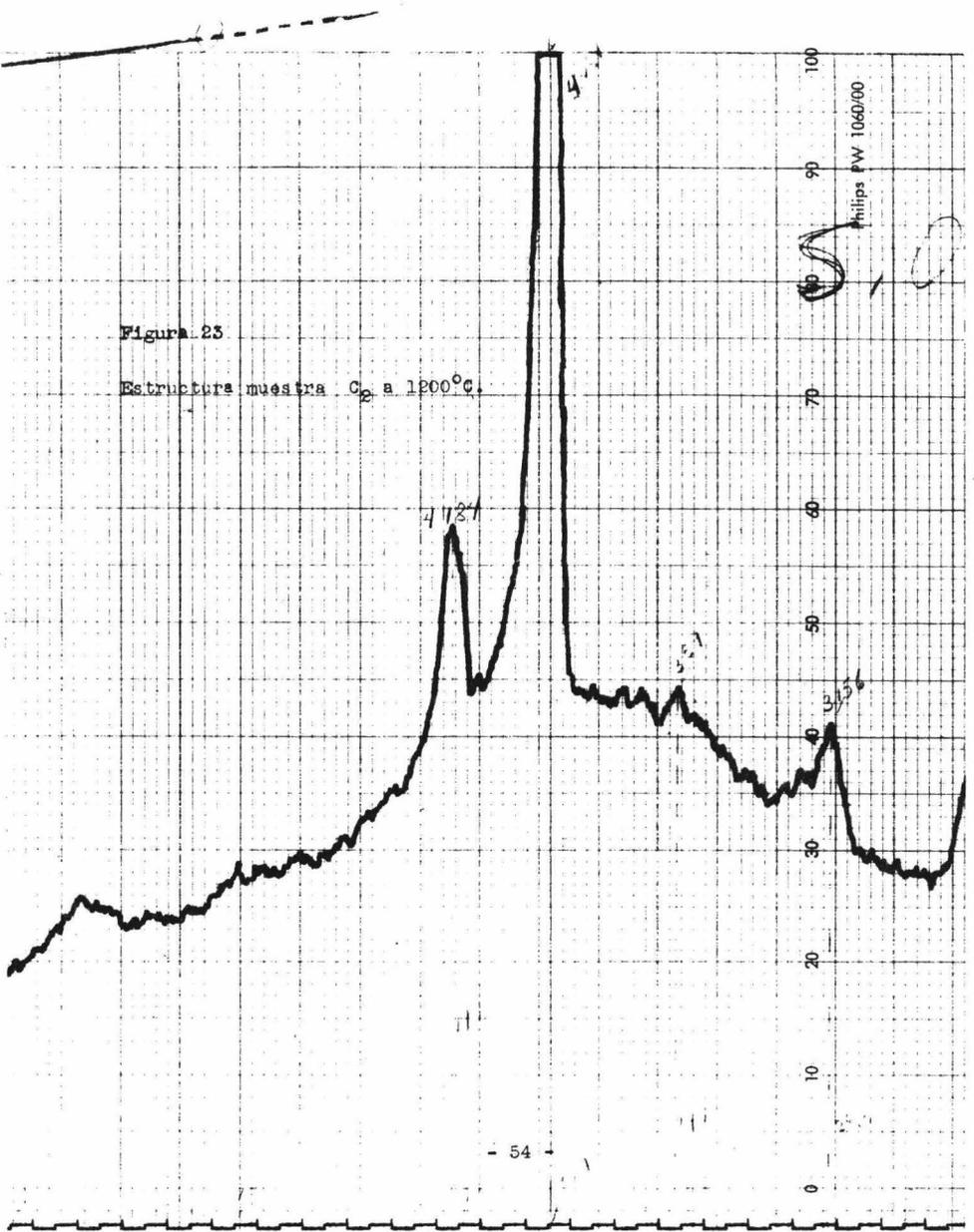
Figura 22.

Estructura muestra B₄

Philips PW 1060/00

K. L. A. S. C.





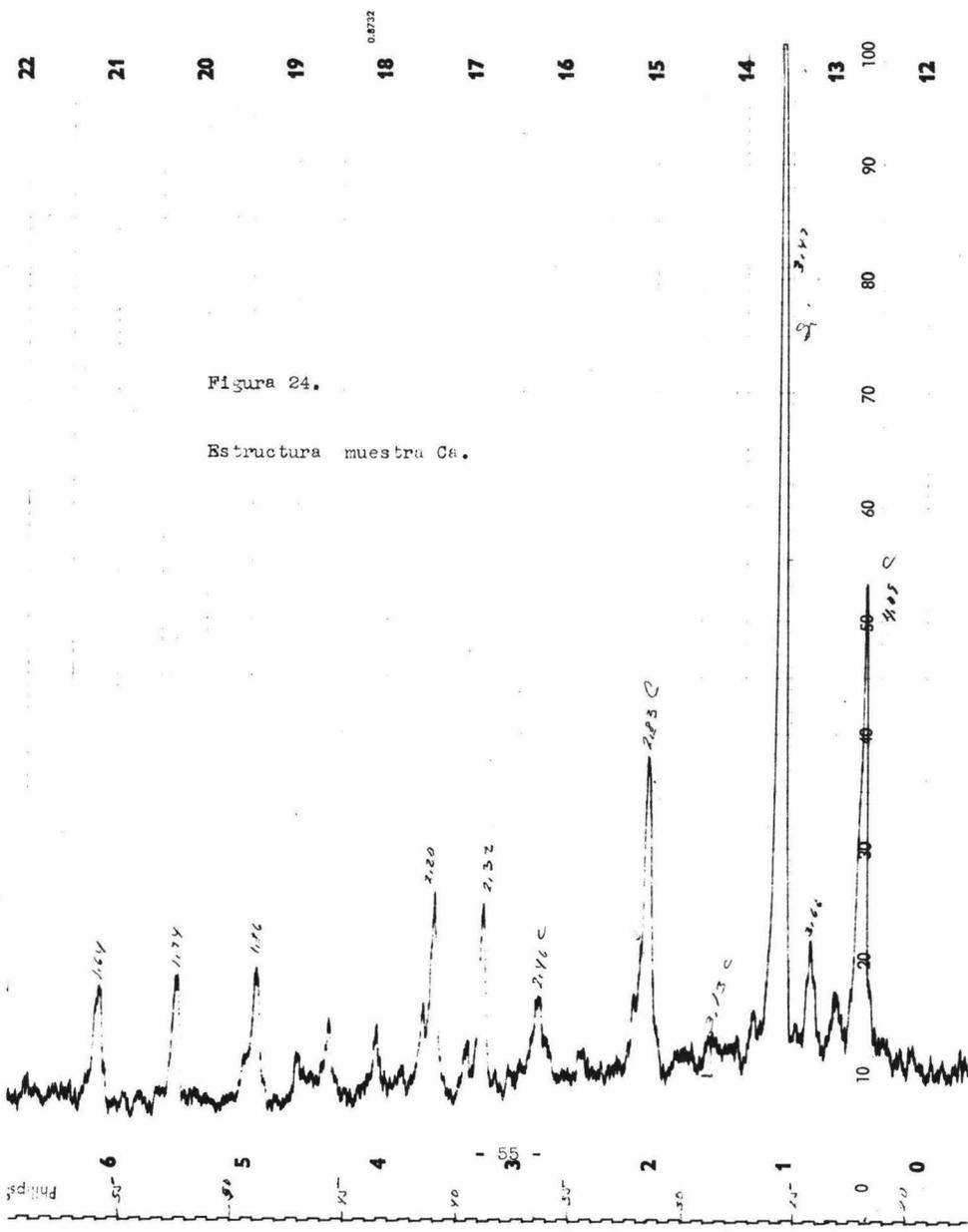
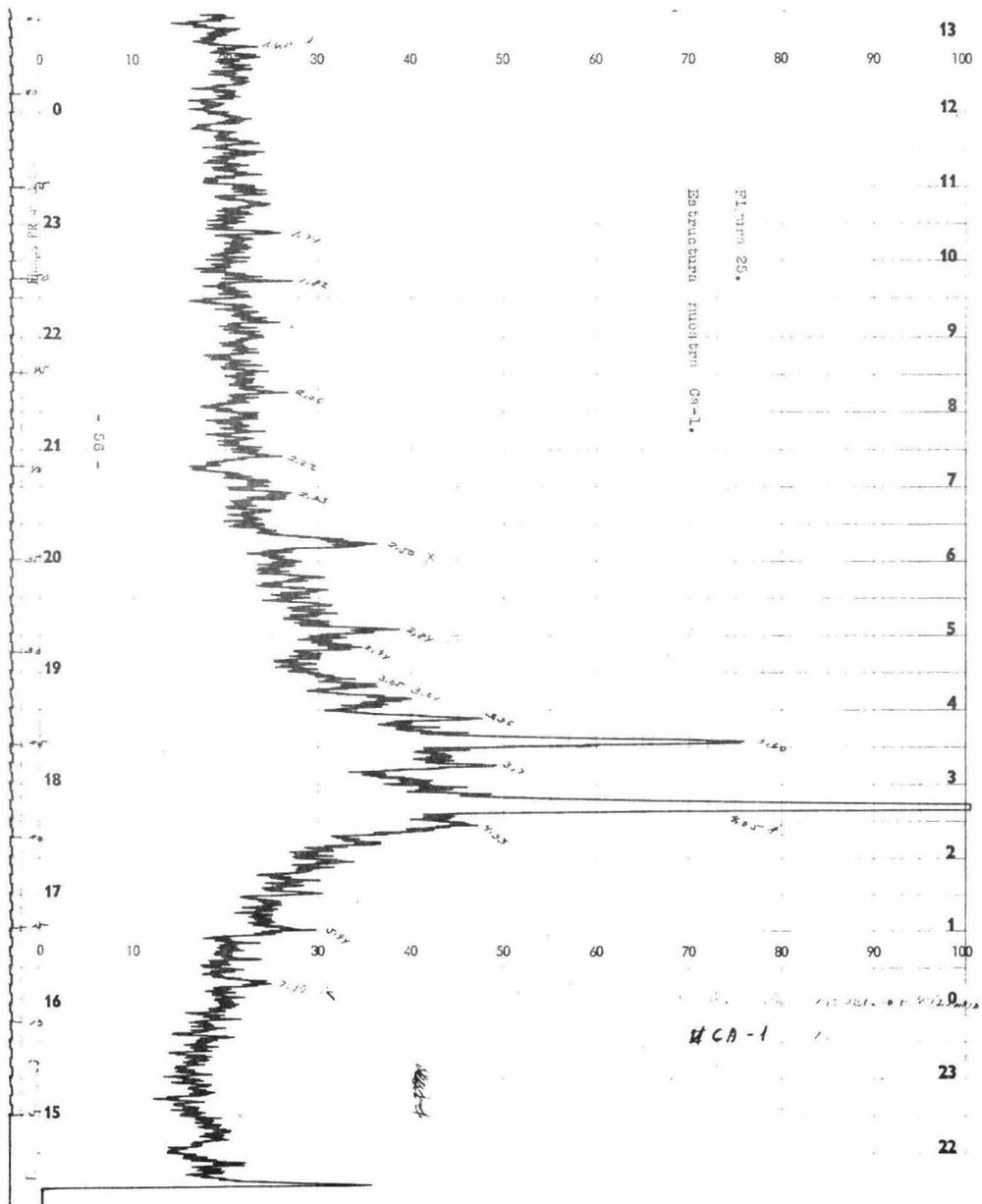


Figura 24.

Estructura muestra Ca.



13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

23

22

Pl. 25

Исследование лучей при Os-1.

HCA-1

5.6

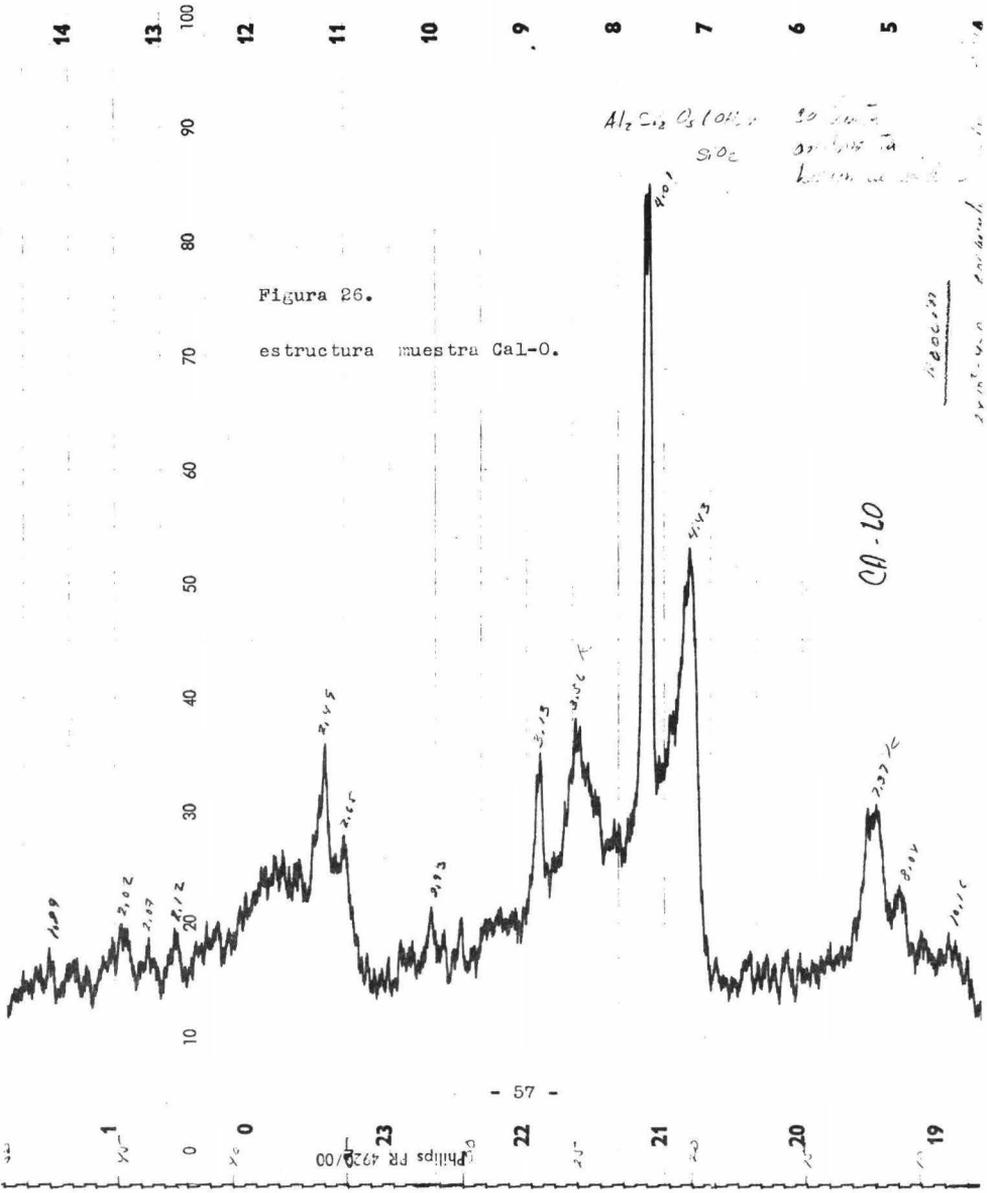


Figura 26.
estructura muestra Cal-0.

30000
estructura muestra

0.8732

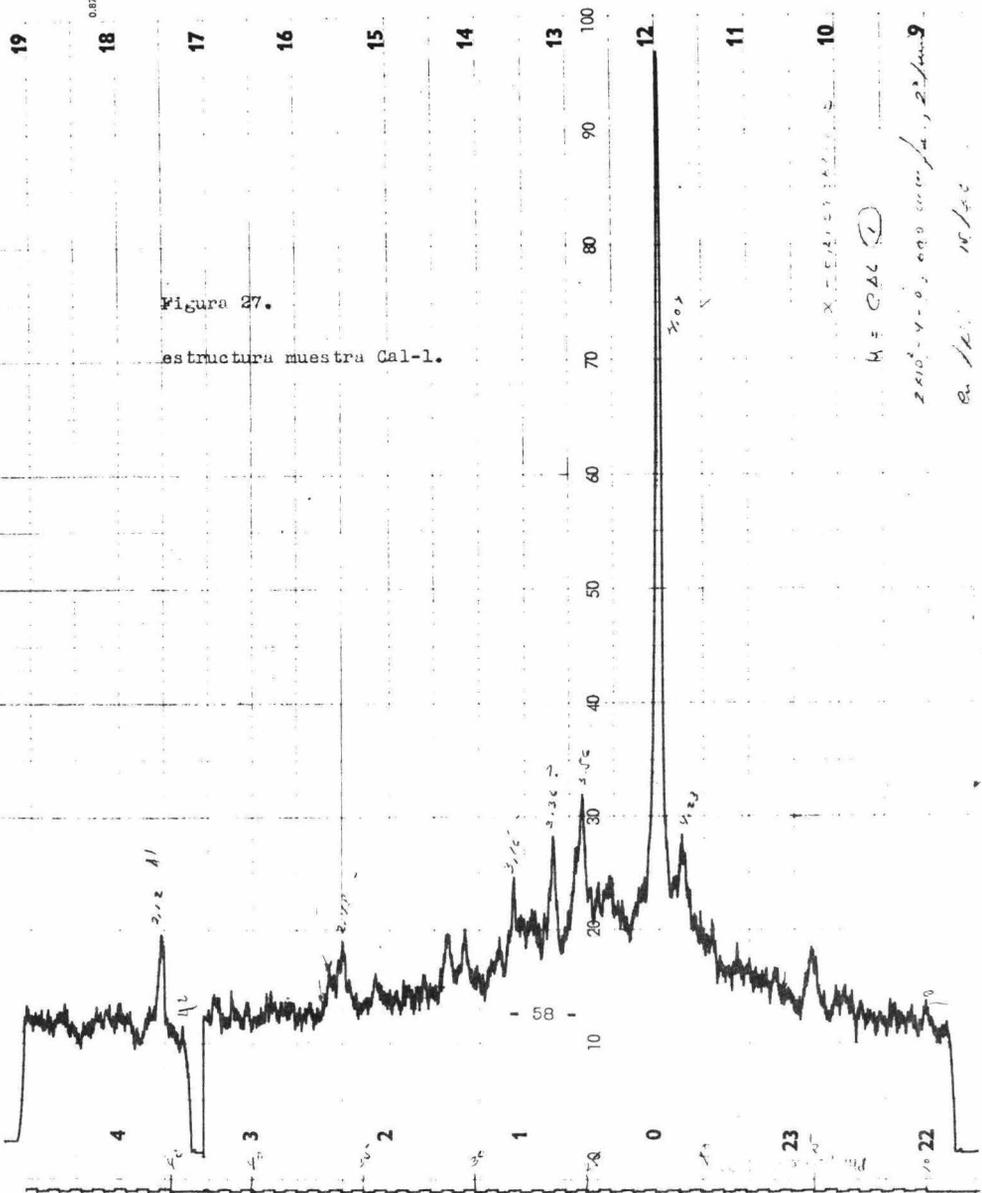
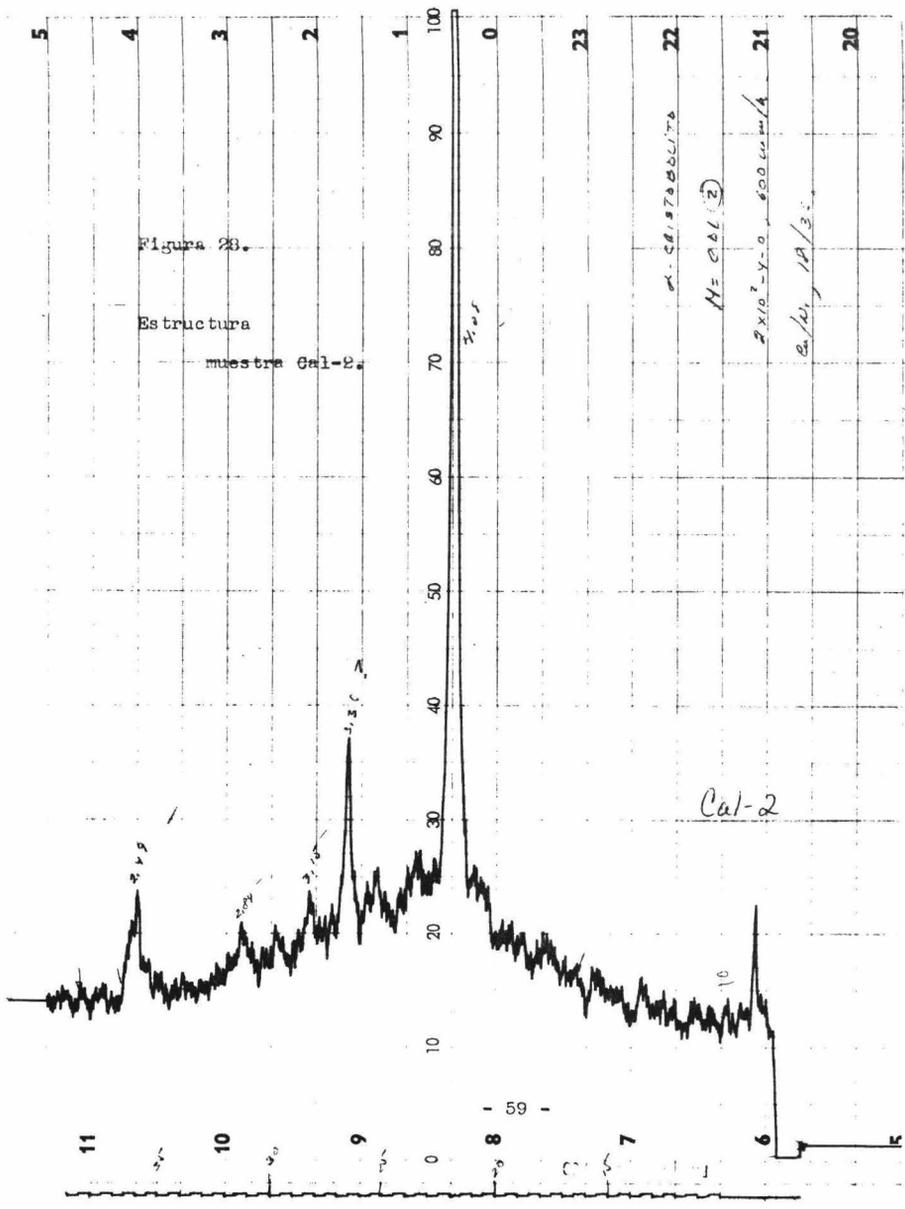


Figura 27.
 estructura muestra Cal-1.

X = Cálculo
 M = CAL
 2410-4-0, 000 cm⁻¹, 2 Jun 9
 R. M. N. S. C.



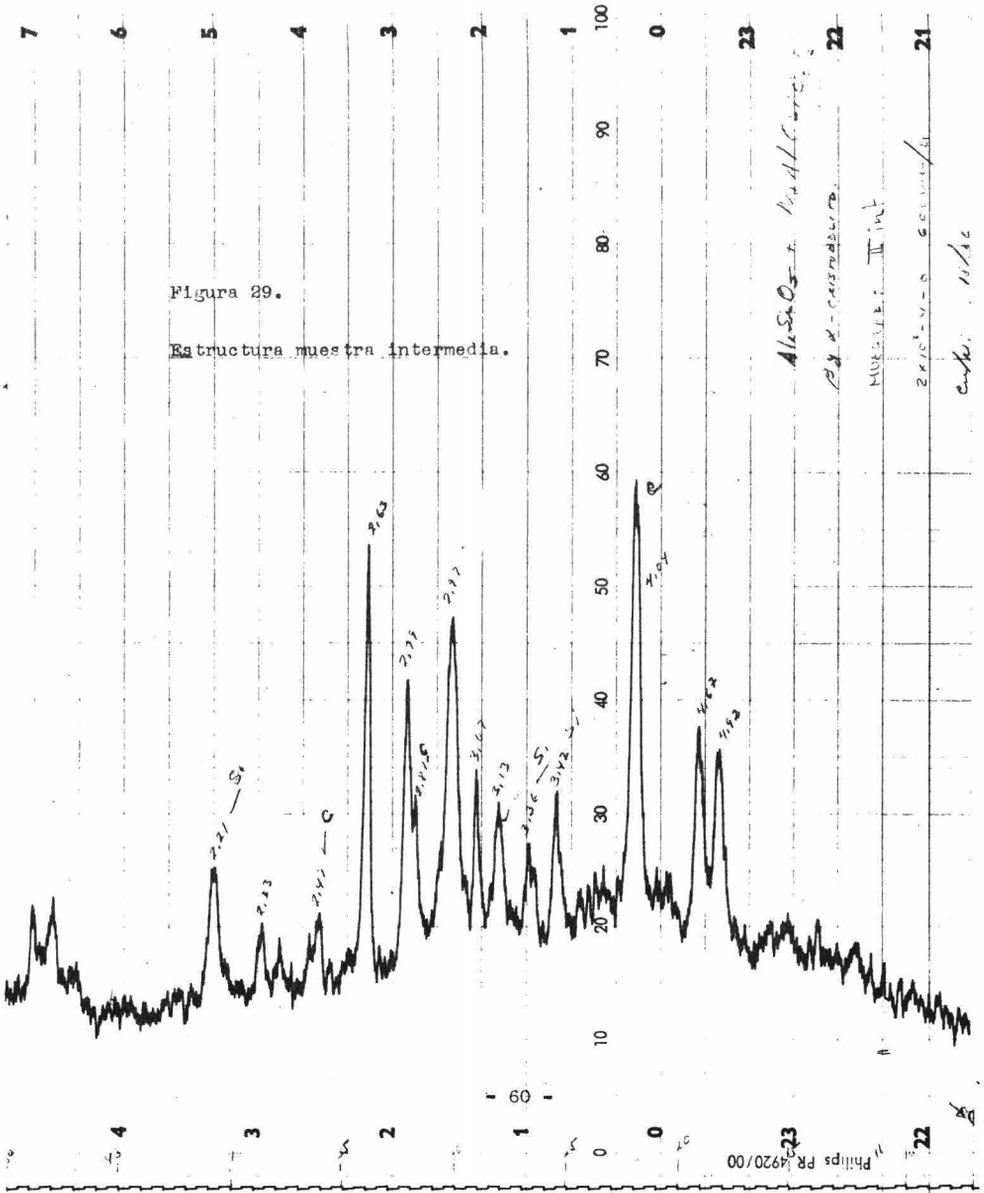
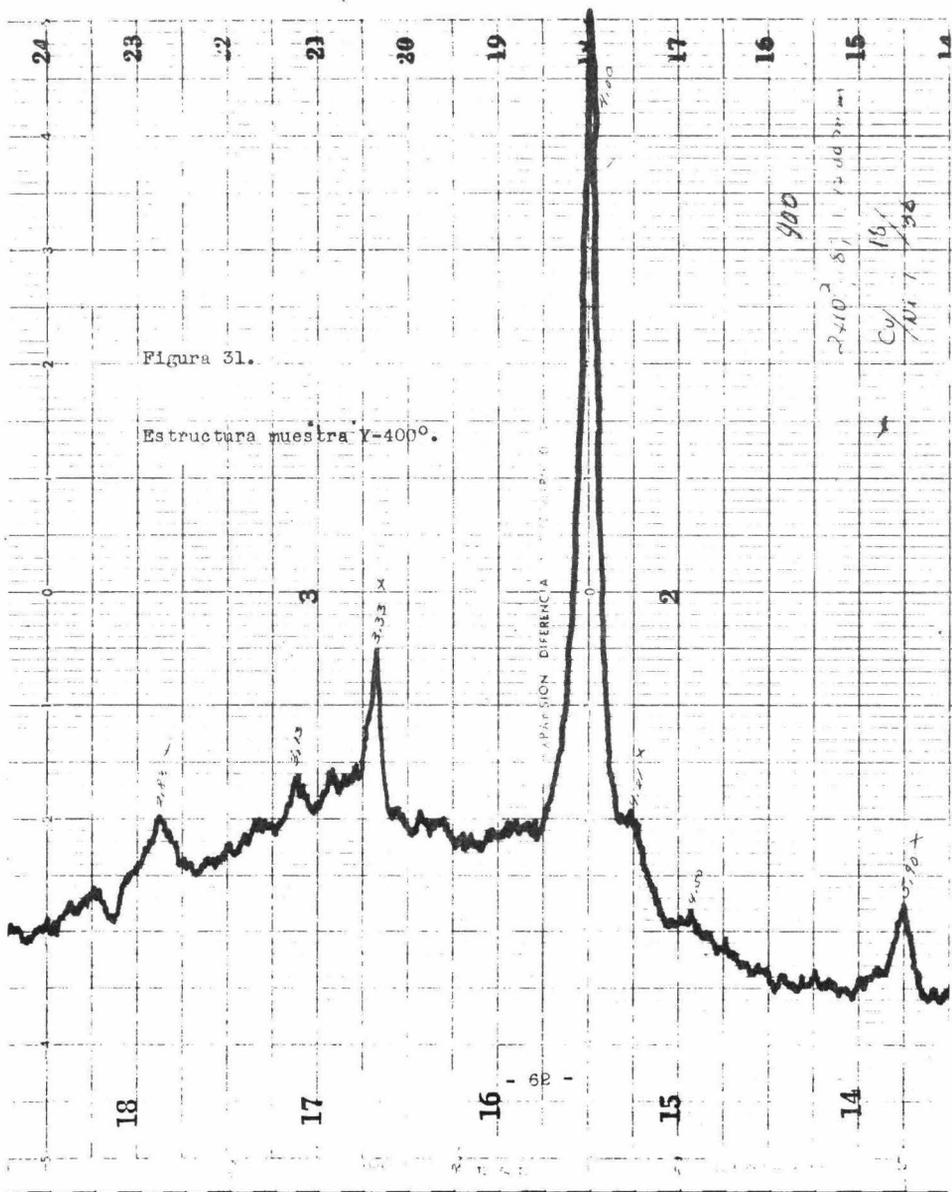
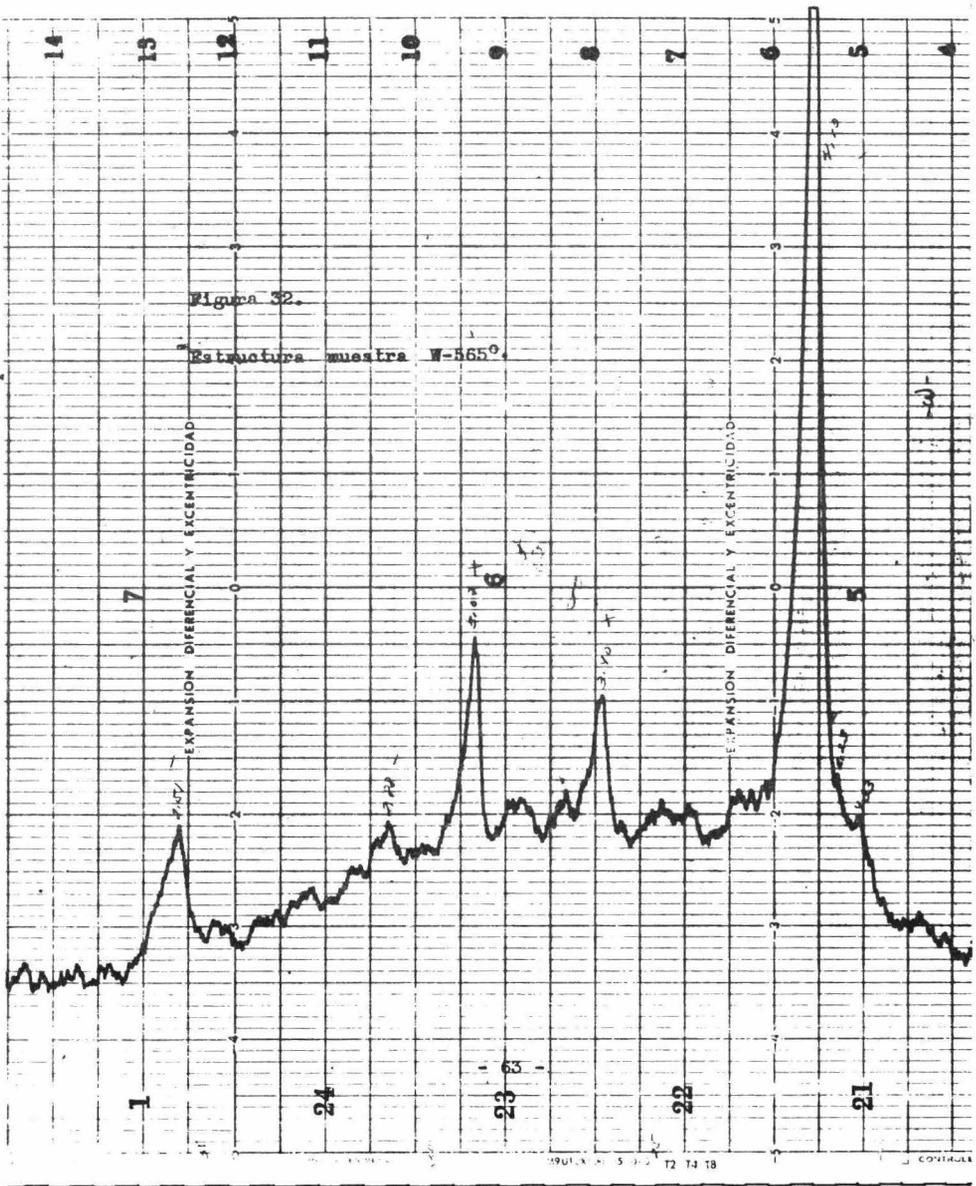


Figura 29.

Estructura muestra intermedia.

Al₂O₃ + NaAlO₂
 P. d. Cristallina
 MUESTRA: II int
 2θ (°) - d (Å) - G (hkl)
 Caja: 10/10





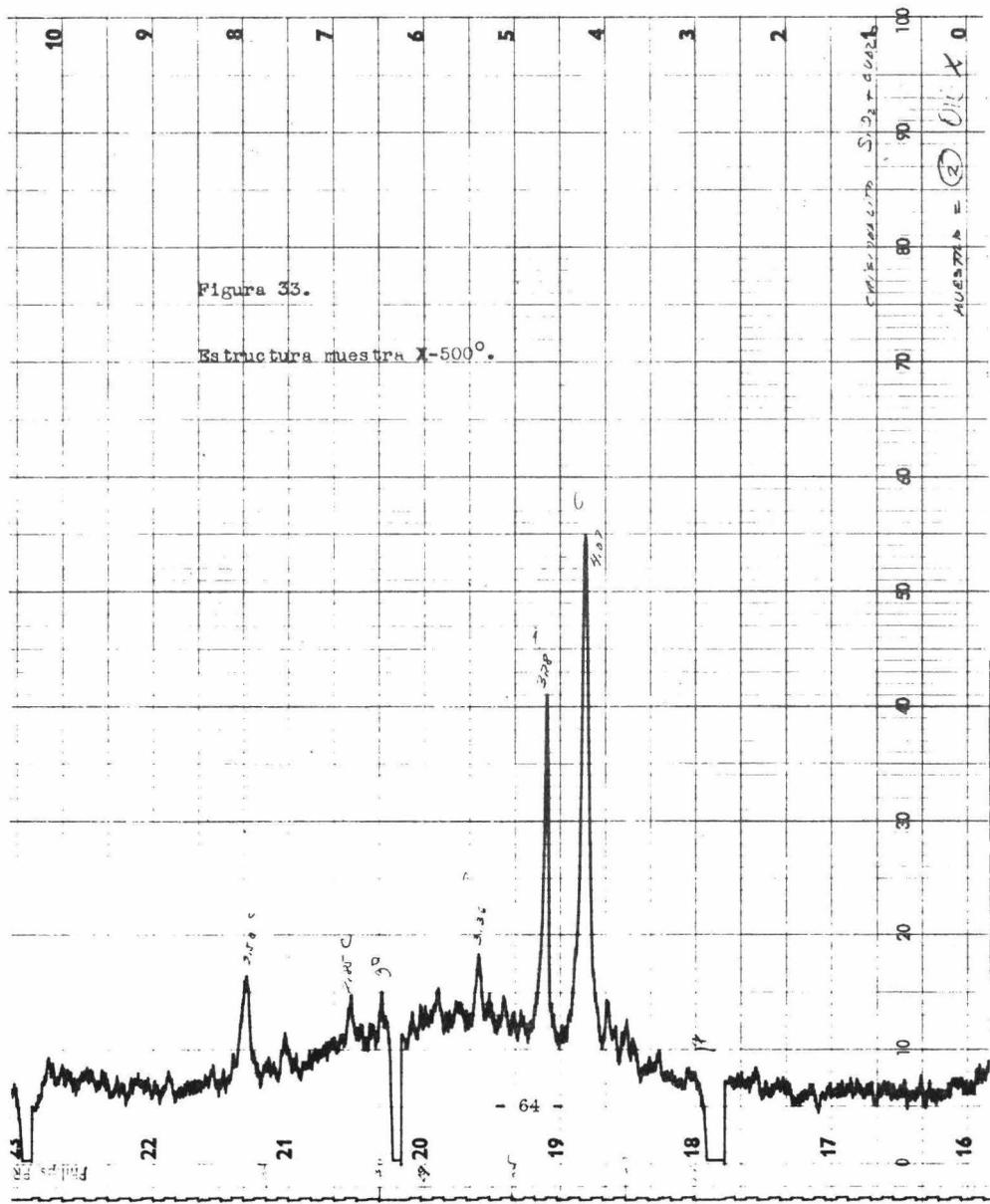
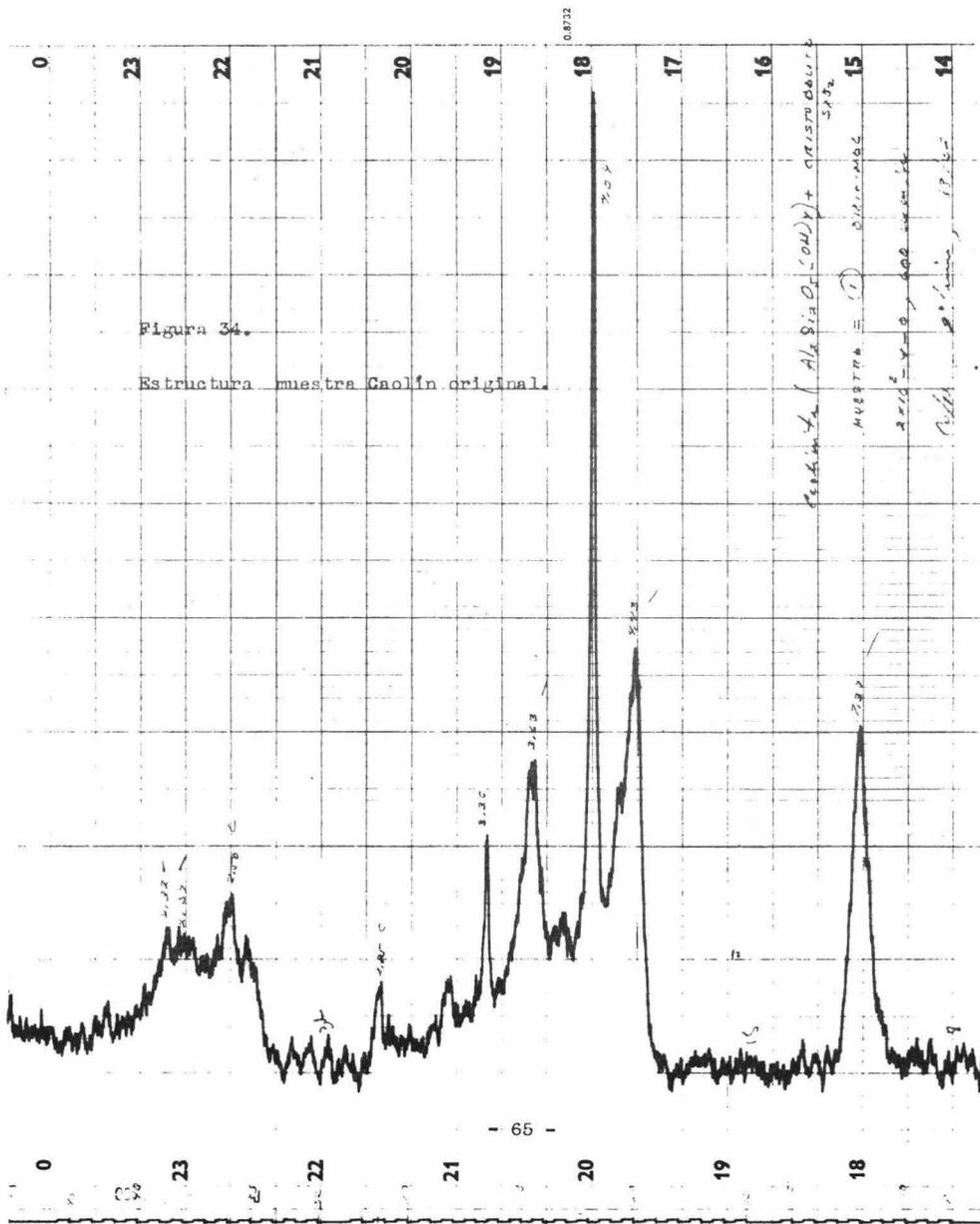


Figura 33.

Estructura muestra X-500°.



CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

En las reacciones de cracking, en forma general se convierten aceites de alto peso molecular a gasolinas. Este proceso se puede llevar a cabo en forma superior con la presencia de un catalizador sintético sílice-alúmina o de una arcilla activada. En este renglón es conveniente abrir la discusión acerca de qué factores hacen que un sólido activado se comporte como catalizador. Se cree que tales sólidos funcionan proporcionando mecanismos de reacción diferentes en superficies que reducen la energía de activación global. Tomando en cuenta lo anterior; la extensión y las características de la superficie son de primera importancia para determinar la eficiencia de un catalizador. Hace muchos años en estudios con níquel, Sabatier (11) sugirió que los catalizadores podían llevar a cabo la formación de un compuesto químico con el reactivo en las reacciones de hidrogenación. Desde entonces el factor químico de los catalizadores sigue siendo importante. Poco después Taylor (12) provee de evidencias con respecto al significado de las propiedades geométricas, de acuerdo a este concepto la actividad catalítica de una superficie sólida, depende del espacio entre los átomos de la red cristalina, así como la facilidad que tengan para adsorber a las moléculas de reactivos. En la operación la actividad de la superficie catalítica se observa que se va destruyendo por sin

terización o por sobrecalentamiento, los cuales obligan a los átomos a perder su separación favorable y alcanzar su espacio normal. Por lo tanto es evidente que el espacio interatómico en la estructura de la red cristalina del sólido, es muy importante así como su constitución química.

En 1948 Dowden (13) propuso que los catalizadores se pueden clasificar en base a su movilidad electrónica; en conductores, semiconductores y aislantes.

Los catalizadores de sílice-alúmina y las arcillas activadas son ejemplos claros de catalizadores aislantes, los cuales ni aún a altas temperaturas podrán mover un electrón libremente para justificar un comportamiento semejante al de los conductores, los cuales llevan a cabo reacciones de intercambio iónico al igual que los semiconductores en reacciones a altas temperaturas. En este tipo de reacciones es evidente la formación de un radical libre formado en la superficie del catalizador. Este radical libre regresa a la corriente principal del gas, disparando una cadena de reacciones con moléculas nuevas, antes de ser finalmente destruido. En este tipo de catalizadores conductores y semiconductores la superficie catalítica es una fuente o generador de radicales libres. Los catalizadores aislantes son conocidos también como ácidos fuertes. Su actividad en la mayoría de las reacciones con hidrocarburos a los cuales catalizan es debida presumiblemente a la formación de iones carbonio en los sitios ácidos de la superficie.

AREA SUPERFICIAL.

De acuerdo a lo anterior es evidente que la velocidad de reacción catalítica depende de la extensión y accesibilidad de la superficie. Por lo tanto en la fabricación de catalizadores se debe poner mucha atención a estos dos puntos. En lo que se refiere a la extensión del área superficial en un catalizador sílice-alúmina, ésta se ve influenciada por la proporción que entre sí guarden estos compuestos. Así, para muestra arcilla natural de caolín, la cual tiene una relación sílice-alúmina de 1.385 y un porcentaje de 33.06 de alúmina representa una área superficial antes de todo tratamiento de 16 m²/g. y podemos comparar también esta influencia con catalizadores comerciales como sigue:

TABLA 16

<u>MISMA FABRICACION:</u>	<u>CATALIZADOR 1:</u>	<u>CATALIZADOR 2:</u>	<u>CATALIZADOR 3:</u>
% Al ₂ O ₃	24.2	14.3	11
AREA SUP.m ² /g.	493	520	593
<u>MISMA FABRICACION:</u>	<u>CATALIZADOR 1:</u>	<u>CATALIZADOR 2:</u>	<u>CATALIZADOR 3:</u>
% Al ₂ O ₃	24.2	14.3	11
AREA SUP.m ² /g.	346	219	291
<u>MISMA FABRICACION:</u>	<u>CATALIZADOR 1:</u>	<u>CATALIZADOR 2:</u>	<u>CATALIZADOR 3:</u>
% Al ₂ O ₃	24.2	14.3	11
AREA SUP.m ² /g.	272	157	---

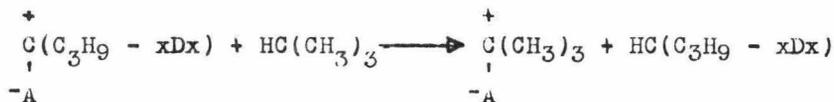
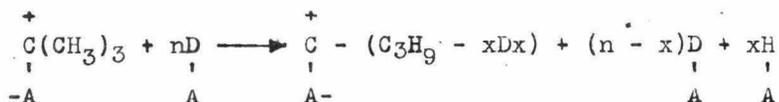
El hecho de que la alúmina deba producirse en un catalizador sílicealúmina para obtener una mayor área superficial, justifica los tratamientos ácido y térmico que se proponen para la obtención por cualquier método de una arcilla natural de caolín. La acidificación que se lleva a cabo inicialmente sobre la arcilla que tiene capas alternadas de alúmina octahédrica y sílice tetrahédrico, deberá promover la formación de sulfatos de aluminio destruyendo la estructura de la alúmina en el arreglo geométrico del caolín para provocar después por el tratamiento térmico la remoción de este compuesto, quedando la proporción suficiente de alúmina, que se supone sirve para fijar la capa de sílice, soportando con uniones de oxígeno la siguiente capa.

A continuación se presenta una gráfica que muestra la influencia que los distintos tratamientos llevados a cabo en éste trabajo, tuvieron sobre el área superficial.

La extensión del área superficial como hemos señalado en capítulos anteriores, la medimos por medio de adsorción de nitrógeno. Una variedad en el cálculo de áreas superficiales, es computando la distribución de diámetros de partícula de las mediciones hechas con rayos X de pequeños ángulos de dispersión y con la suposición que las últimas partículas de la red son esféricas. Pero en este caso es posible que el número de partículas muy pequeñas sea sobreestimado debido a las aproximaciones inherentes en la interpretación de los datos de dispersión, obteniéndose de esta manera áreas mayores que con la adsorción de nitrógeno. Aquí los investigadores atribuyen la discrepancia en las áreas a una limitación al acceso del nitrógeno a las regiones de contacto entre partículas elementales. Se puede decir que el efecto en el área superficial para catalizadores sílice-alúmina es debido a una estructura compuesta de tales partículas pequeñísimas y que una fracción apreciable del sólido está contenida dentro de la primera capa atómica. Si se supone todavía que los átomos de oxígeno están bien empacados y se les asigna un diámetro iónico o de vander Waals de 2.80 Å; se puede calcular que una capa adicional de átomos de oxígeno aumentaría el radio de una partícula esférica en 2.3 Å. En base a ésto, la fracción de átomos de oxígeno que están en la superficir, es de $2.3 \rho_s \times 10^{-4}$. Esta fracción está en un rango de 0.32 a 600 m²/g. hasta 0.053 a 100 m²/g. para partículas con densidad de 2.5 g/cc.

CRISTALINIDAD.

La actividad de un catalizador típicamente aislante como lo son los de sílice-alúmina, que pueden promover reacciones orgánicas llevadas a cabo por medio de iones carbonio, como - por ejemplo la polideuterización del isobutano:



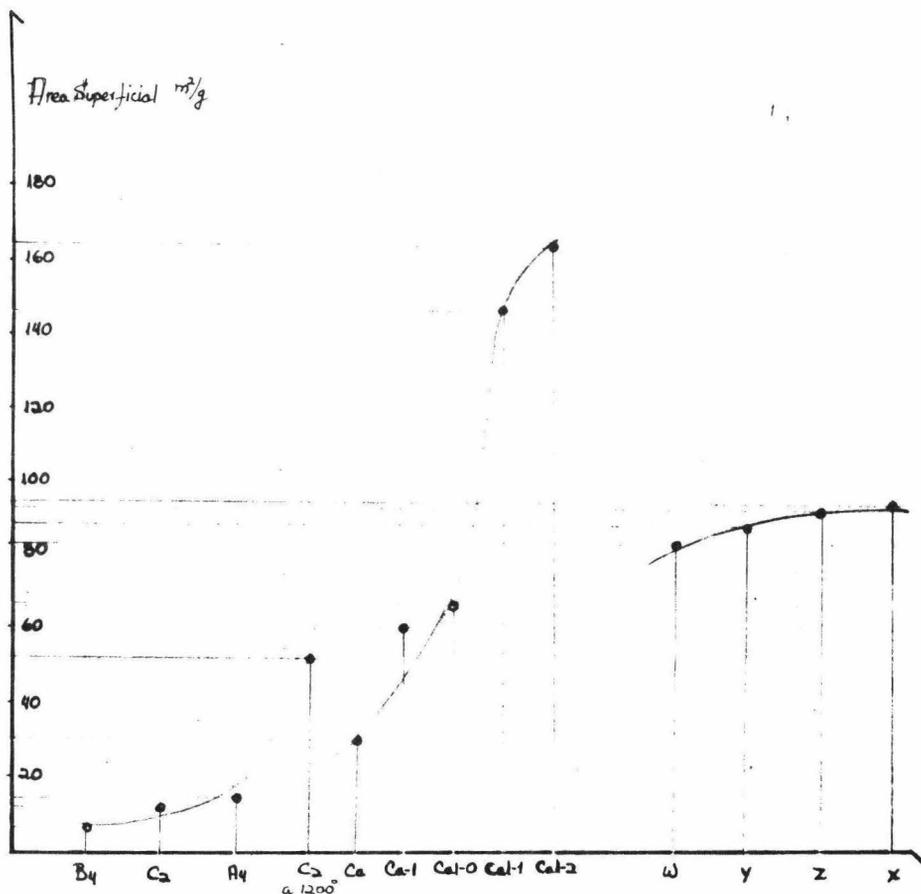
Donde A representa la superficie catalítica. Este tipo de reacción ocurre a temperaturas mucho más bajas que las de cracking. También considerando la reacción como una adición debido a la participación de un ion carbonio, la reacción se lleva a temperaturas más bajas con isobutano que con n butano.

En vista de esto; un catalizador de sílice-alúmina deberá poseer abundancia de sitios ácidos para poder promover suficiente cantidad de iones carbonio en las reacciones de adición. Es interesante observar que el número de sitios ácidos en estos catalizadores se incrementan con el aumento del porcentaje en peso de alúmina. Con lo anterior nos damos cuenta que la proporción de alúmina/sílice en estos catalizadores no debe ser -

cero, para que presenten una adecuada estructura en la superficie del catalizador.

La determinación de esta relación no se obtiene con exactitud de la información que ofrece el difractómetro de rayos X, más aún; cuando un componente ha disminuido suficientemente en concentración, los rayos difractados en su superficie, pueden ser interferidos por los rayos difractados en la superficie de los componentes más abundantes.

La siguiente tabla es una relación de la estructura cristalina que presentan las muestras activadas y el tratamiento de activación seguido en cada una de ellas, que pudo originar tal estado de cristalinidad.



Muestras preparadas y tratamiento seguido.

Acidificación débil
Tratamiento térmico a
menos de 260° C,
excepto Ca-1200

Acidificación intensa
50% mol, adición
de sílice. Impreg-
nación con (NaOH) a
cambio iónico, cal-
cinación rango
(500-550°).

Acidificación riguro-
sa a 200% adición
sílice. Inmersión
en aceite mineral.
Carbonización 800° C.
Impregnación NaOH a
bajas temperaturas.
Intercambio iónico
Calcinación rango
(400-565°).

Logro de áreas superficiales de acuerdo al tratamiento seguido.

PASLA 17

<u>MUESTRA:</u> <u>(RANGO DE AREAS)</u>	<u>CRISTALINIDAD:</u>	<u>TRATAMIENTO:</u>
Caolín original A ₄ , B ₄ , C ₂ , 260°C. (de 7 a 16 m ² /g)	Caolinita (No hay cambio aparente).	Acidificación débil tratamiento térmico a menos de 260°C.
C ₂ - 1200 C ₂ - 500° (16 - 52 m ² /g.)	Cristobalita	Acidificación débil tratamiento térmico riguroso.
Ca-1 Cal-0 Ca (30-70 m ² /g.)	Cristobalita + sílice. (tierra diatoma- cea y/o tridi- mita y/o hidro- mica.	Acidificación rigurosa a 200% en mol, adición de sílice. Impregnación con (NaOH) a altas temperaturas, Inter- cambio iónico, calcinación rango (500-550°C.).
Cal-1 Cal-2 (150-165 m ² /g)	α Cristobalita	Acidificación intensa 50% mol, adición de sílice. Impregnación con (NaOH) a bajas temperaturas, Inter- cambio iónico, calcinación rango (500-550°).
X-500 Z-450 Y-400 N-565 (35-95 m ² /g.)	Cristobalita y/o cuarzo. y/o coesita.	Acidificación rigurosa a 200% adición sílice. Inmersión en ácido mine- ral. Carbonización 500°C. Impregnación NaOH a bajas temperaturas. Intercambio iónico Calcinación rango (400-565°).

La estructura de la caolinita según Newnhan (14) y Brindley y Nakahira (15) está compuesta de una sola capa tetrahédrica de sílice y una 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. 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 se substituyen los O por los OH. En la capa octahédrica sólo dos o tres de las posibles posiciones para la capa octahédrica con aluminios. Los átomos de aluminio están también situados que dos aluminios están separados por un OH arriba y abajo constituyendo la distribución hexagonal en un sólo plano en el centro de la capa octahédrica (fig. 2).

La estructura de la cristobalita consiste de sílice tetrahédrico compartiendo sus propias esquinas y unidos uno en sucesión del otro. La composición común de los catalizadores sílice-alúmina, que presentan al sílice como cristobalita están dentro del siguiente rango (16) $Al_0.238Si_{1.82}O_4$ (10% en peso de Al_2O_3) y $Al_0.605Si_{1.54}O_4$ (25% peso Al_2O_3). Como la estructura es simi-

lar a la de la sílice, es decir no hay huecos octaédricos, existe la posibilidad de acomodar a la mayoría de los cationes en los huecos tetrahédricos. El que la sílice ocupe los huecos tetrahédricos nos es evidente, por varias razones: desde el punto de vista electrovalente o iónico, el radio tan pequeño del silicio permite la coordinación tetrahédrica, y desde el punto de vista covalente el silicio forma hibridación del tipo Sp^3 en donde forma pares covalentes. La coordinación tetrahédrica del silicio con el oxígeno es casi universal entre los silicatos cristalinos.

Se ha apuntado frecuentemente, que la estructura de los aluminosilicatos está hecha por tetrahedros de coordinación, concatenados al compartir sus esquinas. Estos tetrahedros que contienen alúmina y sílice unido en todas sus esquinas, requieren de una carga positiva cercana para proporcionar electro-neutralidad local.

La deshidratación completa de la caolinita permite finalmente la formación de sillimanita ($Al_2Si_4O_{20}$) ó mullita ----- ($HAl_9Si_3O_{20}$) a 1160° . En estas últimas estructuras el arreglo del polihedro de coordinación es tal que se alcanza una electro neutralidad local sin recurrir a protones o a otros iones de radio y carga pequeñas.

Fué sugerido por Pauling (17) que el protón de coordinación

y proveedor de la carga de neutralización para un tetrahedro aluminio-oxígeno rodeado por 4 tetrahedros silicio-oxígeno debería ser fuertemente ácido. Ciertamente el aluminio coordinado tetrahedricamente es la fuente de las propiedades ácidas fuertes de los catalizadores sílice-alúmina.

Se han encontrado evidencias de la ocurrencia de aluminio coordinado tetrahédricamente en muestras de cristales de cuarzo que contenía un pequeño porcentaje de alúmina. Tales cristales desarrollan una resonancia en el spin del electrón después de haber sido irradiados con rayos X. Esta resonancia es causada por la excitación de un grupo AlO_4 tetrahédrico, negativamente cargado el cual en su estado basal tiene su carga compensada por un proton adyacente.

Mills (6) ha demostrado que la transformación de sílice a cristobalita (no a tridimita que es de la misma especie pero termodinámicamente más estable) por calentamiento a 1160° se facilita por la presencia de pequeñas cantidades de alúmina. Esta observación se puede tomar tal vez como una evidencia indirecta de la presencia de alúmina coordinada tetrahédricamente en la cristobalita. Estas observaciones nos indican la formación de cristobalita en la mayoría de nuestras muestras, producto del tratamiento térmico principalmente. Sin embargo no se esperaba que en la tercera alternativa ocurrieran dos formas alotrópicas de sílice, que presentan menor porosidad como son el cuarzo y la coesita. La formación de estas variedades de sílice, las podemos relacionar a la etapa de estabilización o añejamiento, -

llevado a cabo dentro de un aceite mineral.

INTERCAMBIO IONICO.

Se ha encontrado que el hidróxido de sodio altera la composición del catalizador sílice-alúmina de $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ a $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, después de tenerlo en íntimo contacto con una solución acuosa de NaOH. Esto se deriva de un ataque estructural extensivo que puede reducir el área superficial inclusive de 550 a 88 m²/g. (17).

Cuando se han fijado cantidades apreciables de sodio en la estructura del catalizador, es posible que el sodio debilite la estabilidad térmica y la acidez del catalizador final, es necesario eliminarlo; ésta eliminación se puede llevar a cabo por medio de un intercambio ionico con un lavado con una solución de una sal de un catión seleccionado, por ejemplo el cloruro de calcio.

Este intercambio ionico fué observado por Mills (6) y a sus propiedades, ha hecho varias implicaciones importantes como son:

- 1.- A bajas concentraciones de alúmina, a cada ion de aluminio combinado con sílice se le asocia un centro ácido.
- 2.- Los iones sodio combinados con los centros ácidos son-

propensos a la accesibilidad de otros iones en solución; por lo tanto, los centros ácidos o están en la superficie exterior, o son accesibles por difusión en el interior de las partículas.

- 3.- La capacidad máxima de intercambio iónico a 30 ó 32.5% en peso de Alúmina, hace suponer que la composición límite de la especie ácida e impregnada con sodio sería:
- $$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \quad (18).$$

En base a lo anterior, podemos esperar obtener valores adecuados de acidez para nuestras muestras a pesar de haber reducido el porcentaje de alúmina originalmente presente por medio del tratamiento ácido.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De las tres alternativas para la activación del caolín experimentadas en éste trabajo se concluye que las débiles condiciones de acidificación y calcinación de la primera, modifican imperceptiblemente la estructura del caolín, así como su área superficial.

Como se ha visto anteriormente el incremento en área superficial se debe en gran medida a la destrucción de alúmina de la red de caolinita, lo cual se logró parcialmente en nuestra segunda alternativa, con un tratamiento ácido adecuado correspondiente a 200% en mol, que arrojó resultados de área superficial entre 60 y 70 m²/g.

Sin embargo tomando en consideración lo que apunta Emmett (19) donde se observa que la proporción de alúmina en muy pequeñas cantidades provee de pocos centros ácidos; se eligió para esa misma alternativa una proporción menor de ácido sulfúrico - esta vez 50% en mol, que aunado con el tratamiento térmico adecuado 500°C. en la desulfatación y en la calcinación final, nos reportó un mejoramiento considerable en el área específica, obteniéndose para dos muestras 165 y 148 m²/g. con densidad de -



1.75 y 1.67 g/cc. respectivamente.

El mejorar condiciones en el envejecimiento de la arcilla acidificada que en la segunda alternativa eran de 24:00 hrs. a 140°C. nos llevó a seguir el método de Haden (2) de envejecimiento en un aceite mineral, el cual se elimina por carbonización completa y oxidación a bioxido de carbono. Las estructuras del mineral en ésta tercera alternativa quedaron reportadas -- como una variación en composiciones de: cristobalita, cuarzo y coesita, correspondiendo estas dos últimas, a variedades de silice con estructuras más compactas, de ahí que el rango de -- áreas superficiales bajó hasta 85-95 m²/g.

Una característica común a las dos últimas alternativas la constituyó el intercambio iónico, usando calcio como catión intercambiable. Este intercambio catiónico, en ambos casos estaba precedido por una impregnación con una solución de hidróxido de sodio. Esta impregnación sugerida por Haden, Metuchen & Dzierzanowski no se justifica en la literatura especializada, y los autores no mencionan cuales deben ser sus efectos. Debido a las - características de dicha impregnación, así como a la gran afinidad electrónica del ion hidróxido con respecto a la del ion sulfato, podemos considerar a ésta reacción como un intercambio anfónico, que promoverá seguramente la eliminación completa de los sulfatos remanentes después de la desulfatación. Sin embargo se debe considerar un efecto secundario que es la substitu-

ción de iones Al^{+3} por iones Na^{+} ; dejando en la muestra activa da una composición aproximada a $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$ (18) la que justifica ampliamente el intercambio catiónico posterior.

La información de la literatura especializada, así como los resultados obtenidos, nos hacen pensar que la activación de las arcillas de caolín sugerida por Haden, Metuchen & Dzierzanowski, es un método apropiado para la fabricación de catalizadores sílice-alúmina en reacciones que involucren iones carbono o cracking.

De tal manera es recomendable que se tome en cuenta esa fuente natural mexicana como una materia prima importante.

El complemento que se sugiere con respecto a este trabajo es: un estudio experimental acerca de la acidez de superficie que adquiere el caolín al ser activado por el método descrito anteriormente y la actividad que tiene después del proceso de activación.

REFERENCIAS

- No. (1) J. M. Smith.
Chemical engineering kinetics 2nd ed.
Mc. Graw-Hill 1970 Pág. 301.
- No. (2) W. L. Haden & F. J. Dziezanowski.
Cracking catalyst and preparation thereof.
U. S. 3,335,098; 1964.
- No. (3) A. J. Robinson & J. V. Weir.
Activation of clay by acid treatment and
calcination.
U. S. 2,967,157; 1955.
- No. (4) A. J. Robinson, A. P. Allegrini & A.J. Mueller.
Activation of clay by acid treatment, supple-
mentary treatment and calcination.
U. S. 3,016,355; 1957.
- No. (5) J. V. Weir & A. J. Robinson.
Activation of clay by acid treatment, oil
aging and calcination.
U. S. 3,033,798; 1962.
- No. (6) G. A. Mills.
Production of a catalyst from clay.
U. S. 2,584,148; 1946.
- No. (7) Luis Manzano Gayosso.
Preparación y caracterización de un catalizador
sílice-alúmina a partir de un kaolín mexicano.
U.N.A.M. Tesis. I. Q.; 1974.
- No. (8) S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller.
Adsorption of Gases in multimolecular layers.
J. Am. Soc. 2,300,319; 1938.
- No. (9) Agustín López Munguía Canales.
Preparación de un catalizador para la reacción
de Claus: Activación térmica de alúmina.
U. N. A. M. Tesis I.Q.; 1974.

- No. (10) James V. Weir & Alfred. J. Robinson.
U. S. 3,033,798; 1962.
3a. Columna.
- No. (11) P. Sabatier; trad. al Ing. por E.E. Reid.
Catalysis in organic chemicals & Cataly-
sis them and now.
Franklyn Publishing Company 1965.
- No. (12) H. S. Taylor.
Proc. Roy. Soc.
(Londres) 17108,105; 1925.
- No. (13) D. A. Dowden.
Disc. Faraday Soc.
Research 1,239: 8,187; 1950.
- No. (14) R. E. Newnham.
A refinement of the dickite structure and
some remarks on polymorphism of the kaolin
minerals.
Mineral Mag. 32:683-703; 1961.
- No. (15) G. W. Brindley & M. Nakahira.
Fusther considerations of the crystal
structure of kaolinite.
Mineral Mag. 31:781-786; 1958.
- Nos. del P. H. Emmett (ed).
Catalysis vol. 10. Cap. Cracking catalysts.
(16 al 19)Reinhold publishing Corp. N. Y. 1954.

BIBLIOGRAFIA

O.A. Hougen & K. M. Watson.
Chemical Process Principles. Part. Three.
Kinetics and Catalysis.
J. Wiley & Sons.; 1966.

O. Levenspiel.
Chemical reaction engineering.
Wiley international ed.

S. M. Walas.
Reaction kinetics of chemical engineers.
Mc. Graw-Hill Book. Company.

J. M. Smith.
Chemical engineering kinetics. 2nd. ed.
International Student. ed. Kogakusha.

FE DE ERRATAS

<u>PAG.</u>	<u>DICE:</u>	<u>DEBE DECIR:</u>
3	Haden, Metuschen &...	Haden & ...
5	Haden, Metuschen &...	Haden & ...
5	experiencias de:...	experiencias, ...
9	sntética	sintética
12	(B'4)	B'4
15	seria	serias
22	CaCl2	CaCl ₂
22	se repitiron la	se repitiera la
48	la figura 20 no existe.	
67	átamos	átomos
79	16 5	165
81	Haden, Metuschen &...	Haden & ...