



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

/CBI

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

**"PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
ARCILLAS PILAREADAS"**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

/ MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

/ SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

MEXICO, D.F., ABRIL 1991 /

104150

U. A. M. IZTAPALAPA RIRI/INTECI

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo económico de:

FONDO RICARDO J. ZEVADA

UTILIZACION DE BENTONITAS EXPANDIDAS COMO SOPORTES DE CATALIZADORES Y
COMO ADSORBENTES. 119/86.

PROIDES-SEP

UTILIZACION DE ARCILLAS NACIONAL COMO CATALIZADORES Y ADSORBENTES
C88-01-0087

IMP-UAM

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES CON ESTRUCTURA LAMINAR
2115-9683

UAM-IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA, CBI.

Agradecimientos:

D. A. M. IZTUDRIANA DIRINTEN

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la Beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría en la Universidad Autónoma Metropolitana (1987-1989).

Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita como asesor de mi trabajo de tesis.

A la Agencia Internacional de Cooperación Japonesa (JICA) por haberme otorgado una beca para recibir un curso de Tecnología Química en el Laboratorio Nacional de Química para la Industria (NCLI) en Tsukuba, Japón (1989-1990).

Al Dr. Akio Nishijima director de la división de química de superficies del Laboratorio Nacional para la Industria (NCLI) y al Dr. Yuji Yoshimura por su asesoramiento durante mi estancia en Japón.

INDICE

CAPITULO I INTRODUCCION GENERAL

RESUMEN GENERAL	1
1. INTRODUCCION	2
1.1. ARCILLAS	2
1.2. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE SILICATOS LAMINARES	3
1.3. SILICATOS LAMINARES TIPO ESMECTITA	5
1.3.1. MONTMORILLONITA	8
1.4. MONTMORILLONITAS PILAREADAS	10
1.5. HIDROLISIS DE SALES DE ALUMINIO	14
1.6. SECADO DEL PRODUCTO	17
1.7. PROPIEDADES DE ADSORCION	18
1.8. ESTABILIDAD TERMICA	18
1.9. ACIDEZ DE ARCILLAS PILAREADAS	19
1.10. PROPIEDADES CATALITICAS DE ARCILLAS PILAREADAS	20
2. OBJETIVOS PRINCIPALES	22
2.1. PREPARACION DE ARCILLAS PILAREADAS	23
2.2. CARACTERIZACION DE ARCILLAS PILAREADAS	23
2.3. APLICACION DE ARCILLAS PILAREADAS	24

CAPITULO II EXPERIMENTACION

1. EXPERIMENTACION	25
1.1. METODOLOGIA GENERAL	25
1.2. MATERIAL ORIGINAL	26
1.3. PREPARACION DEL AGENTE PILAREANTE	27
1.4. ARCILLAS PILAREADAS	27
1.5. ESTABILIDAD TERMICA	29
1.6. PREPARACION DE CATALIZADORES	30
1.6.1. Pt/LBO Y Pt/Al-MONTMORILLONITA	30
1.6.2. Pt/Ce-Al-MONTMORILLONITA Y Pt/Ce ZEOLITA-Y	30
1.6.3. NiO/Al-MONTMORILLONITA	31
1.6.4. NiO/ZEOLITA-Y	31
1.6.5. CATALIZADORES SULFURADOS	32
2. HIDROCONVERSION DE PARAFINAS	32
2.1. CONDICIONES DE OPERACION	33
2.2. ACTIVACION DE LOS CATALIZADORES	35

3.	HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO E HIDROGENACION DEL 1-METILNAFTELENO	35
3.1.	SISTEMA DE REACCION	35

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

1.	PREPARACION DE Al-MONTMORILLONITAS	38
1.1.	SOLUCION PILAREANTE DIFRACCION DE RAYOS X Y ESTABILIDAD TERMICA	39
1.2.	DIFRACCION DE RAYOS X Y ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS	43
1.3.	ACIDEZ DE ARCILLAS PILAREADAS	51
2.	AREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCION DE POROS	53
2.1	CALCULO DEL AREA ESPECIFICA	55
2.1.1.	MODELO LANGMUIR	57
2.1.2.	MODELO BET	57
2.1.3.	MODELO SELECCIONADO	58
2.1.4.	AREA ESPECIFICA	59
2.1.5.	ISOTERMA DIFERENCIA	63
2.1.6.	EVALUACION DE LA MESOPOROSIDAD	70
3.	PRUEBAS DE REACCION	73
4.	HIDROCONVERSION DEL n-HEPTANO	73
4.1.	PRODUCTOS DE REACCION	73
4.2.	LBO	74
4.3.	Al-MONTMORILLONITA	75
4.4.	Pt/LBO	78
4.5.	Pt/Al-MONTMORILLONITA	79
4.6.	Pt/Al ₂ O ₃	80
4.7.	Pt/Ce-ZEOLITA Y	81
4.8.	COMPARACION DE LAS SELECTIVIDADES	84
5.	HIDROCONVERSION DEL n-HEXANO	89
5.1.	Pt/Ce-Al-MONTMORILLONITA	89
5.2.	Pt/Ce-ZEOLITA Y	91
5.3.	COMPARACION DE LAS SELECTIVIDADES	93
6.	HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO	93
6.1.	PRODUCTOS DE REACCION	95
6.2.	EVALUACION DE LOS SOPORTES	97
6.2.1.	LBO	97
6.2.2.	Al-MONTMORILLONITA	98
6.2.3.	ZEOLITA Y	99
6.3.	CATALIZADORES CON OXIDOS METALICOS	100
6.3.1.	NiO/Al-MONTMORILLONITA Y NiO/ZEOLITA Y	100

6.4.	CATALIZADORES SULFURADOS	105
6.4.1.	NiS _x /Al-MONTMORILLONITA Y NiS _x /ZEOLITA Y	105
7.	HIDROGENACION DEL 1-METILNAFTELENO	109
7.1.	PRODUCTOS DE REACCION	110
7.2.	CATALIZADORES CON OXIDOS METALICOS	110
7.2.1.	NiO/Al-MONTMORILLONITA Y NiO/ZEOLITA Y	110
7.3.	CATALIZADORES SULFURADOS	110
7.3.1.	SNi _x /Al-MONTMORILLONITA Y SNi _x /ZEOLITA Y	110
	CONCLUSIONES	113
	REFERENCIAS	115
	APENDICE A	119
	APENDICE B	123

RESUMEN GENERAL

ESTE TRABAJO COMPRENDE LA PREPARACION Y CARACTERIZACION DE ARCILLAS PILAREADAS A PARTIR DE BENTONITAS NACIONALES Y CATIONES INORGANICOS POLINUCLEARES DEL ALUMINIO. LA PREPARACION DEL AGENTE PILAREANTE SE REALIZO POR MEDIO DE LA HIDROLISIS DE SOLUCIONES DE CLORURO DE ALUMINIO. POSTERIORMENTE ESTA SOLUCION SE MANTUVO A 80° EN CONDICIONES DE REFLUJO. ESTO INCREMENTO, EN CORTO TIEMPO, LA POBLACION DE CATIONES POLINUCLEARES QUE AL INTERCAMBIARSE CON LA BENTONITA ORIGINAL PERMITIO LA PRODUCCION DE UN MATERIAL PILAREADO MAS ESTABLE. EL AREA ESPECIFICA Y LA DISTANCIA INTERLAMINAR DE LOS MATERIALES PREPARADOS MOSTRARON INCREMENTOS DE HASTA 800% Y 65% RESPECTIVAMENTE. DESPUES DE CALCINAR LAS ARCILLAS PILAREADAS SE OBSERVO QUE LA DESHIDROXILACION DE LOS PILARES OCURRE ENTRE 350 Y 500°C, TEMPERATURA EN LA QUE SE CONVIERTEN EN OXIDOS PARA FORMAR ASI UNA ESTRUCTURA ESTABLE. A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE LAS ARCILLAS PILAREADAS SE OBTUVO UNA ISOTERMA TIPO LANGMUIR LA CUAL PROPORCIONA INFORMACION DIRECTA DE LA ESTRUCTURA MICROPOROSA INTERLAMINAR CREADA POR LOS PILARES. LA CONTRIBUCION DE MICROPOROS ES ALREDEDOR DEL 67% DEL VOLUMEN POROSO TOTAL. LA MEDICIONES DE ACIDEZ MUESTRAN QUE LA ACIDEZ DEBIDA A LOS PILARES ES CONSIDERABLE Y ES SEMEJANTE A LA PRESENTADA POR LAS ZEOLITA Y. LAS PRUEBAS DE HIDROCONVERSION DE PARAFINAS CON CATALIZADORES PREPARADOS EN BASE A LAS ARCILLAS PILAREADAS MUESTRAN MAYORES SELECTIVIDADES HACIA CICLICOS Y AROMATICOS QUE LAS ALCANZADAS POR CATALIZADORES SOPORTADOS EN ZEOLITAS Y. LOS RESULTADOS INDICAN QUE EL EFECTO DE LAS DIMENSIONES ESTRUCTURALES DE LAS ARCILLAS PILAREADAS EN LA DISTRIBUCION DE PRODUCTOS ES IMPORTANTE. SE EVALUARON ADEMAS DOS REACCIONES DE COMPUESTOS MODELOS REALACIONADOS CON LOS CRUDOS DEL PETROLEO. LA REACCION DE HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO CON LAS ARCILLAS PILAREADAS Y ZEOLITAS Y DIO ACTIVIDADES SIMILARES. LOS RESULTADOS DE CATALIZADORES DE NIO SOPORTADO EN ESTOS MATERIALES MUESTRAN TENDENCIAS SIMILARES, SIN EMBARGO, LA ACTIVIDAD DE NIO/ZEOLITA Y ES MAYOR DEBIDO A UN MEJOR BALANCE SOPORTE METAL. LAS FORMAS SULFURADAS DE ESTOS CATALIZADORES INDICAN MEJORES SELECTIVIDADES HACIA PRODUCTOS DE HIDRO-ROMPIENTO. ES IMPORTANTE RECALCAR QUE LOS RESULTADOS PRESENTADOS, TANTO DE CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA POROSA COMO DE EVALUACION CATALITICA MUESTRAN POR PRIMERA VEZ UN ANALISIS DETALLADO DE LA REGION INTERLAMINAR ASI COMO SU EFECTO EN LA SELECTIVIDAD EN CONDICIONES DE REACCION.

CAPITULO I

INTRODUCCION GENERAL

RESUMEN: EN ESTE CAPITULO A MANERA DE INTRODUCCION GENERAL SE PRESENTA UNA CLASIFICACION GENERAL DE LAS ARCILLAS Y SE DESCRIBEN LAS PRINCIPALES PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LOS SILICATOS LAMINARES, EN PARTICULAR DE LOS SILICATOS LAMINARES DIOCTAEDRICOS DEL TIPO ESMECTITA EN EL CUAL ESTA INCLUIDA LA MONTMORILLONITA. SE PRESENTA TAMBIEN UNA REVISION BIBLIOGRAFICA DE LOS ESTUDIOS REPORTADOS SOBRE ARCILLAS PILAREADAS PRACTICAMENTE DESDE SU INICIO Y DE LA HIDROLISIS DEL CLORURO DE ALUMINIO, A PARTIR DE LA CUAL SE OBTIENEN LOS POLICACIONES QUE SE UTILIZAN COMO PILARES EN LA PREPARACION DE ARCILLAS. POR ULTIMO SE INCLUYEN LOS OBJETIVOS PRINCIPALES PLANTEADOS PARA ESTE TRABAJO.

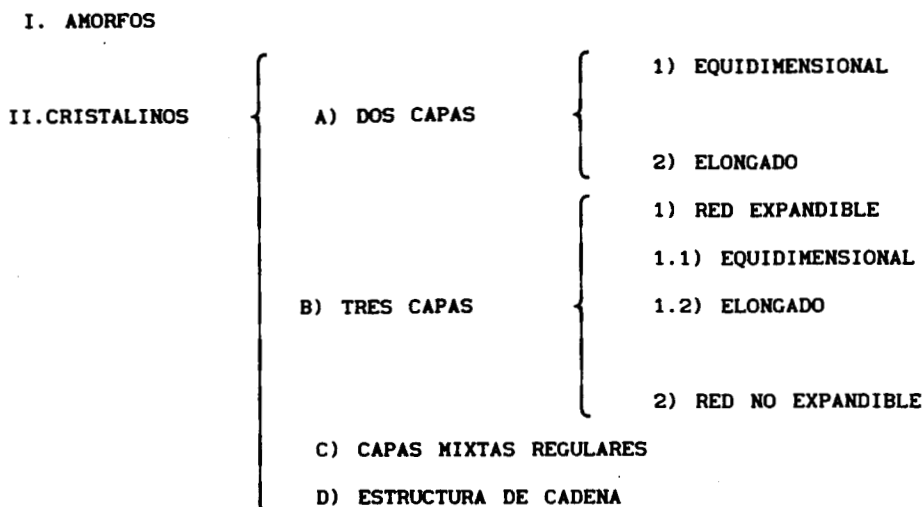
1. INTRODUCCION

1.1. ARCILLAS

El término *arcilla* se emplea en la denominación de rocas, para designar materiales finamente divididos compuestos por grupos limitados de minerales cristalinos conocidos comúnmente como arcillas minerales. También se usa como un indicador de tamaño de partícula, de ciertos suelos y minerales, usualmente aquellos con tamaño máximo de $2\ \mu$.

Aunque es difícil dar una definición precisa de lo que son las arcillas, se puede decir que están constituidas por minerales arcillosos y no arcillosos. El primer grupo lo forman silicatos hidratados de aluminio, magnesio y hierro, principalmente. Estos, por acoplamiento, constituyen la red cristalina de la arcilla. Los minerales no arcillosos tienen composición variable y normalmente constituyen impurezas.

En 1953, Grim (1) reportó la siguiente clasificación de minerales arcillosos:



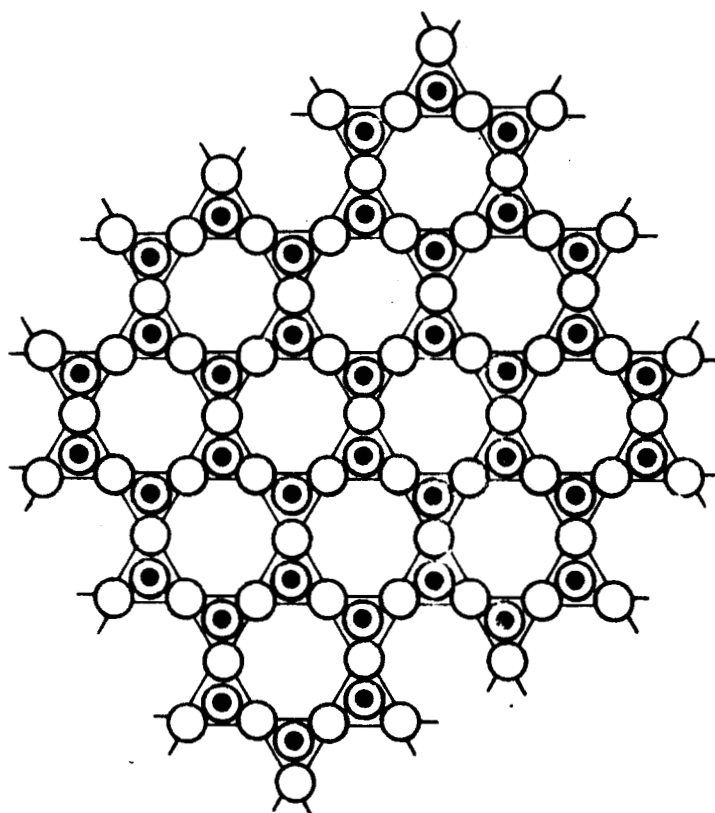
1.2. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE SILICATOS LAMINARES

El número de los silicatos es muy grande, ya que sus componentes pueden combinarse en relaciones cuantitativas muy diversas. Debido a esto, se clasifican en base a la estructura, ya que ciertos grupos están determinados por principios estructurales característicos.

El elemento estructural fundamental de todos los silicatos es el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Varios de estos elementos pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados y mantenerse unidos unos a otros. Uno de los tipos de estructura más comunes lo constituye la red estratificada (estructura en hojas o filosilicatos), es decir anillos séxtuples de tetraedros unidos bidimensionalmente unos a otros en planos reticulares infinitos: $\infty(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ (Fig. 1.1). En los planos reticulares sólo se encuentran caras de tetraedros, mientras que las puntas de los tetraedros, con valencias libres, emergen en el espacio (2). Este tipo de red se observa en los minerales del tipo de Micas (Mica, Clorita, Talco, Caolinita, etc.).

La estructura de los minerales arcillosos, y en general de las arcillas, está compuesta de láminas bidimensionales, paralelas y alternadas, formadas de silicio tetraédrico y aluminio octaédrico.

Otra característica común de estos minerales es que contienen una o dos capas hexagonales de tetraedros enlazados compuestos de SiO_4 . Por



○ OXIGENO
● SILICIO

Figura 1.1. Red estratificada de tetraedros SiO_4 . Los anillos séxtuples de tetraedros unidos bidimensionalmente unos a otros en planos reticulares infinitos: $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

medio de procesos de condensación-polimerización es posible que reaccione una o bien dos capas de $(\text{SiO}_3(\text{OH}))_n$ con una capa octaédrica de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$, resultando silicatos laminares tipo Kandita o bien tipo Esmeclita (3).

La relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla permite clasificar a los silicatos laminares como 2:1 o bien 1:1. El grupo de arcillas tipo Esmeclita en los cuales una lámina está compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica está constituido por silicatos laminares 2:1 típicos. Por otra parte, los minerales arcillosos del tipo Caolinita están formados por el acoplamiento de una capa tetraédrica con una capa octaédrica (clasificación 1:1) (Fig. 1.2).

Los silicatos laminares en los cuales todas las posiciones octaédricas posibles están ocupadas se conocen como *octaédricos* o bien *trioctáedricos*, mientras que aquellos en los que solamente dos tercios de las posiciones posibles se encuentran ocupadas, se llaman *heptaédricos* o *diocáedricos* (Fig. 1.3).

1.3. SILICATOS LAMINARES TIPO ESMECLITA

La composición ideal de este tipo de silicatos laminares corresponde a láminas con tres capas constituidas básicamente por $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. A través de sustituciones isomorfas en dicha estructura se puede generar un desequilibrio de carga. Por ejemplo, la sustitución de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} y de Si^{4+} tetraédrico por Al^{3+} genera deficiencias de carga.

La principal característica estructural de las arcillas tipo Esmeclita es que tanto el agua como otras moléculas polares, incluyendo moléculas orgánicas, pueden penetrar dentro del espacio interlaminar causando una expansión de la red en la dirección del eje c. Este fenómeno se debe a que las láminas paralelas que constituyen este grupo de arcillas están unidas por medio de fuerzas de van der Waals y otras fuerzas electrostáticas. La magnitud de las fuerzas de unión depende de la carga aniónica sobre la superficie de las láminas y de su compensación por los cationes interlaminares. Además, el espacio interlaminar de arcillas completamente deshidratadas puede depender del tamaño de los cationes interlaminares presentes. Las deficiencias de carga típicas en las láminas son del orden

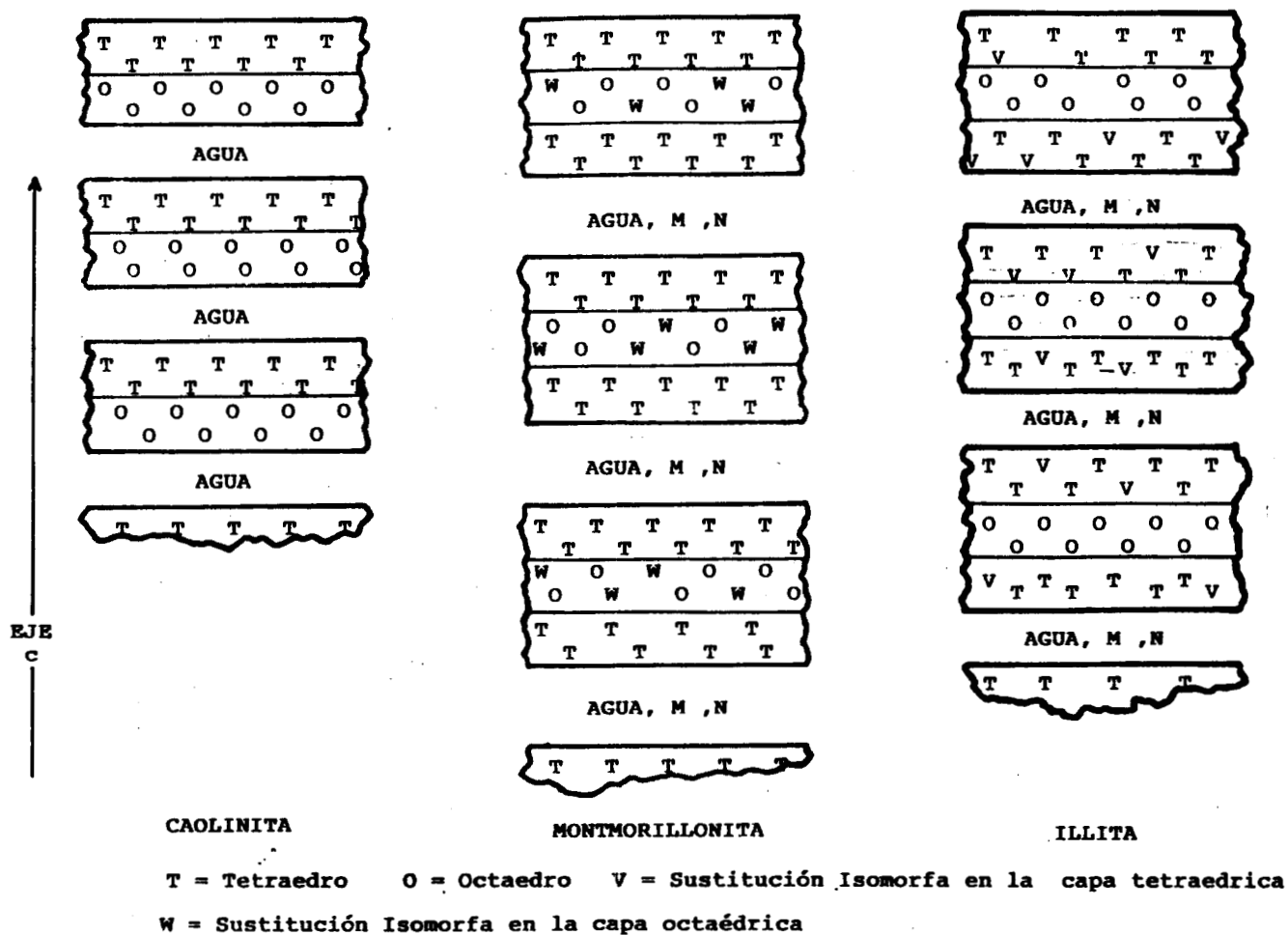


Figura 1.2. Estructura simplificada de minerales arcillosos del tipo 1:1 (Caolinita) y 2:1 (Montmorillonita, Illita). Estos tres ejemplos constituyen los principales tipos de arcillas.

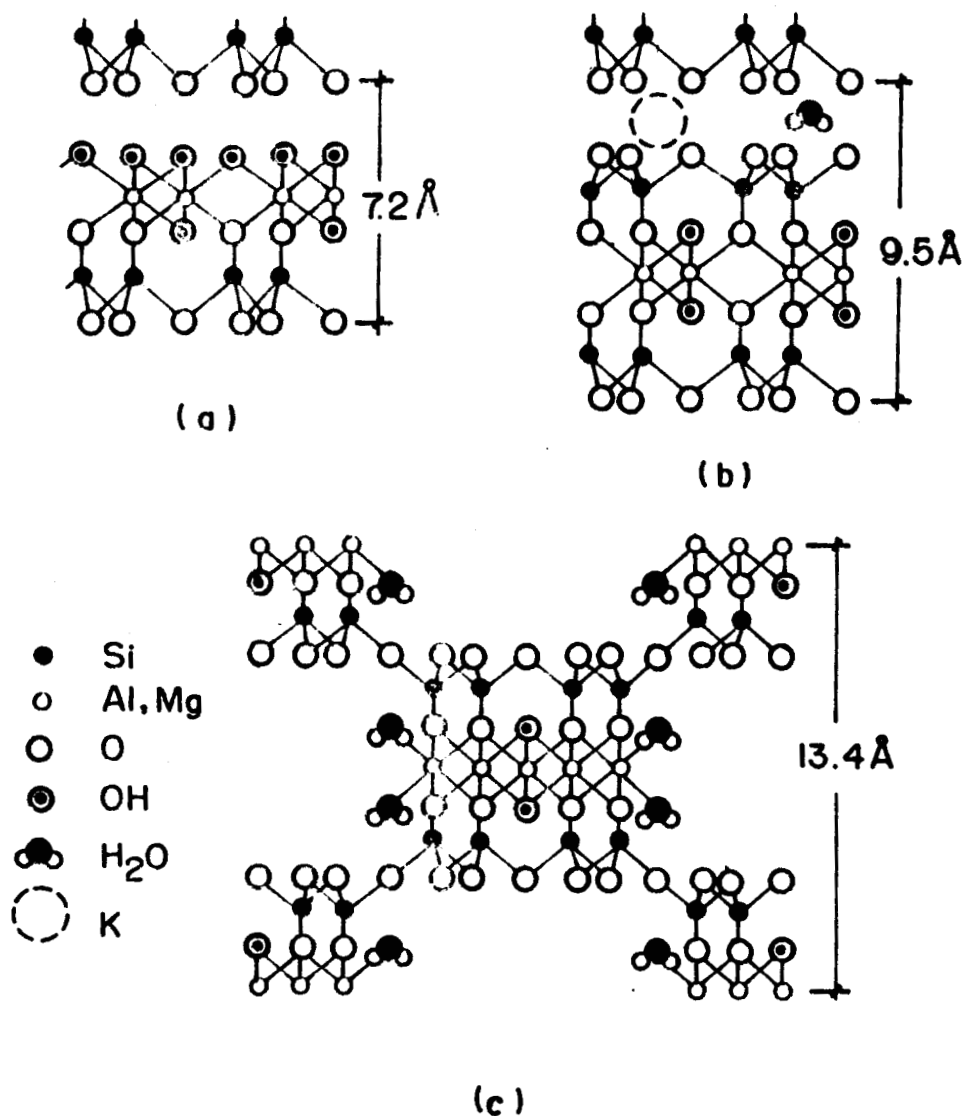


Figura 1.3. Estructura laminar en dos capas encontrada en las Kanditas (a). Estructura en tres capas presentada en las Micas, las Vermiculitas, las Esmeclitas, el Talco y la Pirofilita (b). Sección en el plano ab de la Atapulgita.

de 0.4 a 1.2 $\bar{e}$ por Si_2O_5 .

Si las especies que se pretende intercalar son no polares, la expansión de arcillas tipo Vermiculitas, las cuales se derivan del Talco y la Pirofilita, y de arcillas tipo Esmeclita no es usual. Sin embargo, con cationes inorgánicos es posible crear un espacio interlaminar permanentemente abierto, produciendo entonces materiales expandidos tipo malla molecular capaces de adsorber moléculas polares y no polares.

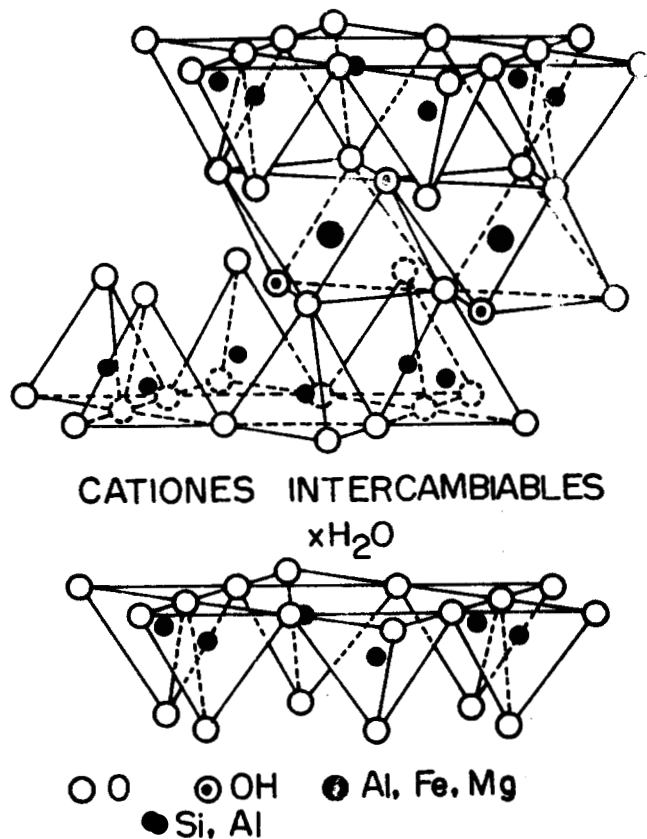
1.3.1. MONTMORILLONITA

La Montmorillonita (de Montmorillon, Francia) es un filosilicato dioctaédrico 2:1 de color blanquecino grisáceo o amarillento. Su carga laminar se origina de la sustitución de Al^{3+} octaédrica por Mg^{2+} . Los cationes hidratados sobre las superficies interlaminares de los minerales originales pueden reemplazarse casi por cualquier catión utilizando técnicas simples de intercambio iónico. *

Según varios autores (4-7), la unidad laminar de una Montmorillonita consiste de tres capas: Una octaédrica de hidrargilita-brucita $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Mg}(\text{OH})_2]$ incluida entre dos capas tetraédricas de silicio y de oxígeno. Estas capas están combinadas de tal forma que los extremos de los tetraedros de silicio de la primera y la tercera capa forman parte de los octaédros de la segunda capa, con átomos de oxígeno en lugar de hidroxilos. Las láminas de esta arcilla son continuas en las direcciones de los ejes a y b y están apiladas una encima de otra en la dirección del eje c (Fig. 1.4).

La característica estructural más sobresaliente de la Montmorillonita es que tanto el agua como otras moléculas polares, orgánicas e inorgánicas, pueden penetrar entre las capas elementales causando una expansión de la red en la dirección del eje c . La dimensión de este eje varía desde 9.6 Å hasta una separación casi completa.

El aluminio y algunas veces el fósforo pueden sustituir al silicio en coordinación tetraédrica, mientras que el magnesio, el hierro, el zinc, el níquel y el litio pueden sustituir al aluminio en coordinación octaédrica. A través de este tipo de sustituciones, por ejemplo, Mg^{2+} por Al^{3+} y Al^{3+} por Si^{4+} , la red está siempre eléctricamente desbalanceada. Generalmente, esto se compensa por medio de sustituciones internas entre las capas



(a)

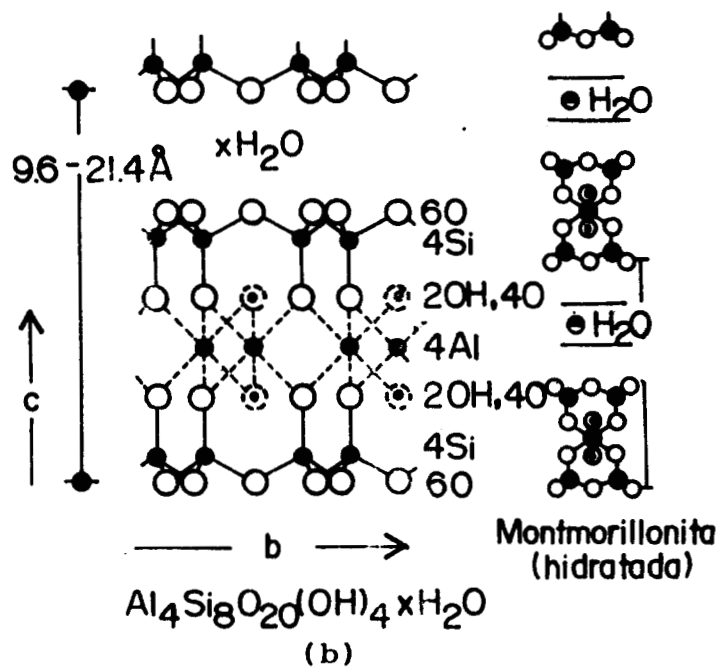


Figura 1.4. Estructura de la Montmorillonita (a). Representación tridimensional de una lámina de Montmorillonita y su espacio interlaminar (b). Representación de la fórmula $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4xH_2O$

tetraédricas y octaédricas, aunque la carga neta de la red permanezca aproximadamente igual ($\approx 0.66 \bar{e}$ /unidad de celda). Esta deficiencia de carga se balancea con cationes intercambiables adsorbidos entre las capas unitarias y alrededor de sus orillas.

La Montmorillonita es el constituyente predominante de la Bentonita, sin embargo, otras arcillas como la Illita y la Caolinita, así como una cantidad variable de minerales pueden estar presentes en ésta. En general, la composición de la propia Montmorillonita varía de una Bentonita a otra, ya sea en su red o bien en la naturaleza de los iones intercambiables.

El término Bentonita fue aplicado por vez primera por Knight a una clase particular de arcilla descubierta hacia finales del siglo XIX cerca de Fort Benton, Wyoming. En la actualidad, Bentonita es el nombre comercial común de un grupo de arcillas finamente divididas que contiene no menos del 85% de Montmorillonita. Existen dos tipos principales, la Bentonita Sódica, comúnmente conocida como Wyoming o "Western", la cual es altamente expandible en agua, obteniéndose una sustancia tixotrópica gelatinosa con fuertes propiedades coloidales. El sodio es su principal catión intercambiable. El segundo tipo está constituido por la Bentonita Cálcica o "Southern", que se caracteriza por expansiones despreciables en agua y porque su principal catión intercambiable es el calcio.

1.4. MONTMORILLONITAS PILAREADAS

Las Bentonitas han tenido aplicación en la extracción y refinación del petróleo desde las etapas iniciales de esta industria. Se usan junto con las baritas como lodos de perforación, sin embargo, su uso como catalizadores se limitó al periodo previo a la propagación de silicoaluminatos sintéticos como catalizadores de rompimiento. Con el advenimiento de los silicoaluminatos cristalinos (zeolitas), dotados de propiedades tipo malla molecular y sitios activos con características controlables, las arcillas naturales no reunían los requisitos necesarios para competir.

En los últimos años han aparecido reportes sobre métodos de preparación de montmorillonitas pilareadas (*Pillared Montmorillonites*). Debido a las características propias de las arcillas dioctaédricas se puede modificar a voluntad la distancia interlamina, obteniendo así materiales

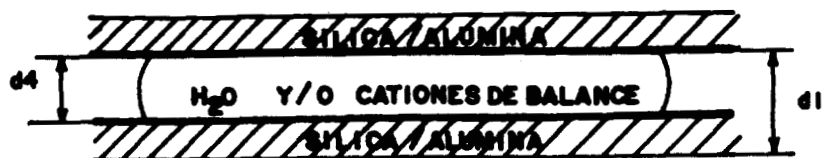
con propiedades tipo malla molecular. Esto ha causado un interés renovado en el estudio de arcillas modificadas, puesto que se parecen a las zeolitas, con la diferencia de que se obtienen a partir de minerales abundantes en la naturaleza, y de que no es necesario utilizar un esquema complejo de síntesis como en el caso de los aluminosilicatos cristalinos sintéticos.

El concepto de arcillas expandidas basadas en esmectitas fue planteado hace más de 25 años por Barrer y MacLeod (8). En las primeras preparaciones se usaron cationes orgánicos como agente pilareante, p.ej. tetralquilamonio, encontrándose que el material expandido era capaz de actuar como malla molecular, principalmente para la adsorción de moléculas orgánicas. El uso de reactivos orgánicos en la preparación de este tipo de materiales fue revisado recientemente por Barrer (3) y por Pinnavaia (9). Las aplicaciones catalíticas de estas arcillas expandidas están limitadas por su baja estabilidad térmica, que difícilmente alcanza los 450°C (47).

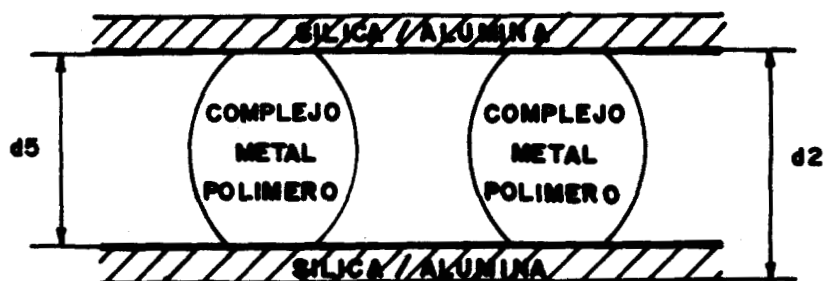
Más recientemente, diferentes métodos de preparación de arcillas pilareadas altamente estables han sido reportados en la literatura. Brindley *et al.*, (10,11) fueron los primeros en publicar que hidroxí-cationes del aluminio y del zirconio pueden situarse dentro del espacio interlaminar de montmorillonitas a través de intercambio iónico. Este proceso produce arcillas pilareadas con estabilidad térmica relativamente buena.

En principio, cualquier ión cargado positivamente puede ser intercambiado. Por ejemplo, las preparaciones con cromo y titanio permiten obtener arcillas con poros grandes. Una comparación rápida de los resultados reportados muestra que la calidad del sólido resultante -determinada por la magnitud del espacio interlaminar ($d(001)$), la estabilidad térmica y las propiedades catalíticas- depende fuertemente de la química de la solución utilizada para la intercalación. Sin embargo, pocos casos se entienden completamente desde un punto de vista químico

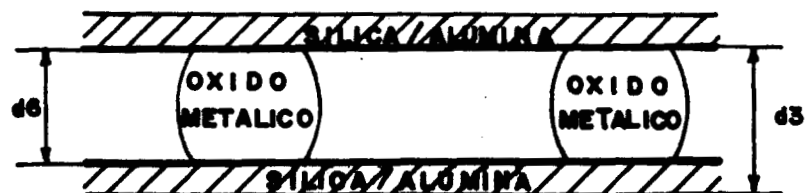
La magnitud del espacio interlaminar en estos materiales está determinada por las dimensiones moleculares del catión intercalado, mientras que la distancia entre pilares (densidad de pilares), es función de la densidad de carga de la arcilla. De esta forma, la incorporación e inmovilización de cationes polinucleares dentro de la arcilla permite la formación de materiales con alta porosidad (12) (Fig. 1.5).



Montmorillonita Natural



Al-Montmorillonita



Al-Montmorillonita Calcinada

Figura 1.5. Representación del proceso de pilareo. La Montmorillonita Natural se intercambia con complejos hidroxialumínicos y posteriormente se calcina para obtener así una estructura microporosa interlaminar.

En general, los métodos de preparación de estos nuevos materiales pueden resumirse en dos:

- (a). El método de formación *in situ*, en el cual un catión polinuclear se produce dentro de la arcilla por medio de una transformación debida a manipulaciones del pH de la mezcla.
- (b). El método de entrecruzamiento, en el cual el catión metálico polinuclear se prepara por separado y posteriormente se intercambia con materiales arcillosos.

Desde entonces, tanto la formación como la preparación de hidroximetálico-Montmorillonitas y especialmente hidroxial-Montmorillonitas se han estudiado extensivamente. En particular, las arcillas intercambiadas con complejos catiónicos del aluminio y del zirconio pueden tomarse como modelos en la preparación de estos materiales. Los factores químicos y físicos que tienen influencia predominante sobre el grado de intercambio dentro de la arcilla son la concentración, el pH de la solución -ya que generalmente controla la distribución de las especies iónicas en solución-, la presencia de otros iones y las limitaciones difusionales.

El intercambio en los silicatos laminares depende de la carga y el tamaño de los cationes a intercambiar (13,14). La selectividad hacia el catión intercambiado es proporcional a la carga de las especies, mientras que la velocidad de intercambio es inversamente proporcional al tamaño de las mismas.

La distribución de las especies poliméricas catiónicas dentro de la arcilla depende de las posibles limitaciones difusionales, además de la competencia con otros cationes. Todo esto está relacionado con las condiciones de preparación.

Un material preparado de tal forma que contenga partículas grandes de arcilla, aparece menos cristalino que el preparado a partir de partículas muy pequeñas. El área superficial decrece cuando se incrementa el tamaño de las partículas de arcilla. Vaughan *et al.* (15) enfatizan la importancia de usar partículas pequeñas.

La influencia de la distribución de pilares sobre la estabilidad térmica de una arcilla pilareada se explica en términos de la distancia promedio entre pilares, y por lo tanto la facilidad de sinterizado depende también de esta distribución. La estabilidad térmica es una determinación indirecta que depende de las condiciones experimentales del intercambio.

El efecto de la temperatura de intercambio de arcillas pilareadas con Al ó Zr fue investigado por Bartley y Burch (16,17). Estos autores observan mejor estabilidad térmica con las arcillas pilareadas preparadas a partir de soluciones de $ZrOCl_2$ mantenidas en reflujo.

Para este caso, está generalmente aceptado que la hidrólisis parcial del cloruro de zirconio produce el catión tetramérico $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ (18), sin embargo, la identidad del agente pilareante aún es debatida.

A continuación se presenta un revisión sobre la preparación de policationes en oase a la hidrólisis de sales del aluminio, los que fueron utilizados como agentes pilareantes en este trabajo.

1.5. HIDROLISIS DE SALES DE ALUMINIO

El estudio de la hidrólisis de sales de aluminio ha sido objeto de numerosas investigaciones. El conocimiento de la formación y el tipo de iones poliméricos del aluminio es importante en estudios de formación del suelo, así como para investigaciones de nuevos procesos de eliminación de coloides y de material orgánico de aguas residuales a partir de coagulación y floculación.

En soluciones de baja acidez, los iones de aluminio se polimerizan para formar compuestos polinucleares hidroxiaacuosos con átomos de aluminio unidos uno a otro probablemente por medio de puentes tipo diol (19). Debido a este comportamiento es posible que existan en equilibrio iones polinucleares con diversos grados de polimerización, desde un simple monómero hasta alúmina coloidal hidratada.

Gracias a las numerosas investigaciones sobre la hidrólisis de soluciones acuosas de este tipo de sales, se ha concluido que iones complejos del aluminio están presentes en solución, aunque no se ha logrado un acuerdo general en cuanto a las especies exactas presentes. Matijevic (20) asegura que el complejo $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ está presente en algunos cristales de soluciones de sales básicas del aluminio, mientras que para Johansson (21) el complejo presente es $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$. En general se puede asegurar que el tamaño de los complejos formados depende notablemente del grado de hidrólisis.

Estudios reportados sobre las extracciones de formas poliméricas del aluminio por medio de 8-quinolato muestran que el método es selectivo para

iones de bajo peso molecular, pero que la distinción entre formas del aluminio extraíble y no extraíble no es clara. Dicho método está basado en el principio de que la reacción entre iones mononucleares del aluminio y 8-quinolinol es instantánea, mientras que con las formas polinucleares hidroxialumínicas ocurre más lentamente. Usando soluciones diluidas de AlCl_3 neutralizadas total y parcialmente con soluciones de NaOH , y basándose en el método de extracción con 8-quinolato, Turner (22) reporta algunas técnicas para distinguir tres formas de iones del aluminio en solución: iones mononucleares, iones polinucleares y fase sólida.

Por medio de mediciones de dispersión de rayos X a bajo ángulo, Rausch y Bale (23) demostraron que para soluciones con diferentes relaciones OH/Al , específicamente entre 1.5 y 2.3, existe un marcado incremento en el valor calculado de peso molecular promedio de las formas de aluminio presentes en solución. El radio de giro calculado a partir de dichas mediciones está de acuerdo con el catión propuesto por Johansson.

También se reporta que a valores de pH alrededor de 3, se produce una hidrólisis del ión para generar formas polinucleares solubles, las cuales se llaman comunmente hidroxipolímeros (24).

Bottero *et al.*, (25) reportan un estudio muy completo sobre la naturaleza y composición de las especies aluminicas presentes en solución acuosa. Basados en mediciones espectroscópicas de ^{27}Al -NMR, estos autores detectan señales correspondientes a iones aluminio en coordinación tetraedral que atribuyen al polímero $\text{Al}_{12}^{\text{VI}}(\text{OH})_{24}\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ propuesto por Johansson (21), y a iones aluminio en coordinación octaedral, presentes en especies monoméricas como $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Posiblemente el ion aluminio (Al^{IV}) del polímero se encuentre localizado en el centro de una estructura con ambiente simétrico, por lo que el gradiente del campo eléctrico es muy débil. En cambio, los doce iones aluminio (Al^{VI}) en coordinación octaedral se encuentran probablemente en ambiente no simétrico, porque el gradiente de campo eléctrico está presente y puede deformar la geometría octaédrica. La Figura 1.6 presenta un modelo de dicha estructura. La presencia de estas especies es fuertemente dependiente de la relación (OH/Al) . Entre las especies identificadas como posiblemente presentes en solución se encuentran las siguientes: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{10-x}^{(6-x)+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ y $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$.

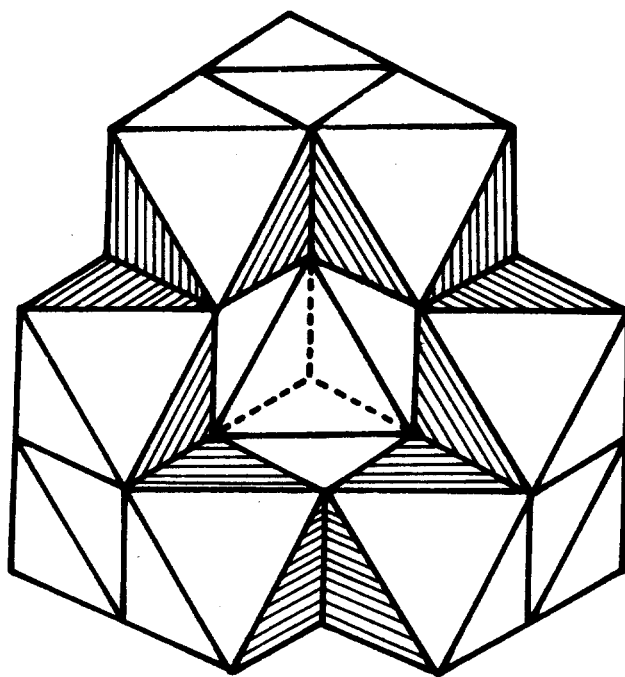


Figura 1.6. Representación simplificada del catión $[Al_{14}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ propuesto por Johansson (21). El tetraedro de átomos de oxígeno en el centro del grupo contiene los cuatro átomos coordinados de aluminio.

Bottero et al., (25) proponen la fórmula $Al_{13}(OH)_{28}O_4(H_2O)_8^{3+}$ como una modificación al catión polimérico propuesto por Johansson (21). Este polímero tiene simetría esférica. Los átomos de aluminio octaedral se encuentran equidistantes del átomo de aluminio central en coordinación tetraedral. Además, la distancia entre átomos vecinos de aluminio octaedral es constante. El radio iónico hidratado de este polímero corresponde a 12.6 Å, obtenido por medio de mediciones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (26), sin embargo, dicho radio fue también estimado por Johansson (21), quien reportó un valor igual a 5.4 Å en la fase cristalina.

1.6. SECADO DEL PRODUCTO

Durante el secado de las arcillas pilareadas es posible que ocurra la deshidroxilación de los pilares, por lo que el enlace entre los pilares y la arcilla pasa de iónico a ser casi covalente, generándose una contracción de los pilares y una subsecuente estabilización de la red porosa del material final (27).

Se han propuesto varios métodos para el secado de arcillas pilareadas (28,29). Entre estos se incluyen el secado por "spray", el secado en horno y el secado en frío. Pinnavaia et al. (30) comparan estos tres métodos y reportan una influencia notable en la porosidad del material final. En este sentido, la elección del método de secado parece ser más importante por su efecto en la porosidad de la arcilla pilareada que la elección del agente de expansión o de la carga de las láminas de la arcilla. Sin embargo, existen discrepancias sobre cual es la causa principal de la capacidad adsorptiva de los materiales pilareados secados por los diferentes métodos. Una explicación reciente (47) sugiere que durante el secado en frío se produce un desorden parcial de la arcilla, mientras que el secado en horno provoca la compactación de los materiales, los cuales son degradados al molerse y tamizarse, ya que son destruidos parcialmente. Esto causa un decrecimiento en la línea de difracción (001).

1.7. PROPIEDADES DE ADSORCION

Como se mencionó, la capacidad de adsorción de las arcillas pilareadas varía según el método de secado. Tomando el caso ideal, la estructura porosa de una arcilla pilareada está determinada por el tamaño de los pilares, resultando una porosidad semejante a la de una zeolita bidimensional con aberturas de poro entre 9 y 11 Å. Las isothermas de adsorción de N₂ de estos materiales pueden analizarse con la suposición de poros cilíndricos o poros planos, puesto que, según Vaughan y Lussier (31), entre el 70 y 80% de la superficie se debe a los microporos.

El cálculo del área específica de las Montmorillonitas expandidas a partir de las isothermas de adsorción de N₂ ha sido reportado por varios autores. Sin embargo, no fue sino hasta fecha reciente cuando se ha logrado un acuerdo más o menos general en el uso de la isoterma de adsorción de Langmuir para efectuar dicho cálculo. Por ejemplo, Shabtai *et al.* (32) en 1980, usaron el modelo Langmuir debido a que sus cálculos con el modelo BET presentan curvatura. Ocellí (33) también en 1980, reportó que sólo el modelo Langmuir presenta una buena correlación lineal, pues el proceso de expansión de las Montmorillonitas genera una microporosidad interlamina. Posteriormente, Shabtai *et al.* (34), en 1984, concluyeron que, a causa de las restricciones estéricas, el modelo Langmuir presenta mejores resultados en el cálculo del área específica de estos materiales.

Otros autores como Shabtai *et al.* (28) en 1980, Ocellí (35) en 1984, Murali Dhar *et al.* (36) en 1986 y Sterte *et al.* (37) en 1988, presentan áreas específicas de materiales expandidos calculadas según el modelo BET.

Por otra parte, en las muestras calcinadas a 800°C, la superficie BET es menor a la calculada del volumen acumulativo de poros por el método BJH (38). También el área superficial residual de los sólidos calcinados a temperaturas altas puede parecer menor.

1.8. ESTABILIDAD TERMICA

La aplicación de las arcillas pilareadas como catalizadores requiere alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Esta última se sabe que es función de los cationes interlaminares de las arcillas (29).

Las láminas de las arcillas son muy estables, por lo que el colapso de

la estructura se atribuye generalmente al sinterizado de los pilares (39,40). Este proceso se controla por dos factores que son la densidad de pilares y su distribución dentro de la partícula.

El colapso del material producido puede causar disminución en el área superficial o destrucción total de la estructura. La distancia interlaminar puede mantenerse, pero la distribución de tamaño de poros se translada a diámetros más grandes.

A medida que el material se calcina, los datos de área superficial contra tiempo muestran un decaimiento característico hasta llegar a un valor límite. Fuentes et al. (41) indican que el uso de un modelo generalizado de ley de potencia ajusta los datos experimentales. El orden del proceso de sinterizado en todos los casos es 1. Los datos de área superficial contra temperatura se correlacionan por una ecuación de equilibrio de primer orden indicando que el fenómeno de sinterizado es simple.

Sin embargo, es difícil establecer conclusiones definitivas de la estabilidad térmica de arcillas pilareadas por la comparación de datos experimentales. Parece ser que las arcillas intercambiadas con Zr presentan mejor resistencia a la temperatura que las preparadas a partir de cationes del aluminio.

Se ha mencionado también que la calcinación de estos materiales produce un óxido; por ejemplo se reporta la presencia de ZrO_2 detectado por espectroscopía infrarroja en arcillas pilareadas preparadas con Zr y calcinadas a 600-700°C. La oxidación cuidadosa de los pilares se utiliza actualmente para estabilizar las estructuras, pues la destrucción de los pilares tiene similitud con el sinterizado de óxidos puros.

1.9. ACIDEZ DE ARCILLAS PILAREADAS

Existe un acuerdo general respecto a la existencia de sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis en las arcillas pilareadas. A 400°C, la acidez es principalmente del tipo Lewis (40,42-44). Estudios de termodesorción programada de NH_3 demuestran que la acidez se incrementa con el número de pilares (43). Durante la calcinación los sitios tipo Brönsted desaparecen debido a la migración de protones del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica, donde se neutraliza la carga negativa debida a las

sustituciones isomorfas (45,46). Los tratamientos con bases fuertes como NH_4OH , o con otras soluciones alcalinas pueden extraer esos protones y regenerar la capacidad de intercambio de la arcilla.

Figueras (47) reporta la siguiente clasificación de sitios ácidos:

1). Sitios de intercambio iónico no ocupados por los pilares. Estos representan aproximadamente el 30% de la capacidad de intercambio catiónico inicial de la arcilla.

2). Uniones $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$.

3). Sitios ácidos debidos a la hidrólisis de los pilares.

1.10. PROPIEDADES CATALITICAS DE ARCILLAS PILAREADAS.

a). Refinamiento del Petroleo

Shabtai *et al.* (28,43) desarrollaron la idea de que las arcillas intercaladas pueden aplicarse en el craqueo de crudos pesados. Esto se debe a que muestran mayor reactividad que las zeolitas hacia moléculas voluminosas como 1-isopropilnaftaleno y dodecahidrotrifenileno, por lo que ha sugerido su aplicación como catalizadores selectivos de forma.

En reacciones de rompimiento de moléculas como decalina y perhidrofenantreno, la gran actividad hacia el craqueo se relaciona con la estructura de las arcillas pilareadas (28).

Otros estudios reportan que la alta actividad hacia el rompimiento de hidrocarburos está asociada con la naturaleza de los cationes utilizados para pilarear la estructura de las arcillas (42).

Pinnavaia *et al.* (30) reportan que en la desalquilación de isopropilnaftaleno las arcillas pilareadas secadas en frío no se desactivan rapidamente, a diferencia de las secadas en aire.

Utilizando la conversión de cumeno como reacción modelo, se observa que la selectividad es función de los tratamientos térmicos del sólido. Sobre una muestra fresca, la reacción principal es la desalquilación hacia benceno y propeno, mientras que con un catalizador regenerado en aire a 500°C los productos de reacción corresponden a la deshidrogenación de cumeno. Sin embargo, la desactivación se ve acelerada después de la regeneración. De aquí, que la formación de coque pueda seguir varias rutas, una de ellas puede incluir la polimerización del α -metilestireno.

Occelli (35) reporta la selectividad hacia el rompimiento obtenida con

arcillas pilareadas desordenadas, encontrando también que la actividad es similar a la que presenta un catalizador de alúmina amorfa. Sin embargo, la producción de coque es mayor en los materiales pilareados que en las zeolitas y en la alúmina. Como explicación se plantea que la producción de coque es consecuencia de la macroporosidad de las arcillas pilareadas y posteriormente desordenadas debido a que las moléculas aromáticas pueden adsorberse rápidamente y su interacción con los sitios ácidos tipo Lewis puede facilitar la policondensación de centros aromáticos así como la formación de coque e hidrógeno.

El mismo autor atribuye la selectividad de las arcillas pilareadas hacia LCGO (Ligth Cycle Gas Oil) a la microporosidad de estos materiales. En la alquilación de aromáticos se presenta actividad moderada. Por otra parte, en la conversión de gasoleo la selectividad depende del tamaño de las moléculas reaccionantes y de la estructura porosa del catalizador.

Una causa importante de la desactivación de los catalizadores de rompimiento es la deposición de metales contenidos en las fracciones pesadas de los crudos, como el vanadio y el níquel. En estas condiciones, se ha reportado que las arcillas presentan mejor resistencia al envenenamiento que las zeolitas comerciales (48).

En el hidroprocesamiento de hidrocarburos, las arcillas pilareadas presentan resultados contradictorios. La conversión alcanza el 55% para isomerización y un 20% para el rompimiento. En estos casos, el cromo presenta un efecto benéfico sobre la actividad.

Para la hidroisomerización de parafinas se han obtenido muy buenos resultados con arcillas sintéticas (49-52), en las cuales el aluminio en coordinación octaédrica se sustituye por Ni^{2+} . El intercambio con hidroxilaciones del aluminio incrementa el área superficial y la actividad catalítica.

Durante la conversión de trimetilbencenos la actividad decae con el tiempo de reacción, sin embargo, cuando se preparan catalizadores del tipo Pd/Al-Montmorillonita la actividad se estabiliza por efecto del metal (53).

Recientemente, Otterstedt *et al.* (54) reportan un estudio muy completo sobre el rompimiento de aceites pesados con arcillas pilareadas y plantean su posible uso como matrices para catalizadores de estas reacciones.

b). *Reacciones Catalíticas Ácidas.*

La conversión de metanol muestra un patrón de productos más cerrado que el obtenido con una zeolita Y. La actividad inicial es alta, pero decrece rápidamente (55) y, nuevamente, la selectividad depende de las condiciones de preparación. Se observa una relación inversa entre la conversión de hidrocarburos y el área superficial de la arcilla.

Thomas *et al.* (56-59) estudiaron varias reacciones con arcillas expandidas. La hidratación de olefinas se lleva a cabo de manera estequiométrica, reaccionando solamente el agua que contiene el sólido.

Las montmorillonitas pilareadas resultan buenos catalizadores para la esterificación de alcoholes a 190°C.

c) *Otras aplicaciones.*

Arcillas pilareadas con cromo se han usado para la deshidrogenación del ciclohexano, presentando mejor actividad que los catalizadores comerciales del tipo $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60).

La intercalación de $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)^+$ en hectoritas permite un catalizador para hidrogenación (61).

Las arcillas pilareadas con polioxicaciones del hierro pueden ser sulfurados para obtener pilares sulfurados estables y actividades convenientes para la desmetalización de los crudos del petróleo (62).

Por otra parte, la utilización de arcillas pilareadas como membranas selectivas para el intercambio iónico fue reportada recientemente por Itaya y Bard (63). En estos procesos se observan altas velocidades de transporte, siendo el comportamiento de estos materiales cercano al de las membranas ideales, aún a altas concentraciones iónicas.

2. OBJETIVOS PRINCIPALES

Los objetivos planteados para este trabajo se pueden resumir en la preparación y caracterización de arcillas pilareadas del tipo Al-Montmorillonitas.

La metodología de preparación se dividió principalmente en dos partes: La preparación del agente pilareante y el intercambio catiónico de éste con la arcilla. El objetivo aquí se dirigió hacia la obtención del efecto de

los tratamientos térmicos del agente pilareante en las propiedades del material intercambiado. Lo anterior debido a que la preparación de policationes del aluminio a partir de la hidrólisis de sus sales requiere, entre otras cosas, de largos tiempos de añejamiento a temperatura ambiente.

Por medio de la caracterización textural y mecánica de las muestras pilareadas y de varios catalizadores preparados a partir de éstas se obtuvo información del método de preparación y acerca de la resistencia de la estructura creada en la región interlaminar de las láminas de arcilla. Posteriormente, se llevaron a cabo evaluaciones catalíticas en cuatro reacciones con el fin de observar el efecto de la estructura en los productos de reacción.

A continuación se explican brevemente las tres partes principales de este trabajo:

2.1. PREPARACION DE ARCILLAS PILAREADAS

Partiendo de bentonitas sódicas nacionales y soluciones hidrolizadas de cloruro de aluminio se plantearon varios métodos de preparación de este nuevo tipo de materiales.

Se eligió una bentonita en forma sódica como materia prima debido a que, como ha sido reportado en la literatura, sus características estructurales favorecen la preparación. En general, tanto la estructura como las propiedades de este mineral se conocen ampliamente.

En lo que respecta a las variables que juegan un papel importante en la preparación se cuenta ya con varios trabajos, como son reportes, tesis y publicaciones. Por ello, la discusión acerca de la influencia de algunos factores determinantes en la preparación de arcillas pilareadas se refieren a dichos trabajos.

2.2 CARACTERIZACION DE ARCILLAS PILAREADAS

La caracterización de estos materiales por las diversas técnicas disponibles forma parte directa de la preparación.

Uno de los objetivos primordiales de este trabajo fue la caracterización de los materiales preparados por las diversas técnicas

disponibles. Es importante lograr un método de preparación estándar que permita la producción reproducible de los materiales pilareados térmicamente estables a temperaturas suficientemente altas como para permitir su aplicación industrial.

En particular, la determinación del área específica y la difracción de rayos X dan información estructural importante acerca del grado de la expansión, así como de la estabilidad térmica de las muestras. Por medio del análisis termogravimétrico y el termodiferencial, así como con calculos del espacio interlaminar utilizando difracción de rayos X se investigó la deshidroxilación de los pilares estabilizando la estructura a través de la calcinación cuidadosa de las muestras preparadas.

2.3. APLICACION DE ARCILLAS PILAREADAS

Otro objetivo importante fue evaluar la actividad catalítica de estos materiales así como la posible aplicación como soportes o catalizadores para diversas reacciones. Para esto, se llevaron a cabo las reacciones de la hidroconversión del *n*-heptano y del *n*-hexano, el hidro-rompimiento del difenilmetano y la hidrogenación del 1-metilnaftaleno.

Por otra parte, el reciente avance en la generación de nuevos materiales y aplicaciones abre un amplio campo de investigación en esta rama. En general, los minerales arcillosos poseen una estructura única que puede ser aprovechada para el uso y desarrollo de nuevas estructuras a partir de estos materiales abundantes en la naturaleza.

CAPITULO II EXPERIMENTACION

RESUMEN: SE DESCRIBE LA METODOLOGIA GENERAL DE EXPERIMENTACION ASI COMO LOS METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN LA PREPARACION DE ARCILLAS PILAREADAS A PARTIR DE UNA BENTONITA MEXICANA Y POLICACIONES DEL CLORURO DE ALUMINIO PREPARADOS A PARTIR DE SOLUCIONES DE CLORURO DE ALUMINIO HIDROLIZADAS. UNA VEZ PREPARADOS LOS MATERIALES FUERON CARACTERIZADOS POR DIVERSAS TECNICAS QUE SE CITAN EN ESTE CAPITULO. TAMBIEN SE INCLUYE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DEL TIPO METAL/SOPORTE EN BASE A LAS ARCILLAS PILAREADAS PREPARADAS Y DE VARIOS CATALIZADORES UTILIZADOS COMO REFERENCIA SOPORTADOS EN γ -ALUMINA Y EN ZEOLITAS TIPO Y. SE DESCRIBE TAMBIEN LOS SISTEMAS UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS DE REACCION.

1. EXPERIMENTACION

1.1. METODOLOGIA GENERAL

El presente estudio consistió básicamente en la preparación de Al-montmorillonitas a partir de una bentonita natural y de soluciones hidrolizadas del cloruro de aluminio. El método de obtención de las arcillas pilareadas que se utilizó se ha reportado previamente (64,65). Sin embargo, en este trabajo se incluye una modificación en la preparación del agente pilareante para investigar el efecto del tiempo de reflujo de esta solución en las propiedades del material final.

En la preparación de todas las muestras se utilizó el procedimiento general que se describe a continuación. Primeramente se preparó el agente pilareante por medio de la hidrólisis de soluciones acuosas de cloruro de aluminio, posteriormente, se siguió un procedimiento estándar de intercambio con todas las muestras, contactando la bentonita original con la solución pilareante en condiciones de reflujo.

Las muestras así preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción física, análisis termogravimétricos y termodiferenciales.

Las Al-Montmorillonitas se calcinaron a diversas temperaturas con el fin de obtener materiales estables que se evaluaron en cuatro pruebas de reacción. Se usaron como catalizadores por sí mismos y como soportes de catalizadores del tipo metal/óxido.

Debido a los resultados previos, en este trabajo se utilizaron varias muestras preparadas por el método reportado por Fuentes et al. (41) como soportes de catalizadores de platino.

Las pruebas de reacción utilizadas fueron la hidroconversión de parafinas normales en micro-reactores de flujo y la hidrogenación e hidro-rompimiento de compuestos modelo en micro-reactores por lotes tipo autoclave. Con estos experimentos se trató de comprobar el efecto de la estructura de las arcillas pilareadas en la distribución de productos de reacción. Para esto se compararon los resultados con los obtenidos con catalizadores tradicionales.

1.2. MATERIAL ORIGINAL

El material original usado en este trabajo fue una bentonita mexicana proporcionada por Minerales no Metálicos, S. A., denominada por el proveedor como LODBENT. Esta arcilla es una montmorillonita sódica y no contiene aditivos u otras sustancias adicionales, presentando pequeñas cantidades de impurezas. El análisis químico se presenta en la Tabla 2.1. Previo a las preparaciones, este material se molió y se tamizó hasta -200 mesh.

La capacidad de intercambio catiónico de la bentonita original fue determinado por Hernández (64) siguiendo el método de saturación con acetato de amonio reportado por Shollenberger (66). La Tabla 2.2 presenta esos resultados.

TABLA 2.1. ANALISIS QUIMICO DE LA BENTONITA LBO

COMPONENTE	% EN PESO
SiO ₂	61.38
Al ₂ O ₃	13.42
Fe ₂ O ₃	2.29
CaO	1.40
MgO	5.34
Na ₂ O	2.32
K ₂ O	0.60
PXC	13.12
TOTAL	99.87

TABLA 2.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA BENTONITA LBO

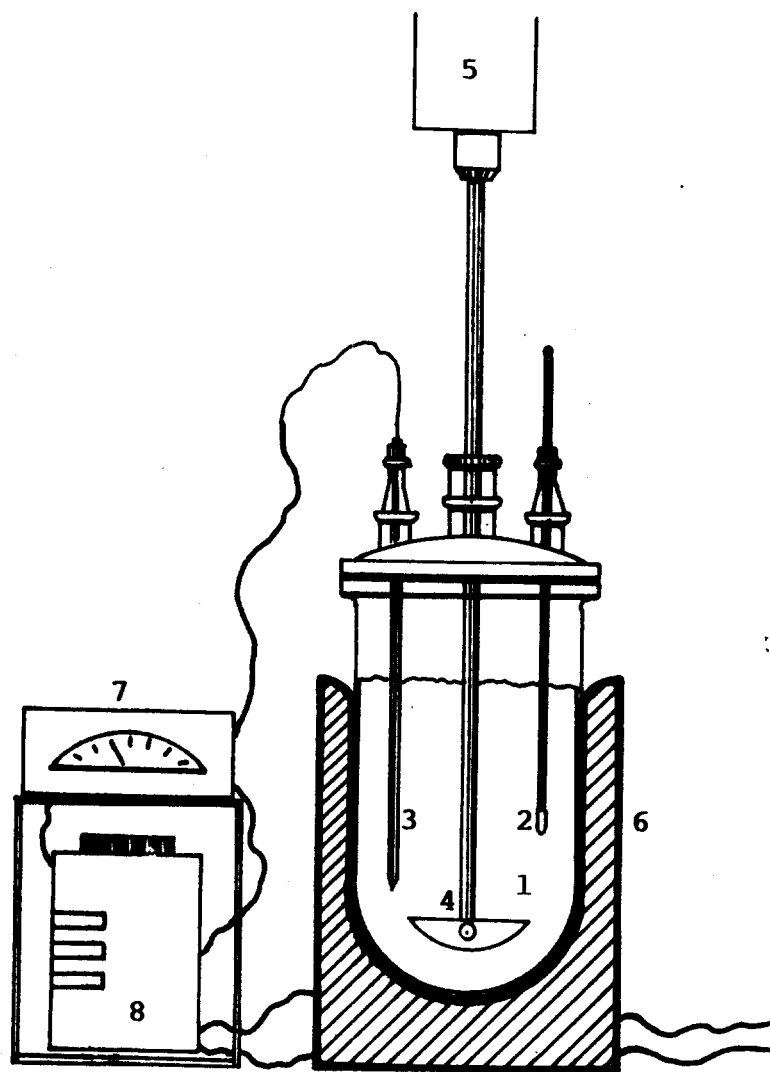
CATION	CEC, meq/100g
Na ⁺	73
Ca ²⁺	36
Mg ²⁺	16
TOTAL	125

1.3. PREPARACION DEL AGENTE PILAREANTE

Una solución fresca grado reactivo de NaOH 0.37 N (Kokusan Chemical Works, Ltd) se agregó muy lentamente, por medio de una bureta, a una solución fresca de AlCl₃.6H₂O 0.2 M (Wako Pure Chemical Ind., Ltd), grado reactivo, a temperatura ambiente y con agitación continua. La razón OH/Al se mantuvo siempre entre 1.86 y 1.89. Al finalizar la adición de la base, la solución se calentó hasta 80°C, manteniéndose después constante con un controlador de temperatura marca Chino, E580. Este proceso se empleó en la preparación del catión intercalante de todas las muestras. El paso posterior fue someter dichas soluciones a diferentes periodos de añejamiento (9-54 hr) a temperatura constante y en condiciones de reflujo, con el objeto de encontrar el efecto del tiempo de reflujo en la preparación del agente pilareante, así como en la estabilidad térmica de la montmorillonita pilareada. Un diagrama del equipo utilizado en estos experimentos se presenta en la Figura 2.1.

1.4. ARCILLAS PILAREADAS

Para todas las muestras se usó la misma cantidad de arcilla original en la preparación, es decir, se mantuvo constante la razón Al/Bentonita. Una vez preparada y añejada la solución del agente pilareante, se adicionaron 6 g de bentonita original (LODBENT) secada previamente en estufa a 80°C. La mezcla se agitó a la misma temperatura por un periodo de tiempo tal que el intercambio fuera completo e igual para todas las muestras. Este se determinó en experimentos preliminares analizando las



- | | |
|---------------------------------------|------------------------|
| 1) Solución de intercambio y arcilla. | 5) Motor. |
| 2) Termómetro | 6) Canastilla |
| 3) Termopar | 7) Control Temperatura |
| 4) Agitador de Teflón | 8) Reóstato |

Figura 2.1. Diagrama del equipo utilizado en la preparación de arcillas pilareadas.

soluciones intercambiadas por medio de espectrometría de plasma acoplado inductivamente (Shimadzu ICPS-100V). Al terminar el periodo de intercambio se suspendió la agitación y se permitió que la arcilla se sedimentara por gravedad durante 24 horas. Posteriormente se filtró el material intercambiado y se lavó varias veces con agua desionizada. El volumen utilizado en los lavados fue el mismo para todas las muestras. Este volumen también se determinó previamente a las preparaciones por el análisis de las aguas de lavado con espectrometría PAI. El pH de la solución oligomérica se midió después de la sedimentación de la montmorillonita. El valor fue de 3.72 en todas los casos. Los materiales intercambiados se secaron durante 10 h en una estufa a 110°C.

Para todas las muestras el nombre de las montmorillonitas preparadas se refiere al propio tiempo de añejamiento de la solución pilareante. Por ejemplo, una Al-Montmorillonita que se preparó con una solución mantenida en reflujo por 18 hr, se denomina B18. Un resumen de nomenclatura de algunas muestras se presenta en la Tabla 2.3.

TABLA 2.3. RESUMEN DE LA PREPARACION Y NOMENCLATURA DE LAS AL-MONTMORILLONITAS

MUESTRA TAMB	TIEMPO DE REFLUJO HRS	NOMENCLATURA DE MUESTRAS CALCINADAS				
		200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
B0	0	B0(2)	B0(3)	B0(4)	B0(5)	B0(6)
B9	9	B9(2)	B9(3)	B9(4)	B9(5)	B9(6)
B18	18	B18(2)	B18(3)	B18(4)	B18(5)	B18(6)
B36	36	B36(2)	B36(3)	B36(4)	B36(5)	B36(6)
B54	54	B54(2)	B54(3)	B54(4)	B54(5)	B54(6)

1.5. ESTABILIDAD TERMICA

La estabilidad térmica de los materiales expandidos se investigó por medio de la calcinación de los productos a varias temperaturas dentro del rango de 200 a 600°C. Las muestras preparadas se colocaron dentro de una mufla conectada a un programador controlador de temperatura. El programa de temperatura utilizado se describe a continuación:

- 1). De la temperatura ambiente a 100°C en una hora.
- 2). A partir de los 100°C hasta la temperatura X en X/100 horas.

- 3). Se mantuvo la temperatura X constante durante 10 hr.
- 4). Enfriado de la temperatura X hasta la temperatura ambiente.

Los cambios en magnitud de los espaciamentos interlaminares obtenidos se observaron por medio de mediciones de difracción de rayos X para todas las muestras inmediatamente después de su calcinación. Los espacios interlaminares de las Al-Montmorillonitas se determinaron en un equipo de difracción de Rayos X (Philips PW 1700 con un Diffractometer Control System PW 1710) usando radiación $\text{CuK}\alpha$.

Los análisis termogravimétricos y termodiferenciales de las muestras pilareadas se obtuvieron con un TGA-DTA 2000 MAC (Material Analysis and Characterization) utilizando N_2 como gas de purga.

1.6. PREPARACION DE CATALIZADORES

1.6.1. Pt/LBO Y $\text{Pt/AL-MONTMORILLONITA}$

Estos catalizadores se prepararon por impregnación incipiente de la bentonita original y de varias Al-Montmorillonitas (64,65) con una solución al 0.0175% de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (MERCK). El porcentaje en peso calculado correspondió al 0.5% de metal en el catalizador. La preparación se realizó a temperatura ambiente, posteriormente se llevó a sequedad y los materiales impregnados se mantuvieron a 120°C durante 10 hr. Posteriormente se calcinaron y redujeron en flujo de hidrógeno a 400°C por 2 hr.

Los catalizadores así preparados se probaron en la hidroconversión del *n*-heptano.

1.6.2. $\text{Pt-Ce/AL-MONTMORILLONITA}$ Y Pt/Ce ZEOLITA-Y

A partir de una zeolita tipo Y Faujasita en la forma amónica, (Laboratoire de Chimie Organique, Montpellier, France), ZYNH_4 , y de varias Al-Montmorillonitas se prepararon diferentes catalizadores empleando intercambio iónico convencional (67) con una solución acuosa de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.4% en peso) (MERCK) y posteriormente con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (1% en peso) (MERCK). Una vez filtrados y lavados varias veces con agua destilada, los materiales intercambiados se sometieron a tratamientos térmicos en atmósferas de O_2 , N_2 e H_2 .

Los catalizadores del tipo Pt/Ce Zeolita-Y se caracterizaron por medio de difracción de rayos X utilizando un difractómetro SIEMENS acoplado a un tubo de rayos X con anticátodo de cobre. Un filtro de níquel garantizó la radiación de $\text{CuK}\alpha$. La adquisición de datos para estas mediciones se llevó a cabo con un contador de centelleo conectado a un integrador. La difracción de rayos X aplicada a estos catalizadores permitió verificar el intercambio iónico mediante la determinación de los parámetros de red antes y después del intercambio.

Estos catalizadores se evaluaron en la hidroconversión del *n*-hexano.

1.6.3. NiO/AL-MONTMORILLONITA

Varios catalizadores fueron preparados por el método de impregnación de arcillas pilareadas con soluciones acuosas de nitrato de níquel usando técnicas convencionales. Las muestras precalcinadas se pusieron en contacto con 25 mL de solución acuosa de nitrato de níquel (Kokusan Chemical Works, Ltd) de concentración conocida. La solución de la sal de níquel se adicionó lentamente por medio de una bureta a 15 mL de agua destilada con la cantidad de arcilla necesaria. El pH de la mezcla se mantuvo en un valor de 7.0 con solución de NH_4OH . La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y en agitación continua 24 horas. Enseguida, los catalizadores se secaron en un horno de vacío con atmósfera de N_2 durante 20 horas, posteriormente se molieron y calcinaron. Los catalizadores se prepararon de tal forma que los contenidos metálicos fueran aproximadamente iguales a los de los catalizadores NiO/Zeolita Y. Las cargas metálicas en los catalizadores se determinaron por medio de espectrometría PAI. La Tabla 2.4 presenta la nomenclatura de estos catalizadores.

Las reacciones de evaluación fueron la hidrogenación e hidro-rompimiento de compuestos modelo.

1.6.4. NiO/ZEOLITA-Y

Los catalizadores tipo NiO/Zeolita Y se prepararon por medio de técnicas de intercambio iónico, a partir de NH_4 -Zeolita Y (Catalysts and Chemicals Ind. C.O., Ltd., Japan) y soluciones acuosas de níquel (Kokusan Chemical Works, Ltd). Estos catalizadores se usaron como referencia en las

reacciones de hidro-rompimiento del difenilmetano e hidrogenación del 1-metilnaftaleno.

Para la preparación de estos catalizadores se agregaron lentamente 50 mL de solución de nitrato de níquel a 50 mL de agua desionizada conteniendo el peso correspondiente de soporte. Durante este procedimiento, el pH se mantuvo a 7.0 con una solución de NH_4OH . Después de completar la adición, la mezcla se agitó por 12 horas a temperatura ambiente, y se mantuvo en condiciones de reflujo a 80°C durante 2 horas. Finalmente, el material se filtró y se lavó con agua desionizada y entonces se secó en un horno de vacío con atmósfera de N_2 durante 2 horas, calcinandose posteriormente. La cantidad de níquel intercambiado se determinó por EPAI.

Un analizador térmico (Shimadzu DT-30) se utilizó para la determinación de acidez total de los catalizadores Ni/Al-Montmorillonita y Ni/Y Zeolita.

1.6.5. CATALIZADORES SULFURADOS

En el caso de la preparación de catalizadores sulfurados, antes de efectuar las reacciones de hidro-rompimiento e hidrogenación de compuestos modelo, los catalizadores con níquel fueron presulfurados en un sistema de flujo utilizando 100 cc/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10%. La rapidez de calentamiento a partir de la temperatura ambiente hasta 400°C fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Después de mantener el catalizador en flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, desde la temperatura ambiente y dos horas a 400°C , se introdujo N_2 a la misma velocidad de flujo para limpiar la superficie catalítica. Una vez a temperatura ambiente, los catalizadores fueron recuperados y cargados en los micro-reactores.

TABLA 2.4. NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES

ARCILLA	ZEOLITA	CONTENIDO DE NIQUEL
NiB0		5.2%
NiB9	NiZ9	2%
NiB36'	NiZ10	3.5%
NiB54	NiZ11	4.3%
NiB54'	NiZ12	5.2%
NiB36		5.2%

2. HIDROCONVERSION DE PARAFINAS

2.1 CONDICIONES DE OPERACION

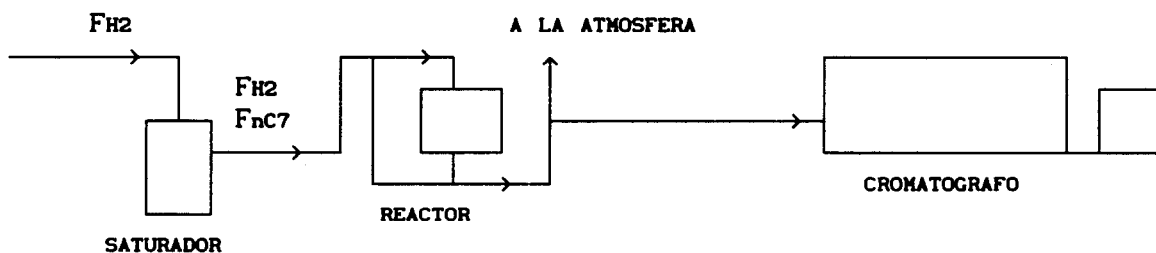
Las parafinas utilizadas fueron el *n*-hexano y el *n*-heptano (Phillips Petroleum Company).

La reacción se llevó a cabo en un micro-reactor de lecho fijo conectado en línea a un cromatógrafo de gases.

En la hidroconversión de *n*-heptano se usó un cromatógrafo (HP5730A) con una columna de 4 m por 1/8" de diámetro, empacada con SE-30 al 20%/chromosorb. Los productos de reacción con *n*-hexano se analizaron con un cromatógrafo Pye Unicam equipado con una columna empacada con SE-30 al 20% sobre carbowax.

En ambos casos, el reactivo se mantuvo a 0°C en un saturador de vidrio con el fin de obtener una corriente saturada a 11.37 mmHg de presión parcial para el caso del *n*-heptano y una relación molar constante H₂/Hidrocarburo de 50.44 a la entrada del reactor. Para la hidroconversión de *n*-hexano, la relación de H₂/Hidrocarburo fue constante e igual a 11.91, siendo la presión parcial del *n*-hexano 43.32 mmHg.

Para todos los catalizadores evaluados se utilizaron las siguientes condiciones de evaluación: Velocidad espacial (WHSV) de 0.8-2.0, tiempo de contacto de $1.39-3.47 \times 10^{-4}$ s, flujo volumétrico (F_B) de 1 mL/s (medido a la salida del micro-reactor a temperatura ambiente y presión atmosférica por medio de un burbujómetro). El rango de temperaturas de reacción fue de 350 a 500°C. Un diagrama simplificado del equipo utilizado se presenta a continuación. La Figura 2.2 muestra el sistema de reacción en forma más detallada.



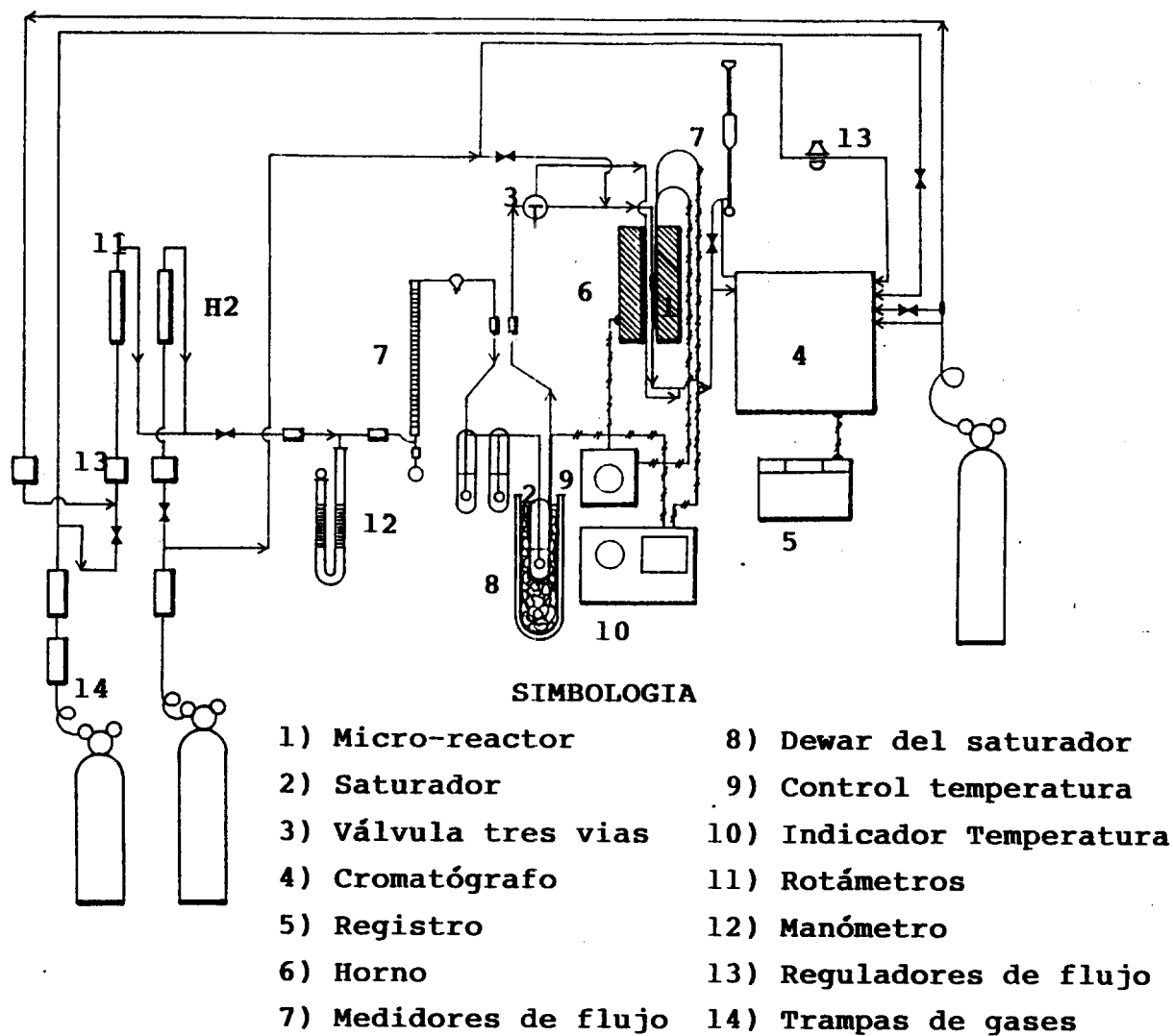


Figura 2.2 Diagrama de la instalación para la evaluación de los catalizadores en la hidroconversión del n-heptano.

En el Apéndice A se presenta el balance del saturador y las ecuaciones de cálculo.

2.2. ACTIVACION DE LOS CATALIZADORES

La activación de todos los catalizadores evaluados con esta reacción se desarrolló en el propio micro-reactor, calentando en flujo de H_2 con una rapidez de $5^{\circ}C/min$ hasta $120^{\circ}C$, esta temperatura se mantuvo 30 minutos. Posteriormente se elevó nuevamente la temperatura hasta $450^{\circ}C$, o bien $500^{\circ}C$, con rapidez de $1^{\circ}C/min$, manteniendo la temperatura límite y el flujo de hidrógeno constante durante dos horas. A continuación, se enfrió el micro-reactor en corriente de H_2 hasta la temperatura de reacción y se procedió a pasar la corriente saturada de H_2 /Hidrocarburo por el micro-reactor, así como a analizar los productos de reacción en el cromatógrafo por medio de inyecciones periódicas aproximadamente equiespaciadas en el tiempo.

Como referencia se utilizaron un catalizador del tipo 0.29% Pt/ γ - Al_2O_3 y un catalizador Pt/Ce-Zeolita Y. La preparación y caracterización del catalizador de platino soportado en alúmina se describen en la referencia (68).

3. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO E HIDROGENACION DEL 1-METIL NAFTALENO

3.1. SISTEMA DE REACCION

La reacción del hidro-rompimiento del difenilmetano (DFM) y la hidrogenación del 1-metilnaftaleno (1-MN) se llevó a cabo en un sistema de cuatro micro-reactores autoclave de acero inoxidable, cada uno con volumen de 50 mL. En cada micro-reactor la masa de catalizador utilizado fue de 0.3 g ó 0.5 g y el volumen de reactivo fue 10 mL. Después de cargar el catalizador y el reactivo en los micro-reactores se aplicó una presión inicial de hidrógeno de 70 kg/cm^2 . Posteriormente, los cuatro micro-reactores se introdujeron a la vez en un horno conectado a un controlador de temperatura y a un motor a fin de mantener el sistema a temperatura constante y en agitación continua durante el periodo de

reacción que en todos los experimentos fue de 1 h. Este sistema se presenta en la Figura 2.3.

Los materiales que se evaluaron en su forma óxido y sulfurada en esta reacción son los que se listan a continuación:

Bentonita original (LBO).

Al-Montmorillonitas.

NiO/Al-Montmorillonitas.

NH₄-Zeolita Y

H⁺-Zeolita Y

NiO/Zeolita Y.

Al terminar el tiempo de reacción los reactores fueron enfriados hasta temperatura ambiente en una corriente de aire. Los productos líquidos fueron colectados y analizados por cromatografía (Shimadzu GC-99 con una columna capilar Hewlett-Packard empacada con Crosslinked Methylsilicone). Sin embargo, no se realizó el análisis de los productos gaseosos.

En cuanto a los catalizadores evaluados, estos se lavaron con n-hexano, para su posterior análisis. Se cuenta ahora con resultados preliminares sobre la deposición de coque en los catalizadores, así como el efecto de la estructura en la reacción de los soportes Al-Montmorillonita, que no serán discutidos en este trabajo.

Las reacciones con los catalizadores mencionados se efectuaron al menos dos veces con cada uno.

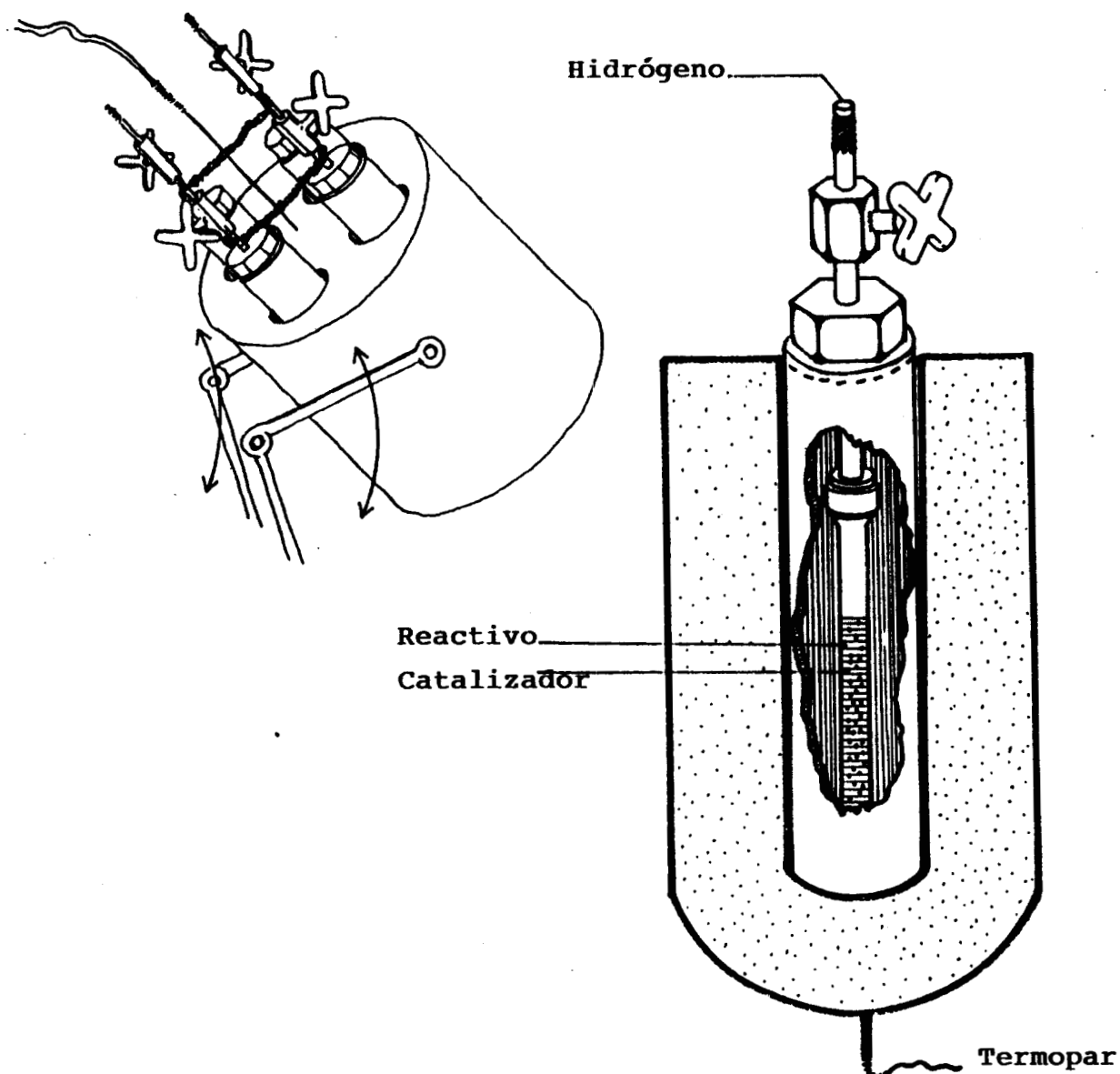


Figura 2.3 Diagrama del sistema de reacción utilizado para la evaluación de los catalizadores en el hidro-rompimiento e hidrogenación de compuestos modelo. (a) Cuatro micro-reactores se introducen a la vez en un horno el cual esta conectado a un motor y a un controlador de temperatura. (b) Descripción de uno de los micro-reactores.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

RESUMEN: EN ESTE CAPITULO SE PRESENTAN Y SE DISCUTEN LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO. EL METODO UTILIZADO PARA LA PREPARACION DE MONTMORILLONITAS PILAREADAS CON POLICACIONES DEL ALUMINIO PRODUCE UN MATERIAL CON AREA ESPECIFICA DE HASTA $318 \text{ m}^2/\text{g}$ Y VOLUMEN DE POROS DE 0.14 cc/g . EN PARTICULAR LA PREPARACION DEL AGENTE PILAREANTE Y LA CALCINACION CUIDADOSA DE LAS ARCILLAS PILAREADAS REPRESENTAN PUNTOS CLAVES PARA LA OBTENCION DE MATERIALES RESISTENTES A LA TEMPERATURA. EL ANEJAMIENTO DE LA SOLUCION PILAREANTE POR 36 HORAS A 80°C PERMITE MATERIALES CON ESPACIAMIENTOS LAMINARES DE 18 A A 500°C . LA CARACTERIZACION POR ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS Y DIFRACCION DE RAYOS X REVELA QUE LA DESHIDROXILACION DE LOS PILARES OCURRE A PARTIR DE 350°C Y FINALIZA ALREDEDOR DE LOS 500°C .

UN ANALISIS DETALLADO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE N_2 DE LAS ARCILLAS PILAREADAS MUESTRA QUE LOS PILARES FORMAN UNA ESTRUCTURA MICROPOROSA EN EL ESPACIO INTERLAMINAR Y QUE ESTA PUEDE DESCRIBIRSE POR MEDIO DE UNA ISOTERMA TIPO LANGMUIR.

LOS RESULTADOS DE LA HIDROCONVERSION DE PARAFINAS MUESTRAN QUE LA ESTRUCTURA INTERLAMINAR DE LAS ARCILLAS PILAREADAS TOMA UN PAPEL IMPORTANTE EN LA PRODUCCION DE COMPUESTOS CICLICOS Y AROMATICOS. EN PARTICULAR LOS CATALIZADORES $0.5\% \text{ Pt/ARCILLAS PILAREADAS}$ PRESENTAN RESULTADOS SEMEJANTES A LOS CATALIZADORES $0.29\% \text{ Pt}/\gamma\text{-ALUMINA}$ A 450°C , Y PRESENTAN MEJOR SELECTIVIDAD HACIA COMPUESTOS CICLICOS Y AROMATICOS QUE LOS CATALIZADORES $1\% \text{ Pt/Ce-ZEOLITAS-Y}$ QUE MUESTRAN BUENA SELECTIVIDAD HACIA LA ISOMERIZACION DE ALCANOS. POR ULTIMO LAS REACCIONES DE HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO A 400°C PRESENTAN ACTIVIDADES COMPARABLES ENTRE $\text{Al-MONTMORILLONITAS}$ Y $\text{NH}_4\text{-ZEOLITA-Y}$. EN ESTA REACCION, LOS CATALIZADORES $\text{NiO/ARCILLA PILAREADA}$ PRESENTAN TENDENCIAS SIMILARES AL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DEL TIPO NiO/ZEOLITA-Y , SIN EMBARGO, LA ACTIVIDAD DE ESTE ULTIMO ES MAYOR. LA SULFURACION DE DICHOS CATALIZADORES PRESENTA UN EFECTO BENEFICO EN LA SELECTIVIDAD HACIA PRODUCTOS DE HIDRO-ROMPIMIENTO REDUCIENDO CONSIDERABLEMENTE LA SELECTIVIDAD HACIA COMPUESTOS DE ALTO PESO MOLECULAR. LA ACTIVIDAD HIDROGENANTE DE ESTOS CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE COMPUESTOS MODELO FUE NULA.

1. PREPARACION DE AL-MONTMORILLONITAS

El método de preparación de arcillas pilareadas utilizado en este estudio, incrementó apreciablemente el área específica y la porosidad del material original.

La preparación del agente pilareante es un paso definitivo en la obtención de estos materiales. Tokarz y Shabtai (69) reportaron modificaciones al procedimiento normal de expansión. La más importante consiste en la preparación del agente pilareante utilizando soluciones

oligoméricas del aluminio añejadas por corto tiempo a alta temperatura. En este trabajo se encontró que además de incrementar la velocidad del proceso de preparación y obtener espaciamentos interlaminares mayores, existe también un efecto benéfico en la estabilidad térmica del material debido probablemente a que se incrementa la población de cationes grandes en la solución de intercambio.

Los resultados obtenidos se discuten cuantitativamente en las siguientes secciones.

1.1. SOLUCION PILAREANTE, DIFRACCION DE RAYOS X Y ESTABILIDAD TERMICA

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para la determinación de la distancia interlamina $d(001)$ de las arcillas pilareadas antes y después de su preparación. A partir de las mediciones es relativamente fácil seguir los cambios estructurales dependientes de la temperatura en estos materiales.

Sin embargo, no existe un método de preparación simple de los materiales arcillosos para su análisis con difracción de rayos X. Esto se debe a que estos materiales se dañan fácilmente en los procesos mecánicos como la molienda y el tamizado, así como durante los pretratamientos químicos. Si el material que se desea examinar se encuentra en forma de gránulos, la molienda y tamizado del material hasta pasar la malla 200 mesh puede ser suficiente, pues el pequeño tamaño de los cristales de arcilla, $1\mu\text{m}$ o menos, satisface ampliamente los requerimientos del tamaño de partícula en la medición de la difracción de rayos X aplicada a polvos.

Por otra parte, las imperfecciones en los cristales de las arcillas y el desorden de éstos pueden afectar también las mediciones de difracción produciendo patrones débiles. Es importante, pues, que el método de preparación no destruya demasiado la cristalinidad del material y que éste se coloque de manera cuidadosa en el portamuestras para preservar, en lo posible, el orden de las láminas de la arcilla.

El método de preparación de las muestras para sus mediciones con esta técnica que se utilizó en este trabajo consistió en dispersar la arcilla original en gran cantidad de agua, dejando después sedimentar, para finalmente secar en estufa y moler hasta 200 mesh.

Los difractogramas obtenidos para las muestras B0, B18 y B54 se

solución de intercambio se aprecia principalmente en la distancia $d(001)$, y en la intensidad de este pico. La forma y altura dan una idea relativa del orden del material pilareado. Esto está de acuerdo con la idea de que los pretratamientos térmicos de la solución pilareante incrementan la homogeneidad del tamaño de pilares en la arcilla intercambiada, lo que incrementa la estabilidad térmica del material.

Después de efectuar calcinaciones del material original (BO) a diferentes temperaturas, se observó reducción en el espacio interlaminar, lo que se atribuyó principalmente a la pérdida de agua en esta región. La magnitud $d(001)$ fue 12.69 Å a temperatura ambiente y 9.97 Å a 300°C. A 600°C la distancia fue 9.72 Å. Puede decirse entonces que la mayor pérdida de agua interlaminar ocurrió entre los 200 y 300°C. Por otra parte, es bien conocido en la literatura que la magnitud del espacio interlaminar en estas arcillas depende del grado de hidratación del mineral, así como del espesor y regularidad de las capas de agua en dicha región, incluyendo el agua de hidratación de los cationes de balance. Las medidas de rayos X revelaron también que las calcinaciones efectuadas no destruyeron la estructura de la arcilla. Se sabe por mediciones de difracción de rayos X reportadas que las láminas permanecen inalterables hasta temperaturas alrededor de los 900°C (70). Puede entonces asegurarse que la estructura laminar de la arcilla permaneció estable hasta 600°C y que la disminución de los espacios interlaminares que se observó en las Al-Montmorillonitas fue debida a la modificación o bien a la destrucción parcial de los pilares.

Después del secado y de la calcinación cuidadosa de las Al-Montmorillonitas, los pilares se convierten en óxidos y es entonces que se obtiene una estructura estable. Sin embargo, el límite de la estructura no se ha definido debido al sinterizado de los pilares.

Al analizar los difractogramas de las arcillas pilareadas se observaron cambios solamente en el eje c que corresponde a la magnitud que existe desde donde termina una lámina de arcilla hasta donde termina la inferior, es decir el eje c de la celda unitaria, que se obtiene directamente de la distancia $d(001)$, incluye al espacio interlaminar. La distancia lateral y frontal determinadas por los ejes a y b de la celda unitaria no se afectaron con el proceso de intercambio.

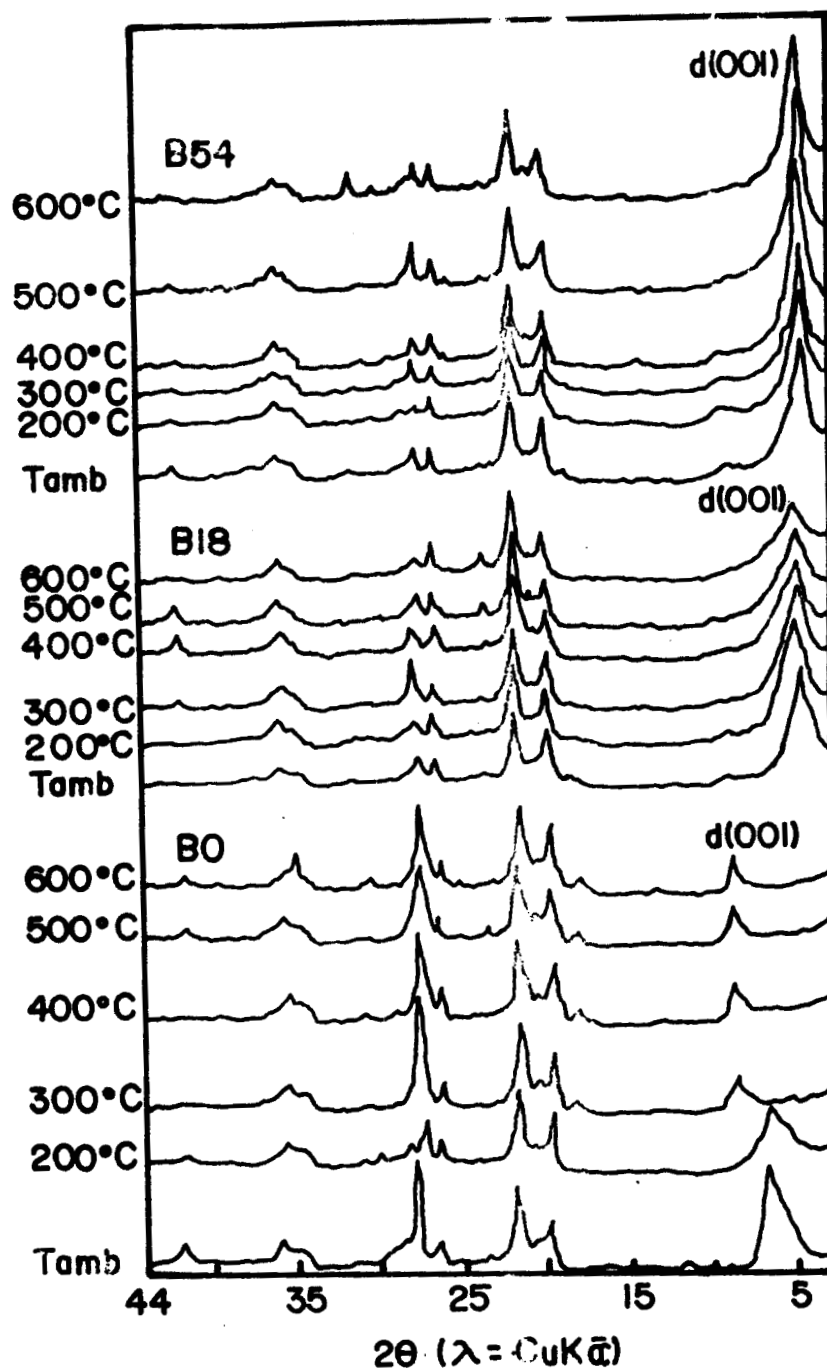


Figura 3.1. Difractogramas de la bentonita original (B0) y de las arcillas pilareadas B18 y B54. A mayores tiempos de reflujo de la solución pilareante, se obtiene un material más estable. Esto se observa en la distancia $d(001)$ de estos difractogramas.

La Tabla 3.1 presenta los resultados de los parámetros de red calculados para la bentonita B0 y B36, a partir de las mediciones de difracción de rayos X utilizando α -Al₂O₃ como patrón interno. Como se mencionó anteriormente los valores calculados para los ejes a y b corresponde a los de la muestra original, comprobando que la expansión e intercambio sólo se realiza en el espacio interlaminar.

TABLA 3.1. PARAMETROS DE RED DE LAS MONTMORILLONITAS

MUESTRA	SIMETRIA	PARAMETRO DE RED, Å	AREA, m ² /g
B0	MONOCLINICA	a = 5.252 b = 8.778 c = 12.687	36.55
B36	MONOCLINICA	a = 5.211 b = 8.726 c = 19.180	312.44

Para la muestra B18 los difractogramas mostraron un incremento en el valor de la distancia $d(001)$ del 50%, comparado con el de la arcilla original. La magnitud es proporcional al tamaño de los pilares. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.1, este pico no fue esbelto, observándose después de calcinar el material una disminución en la distancia $d(001)$, de 19.04 a 17.23 Å (9.51%), lo que se atribuyó al colapso parcial de la estructura interlaminar y al desorden de pilares causado por la calcinación de los materiales. Según se incrementó la temperatura de calcinación del material la forma del pico $d(001)$ reveló la formación de una estructura más desordenada en cuanto a la distribución y tamaño de los pilares en el región interlaminar. Bajo ciertas condiciones de calcinación es posible que ocurra la migración de especies hacia afuera del espacio interlaminar.

En el caso de la muestra B54, los patrones de difracción presentaron un pico $d(001)$ muy esbelto, el cual, a diferencia del presentado por la muestra B18, permaneció después de las calcinaciones a 600°C (Fig. 3.1). La disminución del espacio interlaminar debido a las calcinaciones fue 6.34% a 600°C. De hecho, si se calcula el espacio interlaminar por diferencia entre las distancias $d(001)$ de las muestras pilareadas y la distancia $d(001)$ de la arcilla original calcinada a 600°C como medida de

una lámina de arcilla (despreciando la magnitud de los cationes interlaminares originales) se observa correlación entre los espacios interlaminares relativos (d_r) calculados de la relación $d(001)_{T_1}/d(001)$, donde T_1 representa la temperatura de calcinación, y el tiempo de reflujo de la solución pilareante. Lo anterior se presenta en la Figura 3.2. Por otra parte, en la Figura 3.3 se presenta el efecto de la temperatura en la relación $[d(001)_{Al-Mont} - d(001)_{Bo}]_{T_1} / [d(001)_{Al-Mont} - d(001)_{Bo}]$ la cual representa una distancia interlaminar relativa con la temperatura.

De aquí, como se mencionó anteriormente, y debido a que se utilizaron soluciones con concentraciones en exceso a las condiciones donde existe el catión de intercambio $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ propuesto por Johansson (21), el efecto de los pretratamientos térmicos de la solución pilareante fue incrementar la población de este catión en la solución, por lo que después del intercambio iónico con la arcilla, el producto pilareado fue más homogéneo, por lo tanto el orden de la estructura permaneció a medida que se calcinó y la reducción de la distancia interlaminar fue menor.

1.2. DIFRACCION DE RAYOS X Y ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS

La pérdida de agua en los minerales arcillosos ocurre reversiblemente a bajas temperaturas e irreversiblemente cuando la temperatura es lo suficientemente alta como para comenzar a eliminar el agua estructural de estos minerales.

El agua perdida corresponde sucesivamente al agua móvil que se encuentra entre los espacios interlaminares de las placas de arcilla, al agua de hidratación que generalmente acompaña a los cationes intercambiables y finalmente el agua estructural.

La curva obtenida de los análisis termogravimétricos y termodiferenciales para la bentonita original mostró considerable pérdida de agua entre los 100 y 200°C, aproximadamente 5% en peso. Al igual que las mediciones por difracción de rayos X, esta cantidad se asoció con la liberación del agua que se encuentra adsorbida en la superficie de la Montmorillonita, y que depende del grado de hidratación del mineral. Aproximadamente a 150°C comenzó la eliminación del agua interlaminar que se completó a los 300°C. Finalmente, alrededor de los 500°C comenzó la

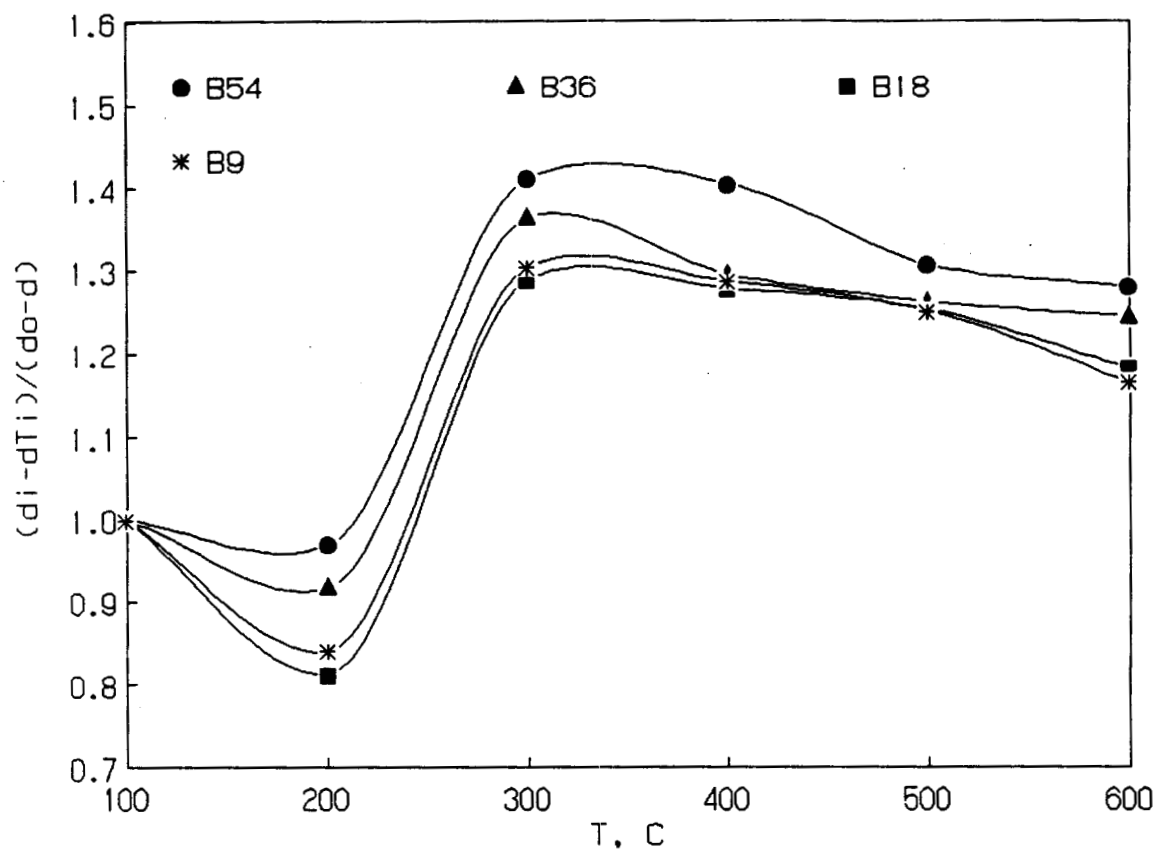


Figura 3.2. Efecto de la temperatura de calcinación en la distancia interlaminar relativa de las arcillas pilareadas. El incremento en el tiempo de reflujo del agente pilareante incrementa la estabilidad térmica del material final.

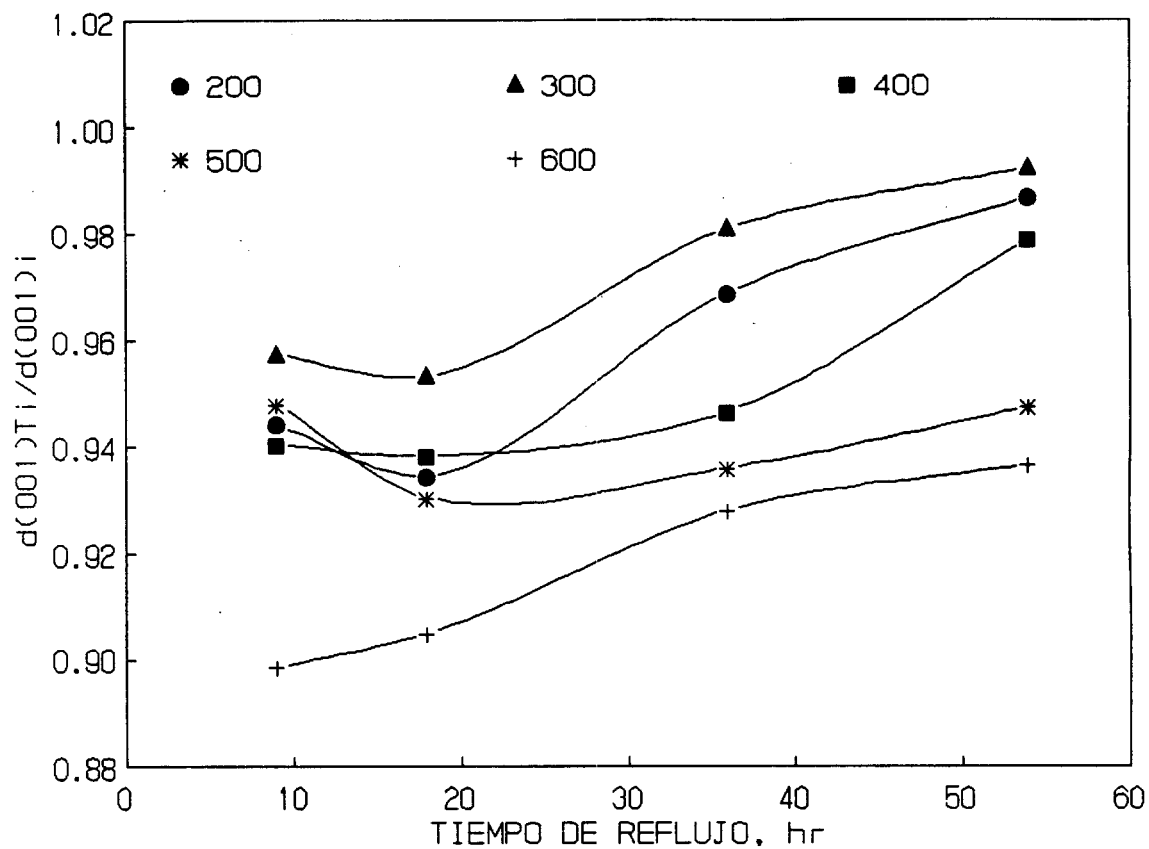


Figura 3.3. Efecto del tiempo de reflujo del agente pilareante en la magnitud $d(001)$ relativa. Las muestras preparadas presentan mayor estabilidad térmica a mayores tiempos de reflujo.

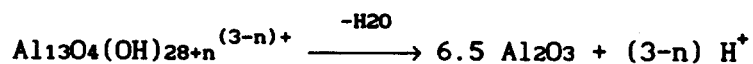
remoción del agua asociada con los hidroxilos que forman parte de la estructura de la Montmorillonita (Fig. 3.4).

Para las Al-Montmorillonitas, el proceso de intercambio de los cationes originales de la arcilla por los cationes que constituyen los pilares, incrementa el contenido del agua interlaminar.

Los análisis termogravimétricos de la muestra pilareada B54 mostraron que la expulsión del agua asociada con la estructura microporosa y la deshidroxilación de los pilares comienza alrededor de los 150°C. Entre esta temperatura y los 500°C hubo una pérdida del 5% en peso. De los datos obtenidos por difracción de rayos X, parece ser que la deshidroxilación de los pilares comienza a temperaturas cercanas a los 350°C (Fig 3.4). La cantidad de agua perdida puede ser atribuida principalmente a la deshidratación de la arcilla así como al agua contenida tanto en la estructura microporosa como en la estructura de los pilares.

Para las muestras B54(5) y B54(6), calcinadas a 500 y 600°C, la curvas termogravimétricas revelan menor pérdida de agua que la misma muestra sin calcinar. Hasta los 700°C la arcilla pilareada B54 presentó un decrecimiento de 15% en peso, mientras que las muestras B54(5) y B54(6) perdieron 11 y 10% respectivamente. Como se observa en la Figura 3.4, después de calcinar las arcillas pilareadas a 600°C, los pilares parecen permanecer estables, habiéndose completado su deshidroxilación a más baja temperatura (500-550°C) ocurriendo entonces la conversión de los pilares en óxidos para formar así una estructura estable. La estructura fue preservada después de someter el material a calcinación a 700°C. Estos resultados se presentan gráficamente en las Figuras 3.5 y 3.6.

Como se mencionó, después de la deshidroxilación de los pilares, éstos son convertidos a óxidos cuya estructura aún no se ha descifrado. Actualmente se les denomina como "Aluminum clusters", y se ha planteado que la reacción de formación es (9):



Se observó una variación pequeña en los espaciamentos interlaminares relativos, d_r , en función de la temperatura de calcinación hasta 600°C (Fig. 3.7). Al calcinar a 200°C la distancia interlaminar disminuyó

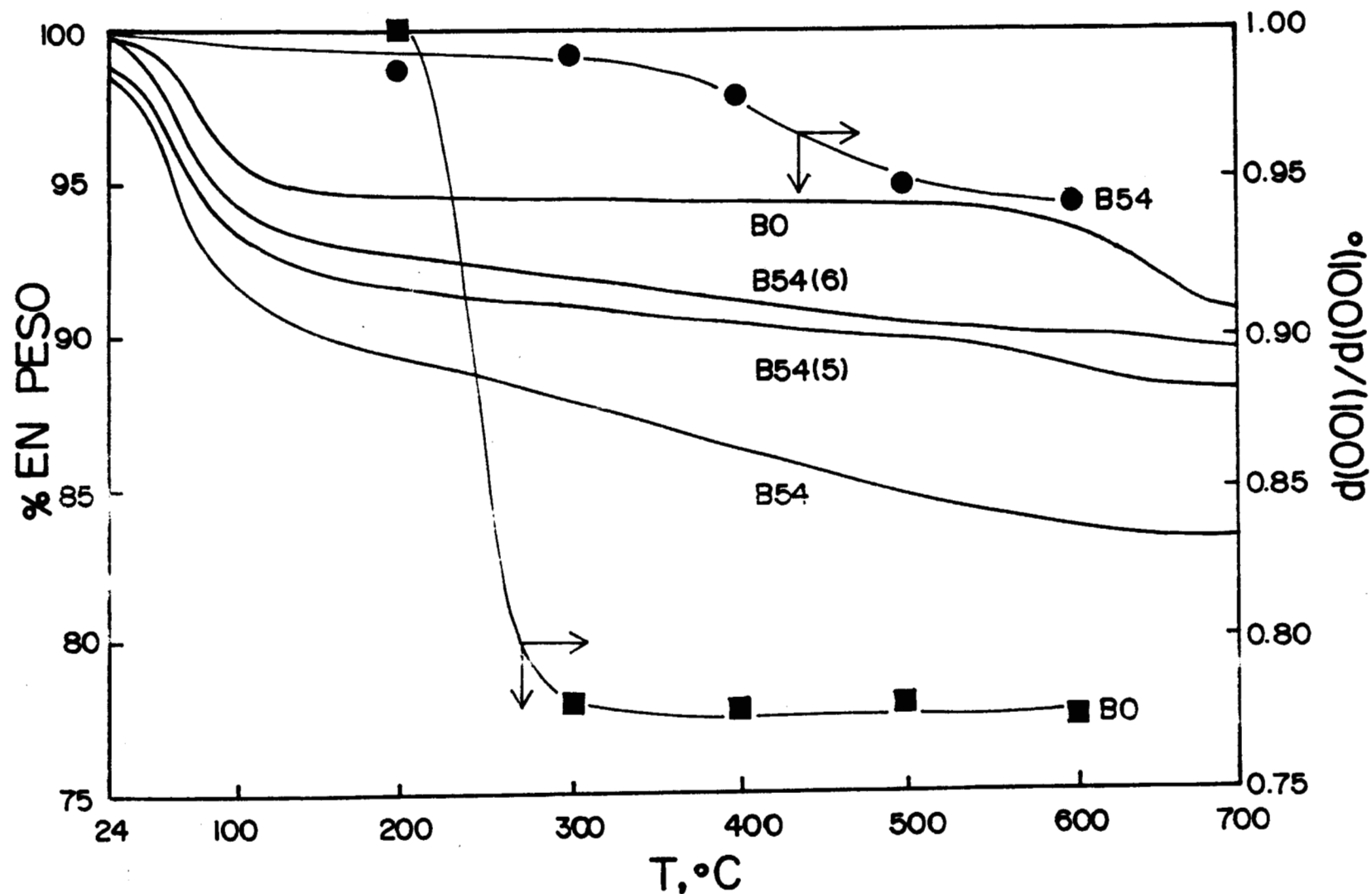


Figura 3.4. Curvas termogravimétricas para la bentonita original (B0) y para las muestras pilareadas B54, B54(5) y B54(6). Se grafica también la variación relativa de la distancia $d(001)$ con la temperatura.

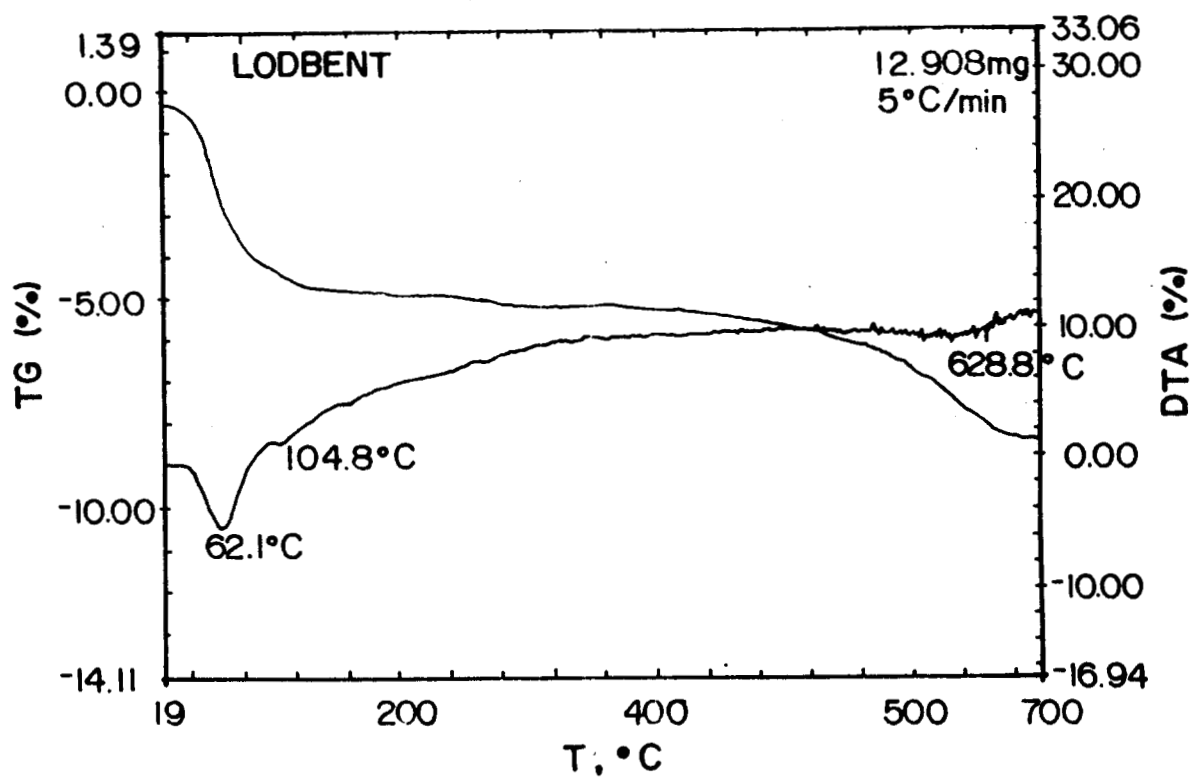


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferenciales (DTA) para la bentonita original.

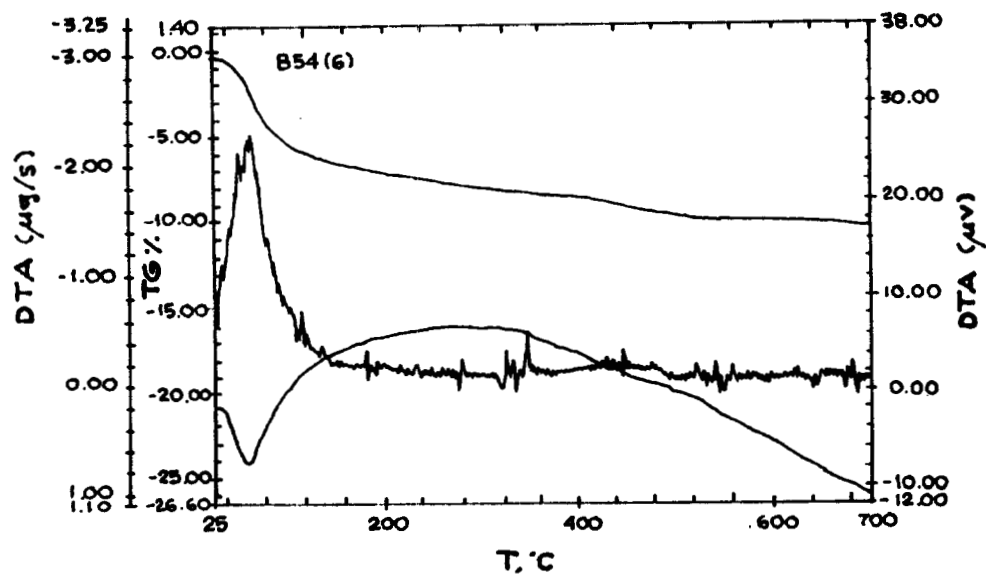
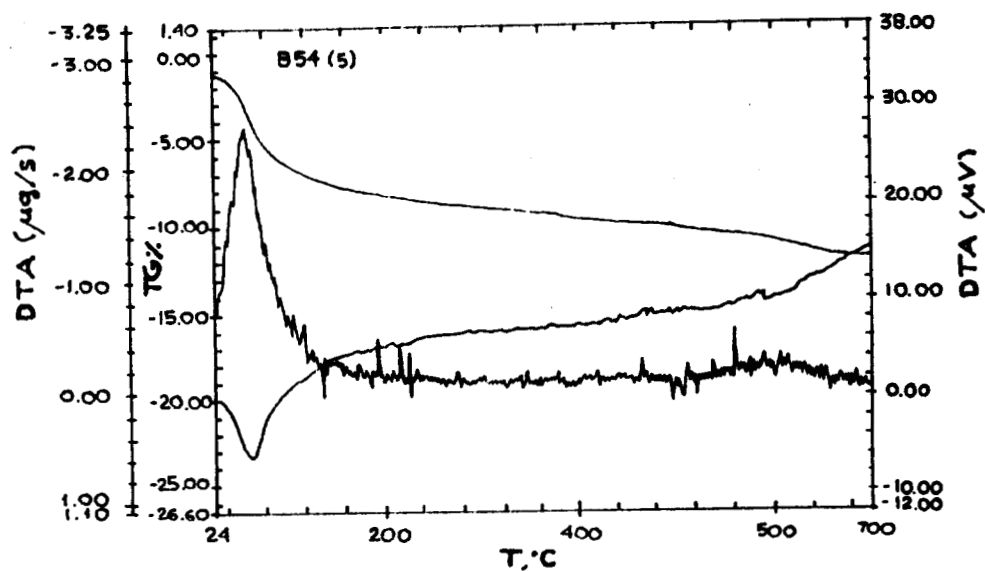
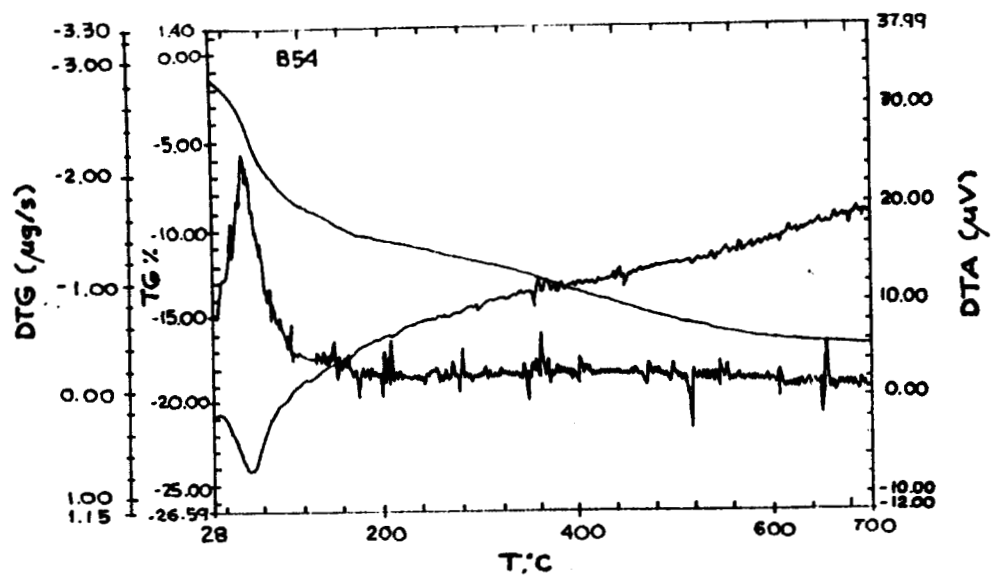


Figura 3.6. Análisis termogravimétricos (TG) y termodiferenciales (DTA) para las muestras B54, B54(5) y B54(6).

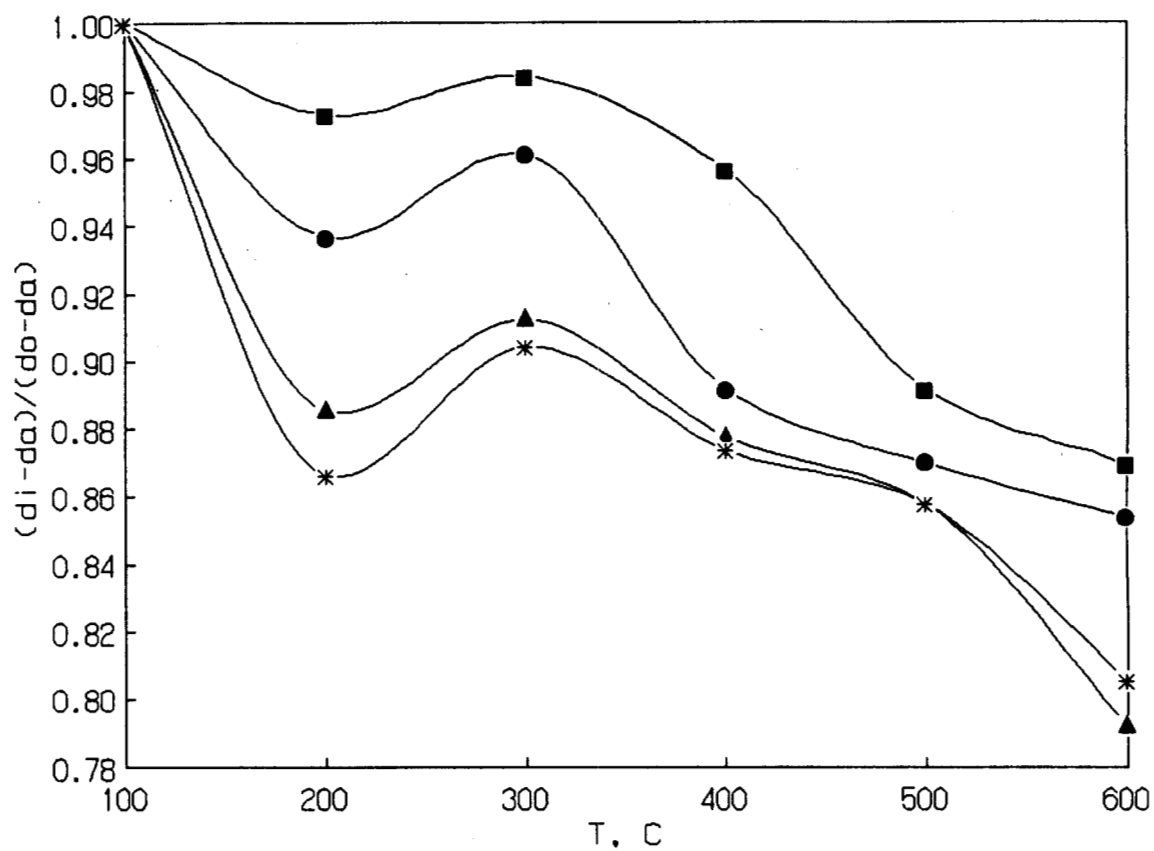


Figura 3.7. Efecto de la temperatura de calcinación en la distancia interlaminar relativa. Para las muestras B54 y B36 se observa menor efecto de la temperatura. La disminución de la distancia relativa a 600°C es entre 12-14%.

apreciablemente así como el área superficial, sin embargo, a 300°C ambas variables aumentaron con respecto a su valor a 200°C. Este comportamiento se debe a la pérdida de agua y a los acomodos estructurales que se llevan a cabo durante la calcinación. A partir de los 300°C se observó contracción de la estructura en todas las Al-Montmorillonitas. Este comportamiento parece estar de acuerdo con lo reportado por Espinosa (65), quién indica que el secar las arcillas pilareadas cuidadosamente hasta 400°C se genera un material estable.

1.3. ACIDEZ DE ARCILLAS PILAREADAS

Con el material original se realizó una medición de adsorción de piridina con un espectrofotómetro infrarojo con transformada de Fourier, encontrándose que la bentonita LBO no presenta acidez considerable. No se detectaron picos en las bandas asociadas a los sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis. Esta medición se efectuó después de calcinar el material a 600°C 10 hr (Fig. 3.8).

En la literatura existe un acuerdo general en que durante la calcinación de Montmorillonitas a 400°C se producen sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis (40). Por otra parte debe recordarse que este tipo de materiales, después de ser sometidos a un tratamiento ácido, se utilizaron ampliamente como catalizadores de rompimiento antes de la introducción en este proceso de los aluminosilicatos cristalinos. Dichos tratamientos parecen tener un efecto importante en la generación de sitios ácidos después de calcinar el material.

Se reporta que la acidez tipo Brönsted sobre arcillas pilareadas parece ser más débil que la acidez tipo Lewis. Después de la calcinación, la desaparición de la acidez Brönsted se atribuye a la migración de protones del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica donde neutralizan la carga negativa en la sustitución (46).

Para la muestra B54 se realizaron dos mediciones de la acidez por medio de la termodesorción de amonía. La primera se llevó a cabo después de la preparación y la segunda con la muestra calcinada. Los resultados se presentan en la Figura 3.9.

La acidez de las arcillas pilareadas se incrementa con el número de pilares y es comparable con la acidez total medida sobre zeolitas tipo Y

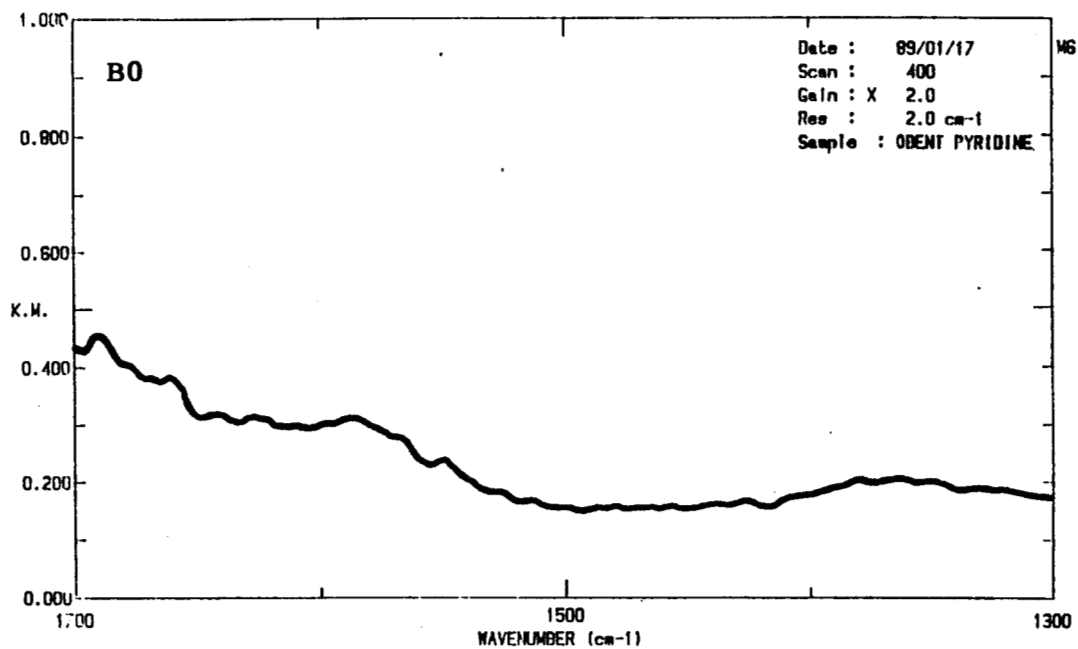


Figura 3.8 Espectro infra-rojo de absorción de piridina. No se observa ningún pico en las bandas asociadas a los sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis.

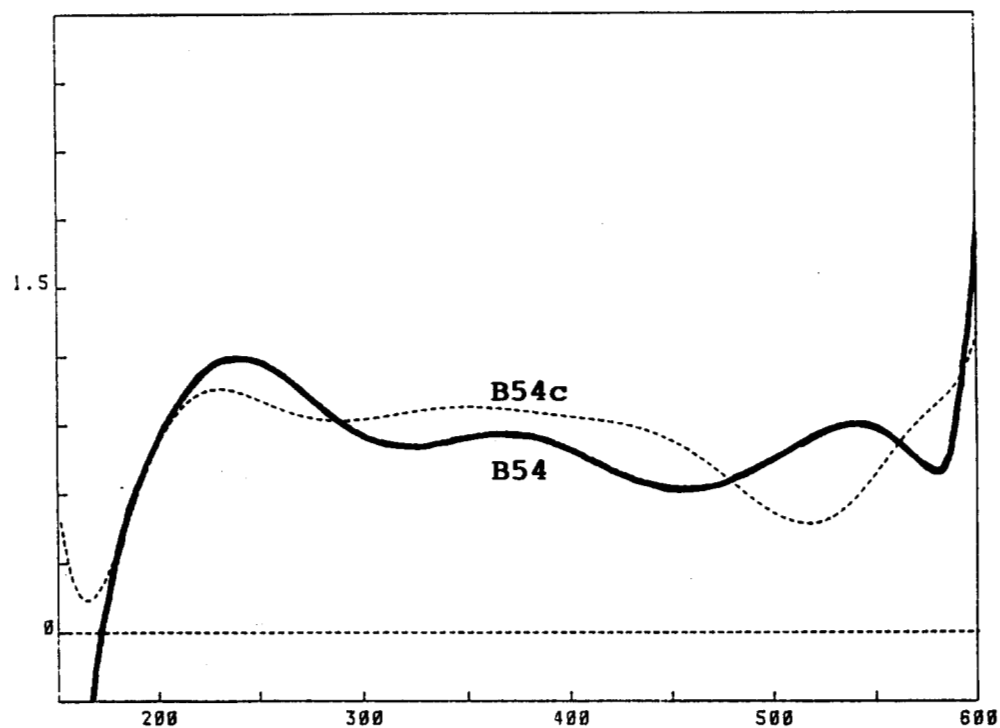


Figura 3.9. Termodesorción programada de amonía para las muestras B54 y B54c. La cantidad de amonía desorbida corresponde a 1.95 y 2.15 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$.

cuando la cantidad de amonia desorbida se normaliza por m^2 de material. Los calculos realizados dieron las siguientes cantidades: $1.95 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ para la muestra B54, $2.15 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ para la muestra B54 calcinada contra $2.44 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ para la forma amoniaca de una Zeolita Y. Estos resultados están de acuerdo con los presentados por Figueras (47). Debido a la diferencia estructural que existe entre las Al-Montmorillonitas y las Zeolitas esta comparación es sólo relativa.

2. AREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCION DE POROS

La medición del área superficial de un sólido requiere de adsorción física no específica, y básicamente involucra fuerzas de atracción entre las moléculas individuales de un gas (adsorbato) y los átomos o iones que componen el sólido (adsorbente).

En general, las isotermas de adsorción física pueden variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza del sólido. Según la clasificación propuesta originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (72), las arcillas tipo montmorillonita y, en general, los sólidos que contienen mesoporos, corresponden al tipo IV (el rango de mesoporos es usualmente en el cual caen las isotermas de este tipo).

Los minerales arcillosos como la montmorillonita tienen la capacidad de adsorber moléculas polares entre las láminas que conforman su estructura. Barrer y MacLeod (8) han demostrado que el factor principal que afecta la adsorción en estos materiales es precisamente la polaridad de las moléculas de adsorbato, además de que con adsorbatos no polares la adsorción física se limita a la superficie externa de la arcilla. Por otra parte, cuando las moléculas de adsorbato son polares, la adsorción en el espacio interlaminar ocurre rapidamente formandose una gran variedad de complejos entre el adsorbato y los cationes interlaminares.

En la Figura 3.10, se muestra una isoterma de adsorción de N_2 típica de una montmorillonita natural. En la región de baja presión relativa el comportamiento es similar al que presenta la isoterma tipo II de la clasificación BDDT, por lo cual es posible calcular la *Capacidad de Monocapa* (c) y a partir de ésta, la superficie específica (A) del sólido.

La isoterma típica de estos materiales presenta histéresis cuya forma es también una característica textural del material. Para este tipo de

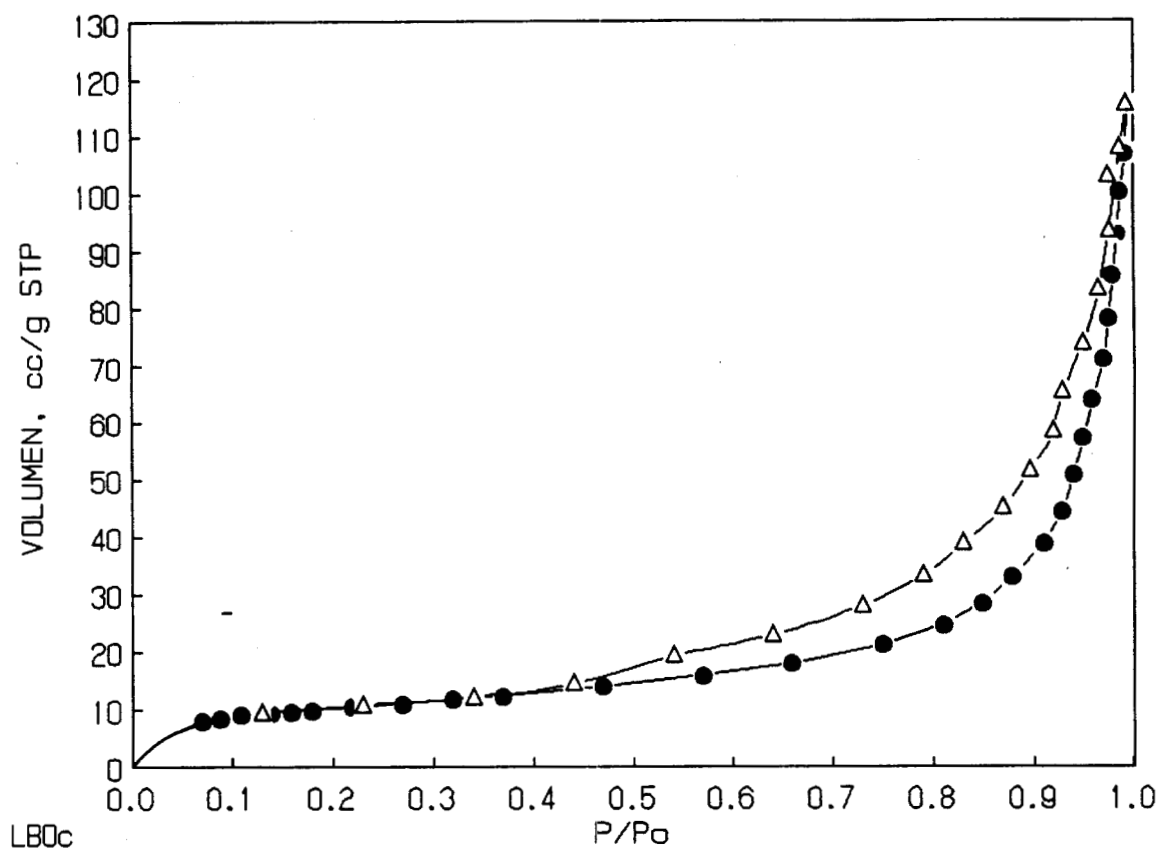


Figura 3.10 Isotherma de adsorción de N2 típica de una Montmorillonita.

arcillas, el lazo de histéresis termina en forma abrupta y el tamaño es dependiente de la cantidad de adsorbato condensado en la arcilla.

Puede observarse en la Figura 3.10, durante la adsorción la cantidad adsorbida tiende a incrementarse sin límite cuando $P/P_0 \rightarrow 1$. Esto se debe a que el condensado capilar se forma en la región interlamilar de la estructura de la montmorillonita pudiendo algunas veces ocurrir expansión de la arcilla. Existe, así, un estado cercano a la saturación del espacio interlamilar cuando se incrementa la adsorción.

Durante la desorción, el condensado capilar se evapora rápidamente a presiones relativas cercanas a 1, mientras que la remoción del material adsorbido entre las láminas ocurre en la región de bajas presiones relativas.

Las montmorillonitas expandidas presentan isothermas similares a la existente en la montmorillonita natural correspondiente, Figura 3.11, ocurriendo incrementos apreciables en la cantidad de volumen adsorbido.

En este capítulo, se incluye un análisis detallado de la medición de área superficial del material original, así como de las montmorillonitas pilareadas y calcinadas. Se presentan además las constantes relevantes de las ecuaciones BET y Langmuir. También se incluye un análisis de la porosidad por medio de varios modelos de cálculo de las distribuciones de poros en base a los datos de adsorción física de los materiales pilareados. Para este análisis se utilizó la clasificación de poros de acuerdo a su diámetro reportada por Gregg y Sing (75), en la cual los microporos tienen diámetros menores o iguales a 20 Å, los mesoporos están entre 20 y 500 Å, y los macroporos se refieren a poros con diámetros mayores a 500 Å. Las isothermas de adsorción de N₂ se evaluaron a la temperatura de ebullición normal del N₂, por medio de un sorptómetro volumétrico Micromeritics 2100E automatizado. Antes de someter las muestras a pruebas de adsorción de N₂, fueron desgasificadas 12 horas a 200°C. En algunos casos se utilizó también un sorptómetro Carlo Erba Instrumentazione, Sorptomatic Series 1800.

2.1. CALCULO DEL AREA ESPECIFICA

El incremento en el área específica de un material expandido con respecto al material original es definitivo. Este resultado es fácilmente

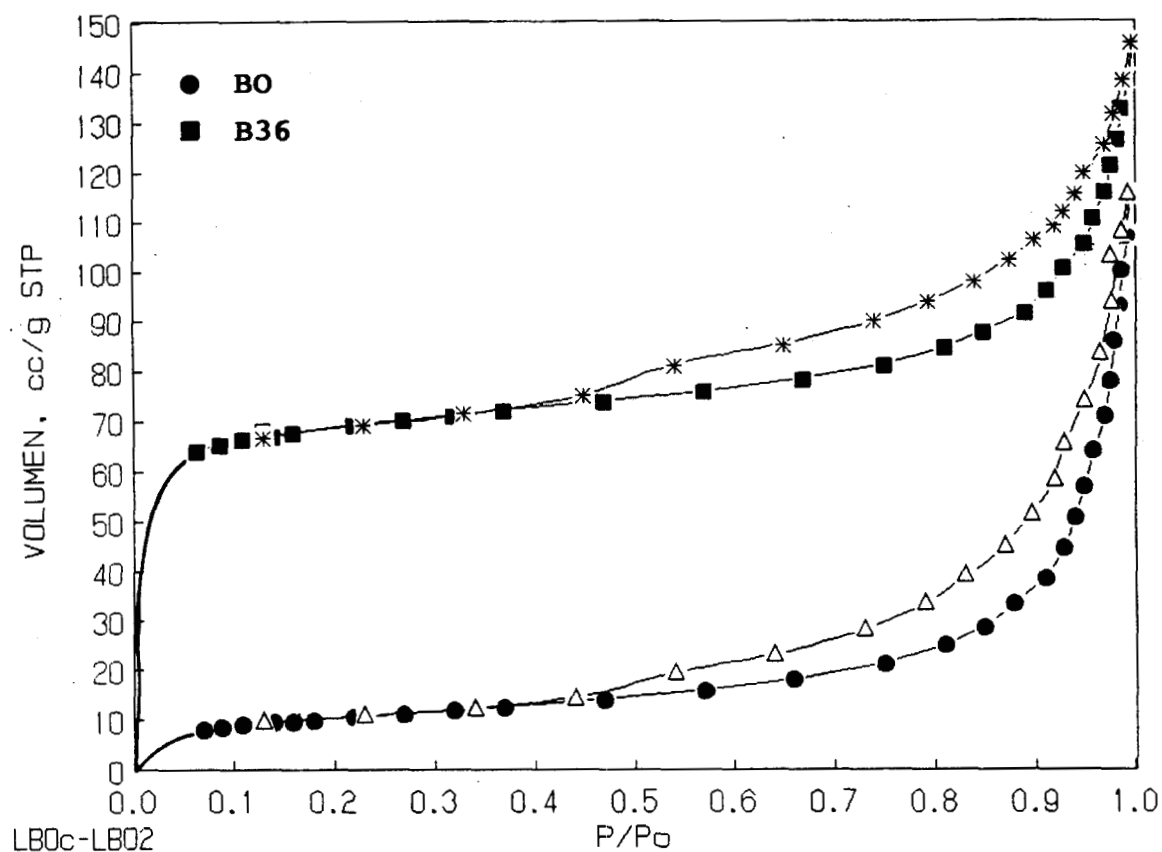


Figura 3.11. Comparación entre las isothermas de adsorción de la Montmorillonita original (BO) y de una Montmorillonita (B36). El incremento en el volumen adsorbido se refleja en el incremento en el área específica.

observable al comparar las isotermas de adsorción de N₂ para ambos materiales (Fig. 3.11).

Sin embargo, en términos cuantitativos, el valor de este parámetro calculado según los modelos BET y Langmuir difiere usualmente entre 15 y 25%. Debido a ello, es necesario seleccionar el modelo para el cálculo del área específica de las Al-Montmorillonitas. A continuación se presentan algunas consideraciones teóricas de ambos modelos, incluyendo el significado de las constantes que involucran.

2.1.1. MODELO LANGMUIR

Langmuir propuso que la superficie de un sólido está constituida por un arreglo de sitios disponibles para la adsorción. Basandose en un postulado de equilibrio dinámico, Langmuir desarrolló el siguiente modelo (73) que se sintetiza en la siguiente ecuación:

$$n/n_m = Bp/(1 + Bp)$$

Donde n = Cantidad adsorbida
 n_m = Capacidad de Monocapa
 $B = a_1\kappa/Z_m v_1 \exp\{q_1/RT\}$
 p = Presión de equilibrio

Esta está restringida a una monocapa de gas adsorbida sobre la superficie de un sólido y a la suposición de que el calor de adsorción no varía con la fracción de sitios ocupados ($\theta_1 = n/n_m$).

2.1.2. MODELO BET

Adoptando el mecanismo propuesto por Langmuir y haciendo ciertas suposiciones, Brunauer, Emmett y Teller (74) extendieron el modelo para multicapas de adsorbato sobre la superficie de un sólido. Para esto y siguiendo con el postulado de equilibrio dinámico, estos autores propusieron que la velocidad de evaporación de las moléculas adsorbidas en la capa n debe ser igual a la velocidad de condensación de las moléculas adsorbidas sobre la capa $n-1$. Básicamente, este modelo utiliza las

siguientes suposiciones:

(a) En todas las capas, excepto en la primera, el calor de adsorción es igual al calor molar de condensación del adsorbato.

(b) En todas las capas, excepto en la primera, las condiciones de evaporación-condensación son idénticas.

(c) Cuando $p = p_0$, se produce la condensación total del adsorbato sobre la superficie del sólido.

El modelo BET esta descrito por la ecuación siguiente:

$$n/n_m = c(p/p_0)/(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)$$

Donde: $c = (a_1 v_2 / a_2 v_1) \exp\{(q_1 - q_L)/RT\}$

2.1.3. MODELO SELECCIONADO

Debido a las características estructurales de las arcillas pilareadas, el proceso de adsorción se desarrolla tanto en la superficie externa de algunas láminas de arcilla, así como en la estructura microporosa interlamilar creada durante el proceso de pilareo.

Tomando en cuenta los tamaños de la molécula de N_2 (3.64 Å), y del espacio interlamilar en las arcillas pilareadas (7-9 Å), se puede calcular que la adsorción se limita a dos monocapas formadas en los planos basales de láminas opuestas, por lo que en esta región, este proceso no se efectúa por mecanismos de evaporación-condensación, excepto en la primera monocapa, sino mediante procesos de adsorción cooperativa de las moléculas adsorbidas con las moléculas en fase gas.

Puede plantearse, entonces, que, una vez que una monocapa ha sido adsorbida en cada una de las paredes de láminas opuestas que forman el espacio interlamilar, es posible que las moléculas de adsorbato se condensen sobre la superficie de cada una de estas monocapas reduciendo el espacio libre interlamilar. De esta forma, la probabilidad de condensación cooperativa de otras moléculas se incrementa por la presencia de las moléculas ya adsorbidas. Este proceso continúa hasta que la cantidad adsorbida sea más parecida a un líquido que a un gas. Es decir, la condensación capilar no ocurre en este tipo de estructuras, es más bien un efecto de condensación cooperativa de las moléculas de adsorbato. Una

descripción de este proceso se presenta en la Figura 3.12.

Sin embargo, la prueba más sencilla para inclinarse por un modelo u otro se realiza probando la correlación lineal a partir de los datos de la isoterma de adsorción y aplicando ambos modelos en su forma linealizada. En la Figura 3.13 se muestra que para montmorillonitas expandidas se logra un mejor ajuste utilizando el modelo Langmuir. Contrariamente, para montmorillonitas originales, en su forma sódica por ejemplo, el modelo BET presenta un mejor ajuste (Figura 3.14.). Tomando entonces el área BET de la muestra original como el área externa de la arcilla y realizando algunos cálculos con los datos de área específica de las muestras expandidas, es posible obtener el área neta producida por la expansión.

2.1.4. AREA ESPECIFICA

En la Tabla 3.2 se presentan las áreas específicas, calculadas con ambos modelos, para la montmorillonita original, para varias muestras expandidas y para muestras expandidas y calcinadas. Es importante notar que sólo para la arcilla original la constante c del modelo BET es positiva, para todas las demás muestras, el signo es negativo.

TABLA 3.2. AREAS ESPECIFICAS DE LAS AL-MONTMORILLONITAS

MUESTRA	V_{mBET} cc/gSTP	CBET	$\frac{ABET}{m^2/g}$	V_{mLang} cc/gSTP	CLang	$\frac{ALang}{m^2/g}$
BO	8.34	163.6	36.55	12.63	22.66	54.96
B18	50.70	-95.38	220.72	68.80	126.46	299.51
B36	52.64	-88.80	229.16	71.77	123.34	312.44
B36(2)	43.12	-91.30	187.69	58.75	121.35	255.73
B36(3)	52.44	-90.32	228.30	71.32	128.07	310.45
B36(4)	45.68	-95.20	198.87	61.92	129.40	269.61
B36(5)	42.74	-90.30	186.04	58.12	128.88	253.03
B36(6)	35.95	-90.89	156.52	49.08	117.16	213.63
B54(2)	46.60	-87.09	202.85	63.62	121.74	276.95
B54(3)	53.86	-86.97	234.46	73.24	134.43	318.84
B54(4)	52.77	-96.18	229.74	71.50	129.21	311.24
B54(5)	46.29	-83.14	201.51	63.14	134.09	274.85
B54(6)	43.11	-90.12	187.67	58.45	139.25	254.43
B9c	28.50	-102.64	124.04	38.88	104.24	169.24
B18c	32.18	-90.26	140.11	44.02	113.26	191.65
B36c	46.08	-83.26	200.61	62.85	134.23	273.58
B36c	43.91	-86.56	191.14	59.90	124.97	260.76
B54c	39.18	-102.00	170.54	53.97	88.57	234.95

● 3.64 Å

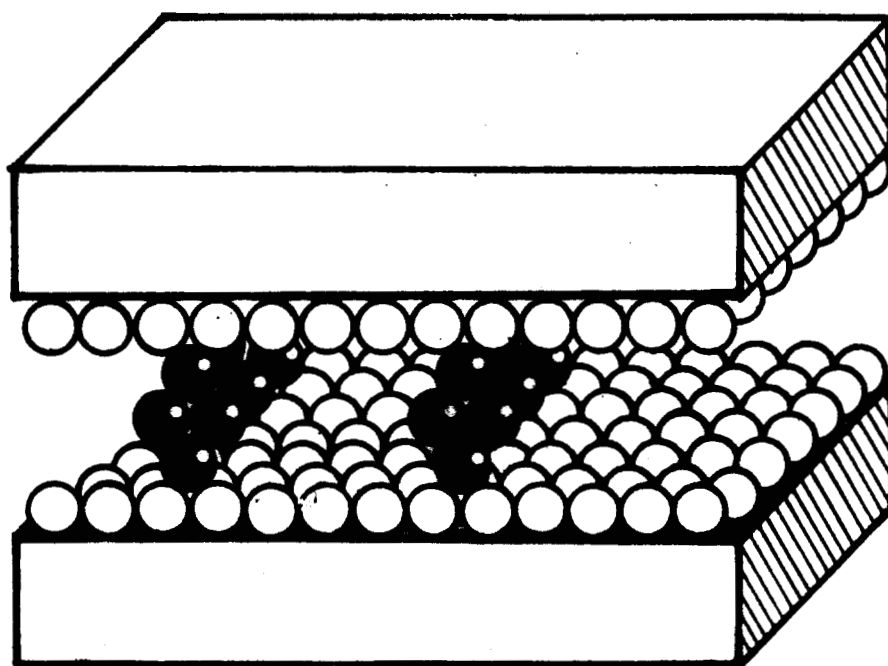


Figura 3.12. Representación del proceso de adsorción cooperativa entre dos láminas paralelas. La adsorción de las moléculas centrales en el espacio interlaminar se promueve por la presencia de las monocapas adsorbidas.

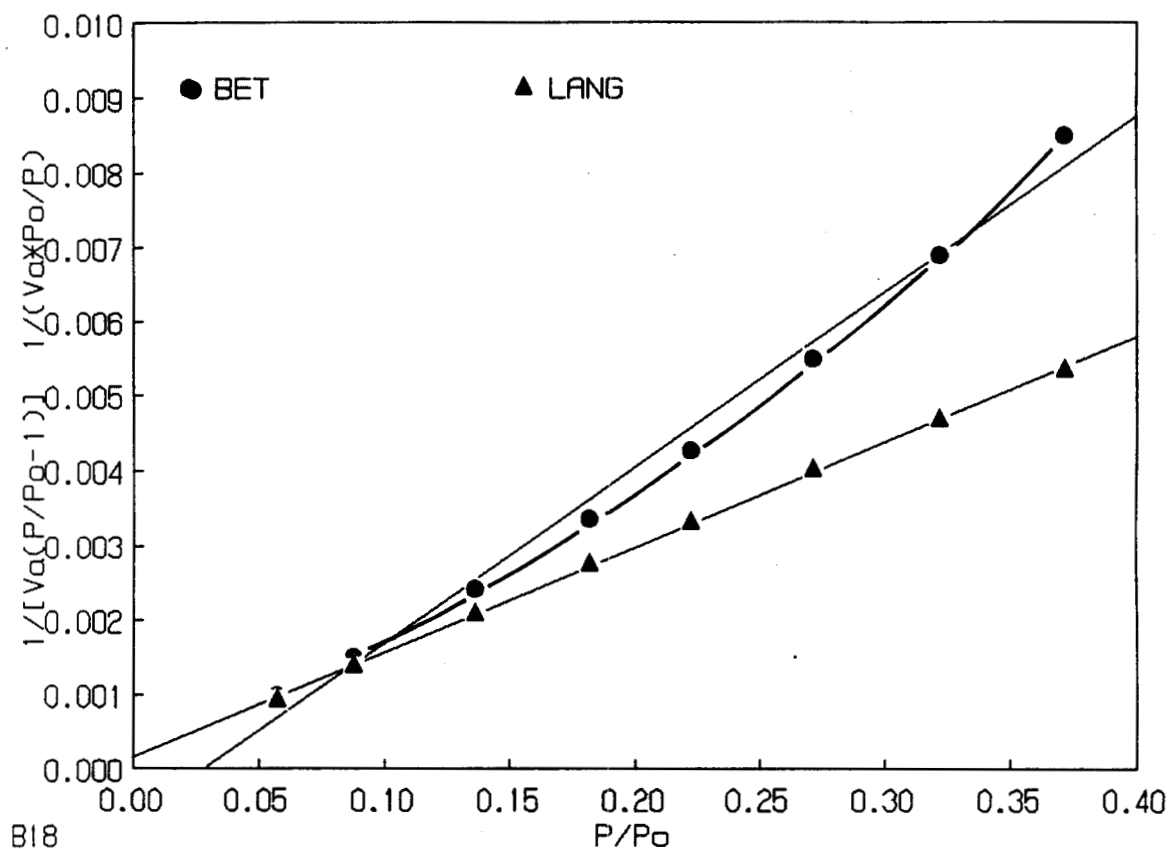


Figura 3.13. Evaluación gráfica de los modelos BET y Langmuir a partir de los datos de la isoterma de adsorción de una Al-Montmorillonita. Se observa un mejor ajuste utilizando la ecuación del modelo Langmuir.

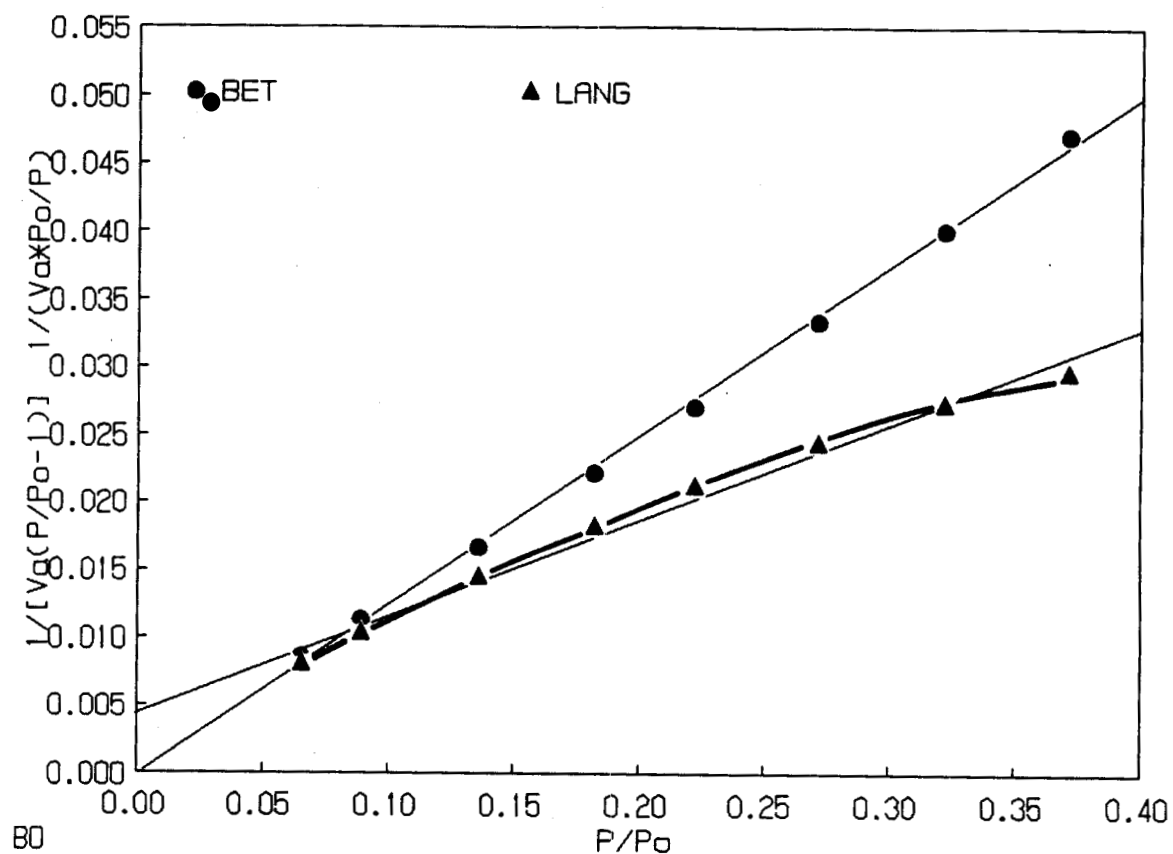


Figura 3.14. Evaluación grafica de los modelos BET y Langmuir para la bentonita original. En este caso se observa mejor ajuste con la ecuación BET.

Por otra parte, para ambos modelos, la variación de la cantidad adsorbida relativa a la capacidad de monocapa como función de la presión relativa es constante para todas las muestras expandidas. Es decir, si se grafica la relación n/n_m contra la presión relativa (Figura 3.15), las isothermas de muestras expandidas coinciden aproximadamente en una sola, cuya forma se asemeja a la isoterma Langmuir donde, al igual que los resultados de difracción de rayos X, el valor de n/n_m sugiere la formación de dos monocapas. De hecho, para estas muestras, el comportamiento en la región de bajas presiones se puede representar por una línea recta. Esto se puede observar en las Figuras 3.16 y 3.17. La muestra original también se ajusta a una línea recta, sin embargo, la pendiente y el intercepto difieren notablemente de los de las muestras expandidas. En efecto, durante la expansión se crea una nueva estructura en la cual la adsorción de una monocapa completa de N_2 se cumple a bajas presiones relativas, donde n/n_m es igual a 1.0. Es decir, el valor del intercepto de la correlación lineal de las muestras expandidas es siempre mayor que 1. Se observa también que la cantidad de adsorbato que puede aceptar el espacio interlamilar es, obviamente, función de la magnitud de éste. En relación a la muestra original se puede decir que la adsorción se limita al área externa de las láminas.

2.1.5. ISOTERMA DIFERENCIA

Con objeto de analizar con más detalle la estructura de las arcillas pilareadas, se supuso que el área BET de la arcilla original corresponde solamente al área externa del material y que ésta es igual en todas las arcillas pilareadas. Es decir, que la contribución en el área específica del material original en el material pilareado, corresponde solamente al área externa de la arcilla original y que el valor de ésta es igual al calculado por la adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición normal, utilizando el modelo BET. De esta forma, se calcularon nuevas isothermas para los materiales pilareados por diferencia de las isothermas completas de estos materiales con la de la arcilla original, por lo que se denominaron *isothermas diferencia* y básicamente proporcionan información de la estructura interlamilar de las arcillas pilareadas debido a que tanto el área específica y la mesoporosidad de la arcilla original se incluyen en su

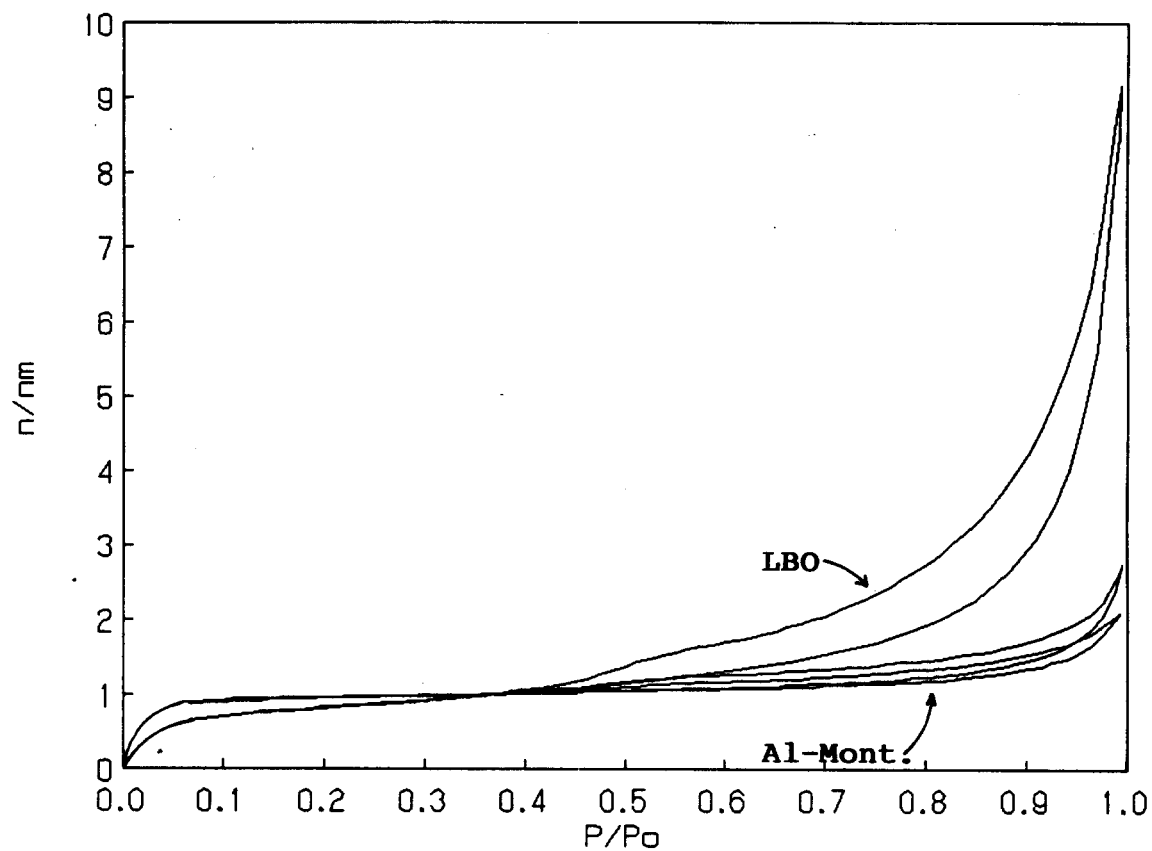


Figura 3.15. Variación de la cantidad adsorbida relativa a la monocapa en función de la presión relativa. La cantidad n/n_m para las arcillas pilareadas es aproximadamente igual para todas las muestras.

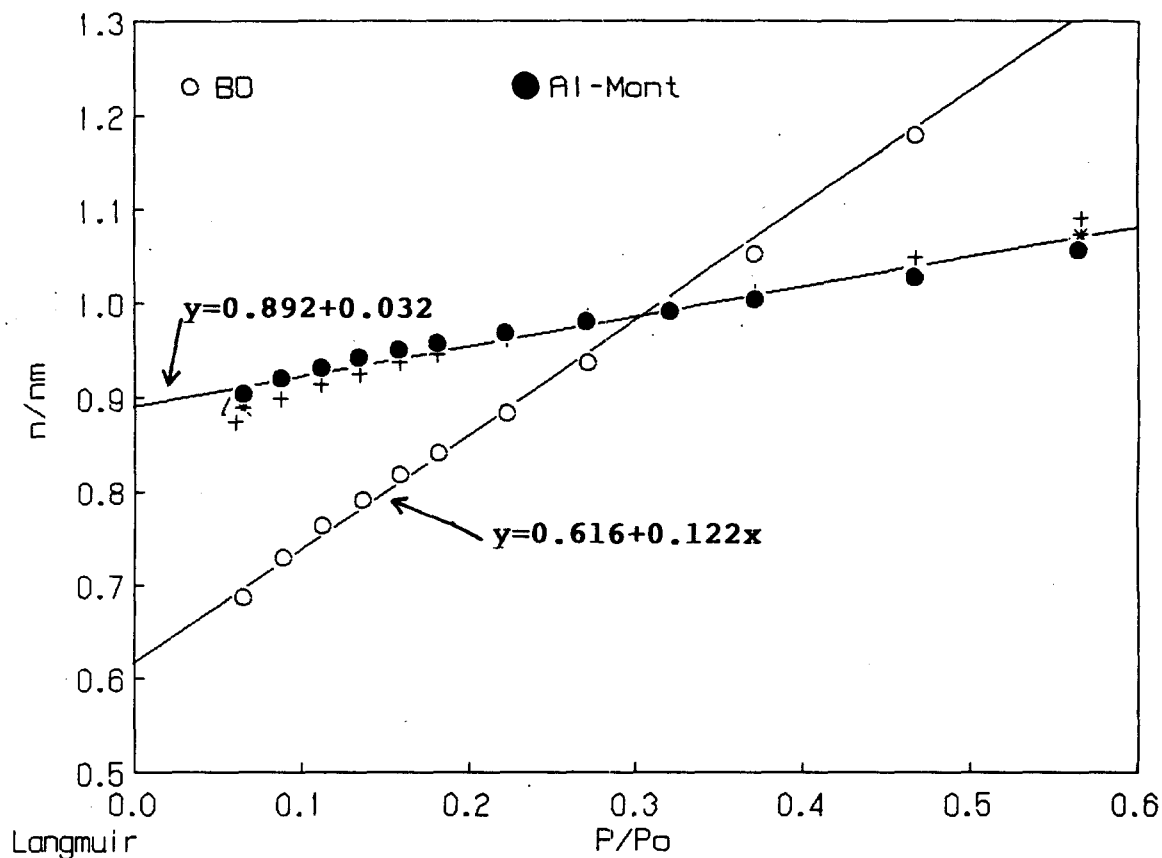


Figura 3.16. n/n_m en función de P/P_o utilizando la ecuación Langmuir. A partir del intercepto de la línea que ajusta las Al-Montmorillonitas se observa que la monocapa adsorbida se logra en un 90% a valores bajos de P/P_o . Para la bentonita original la formación de una monocapa ocurre a presiones relativamente mayores.

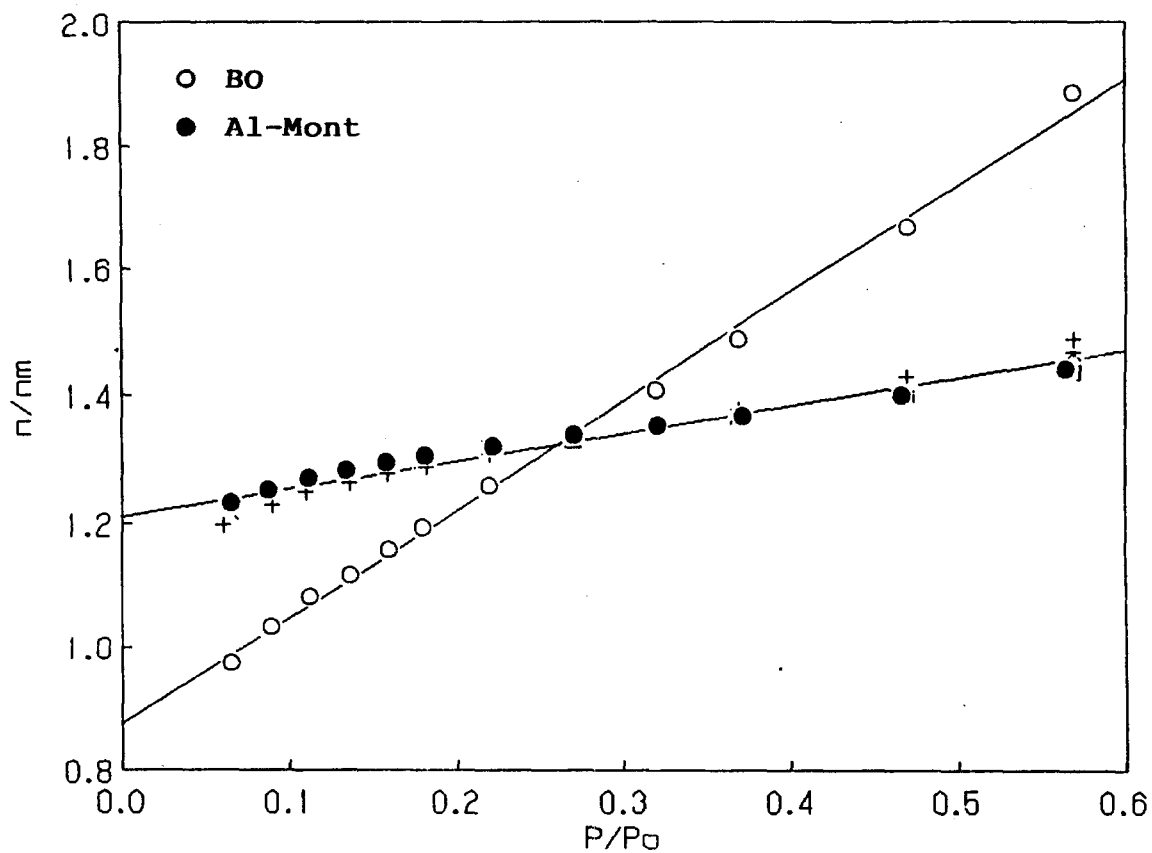


Figura 3.17. n/n_m contra P/P_0 según la ecuación BET. Como se muestra las arcillas pilareadas presentan mayor adsorción a bajas presiones relativas.

correspondiente isoterma.

En la Figura 3.18 se muestran varias isotermas diferencia. Corresponden al tipo I de sólidos microporosos según la clasificación BDDT (72). A partir de éstas se evaluó el área específica según el modelo de Langmuir (Figura 3.19), y la microporosidad de estos materiales. En la Tabla 3.3 se presentan las áreas específicas.

Los cálculos realizados con las isotermas de adsorción muestran que los materiales pilareados pueden ser aproximados a estructuras conteniendo microporos y mesoporos. Puede entonces plantearse, que por medio de isotermas de adsorción, estos materiales presentan isotermas características tipo IV, las cuales se pueden dividir en dos: la correspondiente al material original y la isoterma del material pilareado. De la resta entre ambas resulta la isoterma diferencia.

TABLA 3.3. AREAS LANGMUIR A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DIFERENCIA

MUESTRA	C	V _m , cc/g STP	AREA LANGMUIR, m ² /g	V _p , cc/g
B18	157.00	57.90	252.07	0.0913
B36	126.23	60.94	265.28	0.0935
B9c	532.71	26.82	116.74	
B18c	3164	31.61	137.59	
B36c	244.75	51.07	222.33	0.0801
B36c'	146.21	48.85	212.66	0.0889
B54c	101.70	42.75	186.11	0.0675

De los resultados tabulados se observa, al igual que con las isotermas completas, que existió decrecimiento en el área superficial de las muestras después de calcinarlas debido a la conversión de los pilares a óxidos y al posible colapso y desorden de la estructura. La muestra B36 presentó mayor estabilidad durante las calcinaciones.

La microporosidad de las arcillas pilareadas se calculó también por el método gráfico del espesor de monocapa adsorbida (*t*-plot) a partir de las isotermas originales y usando como referencia los datos del espesor de monocapa de una alumina hidroxilada no porosa (75). Los valores obtenidos resultaron semejantes a los calculados de las isotermas diferencia. De aquí se deduce que el intercambio de arcillas con hidroxidaciones del aluminio crea una estructura interlaminar formada básicamente por

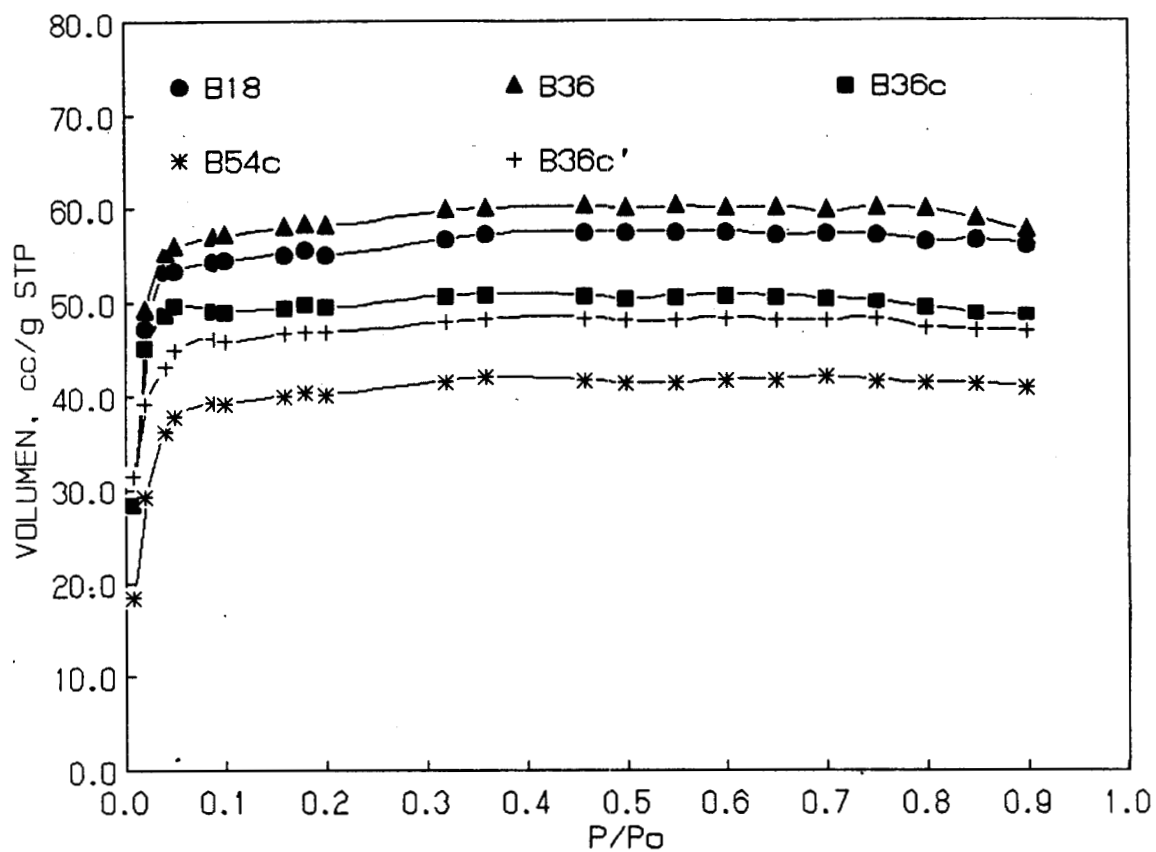


Figura 3.18. Isothermas diferencia de varias muestras pila-readas.

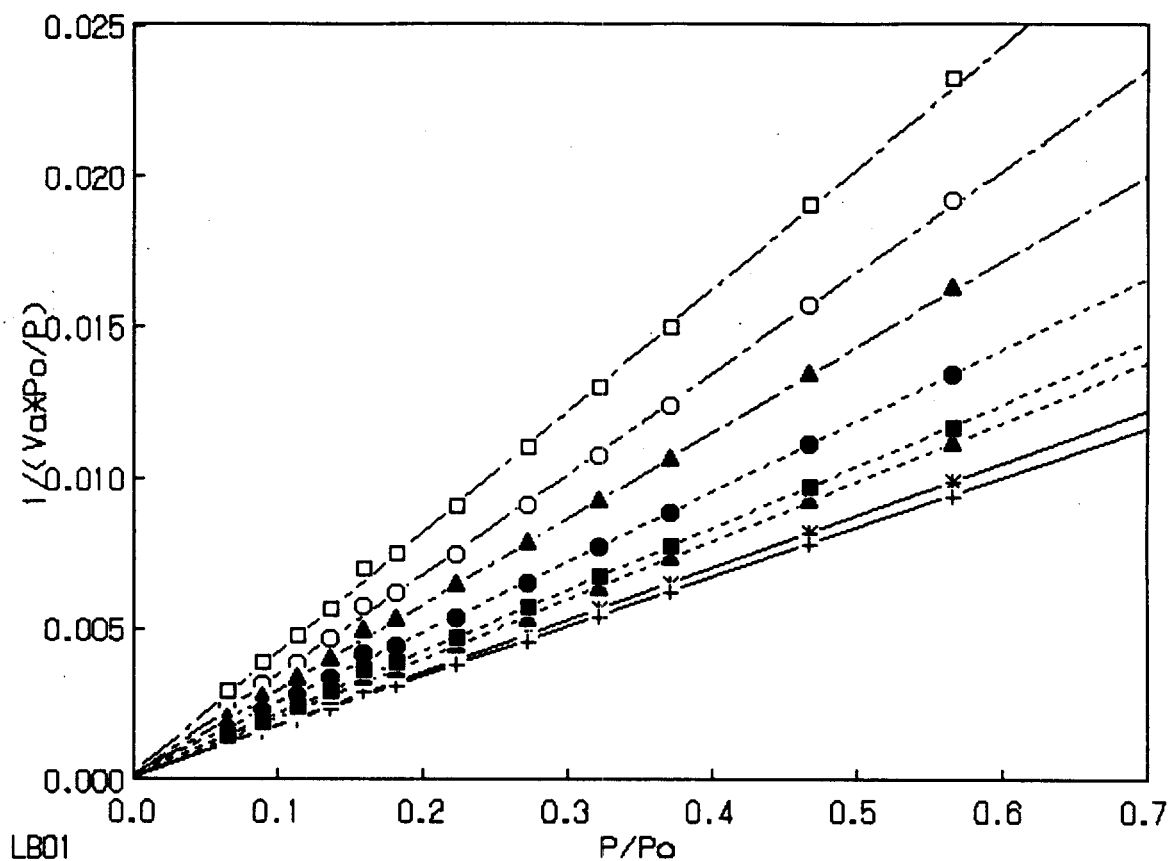


Figura 3.19. Gráfica de la ecuación Langmuir a partir de los datos de las isotermas diferencia. Para todas las muestras se observa buen ajuste. De estas rectas se calcularon las áreas específicas de los materiales pilareados.

microporos.

En la Figura 3.20 se presenta la cantidad adsorbida por un montmorillonita expandida en función del espesor de monocapa para una muestra standard. La ordenada al origen de la recta de ajuste corresponde al volumen microporoso de la muestra (76).

Durante la preparación y el secado de las Al-Montmorillonitas se puede producir también una mesoporosidad debida a la magnitud de los pilares, a la distancia irregular entre estos así como al orden y desorden de las láminas de arcilla, además como lo muestra la propia isoterma de la arcilla original, existe mesoporosidad en este material, que puede mantenerse o incrementarse en las arcillas pilareadas. La determinación de la densidad de pilares en las Montmorillonitas pilareadas no está incluida en este trabajo, pero puede estudiarse por adsorción de moléculas orgánicas de diferente tamaño. Además, regulando la capacidad de intercambio de la arcilla se pueden diseñar materiales con la estructura porosa deseada.

En la siguiente sección se presentan los cálculos de la mesoporosidad de arcillas pilareadas.

2.5.6. EVALUACION DE LA MESOPOROSIDAD

La mesoporosidad de las arcillas pilareadas se evaluó a partir de la rama de desorción de las isotermas de adsorción. Se utilizaron los métodos siguientes:

Orr y DallaValle (ODV), el cual se basa en el área de las paredes de los poros (77).

Barret, Joyner y Halenda (BJH) (78), el cual se apoya en la función de distribución de tamaño de poros propuesta por Wheeler (79).

Dollimore y Heal (DH), el cual presenta calculos según la longitud y el área de las paredes de los poros (80).

Los resultados de estos métodos fueron similares. En la Figura 3.21 se presenta una gráfica de la distribución de tamaño de poros para la bentonita original, para una Al-Montmorillonita y para su forma calcinada. En esa Figura se observa un máximo que corresponde a poros con diámetros promedio de 40 Å. El incremento en mesoporosidad debido a la estructura creada por los pilares se observa en dicha gráfica y en el volumen de poro (Vp) reportado en la Tabla 3.4. La calcinación de las arcillas pilareadas

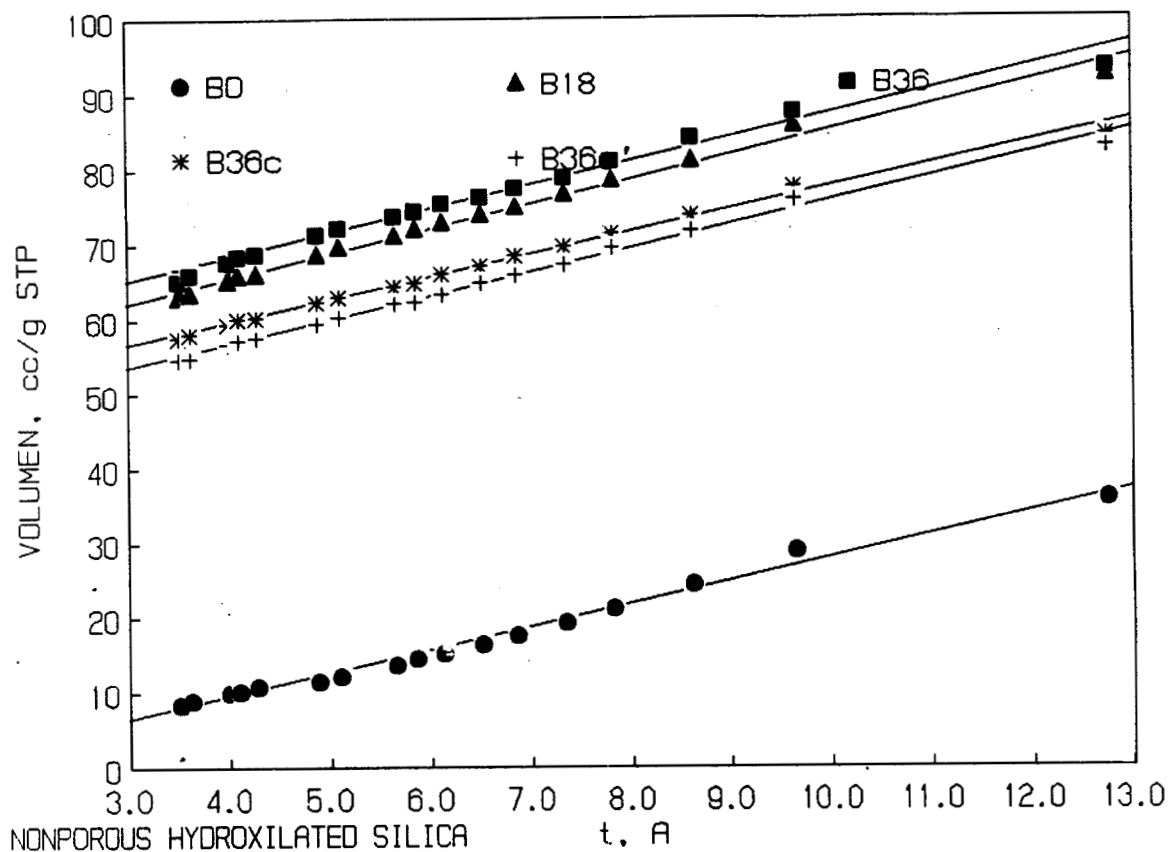


Figura 3.20. Método gráfico del espesor de monocapa adsorbida. Volumen adsorbido de las Al-Montmorillonitas en función del espesor t de una muestra estándar. El intercepto de las rectas de ajuste corresponde a la microporosidad del material.

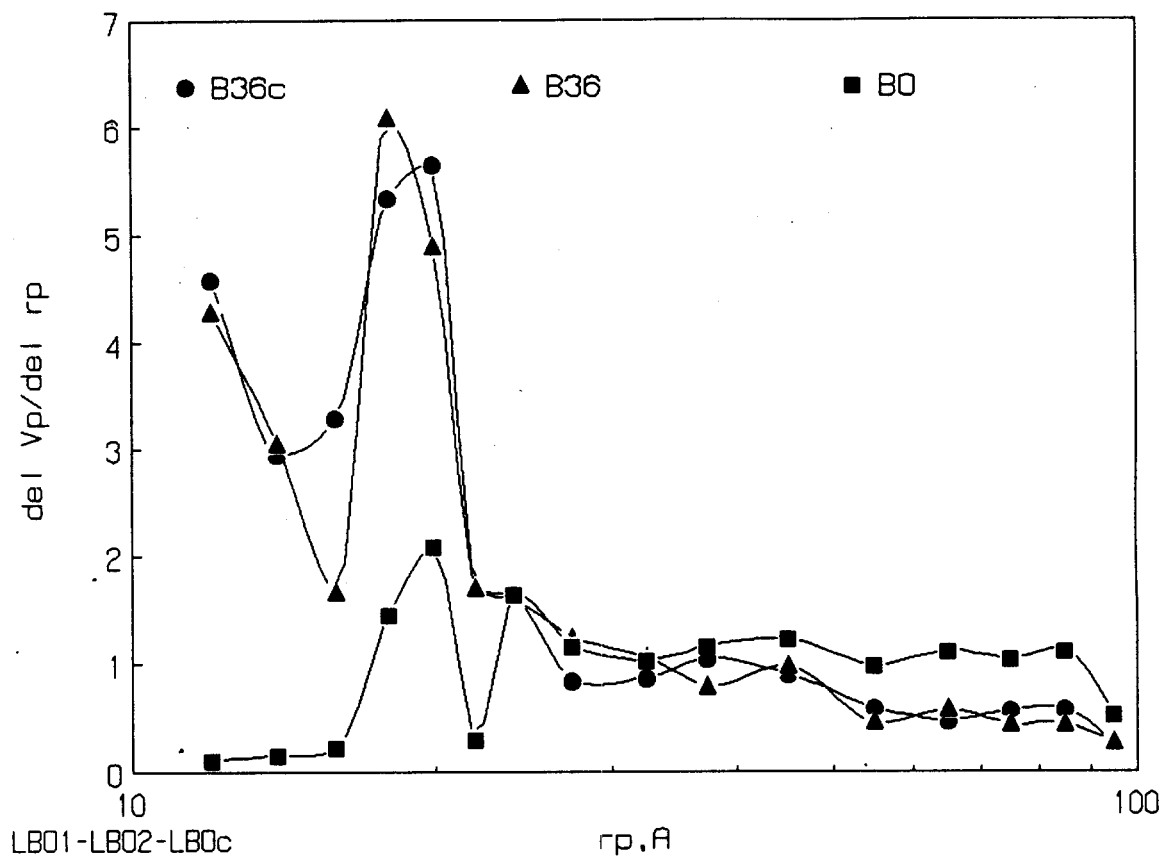


Figura 3.21. Distribución de poros de las arcillas pilareadas obtenida por el método de Dollimore y Heal.

provoca una destrucción parcial de la estructura microporosa. Esto se observó también en los calculos de la microporosidad, por lo que se puede asegurar que las Al-Montmorillonitas contienen mesoporos y microporos, los cuales son producto del proceso de pilareo y del secado de estos materiales. En la Tabla 3.4 se comparan los resultados para las muestras mencionadas.

TABLA 3.4. CALCULOS DE LA MESOPOROSIDAD DE LAS ARCILLAS PILAREADAS

MUESTRA	Vp, cm ³ /g	Ap, m ² /g	dp, Å
B0	0.095	43.28	36
B36	0.140	68.93	40
B36c	0.132	59.39	40

3. PRUEBAS DE REACCION

Una vez lograda la estabilización de la estructura creada durante el pilareo, se realizaron varias pruebas de reacción con el fin de observar el efecto de dicha estructura en los productos de reacción y en las selectividades. Para esto se evaluaron en condiciones de reacción la arcilla original y varias arcillas pilareadas, con estos materiales se prepararon varios catalizadores por medio de técnicas convencionales. Los resultados se compararon con los obtenidos, a las mismas condiciones de reacción, con varios catalizadores preparados en base a otros soportes de uso actual usando las mismas técnicas. Sin embargo, en este trabajo no se reporta un estudio completo sobre la operación y desactivación de estos catalizadores, únicamente se presenta la comparación de los productos de reacción entre los catalizadores evaluados. Los resultados obtenidos se discuten en las siguientes secciones.

4. HIDROCONVERSION DEL N-HEPTANO

4.1. PRODUCTOS DE REACCION

Los productos de reacción detectados se listan a continuación:

COMPUESTO	FORMULA	NOMENCLATURA
1) METANO Y ETANO	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_1 + \text{C}_2$
2) PROPANO	C_3H_8	C_3
3) ISOBUTANO	C_4H_{10}	isoC_4
4) BUTANO	C_4H_{10}	$n\text{C}_4$
5) ISOPENTANO	C_5H_{12}	isoC_5
6) PENTANO	C_5H_{12}	$n\text{C}_5$
7) 2,3-DIMETILBUTANO	$\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$	2,3DMB
8) 2-METILPENTANO	$\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_{11}$	2MP
9) 3-METILPENTANO	$\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_{11}$	3MP
10) HEXANO	C_6H_{14}	$n\text{C}_6$
11) METILCICLOPENTANO	$\text{C}_5\text{H}_9-\text{CH}_3$	MCP
12) BENCENO	C_6H_6	C_6H_6
13) CICLOHEXANO	C_6H_{12}	cC_6
14) HEPTANO	C_7H_{16}	$n\text{C}_7$
15) cis1,2-DIMETILCICLOPENTANO	$\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_8-\text{CH}_3$	cisDMCP
16) METILCICLOHEXANO	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_3$	MCP
17) ETILCICLOPENTANO	$\text{C}_5\text{H}_9-\text{C}_2\text{H}_5$	ECP
18) TOLUENO	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	TOL

Para calcular la selectividad de los catalizadores evaluados, los productos de reacción se agruparon según su estructura orgánica. Las fórmulas de cálculo se encuentran en el apéndice B.

4.2. LBO

A baja temperatura de reacción, 350°C , la bentonita original (LBO) presentó muy baja actividad catalítica en esta reacción, generando únicamente hidrocarburos ligeros, C_1 , C_2 y C_3 principalmente. La cantidad de $\text{C}_1 + \text{C}_2$ producida correspondió al 75-80% de la producción total.

Al incrementar la temperatura a 400 y 450°C , el comportamiento de este material fue similar al que presentó a baja temperatura. El efecto de la temperatura de reacción se manifestó solamente en la distribución de productos, apareciendo hidrocarburos ligeros que van desde C_1 hasta pequeñas cantidades -menores al 1% de la producción total- de isoC_4 e isoC_5 , y 2MP. Por ejemplo, a 450°C la selectividad hacia la producción de

alcanos de cadena lineal es 88.6%, mientras que para la producción de isómeros de alcanos es 11.4%. La conversión de *n*-heptano no sobrepasó el 2% a todas las temperaturas evaluadas.

Para determinar si existió o no efecto catalítico, se evaluó el rompimiento térmico del *n*-heptano a las mismas condiciones de operación. La distribución de productos obtenida fue muy similar a la que presentó la bentonita original (Fig. 3.22). Debido a lo anterior puede entonces asegurarse que el material original, utilizado como materia prima en la preparación de bentonitas pilareadas, no presenta actividad catalítica en la hidroconversión del *n*-heptano a las condiciones de reacción utilizadas.

4.3. AL-MONTMORILLONITA

A 350°C, las bentonitas expandidas presentaron conversiones bajas, aproximadamente 3%. Sin embargo, la producción, a diferencia de la obtenida con la arcilla original, se centró principalmente en hidrocarburos ligeros, C_1+C_2 y benceno, con pequeñas cantidades de 2,3-dimetilbutano. La relación $C_6H_6/(C_1+C_2)$ fue igual a 0.37. La selectividad para aromatización, producción de C_6H_6 en este caso, fue bastante alta (27.4%) considerando el bajo nivel de la temperatura.

Al aumentar la temperatura de reacción este material mostró buena selectividad hacia la isomerización. La conversión alcanzó valores del 6.5% observandose hidrocarburos de cadena corta e isómeros de nC_4 , nC_5 y nC_6 .

A título de comparación en la Figura 3.22 se presentan las distribuciones de productos para la hidroconversión de *n*-heptano a 450°C utilizando una muestra de la bentonita original y una bentonita expandida. Se puede apreciar que la distribución es muy semejante para los experimentos realizados sin catalizador, con la bentonita original y con una bentonita pilareada del tipo Al-Montmorillonita.

En la Figura 3.23 se presenta una comparación de las distribuciones de productos obtenidas con Al-Montmorillonitas a tres temperaturas de operación. Como se mencionó anteriormente, la producción de benceno se favoreció a baja temperatura de reacción, mientras que los productos de rompimiento aumentaron con la temperatura de reacción.

Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica de las

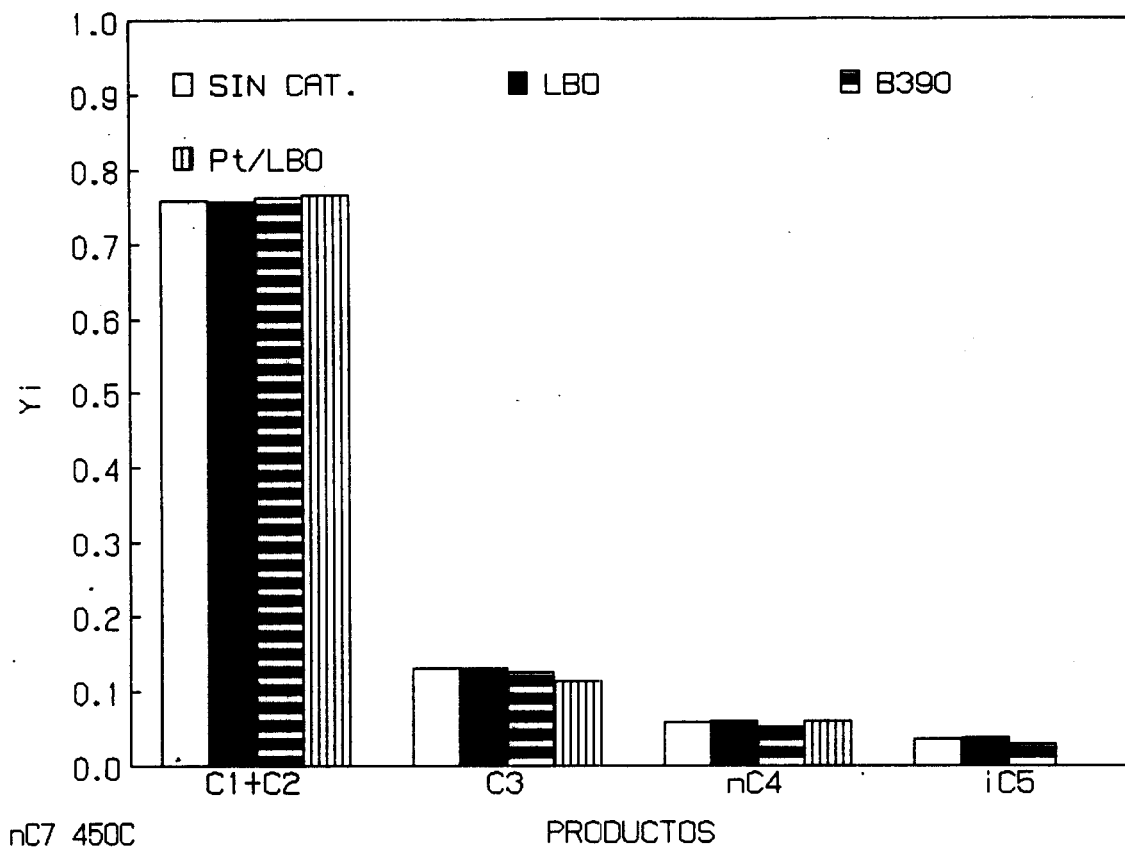


Figura 3.22. La distribución de productos obtenida durante la hidroconversión del n-heptano fue similar para los catalizadores LBO, Al-Mont.(B390) y Pt/LBO.

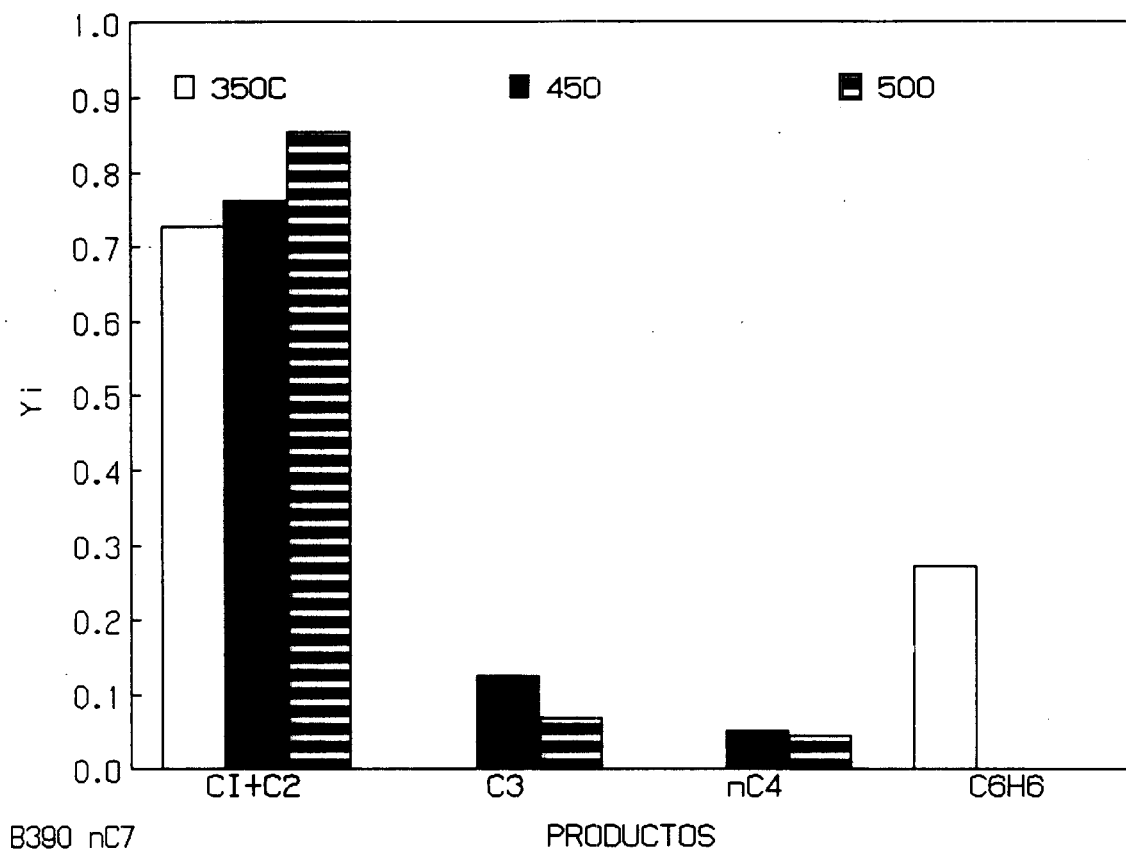


Figura 3.23. Comparación de la distribución de productos en la hidroconversión de n-heptano a diferentes temperaturas de reacción con una Al-Montmorillonita.

arcillas pilareadas es muy baja, siendo la distribución de productos comparable con la de la arcilla original a pesar de que los materiales pilareados presentaron conversiones mayores. Sin embargo, es notable la producción de benceno a baja temperatura. Aparentemente este compuesto no se observó a temperaturas mayores por la desactivación rápida del catalizador.

4.4. Pt/LBO

En general este catalizador presentó alta producción de hidrocarburos ligeros. Tanto a baja como a alta temperatura de reacción, la producción de C₁+C₂ así como de C₃ fue constante. Aún a 450°C, la producción se limitó a hidrocarburos lineales y ligeros, además de los isómeros como el 2-metilpentano y el 3-metilpentano así como el benceno en cantidades muy pequeñas.

A 400 y 450°C, las conversiones corresponden a 5.9% y 15.1% respectivamente. En la Tabla 3.5 se presentan las fracciones de productos obtenidos a las mismas condiciones. Como se puede observar, las distribuciones fueron muy semejantes y son comparables con la obtenida con una Al-Montmorillonita a la misma temperatura de reacción (Fig. 3.22).

TABLA 3.5. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
Pt/LBO

PRODUCTO	T=450°C Y ₁	T=500°C Y ₁
C ₁ +C ₂	0.7659	0.7891
C ₃	0.1130	0.1095
nC ₄	0.0603	0.0550
nC ₅	0.0341	0.0265
2MP	0.0126	0.0125
3MP	0.0051	0.0027
nC ₆	0.0027	0.0000
C ₆ H ₆	0.0063	0.0022
TOL	0.0000	0.0026
Conv(%)	5.9	15.1
(-r _{nC7}), g mol/g s	4.795X10 ⁻⁷	1.227X10 ⁻⁶

Los productos principales para las dos temperaturas de reacción fueron

el metano, el etano, el propano y el *n*-butano. Esto sugiere que la reacción se llevó a cabo, de manera predominante, a través de la desintegración directa del reactivo.

Lo analizado hasta ahora permite concluir que el efecto del metal en estos materiales fue únicamente el incrementar la conversión, permaneciendo aproximadamente constante la distribución de productos. Las características estructurales de la bentonita original no promovieron la producción de compuestos importantes.

4.5. PT/AL-MONTMORILLONITA

Después de preparar la arcilla pilareada, se soportó un porcentaje de metal que correspondió al 0.5% en peso del catalizador, mismo que se evaluó en la hidroconversión de parafinas. La preparación se desarrolló de manera idéntica a la del catalizador Pt/LBO.

TABLA 3.6. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
PT/AL-MONTMORILLONITA

PRODUCTO	T=350°C Y _i	T=400°C Y _i	T=450°C Y _i
C ₁ +C ₂	0.1346	0.1438	0.3019
C ₃	0.1772	0.1526	0.1016
isoC ₄	0.0073	0.0088	0.0091
nC ₄	0.1283	0.1078	0.0636
isoC ₅	0.0029	0.0041	0.0025
nC ₅	0.0401	0.0377	0.0244
2,3DMB	0.0026	0.0040	0.0041
2MP	0.0000	0.0012	0.0000
3MP	0.0164	0.0136	0.0091
nC ₆	0.0083	0.0125	0.0084
C ₆ H ₆	0.1739	0.1512	0.1150
cC ₆	0.1995	0.1732	0.1054
MCH	0.0000	0.0028	0.0000
ECP	0.0241	0.0211	0.0246
TOL	0.0848	0.1658	0.2303
Conv(%)	15.6	21.6	16.0
(-r _{nC7}), gmol/gs	1.273X10 ⁻⁶	1.763X10 ⁻⁶	1.306X10 ⁻⁶

La hidroconversión del *n*-heptano con catalizadores de platino soportado en arcillas pilareadas resultó altamente selectiva hacia el

benceno, el ciclohexano y el tolueno. El incremento de la temperatura de reacción favoreció la producción de tolueno así como de metano y de propano, mientras que la producción de benceno y de ciclohexano se favoreció con la operación a baja temperatura. En la Tabla 3.6 se presentan las distribuciones de productos para tres temperaturas de reacción.

Se puede apreciar que los productos principales de reacción a estas tres temperaturas fueron el metano y el propano, el etano, el *n*-butano, el benceno, el ciclohexano y el tolueno. La suma de estos productos corresponde aproximadamente al 90 % de la producción total a las temperaturas de reacción probadas. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3.6, existen cambios interesantes en la fracción de los productos principales con el incremento de la temperatura de operación. Por ejemplo, la producción de propano, de *n*-butano, de benceno y de ciclohexano decrece con el aumento en la temperatura de reacción. Por otra parte la producción de metano y de propano así como de otros productos de la desintegración del *n*-heptano, aumentó con la temperatura. Lo anterior ocurrió también con la producción de tolueno.

4.6. Pt/ γ -Al₂O₃

El porcentaje de platino soportado en este catalizador fue 0.29% en peso. El método de preparación se describe en la referencia (68).

Este catalizador fue evaluado a dos temperaturas, 450 y 500°C. Los productos principales fueron el metano, el etano y el tolueno, la suma de la producción de ambos constituye el 72% del total. A 450°C, otros productos de importancia, en cuanto a la cantidad producida se refiere, fueron el propano, el benceno y el etilciclopentano, correspondiendo aproximadamente al 19% de la producción. A 500°C este porcentaje correspondió al propano y al *n*-butano.

En la Tabla 3.7 se listan las distribuciones de productos obtenidas. Se observa que la producción de compuestos cíclicos y de aromáticos decreció con la temperatura de reacción. Esto se debe al incremento del rompimiento térmico del reactivo.

Comparando los resultados obtenidos con este catalizador y con el de Pt/Al-Montmorillonita a 450°C se observaron distribuciones de productos

similares, aunque la conversión haya sido mayor con el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, la producción de aromáticos y de cicloalcanos con el catalizador de platino soportado sobre materiales Al-Montmorillonita fue mayor.

TABLA 3.7. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
PT/ γ -AL₂O₃

PRODUCTO	T=450°C Y1	T=500°C Y1
C1+C2	0.2878	0.5123
C3	0.0686	0.0874
nC4	0.0496	0.0515
isoCs	0.0058	0.0047
nCs	0.0240	0.0240
2,3DMB	0.0060	0.0036
2MP	0.0019	0.0018
3MP	0.0134	0.0088
nCs	0.0135	0.0088
MCP	0.0115	0.0262
C6H6	0.0635	0.0259
cCs	0.1113	0.0197
MCH	0.0025	0.0000
ECP	0.0608	0.0152
TOL	0.2799	0.2102

4.7. PT/CE-ZEOLITA Y

Durante la preparación de este catalizador se intercambi6 una zeolita tipo Y a la forma C6rica. Los calculos realizados indicaron 0.4% en peso de este metal. La cantidad de platino correspondi6 al 1% en peso.

La evaluaci6n de este catalizador se efectu6 a baja temperatura, 350 y 400°C.

A 350°C, este catalizador present6 muy alta producci6n de propano, de isobutano, de ciclohexano y de benceno, disminuyendo considerablemente la cantidad de cicloalcano y del arom6tico con la temperatura de reacci6n. Por otra parte, la producci6n de propano y de isobutano se increment6 con la temperatura. La producci6n de C1+C2 no se detect6 a baja temperatura, probablemente debido al coque depositado en la superficie de la zeolita.

Esta reportado (81) que el cambio de la forma amoniacal a la forma cérica de este material incrementa la fuerza ácida de los sitios tipo Brönsted, respecto a la forma protónica de este material ya que mediante la hidrólisis de este catión se forman H^+ superficiales muy ácidos.

En la siguiente Tabla se muestran las distribuciones de productos a las temperaturas de reacción.

TABLA 3.8. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
PT/CE-ZEOLITA Y

PRODUCTO	T=350°C Yi	T=400°C Yi
C1+C2	0.0000	0.0275
C3	0.1339	0.2743
isoC4	0.1131	0.2209
nC4	0.0065	0.0221
isoC5	0.0015	0.0051
nC5	0.0017	0.0037
2,3DMB	0.0010	0.0031
2MP	0.0007	0.0017
3MP	0.0024	0.0021
nC6	0.0718	0.0303
C6H6	0.3158	0.1470
cC6	0.3229	0.1444
MCH	0.0000	0.0002
ECP	0.0000	0.0003
TOL	0.0287	0.1174

La producción de tolueno fue muy baja comparada con la cantidad producida por el catalizador Pt/Al-Montmorillonita a las mismas temperaturas.

En ambos casos, la producción global de isómeros aumentó con la temperatura. La relación $C_6H_6/(C_6H_6+cC_6)$ fue constante con respecto al tiempo y la temperatura, mientras que la relación $TOL/(TOL+cC_6)$ presentó variaciones principalmente con la Zeolita Y, debido tal vez a un impedimento estérico, provocado en gran parte por los depósitos de carbón en las cavidades lo que pudo dificultar la difusión del tolueno como producto. En el caso del Pt/Al-Montmorillonita, la relación $TOL/(TOL+cC_6)$ permaneció en un valor alto y constante en el tiempo (Fig. 3.24).

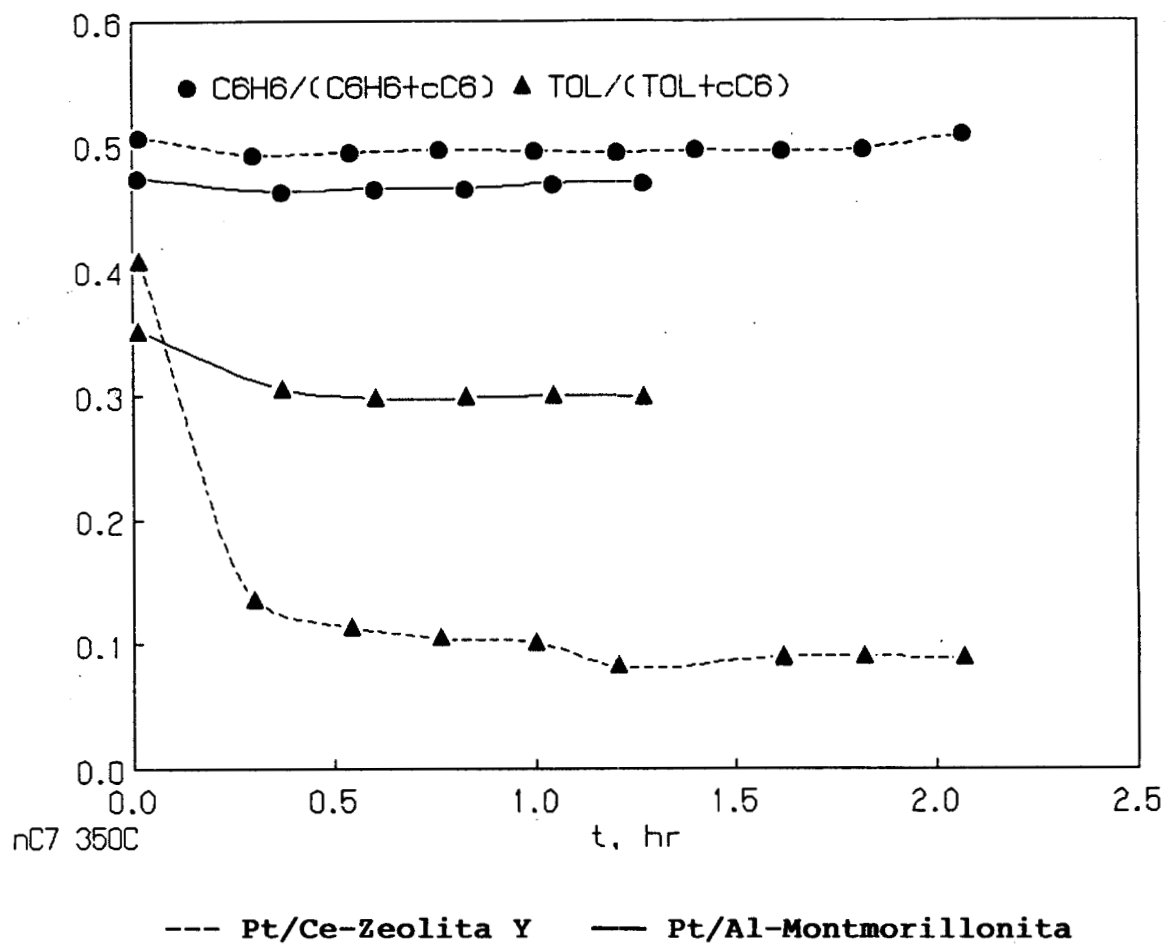


Figura 3.24. Variación de la relación de productos con el tiempo para la hidroconversión del n-heptano a 350°C.

4.8. COMPARACION DE LAS SELECTIVIDADES

Las selectividades calculadas para los catalizadores evaluados se presentan en la siguiente Tabla.

TABLA 3.9. SELECTIVIDADES DE LOS CATALIZADORES EVALUADOS

CATALIZADOR	SA(%)	SIA(%)	SCCB(%)	SCBHB(%)	SCAR(%)	STOL(%)
350°C						
Al-Mont	72.6	0.0	0.0	27.4	0.0	0.0
Pt/Al-Mont	48.8	2.9	20.0	17.4	2.4	8.5
Pt/Ce-ZY	21.4	11.9	32.3	31.6	0.0	2.8
400°C						
Pt/Al-Mont	45.4	3.2	17.3	15.1	2.4	16.6
Pt/Ce-ZY	35.6	23.3	14.4	14.7	0.0	12.0
450°C						
LBO	88.6	11.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Al-Mont	88.3	10.7	0.0	0.0	1.0	0.0
Pt/LBO	97.6	1.8	0.0	0.6	0.0	0.0
Pt/Al-Mont	50.0	2.5	10.5	11.5	2.5	23.0
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	44.4	2.7	11.1	6.3	7.5	28.0
500°C						
Al-Mont	93.0	6.8	0.0	0.0	0.2	0.0
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	68.4	1.9	2.0	2.6	4.1	21.0

A partir de los datos tabulados se obtienen las siguientes observaciones:

a) *Montmorillonita Original*

La selectividad hacia la producción de alcanos lineales fue alta y las conversiones muy bajas. Puede decirse que estos productos se deben principalmente al rompimiento directo del reactivo hacia parafinas normales. La selectividad hacia isómeros de los alcanos fue baja, esto puede deberse a que la acidez de las bentonitas naturales no es considerable.

En general, estos materiales no presentaron actividad catalítica en la

hidroconversión de parafinas sin observarse ningún efecto estructural del material en los productos de reacción.

b) *Al-Montmorillonitas*

A 350°C las arcillas pilareadas mostraron buena selectividad hacia el benceno, lo cual es un resultado interesante que aún no se ha explicado completamente debido a que la producción de compuestos aromáticos en estas reacciones está relacionada con los sitios ácidos y metálicos de un catalizador bifuncional. Se piensa que la producción de este aromático puede proceder según el esquema reportado para el reformado catalítico, esto es, deshidrogenación, formación del ión carbonio sobre los sitios ácidos superficiales, ciclización del ión, pérdida de un protón con la separación del cicloalcano y deshidrogenación hacia la formación del aromático (82).

Sin embargo, este esquema involucra la presencia de sitios metálicos, para esto, el efecto de algunos metales como el hierro, presentes en la arcilla, en los productos de reacción puede ser importante por lo que debe investigarse para establecer un esquema de reacción acertado.

Además, el efecto de la estructura de las arcillas pilareadas juega un papel importante en la producción de este tipo de compuestos, debido a que el área específica ($\approx 260 \text{ m}^2/\text{g}$) y la distancia interlamina son lo suficientemente grandes ($\approx 10 \text{ \AA}$) como para permitir la difusión de estos productos ($6.8 \text{ \AA}$) dentro de la estructura porosa. Por otra parte, aunque la acidez de estas arcillas es relativamente buena, la desactivación de estos materiales, debido principalmente a la deposición de carbón, se ha reportado que ocurre rápidamente (47).

A temperaturas de reacción elevadas, los valores de las selectividades fueron semejantes a los obtenidos con la bentonita original, aunque en cantidad muy baja el benceno estuvo presente. Esto parece deberse a que la desactivación de estos materiales también aumenta a altas temperaturas, volviéndose más importante la contribución térmica.

La selectividad hacia la formación de isoalcanos presentó su máximo valor a 450°C.

Puede observarse además que el aumento en la temperatura causó un incremento apreciable en el rompimiento térmico del reactivo, ya que la selectividad a alcanos lineales aumentó también.

Debido a las selectividades obtenidas y a las bajas conversiones se

deduce que la actividad de las arcillas pilareadas es baja.

c) Catalizadores con platino

Los catalizadores bifuncionales se caracterizan por la presencia de sitios activos ácidos donde se efectúan reacciones como el hidro-rompimiento y sitios metálicos donde ocurren reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. La isomerización ciclización, aromatización de hidrocarburos así como la formación de coque pueden ocurrir bajo la influencia de ambos sitios.

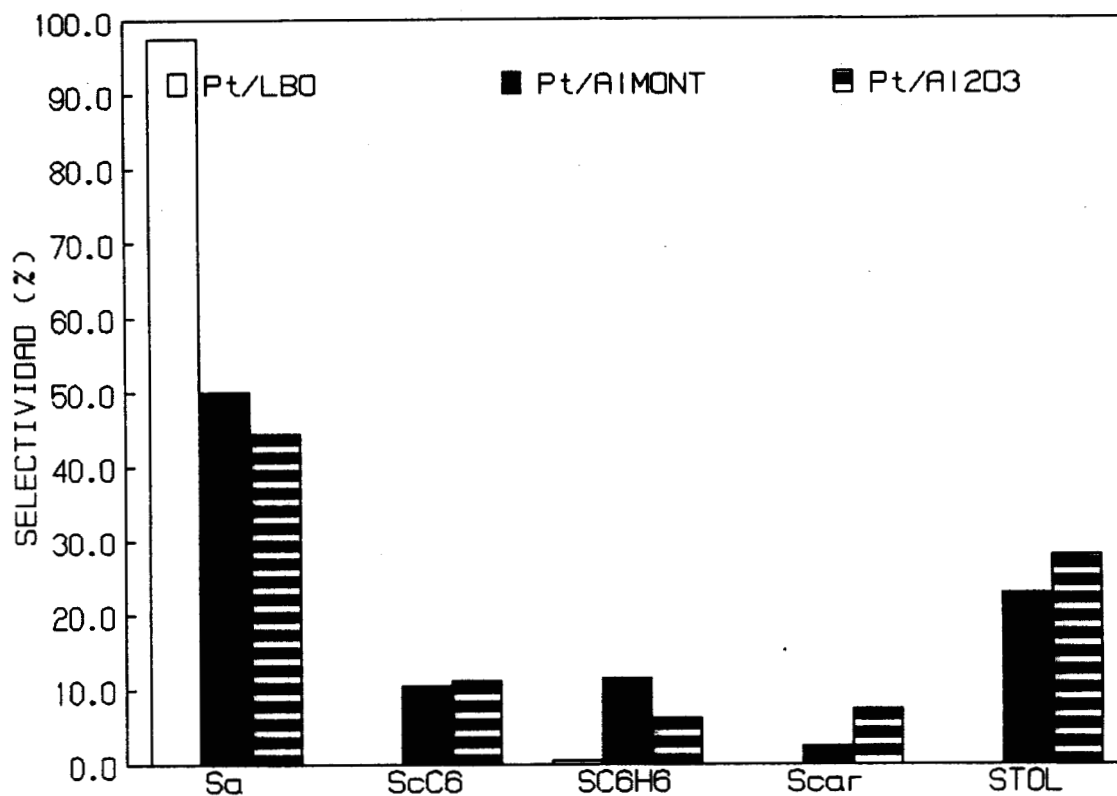
Por la comparación de las selectividades obtenidas con los catalizadores Pt/LBO y Pt/Al-Montmorillonita, se observó un efecto estructural importante. Esto se manifestó en la producción de un espectro más amplio de hidrocarburos así como en la alta selectividad de las arcillas pilareadas hacia productos cíclicos y aromáticos. Es claro el efecto del metal en la producción de dichos compuestos (Fig. 3.25).

La selectividades del catalizador Pt/LBO fueron semejantes a las obtenidas con la bentonita original y con una arcilla pilareada.

Ya que con el catalizador Pt/Al-Montmorillonita la selectividad hacia la producción de los compuestos cíclicos o aromáticos se mantuvo estable en el tiempo a cada temperatura, es posible que mediante la elección de la temperatura de reacción se pueda obtener alta selectividad hacia el producto deseado (Fig. 3.26).

La selectividad de este catalizador hacia la producción de isómeros de los alcanos de cadena lineal fue muy pequeña, lo mismo ocurrió con los productos del grupo correspondiente a los cicloalcanos ramificados.

La comparación entre los catalizadores Pt/Al-Montmorillonita y Pt/ γ -Al₂O₃ resultó en selectividades muy semejantes (Fig. 3.25). Aunque el contenido metálico de este último catalizador fue menor, los resultados para ambos catalizadores sugieren mecanismos de reacción similares. Los estudios reportados para catalizadores de platino en alúmina muestran que la deshidrogenación de los productos cíclicos para la producción del benceno es consecuencia del metal, mientras que la isomerización de productos cíclicos corresponde al soporte (83). Tomando en cuenta lo anterior y de los resultados aquí obtenidos se observó que el efecto del soporte fue más marcado en el caso de la γ -Al₂O₃ debido probablemente a la mayor acidez de este material. Por otra parte la selectividad total hacia el benceno y el tolueno fue igual para ambos catalizadores.



nC7 450C

Figura 3.25. Comparación de las selectividades obtenidas con los catalizadores Pt/LBO, Pt/Al-Mont y Pt/Al₂O₃. Los resultados muestran semejanza entre Pt/Al-Mont y Pt/Al₂O₃.

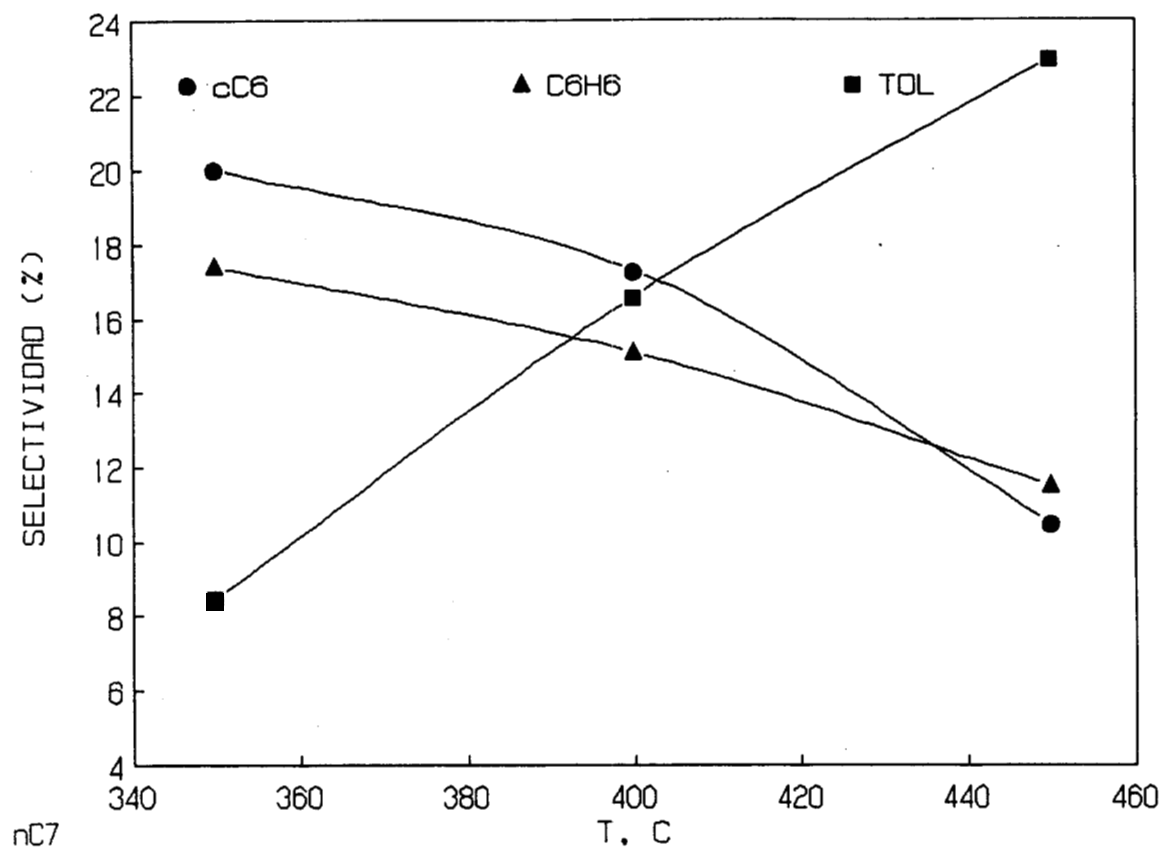


Figura 3.26. Incremento de la selectividad hacia el tolueno con la temperatura en la hidroconversión del n-heptano con el catalizador Pt/Al-Montmorillonita.

La semejanza entre estos dos catalizadores es interesante debido a que los catalizadores metálicos y en especial los de platino/alúmina en condiciones de reformado constituyen una de las fuentes principales de producción de aromáticos como el benceno, el tolueno y los xilenos (83).

La comparación con catalizadores preparados en base a las zeolitas permiten observar más claramente el efecto estructural de las arcillas pilareadas durante las reacciones de hidroconversión de parafinas.

La selectividad hacia el tolueno fue mayor con Pt/Al-Montmorillonitas. El catalizador Pt/Ce-Zeolita Y no presentó producción hacia los cicloalcanos ramificados (SCAR) (Fig. 3.27). La estructura microporosa y bien definida de las zeolitas limita la producción de estos compuestos por impedimentos estéricos debidos al tamaño y regularidad de sus cavidades. Sin embargo, los resultados muestran también que la actividad catalítica es mayor en estos materiales que en las arcillas pilareadas, debido probablemente a que el contenido metálico del catalizador Pt/Ce-Zeolita Y fue mayor y a que en los materiales pilareados no se logra el mismo balance de las funciones ácida de parte del soporte con la del metal soportado.

5. HIDROCONVERSION DEL N-HEXANO

5.1. PT/CE-AL-MONTMORILLONITA

La preparación de este catalizador fue diferente de la utilizada para preparar el catalizador evaluado en la hidroconversión del *n*-heptano. Para esta reacción una Al-Montmorillonita se intercambió 0.4 y 1.0 % en peso de cerio y platino respectivamente. Estos porcentajes fueron los mismos para el catalizador Pt/Ce-ZY.

En esta reacción también se observó un efecto estructural importante por parte de las arcillas pilareadas.

Con el catalizador preparado en base a estos materiales, a 350°C la conversión fue menor al 3%. Se observó gran producción de 2-metilpentano y 3-metilpentano y de ciclohexano, mientras que la cantidad de hidrocarburos que van desde C₁ hasta *n*C_s, incluyendo sus isómeros, fue muy pequeña. A esta temperatura no se detectó la formación del metilciclopentano.

A 400°C, la conversión alcanzó el 6% mostrando dependencia con la temperatura de operación, mientras que la distribución de productos

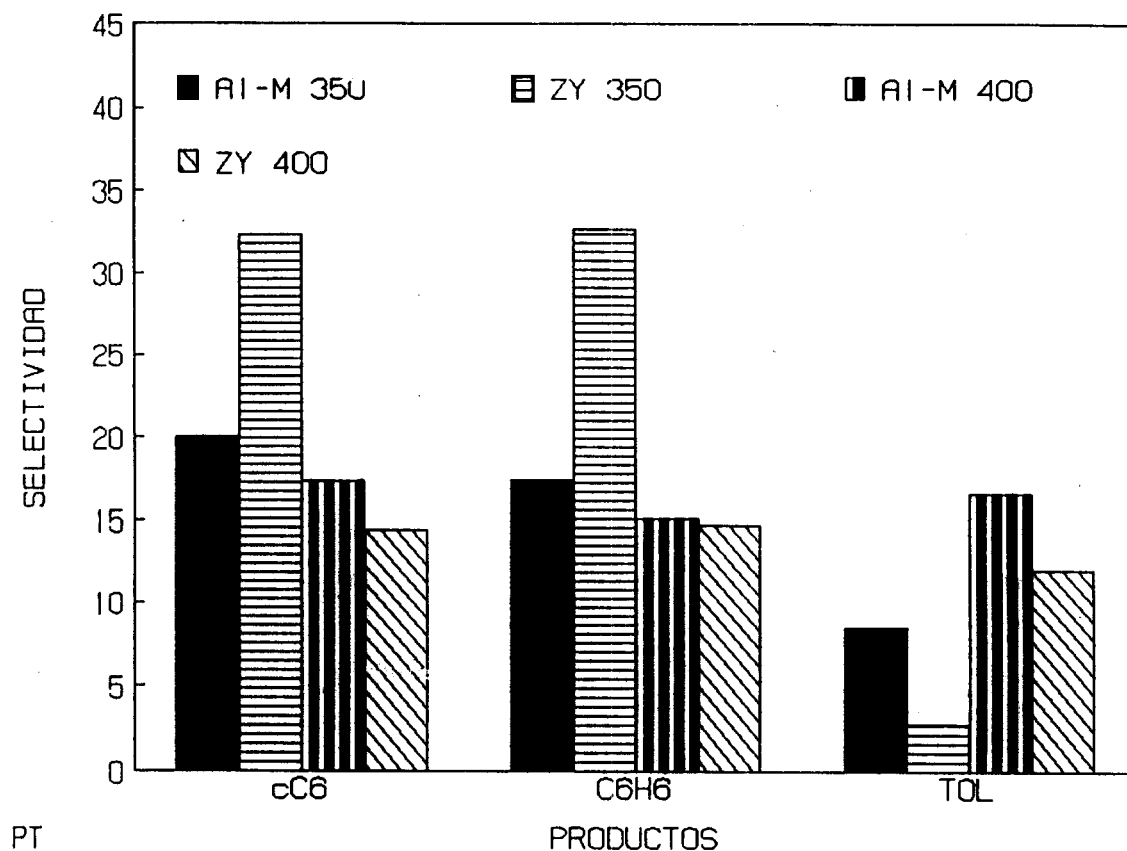


Figura 3.27. Comparación entre las selectividades hacia compuestos cíclicos y aromáticos obtenidas durante la hidroconversión del n-heptano con los catalizadores Pt/Al-Montmorillonita y Pt/Ce-Zeolita Y.

presentó un cambio interesante. La cantidad de ciclohexano disminuyó considerablemente favoreciéndose la formación del metilciclopentano. La fracción de productos ligeros permaneció aproximadamente igual a la presentada a baja temperatura.

En la Tabla 3.10 se presenta la distribución de productos obtenida con el catalizador Pt/Ce-Al-Montmorillonita a las temperaturas de evaluación.

TABLA 3.10. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
PT/CE-AL-MONTMORILLONITA

PRODUCTO	T=350°C Y ₁	T=400°C Y ₁
C ₁	0.0380	0.0372
C ₂	0.0465	0.0482
C ₃	0.0839	0.0646
nC ₄	0.0383	0.0341
isoC ₅	0.0256	0.0172
2MP	0.2674	0.2718
3MP	0.2546	0.2103
MCP	0.0000	0.2562
cC ₆	0.2457	0.0603
Conv(%)	2.941	6.109
(-r _{nC6}), g _{mol} /g _{cat} s	6.862X10 ⁻⁷	1.319X10 ⁻⁶

Como puede apreciarse, la producción de isoalcanos se limitó prácticamente al 2-metilpentano y al 3-metilpentano. A 350°C el esquema de reacción parece ser bastante sencillo, ya que los productos principales fueron el 2-metilpentano, el 3-metilpentano y el ciclohexano, lo que sugiere que la conversión del reactivo siguió dos rutas que son la isomerización y la ciclización del reactivo. A 400°C la reacción fue probablemente hacia la isomerización del reactivo con la posterior formación del metilciclopentano a partir de alguno de los isómeros del *n*-hexano.

5.2. PT/CE-ZEOLITA Y

Este catalizador resultó altamente selectivo hacia la producción de isómeros del *n*-hexano, en particular hacia el 2MP, a las dos temperaturas probadas. La cantidad del 2-metilpentano y el 3-metilpentano constituyó el

88% de la producción total. Al incrementarse la temperatura de reacción este porcentaje disminuye a 85% aproximadamente. En general, la distribución de productos no cambió apreciablemente con la temperatura. La conversión a las dos temperaturas también fue similar. Por otra parte, al igual que con el catalizador Pt/Al-Ce-Montmorillonita, la producción de hidrocarburos ligeros fue muy baja, menor al 1% de la producción total. En la Tabla 3.11 se listan las distribuciones de productos a las dos temperaturas de reacción.

TABLA 3.11. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE REACCION DEL CATALIZADOR
PT/CE-ZEOLITA Y

PRODUCTO	T=350°C Y ₁	T=400°C Y ₁
C ₁	0.0024	0.0040
C ₂	0.0024	0.0052
C ₃	0.0064	0.0215
isoC ₄	0.0124	0.0053
nC ₄	0.0024	0.0060
COMPX	0.0014	0.0061
isoC ₅	0.0018	0.0042
nC ₅	0.0255	0.0276
2MP	0.5397	0.5287
3MP	0.3393	0.3101
MCP	0.0670	0.0657
cC ₆	0.0105	0.0158
Conv(%)	12.073	13.121
(-r _{nC₆}), gmol/gcat s	2.817X10 ⁻⁶	2.834X10 ⁻⁶

La producción del metilciclopentano fue constante, sin embargo la formación del ciclohexano se favoreció con la operación a alta temperatura.

Dartigues et al. (84,85) reportan el efecto del tamaño de partícula metálica según el valor de la relación de los isómeros 2MP/3MP, lo cual está relacionado también con la dispersión del metal en el catalizador. Para el caso de Pt/Ce-Al-Montmorillonita los valores fueron 1.05 y 1.29 a 350 y 400°C respectivamente, mientras que para el catalizador Pt/Ce-Zeolita Y fueron 1.59 y 1.71 a las mismas temperaturas de reacción. Esto sugiere que debido a las dimensiones de la estructura de las arcillas pilareadas se obtuvo mejor dispersión del platino en los catalizadores preparados con las arcillas pilareadas que con los preparados en base a la Zeolita Y

5.3. COMPARACION DE LAS SELECTIVIDADES

La comparación de las selectividades obtenidas con estos catalizadores se presenta en la Tabla 3.12.

TABLA 3.12. SELECTIVIDADES DE LOS CATALIZADORES EVALUADOS EN LA
HIDROCONVERSION DEL N-HEXANO

CATALIZADOR	SA(%)	SIA(%)	SCCB(%)	SMCP(%)	Sotr(%)
350°C					
Pt/CeAl-Mont	20.4	64.0	15.6	0.0	0.0
Pt/Ce-ZY	3.9	88.2	1.1	6.7	0.1
400°C					
Pt/CeAl-Mont	18.4	49.9	6.1	25.6	0.0
Pt/Ce-ZY	6.4	84.8	1.6	6.6	0.6

La comparación de los resultados puede ser resumida en lo siguiente: la mayor producción de isómeros del *n*-hexano se logra con Pt/CeZY, mientras que con el catalizador Pt/Ce-Al-Montmorillonita se logra una mayor producción de compuestos cíclicos. Nuevamente, el efecto de la estructura de las arcillas pilareadas pudo observarse en la producción de compuestos de mayor tamaño (Fig. 3.28).

6. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO

El difenilmetano fue seleccionado como compuesto modelo para las pruebas de hidro-rompimiento. Este compuesto se toma como uno de los más estables entre los relacionados con el crudo, y puede ser usado para ejemplificar las reacciones de hidro-rompimiento en compuestos con anillos aromáticos y cadena alifática presentes en los residuos pesados del petróleo (86).

La reacción de este compuesto procede básicamente por tres rutas:

- 1). Hidro-rompimiento a benceno y tolueno.
- 2). Hidrogenación del anillo bencénico del difenilmetano para formar

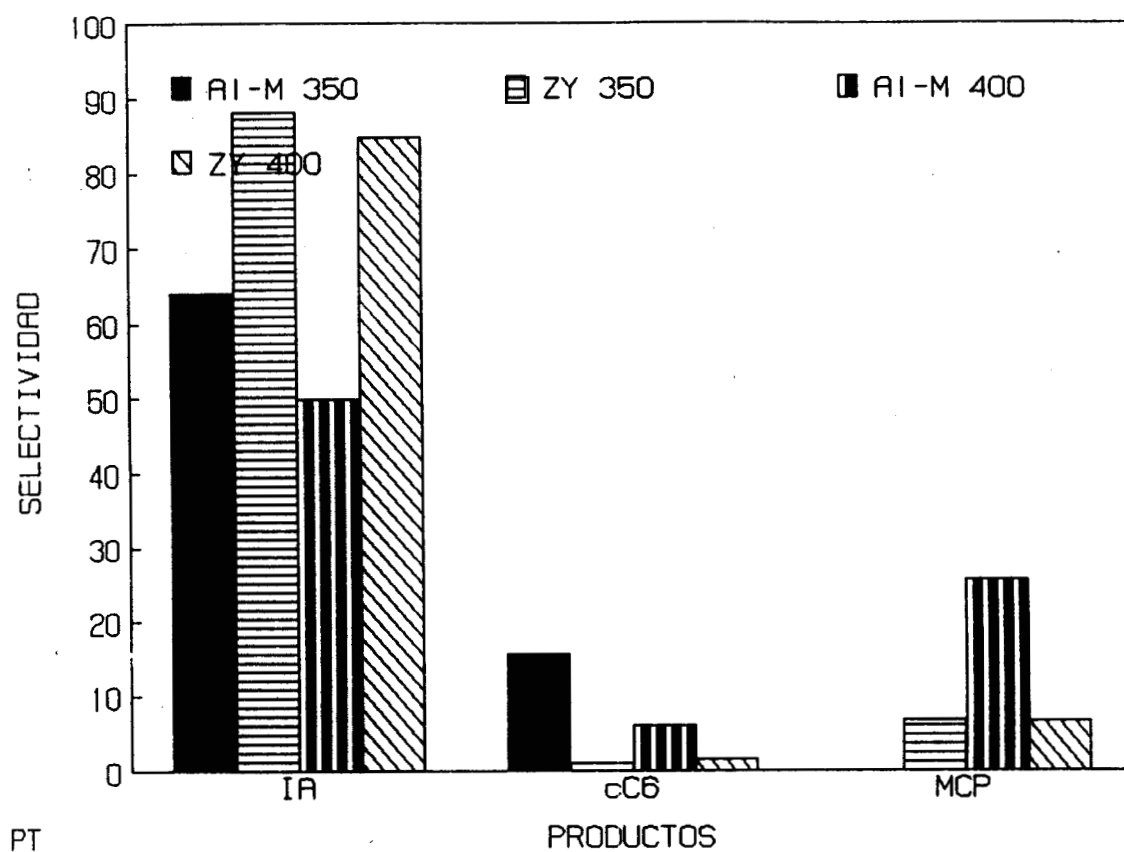


Figura 3.28. Comparación entre las selectividades obtenidas durante la hidroconversión del n-hexano con los catalizadores Pt/Ce-Al-Montmorillonita y Pt/Ce-Zeolita Y a dos temperaturas de reacción.

fenilciclohexilmetano y/o dicitclohexilmetano.

3). Alquilación del difenilmetano.

Este esquema de reacción se encuentra en la Figura 3.29.

Por medio de los experimentos realizados se investigó el posible uso de las arcillas pilareadas como soporte para catalizadores de hidro-rompimiento de las fracciones pesadas de los crudos del petróleo.

6.1 PRODUCTOS DE REACCION

Dentro de los productos principales que dan información acerca de las reacciones que ocurren durante el hidro-rompimiento del difenilmetano se encuentran los listados a continuación:

COMPUESTO	NOMENCLATURA
1). METILCICLOPENTANO	MCP
2). BENCENO	BEN
3). TOLUENO	TOL
4). m,p-XILENO	m, pX
5). o-XILENO	oX
6). DICICLOHEXILMETANO	DCHM
7). FENILCICLOHEXILMETANO	FCHM
8). DIFENILMETANO	DPM
9). OTROS	Otr

Los calculos de la producción (Y) y de las selectividades (S) hacia la hidrogenación (HG) y el hidro-rompimiento (HR) se efectuaron según las fórmulas que se encuentran en el apéndice B. En ninguno de los experimentos que se realizaron se encontraron productos debidos a la alquilación ni a la hidrogenación del difenilmetano, por lo que no se incluyen en los calculos. La producción hacia otros productos (Yotr) incluye compuestos como los xilenos, el dibencil y productos de alto peso molecular debidos a las reacciones de polimerización de compuestos aromáticos. Los compuestos descritos anteriormente constituyeron los productos líquidos de reacción. El análisis de los productos gaseosos de reacción no se presenta en este trabajo

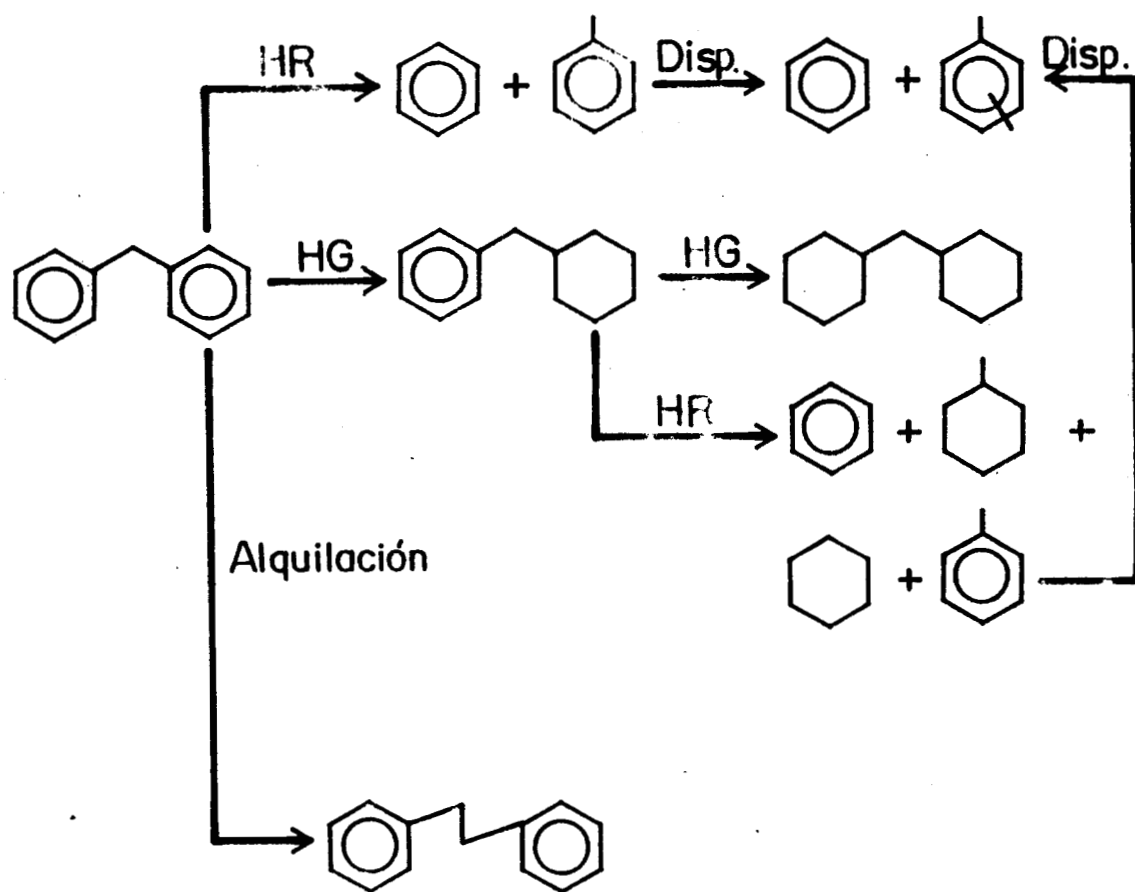


Figura 3.29. Esquema de reacción para el hidro-rompimiento del difenilmetano. HR: Hidro-rompimiento; HG: Hidrogenación; Disp: Desproporciónación.

6.2. EVALUACION DE LOS SOPORTES

6.2.1. LBO

La reacción de hidro-rompimiento del difenilmetano se evaluó a 400°C con la bentonita original calcinada (LBOc) y con una muestra de este material presulfurado (SLBO) según el procedimiento descrito en la sección experimental.

Por parte de ambos materiales, los resultados mostraron baja actividad catalítica. Los productos de reacción fueron básicamente el benceno y varios compuestos causados por reacciones de polimerización. Estos hidrocarburos no fueron caracterizados ya que no proporcionaban información sobre la actividad del catalizador en cuanto a las reacciones primarias que sufre el compuesto modelo.

El material calcinado (LBOc) mostró mayor conversión, mientras que la arcilla presulfurada (SLBO) presentó menor cantidad de compuestos indeseables, que pueden ser precursores de la formación de coque en este tipo de reacciones.

En la siguiente Tabla se presentan los calculos.

TABLA 3.13. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO
COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE REACCION A 400°C
ENTRE LAS MUESTRAS LBOc Y SLBO

	LBOc	SLBO
Conv(%)	13.650	9.253
YHR(%)	2.578	2.423
Yotr(%)	11.072	6.830
SHR(%)	18.886	26.186
Sotr(%)	81.114	73.814
BEN/TOL	BENCENO	BENCENO

Como se observa, las muestras presulfuradas presentaron mejores resultados. La presulfuración de las arcillas naturales incrementó la selectividad hacia el hidro-rompimiento del difenilmetano, sin embargo de estos productos solo se presentó el benceno. La cantidad producida de este compuesto fue igual para ambos materiales. Esto puede deberse a que el

difenilmetano adsorbido por medio del carbono correspondiente al metano pudo sufrir hidro-rompimiento hacia benceno, posteriormente el desprendimiento del otro anillo aromático incrementó la cantidad de dicho compuesto. Siguiendo este esquema, la cantidad de coque en el catalizador se puede incrementar debido al carbón del metano se que encontraría fuertemente adsorbido en la superficie.

6.2.2. AL-MONTMORILLONITA

Las arcillas pilareadas que se prepararon y caracterizaron por medio de la difracción de rayos X y las mediciones de área superficial también se evaluaron catalíticamente con esta reacción, por esto a continuación se refieren con la misma nomenclatura utilizada en los capítulos anteriores.

Estas muestras se evaluaron antes y después de calcinarlas con el mismo programa de calentamiento utilizado para las muestras originales y para todos los catalizadores. Se encontró una ligera diferencia en los resultados obtenidos con las muestras calcinadas (Al-Mont), las no calcinadas (Al-Montc) y las presulfuradas (S-Al-Mont). Se observó un incremento notable en la actividad catalítica de los materiales pilareados respecto a la arcilla original, mientras que las arcillas pilareadas presulfuradas mostraron menores conversiones, pero selectividades semejantes, a la de los materiales pilareados.

TABLA 3.14. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO
COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE REACCION A 400°C
ENTRE AL-MONTMORILLONITAS CALCINADAS Y NO CALCINADAS

	Al-Mont	Al-Montc	S-Al-Mont
Conv(%)	46.771	55.422	40.231
YHR(%)	23.537	27.337	19.255
Yotr(%)	23.234	28.085	20.976
SHR(%)	50.325	49.325	47.861
Sotr(%)	49.675	50.675	52.139
BEN/TOL	11.329	7.827	17.028

Las arcillas pilareadas calcinadas presentaron mejores conversiones, sin embargo la selectividad hacia hidro-rompimiento y a hacia otros

productos fue similar. La diferencia principal lo constituyó la producción de tolueno, la cual se favoreció con el uso de las arcillas pilareadas calcinadas. Estos resultados pueden deberse a que la acidez de las arcillas pilareadas se incrementa después de calcinarlas. La relación BEN/TOL presentó el valor más alto con las arcillas pilareadas presulfuradas. La menor producción de tolueno con respecto a la de benceno se debió probablemente a que el hidro-rompimiento del difenilmetano pudo proceder por su adsorción en la superficie del catalizador. Posteriormente la producción de benceno se aumentó debido al rompimiento e hidrogenación de un anillo aromático del reactivo adsorbido mientras que la desorción del carbono unido al otro anillo aromático pudo generar la producción de tolueno.

6.2.3. ZEOLITA Y

Se evaluaron tres formas de la zeolita Y, los resultados se presentan a continuación:

TABLA 15. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO
COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE REACCION A 400°C
PARA LA ZEOLITA Y

	NH ₄ -ZY	H ⁺ -ZY	S-ZY
Conv(%)	58.449	72.535	52.197
Y _{HC} (%)	34.060	33.914	25.853
Y _{OTR} (%)	24.388	38.620	26.344
S _{HC} (%)	58.274	46.756	49.529
S _{OTR} (%)	41.726	53.244	50.471
BEN/TOL	4.772	4.064	12.025

Las mayores conversiones se lograron con la forma protónica de la zeolita Y, sin embargo, la producción de compuestos de hidro-rompimiento fue igual para las formas protónica y amónica de esta zeolita. Por otra parte, las pruebas con la zeolita presulfurada redujeron la producción del benceno y especialmente la del tolueno. Este compuesto pareció formarse más fácilmente con catalizadores no sulfurados.

A partir del esquema planteado en la sección anterior para la

producción del tolueno, es claro que con las zeolitas la producción de este compuesto fue mayor, es decir la relación **BEN/TOL** fue más alta con las arcillas pilareadas. Esto sugiere que la desactivación de las arcillas pilareadas en las reacciones de hidro-rompimiento ocurre más rápidamente que en las zeolitas. Sin embargo, para el caso del difenilmetano y en general para los crudos, debido al tamaño de las cavidades de las zeolitas, la reacción se desarrolla en la superficie externa.

Comparaciones con las arcillas pilareadas mostraron que la actividad catalítica fue semejante. Al graficar la conversión obtenida para los materiales originales, calcinados y sulfurados de las arcillas pilareadas y las zeolitas se observaron tendencias similares (Fig. 3.30).

De estos resultados se observa que el comportamiento de las arcillas pilareadas se aproximó al de las zeolitas. La comparación entre estos materiales se muestra en la Figura 3.31.

6.3. CATALIZADORES CON OXIDOS METALICOS

6.3.1. NiO/AL-MONTMORILLONITA Y NiO/ZEOLITA Y

Los catalizadores NiO/Zeolita Y con 2-5% de NiO presentaron conversiones mayores al 84%. A partir del 2% de NiO la producción de compuestos debidos al hidro-rompimiento del reactivo fue independiente del contenido metálico del catalizador, siendo la selectividad igual a 76%

Sin embargo, comparando estos resultados con los obtenidos con los catalizadores NiO/Al-Montmorillonita tanto la conversión y la selectividad hacia hidro-rompimiento presentaron incrementos con la cantidad de NiO. Las Figuras 3.32 y 3.33 presentan la dependencia de las conversiones y la relación Y_{HR}/Y_{otr} con el contenido de NiO en estos catalizadores. Para el caso de NiO/Al-Montmorillonita la producción de otros compuestos (Y_{otr}) fue mayor debido a que las dimensiones de la estructura del soporte permitieron la formación de compuestos de mayor tamaño producidos mediante las reacciones de polimerización.

Como se mencionó anteriormente, la reacción de hidro-rompimiento del difenilmetano presentó una gran variedad de compuestos debidos a las reacciones que sufre el reactivo y a otras reacciones secundarias en las cuales se incluyen la hidrogenación y la isomerización. Aunque no fue

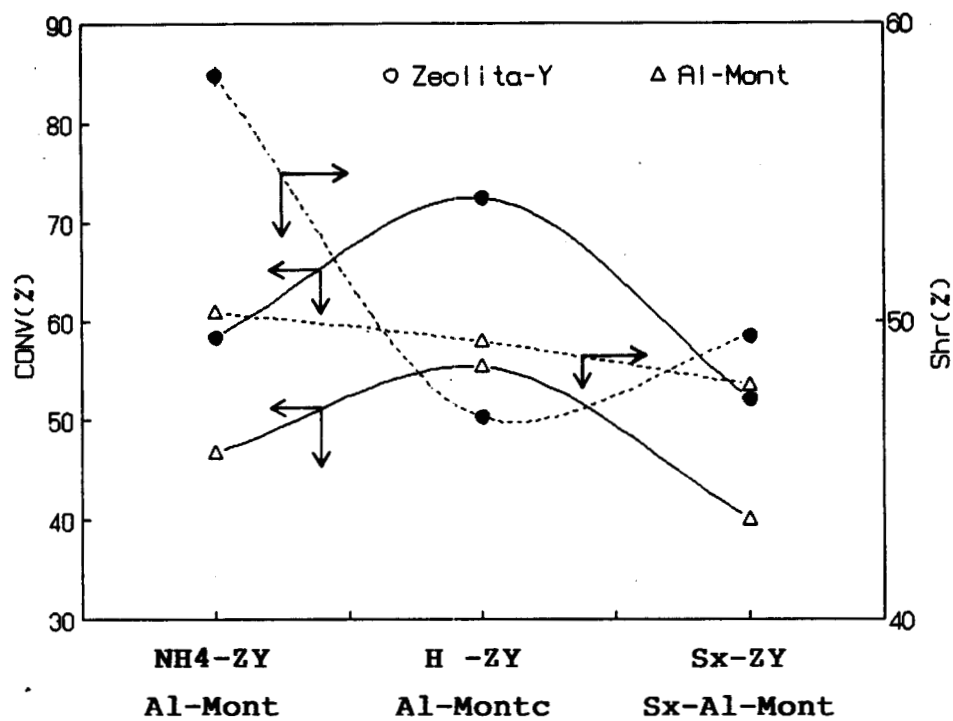


Figura 3.30. Comparación entre los resultados de conversión y selectividad hacia el hidro-rompimiento del DFM con los soportes zeolita Y y Al-Montmorillonita en sus formas original, calcinada y sulfurada.

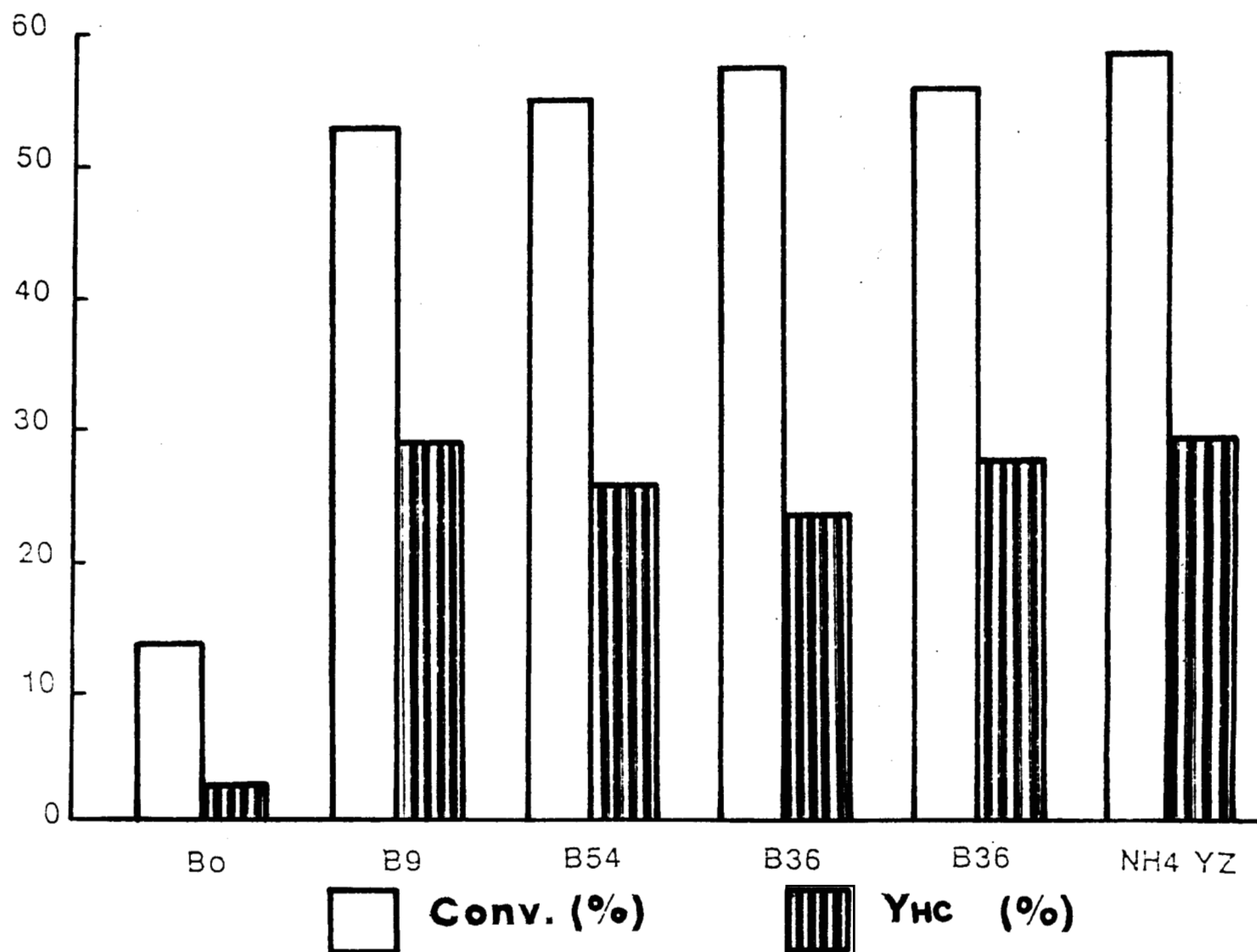


Figura 3.31. Efecto de los soportes en el Hidro-rompimiento del DPM. Las conversiones y la producción del benceno y el tolueno son similares para las arcillas pilareadas y las zeolitas tipo Y.

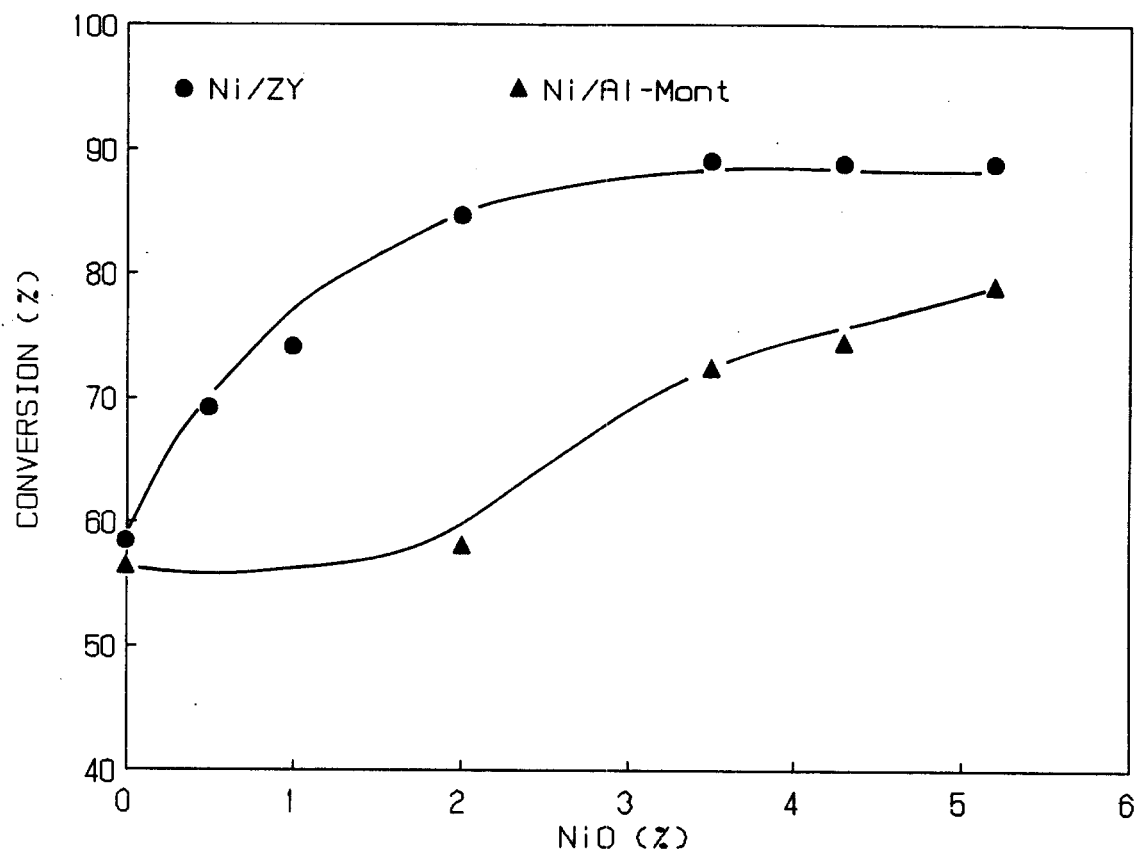


Figura 3.32. Conversión en función del contenido de NiO en los catalizadores NiO/Al-Montmorillonita y NiO/Zeolita en el hidro-rompimiento del difenilmetano a 400°C.

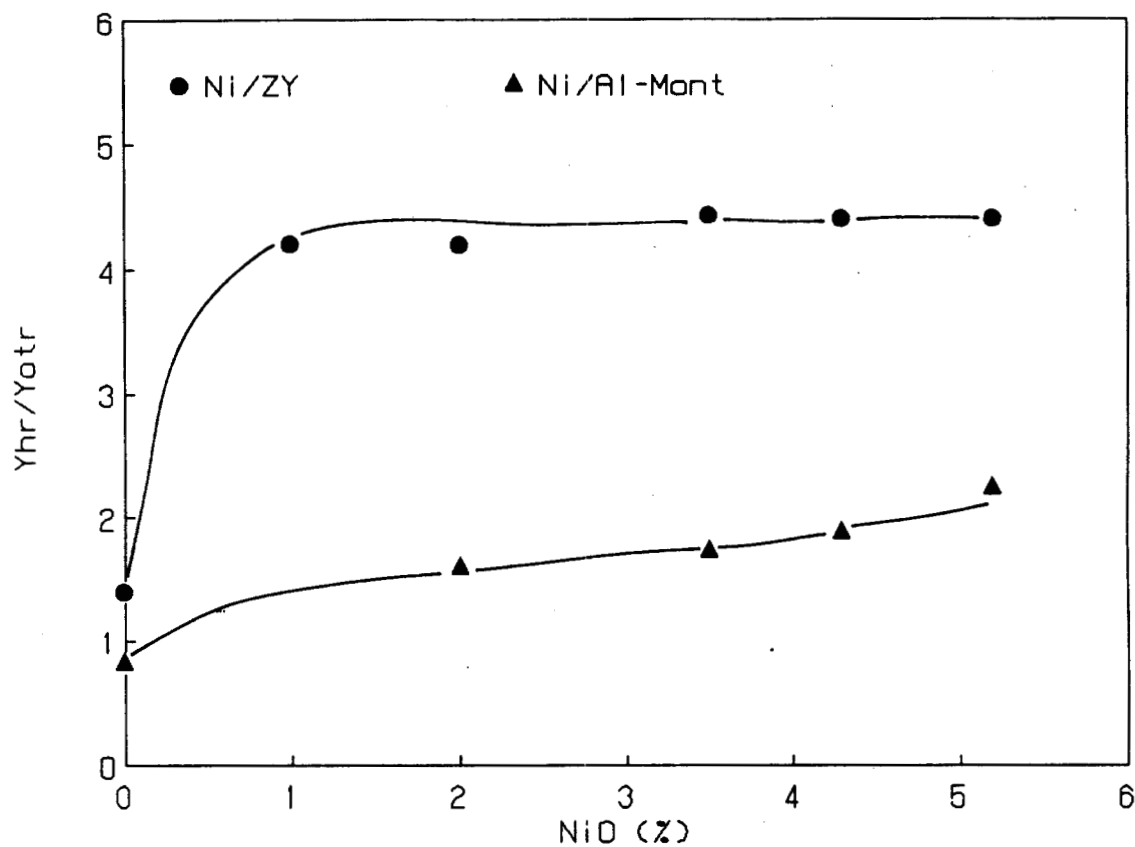


Figura 3.33. Relación entre la producción de compuestos de hidro-rompimiento y de otros compuestos en función del contenido de NiO en los catalizadores. La cantidad del benceno y el tolueno se incrementa con el contenido de níquel en los catalizadores NiO/Al-Montmorillonita.

posible identificar todos los compuestos producidos por las reacciones secundarias, en base a los cromatogramas se detectaron compuestos como los xilenos y el dibencil y en base a esto la producción $Y_{otr}(\%)$ se dividió en $Y_X(\%)$, $Y_M(\%)$ y $Y_P(\%)$, donde X se refiere a los xilenos, M a los productos medios como el dibencil y P a los productos de polimerización con alto peso molecular. Para ambos catalizadores, la producción $Y_P(\%)$ se redujo considerablemente a medida que se incrementó el contenido de óxido de níquel en los catalizadores, especialmente con los catalizadores soportados en zeolita Y (Fig. 3.34). Sin embargo, como ya se ha mencionado, con NiO/Al-Montmorillonita la cantidad de productos de alto peso molecular fue mayor respecto a los catalizadores preparados en base a las zeolitas. Esto parece confirmar que en estos materiales la producción de compuestos de gran tamaño está limitada por las dimensiones de sus cavidades.

Un punto interesante fue la relación de producción del benceno al tolueno (BEN/TOL) ya que para los catalizadores preparados en base a las arcillas pilareadas la producción del tolueno se aumentó con el contenido de óxido de níquel en el catalizador, mientras que todos los catalizadores NiO/Zeolita Y presentaron valores aproximadamente constantes. Esto se asoció con la función hidrogenante del metal. En la Figura 3.35 se muestra la variación de $BEN/(BEN+TOL)$ en función del contenido de NiO en los catalizadores.

6.4. CATALIZADORES SULFURADOS

6.4.1. $NiS_x/AL-MONTMORILLONITA$ Y $NiS_x/ZEOLITA Y$

Después de sulfurar los catalizadores conteniendo óxidos de níquel, hubo incrementos en la conversión y en la selectividad hacia los productos de hidro-rompimiento. Con los catalizadores con contenidos metálicos entre 2-5%, la conversión fue 80% para $SNi_x/Al-Montmorillonita$ y 100% para $SNi_x/Zeolita Y$, mientras que la selectividad fue semejante, 75% y 80% respectivamente. La curva de selectividad hacia el hidro-rompimiento del reactivo fue similar en ambos casos (Fig. 3.36).

Un efecto importante de la presulfuración de los catalizadores fue la reducción de la producción $Y_P(\%)$. El efecto de los sulfuros de níquel en los catalizadores fue incrementar la selectividad hacia el

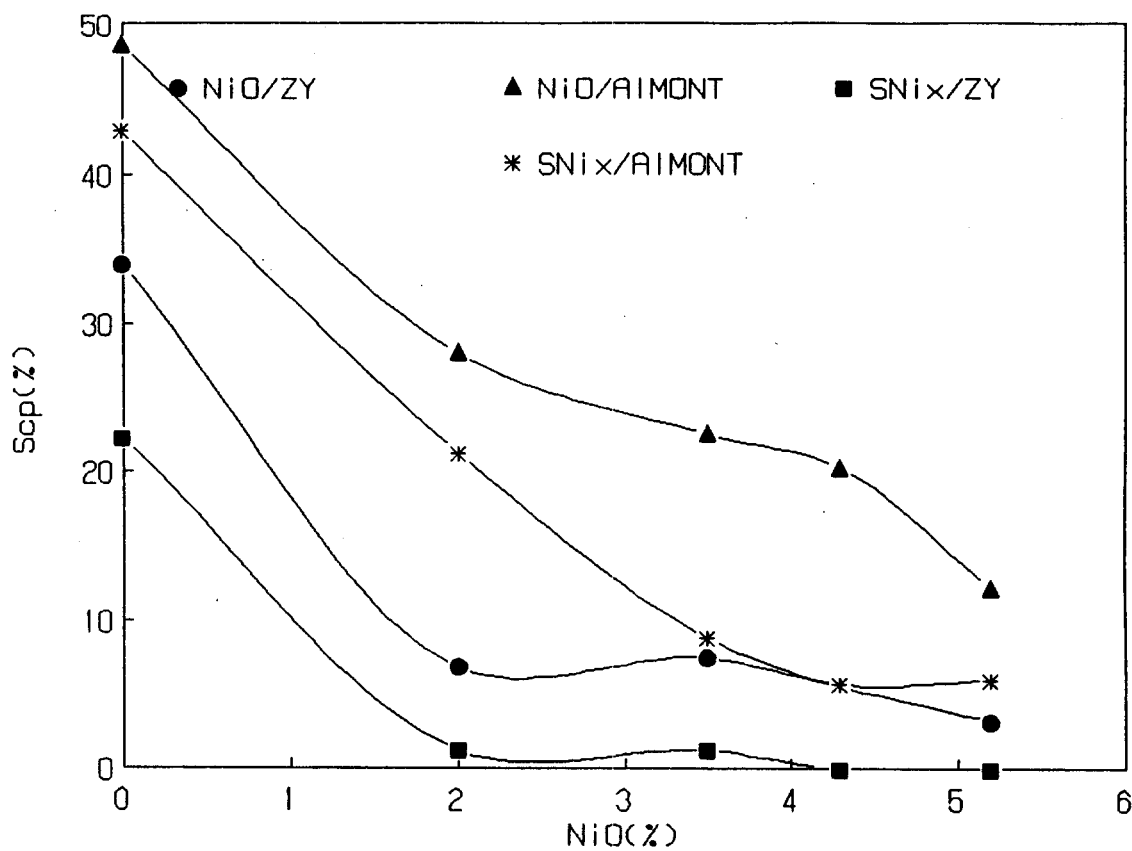


Figura 3.34. La selectividad hacia compuestos de alto peso molecular disminuye considerablemente con los catalizadores sulfurados.

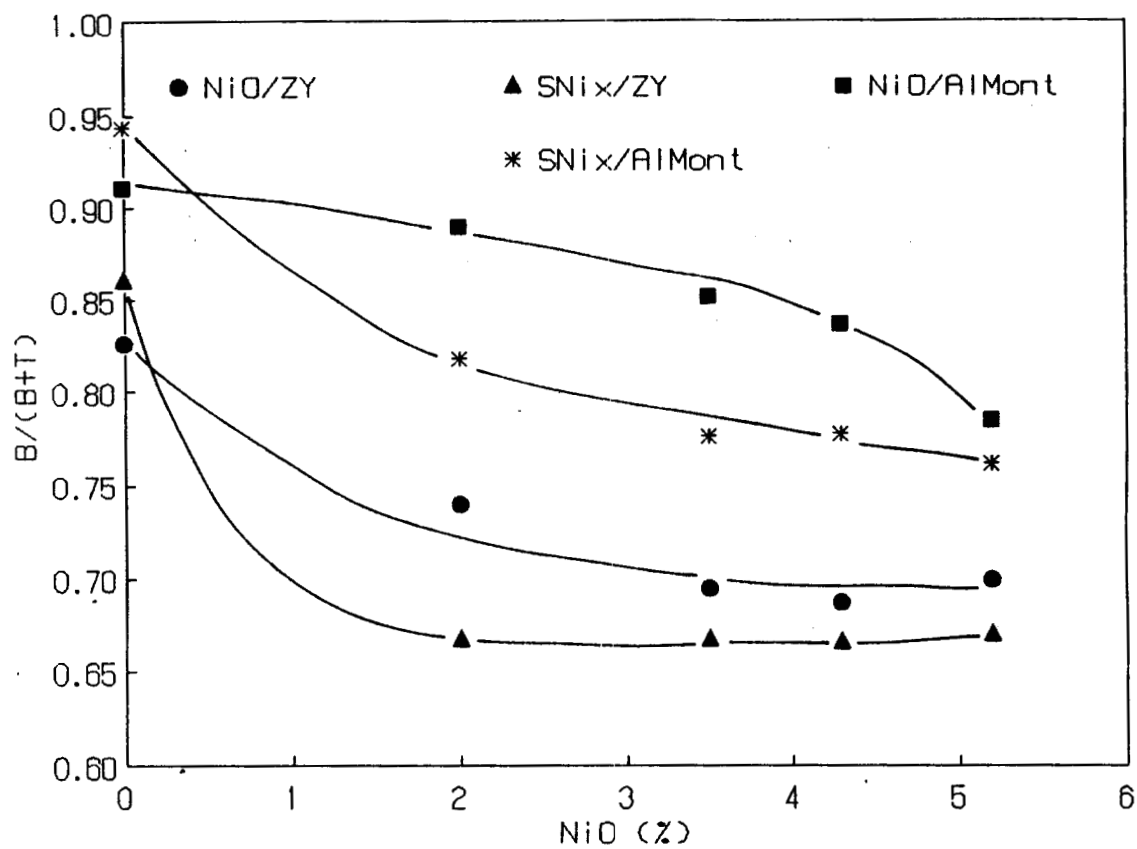


Figura 3.35. Relación entre producción de benceno a la cantidad de productos de hidro-rompimiento. Según el esquema propuesto, los catalizadores preparados en base a las arcillas pilareadas tienden a formar más contenido de coque.

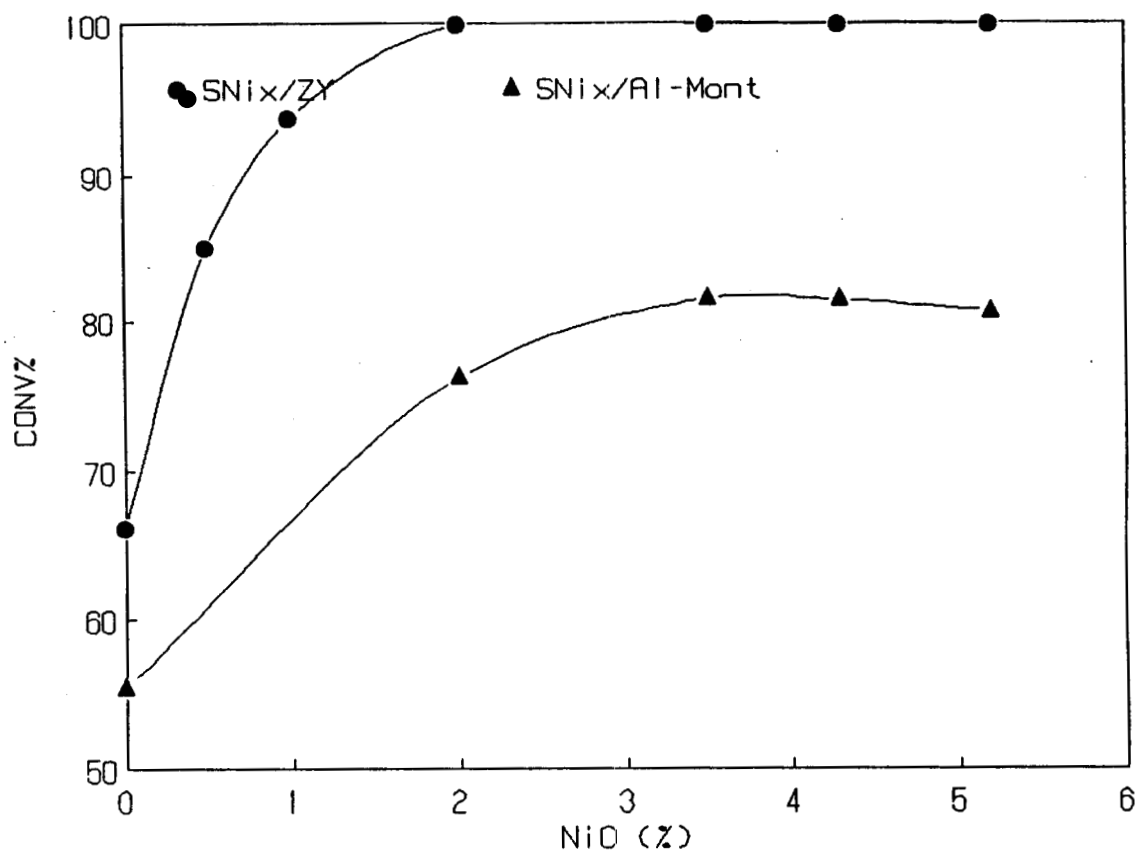


Figura 3.36. Conversión en función del contenido de NiO en los catalizadores SNix/Al-Montmorillonita y SNix/Zeolita Y en el hidro-rompimiento del difenilmetano.

hidro-rompimiento del reactivo y disminuir considerablemente la selectividad hacia compuestos de alto peso molecular producidos por las reacciones secundarias. Este comportamiento fue más marcado en los catalizadores Al-Montmorillonitas (Fig. 3.34). De esto se puede decir que las reacciones de hidro-rompimiento de los compuestos pesados de los crudos del petróleo con catalizadores soportados en arcillas pilareadas se favorecen con el uso de las formas sulfuradas de estos catalizadores. Hay que recalcar que el proceso de sulfuración no afectó la distancia interlamilar de las arcillas pilareadas.

Los catalizadores preparados con zeolitas tipo Y mostraron mayores conversiones y selectividad hacia el hidro-rompimiento del compuesto modelo, esto puede relacionarse con el balance de las funciones ácida de parte del soporte y la función hidrogenante del metal que al igual que con las arcillas pilareadas, la sulfuración presenta un efecto benéfico en la disminución de los productos indeseables. Lo anterior debe de reducir la cantidad de carbón depositado en el catalizador. En este punto, la función hidrogenante-deshidrogenante del óxido o del sulfuro metálico fue la misma para las arcillas pilareadas y para las zeolitas sin embargo, debido a las características catalíticas de las zeolitas, la relación entre esta función y la acidez del material fue mas balanceada. Nuevamente, de los resultados obtenidos, el uso de las arcillas pilareadas como soporte para catalizadores de hidro-rompimiento permite un efecto importante de la estructura de estos materiales en estas reacciones. Sin embargo, es necesario investigar detalladamente el posible incremento de la acidez de estos materiales para lograr que las funciones en catalizadores bifuncionales soportados en arcillas pilareadas permita mejor balance y menor desactivación.

7. HIDROGENACION DEL 1-METILNAFTALENO

La reacción catalítica del 1-metilnaftaleno como compuesto modelo puede dar información útil acerca de tres funciones catalíticas: hidrogenación del anillo aromático, hidrodeshmetilación e hidro-rompimiento del anillo aromático (87).

Se ha reportado (88,89) que entre los 350 y 400°C la reacción principal procede por la hidrogenación del anillo aromático para obtener la

correspondiente metiltetralina. El naftaleno puede producirse por medio de la hidrodesmetilación del 1-metilnaftaleno.

7.1. PRODUCTOS DE REACCION

La reacción se llevó a cabo a 350°C, mientras que las actividades hidrogenantes de los catalizadores evaluados se midieron en función de la producción de 1-metiltetralina y 5-metiltetralina.

7.2. CATALIZADORES CON OXIDOS METALICOS

7.2.1. NiO/AL-MONTMORILLONITA Y NiO/ZEOLITA Y

La evaluación de los soportes utilizados en la preparación de los catalizadores mostró conversiones muy bajas, entre 1-4%, y no se observaron productos debidos a la hidrogenación del 1-metilnaftaleno. Este resultado se debió a la relativamente alta actividad de hidro-rompimiento presentada en las reacciones del difenilmetano. La arcilla original y las pilareadas presentaron conversiones similares.

Las pruebas de reacción mostraron que la actividad hidrogenante de los catalizadores fue también muy baja o nula. Los catalizadores NiO/Al-Montmorillonitas presentaron conversiones comparables con las de las arcillas pilareadas, produciendo solamente isomerización del reactivo hacia 2-metilnaftaleno.

7.3. CATALIZADORES SULFURADOS

7.3.1 SNix/AL-MONTMORILLONITA Y SNix/ZEOLITA Y

Las conversiones obtenidas fueron del mismo orden que las mencionadas anteriormente. Los catalizadores SNix/Al-Montmorillonita no presentaron actividad hidrogenante. Los productos provienen de la isomerización del reactivo. Sin embargo, los catalizadores SNix/Zeolita Y mostraron ligera actividad hidrogenante, la cual fue función del contenido de óxido de níquel (Fig 3.37).

A partir de los resultados obtenidos se concluye que los

catalizadores preparados en base a las arcillas pilareadas no presentaron actividad hidrogenante. Lo obtenido en esta reacción no dió información suficiente acerca de los procesos hidrogenantes que ocurren en los crudos del pretróleo. Sin embargo, dicha actividad está fuertemente relacionada con la preparación de los catalizadores.

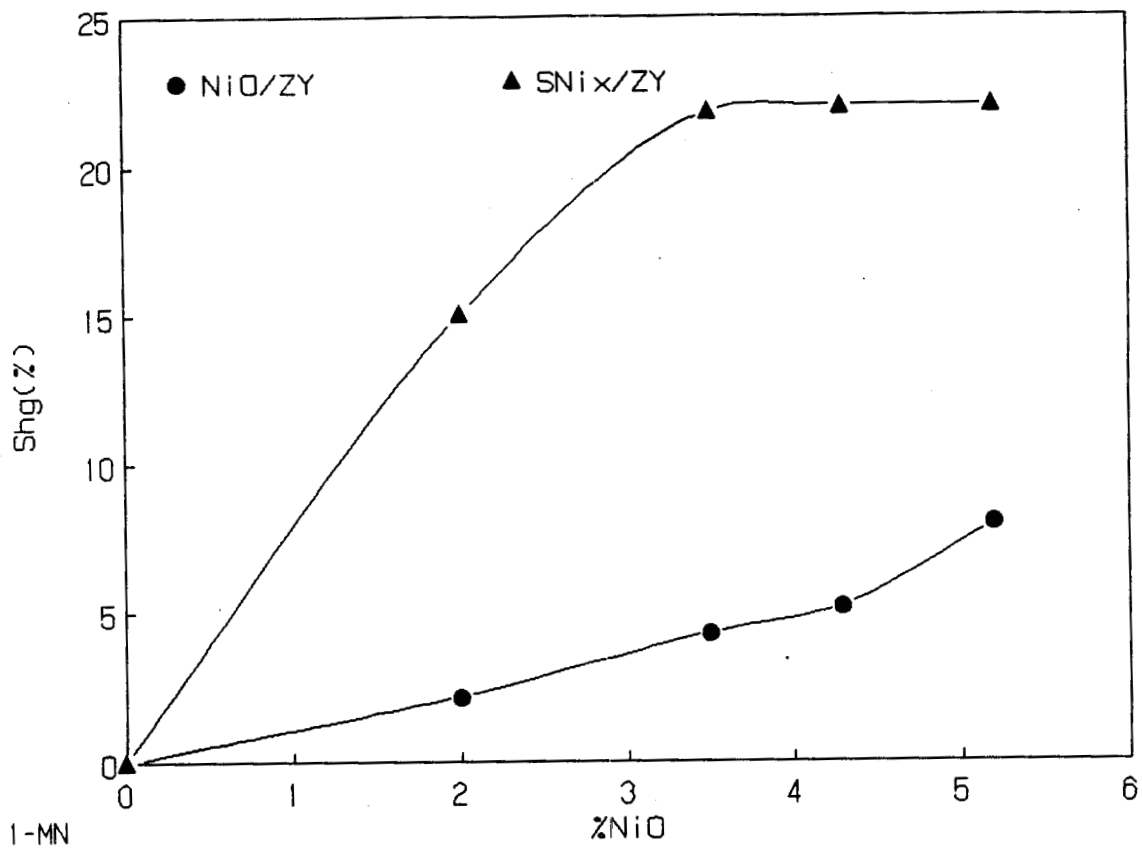


Figura 3.37. Selectividad hacia la hidrogenación en función del contenido de NiO en los catalizadores NiO/Zeolita Y y SNix/Zeolita Y en la hidrogenación del 1-MN. El efecto del metal sulfurado es incrementar la selectividad hidrogenante del catalizador.

CONCLUSIONES

Con una relación OH/Al = 1.85 y manteniendo en reflujo la solución pilareante por 36 horas a 80°C, se obtienen arcillas pilareadas con área específica de hasta 318 m²/g y distancia interlaminar de 9.8 Å.

Los pretratamientos térmicos de la solución de intercambio incrementan la estabilidad térmica de las arcillas pilareadas, probablemente debido a un incremento en la concentración del catión $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ lo que produce un material intercambiado más homogéneo. Esto puede explicar la mayor resistencia térmica después de secar y calcinar el material pilareado.

La estructura laminar de la arcilla pilareada es estable aún después de calcinar a 600°C. Sin embargo, la deshidroxilación de los pilares comienza alrededor de los 350°C, y termina alrededor de los 500°C.

Al determinar la acidez total de las arcillas pilareadas por TPD de NH₃ se encontró que ésta es mayor que la de la arcilla original. La calcinación de las arcillas pilareadas incrementa aún más la acidez. Para las arcillas pilareadas la cantidad de NH₃ quimisorbido fue 2.15 µmol/m², mientras que para una zeolita Y fue 2.44 µmol/m². Es necesario aún caracterizar la distribución de fuerza ácida, existiendo la posibilidad de regular la acidez con pilares modificados.

La *Isoterma Diferencia*, que se obtuvo a partir de los datos de adsorción física de las arcillas pilareadas, proporciona información directa de la microporosidad interlaminar. Los cálculos indican que más del 67% del volumen de poros está contenido en microporos, correspondiendo el 33% a mesoporos. La microporosidad de las arcillas pilareadas determinada en esta forma corresponde con la obtenida por el método gráfico t, los cálculos coinciden con los determinados por difracción de rayos X.

Al llevar a cabo tratamientos térmicos en las arcillas pilareadas, disminuye la microporosidad debido al colapso parcial o a la destrucción de los pilares.

Las pruebas de hidroconversión de parafinas con arcillas pilareadas

indican que ésta, al igual que la arcilla original, son poco activas.

Al utilizar las arcillas pilareadas como soporte de catalizadores se obtuvieron altas selectividades hacia hidrocarburos cíclicos, aromáticos y aromáticos ramificados. La formación de estos compuestos comprueban la existencia de mecanismos bifuncionales del tipo soporte-metal. Las selectividades hacia dichos compuestos, determinadas experimentalmente, son muy semejantes a las presentadas por Pt/ γ -Al₂O₃. Por otro lado, la comparación con catalizadores soportados en zeolita-Y muestra el efecto benéfico de la estructura de las arcillas pilareadas, ya que permite la producción de compuestos voluminosos, lo que no es posible en la zeolita-Y debido a la dimensión de sus cavidades.

A las condiciones de reacción evaluadas en el hidro-rompimiento del difenilmetano, la actividad de las arcillas pilareadas es semejante a la presentada por la zeolita-Y utilizada como referencia.

En el hidro-rompimiento del difenilmetano la actividad de NiO/Zeolita-Y es mayor entre 10 y 15% que la de NiO/Al-Montmorillonita. La diferencia depende de la cantidad de NiO soportado en arcillas pilareadas y puede deberse a que con la zeolita-Y se logra un mejor balance soporte-metal. Con los catalizadores NiO/Al-Montmorillonita se obtiene mayor cantidad de compuestos de polimerización, que pueden acelerar su desactivación por deposición de coque.

Las formas sulfuradas de los catalizadores preparados con las arcillas pilareadas se aproximan al comportamiento presentado por NiSx/Zeolita-Y. En general, la sulfuración disminuye los productos indeseables entre 5 y 7% e incrementa la conversión y la selectividad hacia los productos de hidro-rompimiento.

En base a los resultados se sugiere el estudio de reacción con compuestos modelo utilizando las arcillas pilareadas como soportes y/o matrices de catalizadores para cuantificar el efecto de la estructura y las propiedades del soporte en la obtención de catalizadores selectivos de forma, así como estudios comparativos sobre la desactivación de estos materiales.

REFERENCIAS

- (1) Grim, R.E., "*Clay Mineralogy*". McGraw-Hill Book Co. (1953).
- (2) Brauns, K.F., Chudoba, M.T., Toral, M.T., "*Mineralogia Especial*", Manuales Uteha, No. 39/39a, Sección 4. México (1963).
- (3) Barrer, R.M., "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", *Academic Press, London*, 1978.
- (4) Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., "Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit", *Z. Krist.* **86**, 340-348 (1933).
- (5) Marshall, C.E., "Layer lattices and Base-Exchange Clays", *Z. Krist.*, **91**, 433-449 (1935).
- (6) Maegdefrau, E., Hofmann, U., "Die Kristallstruktur des Montmorillonits", *Z. Krist.*, **98**, 299-323 (1937).
- (7) Ross, C.S., Hendricks, S.B., "Minerals of the Montmorillonite Group", *U.S. Geol. Survey Profess. Papers*, **205B**, 23-77 (1945).
- ✓ (8) Barrer, R.M., MacLeod, D.M., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955).
- ✓ (9) Pinnavaia, T.J., *Science*, **220**, 365 (1983).
- (10) Brindley, G.W., Semples, R.E., *Clay Miner.*, **12**, 299 (1977).
- (11) Yamanaka, S., Brindley, G.W., *Clays Clay Miner.*, **26**, 21 (1978).
- (12) Lahav, N., Shani, U. *Clays Clay Miner.* **26**, 2, 107-115 (1978).
- (13) Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", *Wiley Interscience*, 1974.
- (14) Sherman, J., in *Zeolites: Science and Technology* (Rivero, F.A., Rodrigues, A.E., Rollman, L.D., Naccache, eds), Nato ASI Ser. 80, Martinus Nijhoff, The Hague, 1984, p. 583.
- (15) Vaughan, D.E.W., Lussier, R.J., Magee, J.S., *U.S. Patent* 4 176 090 (1979) and 4 248 739 (1981).
- (16) Bartley, G.J.J., Burch, R., *Appl. Catal.*, **19**, 175 (1985).
- (17) Ribeiro, F., Marcilly, Ch., *Rev. Inst. Francaise, Pet.*, **34**, 405 (1979).
- (18) Ermakov, A.N., Marov, I.N., Belyaeva, V.K., *Zh. Neorgan. Khim.*, **8**, 1923 (1963).
- (19) Okura, T., Goto, K., Yotuganagi, T., *Anal. Chem.* **34**, 4, 581 (1962).
- ✓ (20) Matijevic, E., Mathai, K., Ottewill, R., Kerker, M., *J. Phys. Chem.* **65**, 826 (1961).
- (21) Johansson, G., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 771 (1960).
- (22) Turner, R.C., *Can. J. Chem. Phys.* **40**, 11, 2291 (1964).
- (23) Rausch, W., Bale, H.D., *J. Chem. Phys.* **40**, 3891 (1964).
- (24) Pacjham, R.F., *Proc. Soc. Water Treat. Exam.* **12**, 15 (1963).

- ✓ (25) Bottero, J. Y., Cases, J. M., Flessinger, F., Poirier, J. E. *J. Phys. Chem.* **84**, 2933 (1980).
- ✓ (26) Bottero, J. Y., Tchoubar, D., Cases, J. M., Flessinger, F., *J. Phys. Chem.* **86**, 18, 3667 (1982).
- (27) Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J., *Clays Clay Miner.*, **26**, 107 (1978).
- (28) Shabtai, J., Lazar, R., Oblad, A. G., *Proc. 7th Intern. Cong. Catal.*, Tokyo 1980 (Seiyama, T., Tanabe, K. eds), Kodansha Elsevier, Tokyo, 1980, p. 828.
- (29) Ames, L. L., Sand, L. B., *Am. Mineralogist.*, **43**, 641 (1958).
- (30) Pinnavaia, T. J., Tzou, M. S., Landau, S. D., Raythatha, R. H., *J. Mol. Cat* **27**, 195 (1984).
- (31) Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J., *Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites, Naples 1980* (Rees, L. C., ed), Hyden, London, 1980, p. 94.
- (32) Shabtai, J., Massoth, F. E., Tokarz, M., Tsai, M., McCauley, J. (1980).
- (33) Occelli, M. L., (1980).
- (34) Shabtai, J., Rosell, M., Tokarz, M. *Clays Clay Miner.* **32**, 2, 99-107 (1984).
- ✓ (35) Occelli, M. L., Landau, S. D., Pinnavaia, T. J. *J. Catal.*, **90**, 256-260 (1984).
- (36) Murali Dhar, G. M., Vittal, M., Narendra Babu, T. G., *Proc. 7th. Intern. Zeolite Conf.*, Tokyo, 1986, Kodansha Elsevier, 1986, p. 145.
- (37) Sterte, J. P., Otterstedt, J-E., *Preparation of Catalysts IV*. Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., Poncelet, G. Eds., 1987 Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- (38) Tichit, D., These d'Etat, University of Montpellier, France, 1986.
- (39) Figeras, F., Mattrod-Bashi, A., Thrierr-Sorel, A., Zanchetta, J. V., Submitted.
- (40) Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Bousquet, J., Gueguen, C., *Catalysis by Acids and Bases* (Imelik, B. et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 351.
- (41) Fuentes, G. A., Espinosa, J., Hernández, J. A., Muñoz, L., "Analysis of the Sintering of Pillared Bentonites", Pacific Chemical Engineering Congress, Acapulco, Gro, México, 1988.
- ✓ (42) Occelli, M. L., *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 553 (1983).
- (43) Shabtai, J., Massoth, F. E., Tokarz, M., Tsai, G. M., McCauley, J., *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, Berlin, (1984), Verlag Chemie, 1984, Vol. 4, p. 735.
- (44) Plee, D., Schutz, A., Poncelet, G., Fripiat, J. J., in *Catalysis by Acids and Bases* (Imelik, B. et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 343.
- (45) Russell, J. D., Frazer, A. R., *Clays Clay Miner.*, **13**, 55 (1971).
- (46) Yariv, S., Heller-Kallai, *Clays Clay Miner.*, **21**, 199 (1973).

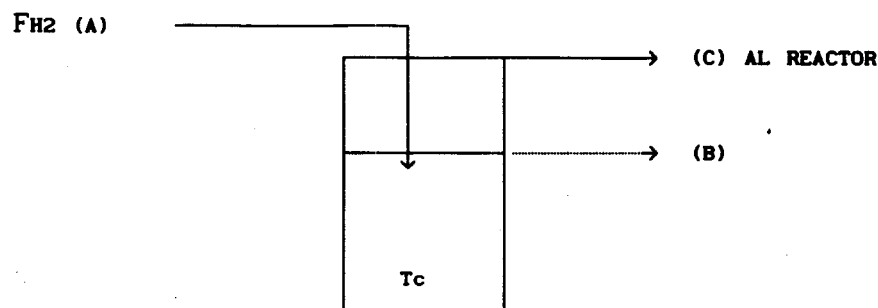
- ✓ (47) Figueras, F., *Catal. Rev. Sci., Eng.*, **30**, 3, 457 (1988).
- (48) Guan, J., Min, E. Z., Yu, Z., E.P. application 0197012 (1986).
- (49) Gaaf, J., Van Santen, R. A., *Eur. Patent Appl.* 83200323 (1983).
- (50) Van Santen, R. A., R6bshl6ger, K. H. W., Emeis, C. A., *ACS Symp. Ser.*, **279**, 1985, p. 275.
- ✓ (51) R6bshl6ger, K. H. W., Emeis, C. A., Van Saten, J. *Catal.*, **86**, 1 (1984).
- (52) Gaaf, J., Van Saten, R. A., Knoester, A., Van Wingerden, J. *Chem. Soc. Commun.*, 655 (1983).
- (53) Matsuda, T., Fuse, T., Kikuchi, E., *J. Catal.*, **106**, 38-46 (1987).
- ✓ (54) Sterte, J., Otterstedt, J. E., *Applied Catal.* **38**, 131-142 (1988).
- ✓ (55) Occelli, M. L., Innes, R. A., Hwu, F. S. S., Hightower, J. W., *Appl. Catal.* **14**, 69 (1985).
- (56) Adams, J. M., Ballantine, J. A., Graham, S. H., Laub, R. J., Purnell, J. H., Reid, P. I., Shaman, W. Y., Thomas, J. M., *J. Catal.*, **58**, 238 (1979).
- (57) Ballantine, J. A., Purnell, J. H., Thomas, J. M., *J. Mol. Catal.*, **27**, 157, (1984).
- (58) Ballantine, J. A., Purnell, J. H., Rayanakorn, M., Williams, R. J., Thomas, J. M., *J. Mol. Catal.*, **30**, 173 (1985).
- (59) Diddams, P. A., Thomas, J. M., Jones, W., Ballantine, J. A., Purnell, J. H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1340 (1984).
- ✓ (60) Pinnavaia, T. J., Tzou, Landau, S. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4783 (1985).
- ✓ (61) Rayathatha, R., Pinnavaia, T. J., *J. Catal.*, **80**, 47 (1983).
- ✓ (62) Bursh, R., Warburton, C. I., *Appl. Catal.*, **33**, 395 (1987).
- ✓ (63) Italaya, K., Bard, J. J. *Phys. Chem.*, **89**, 5565 (1985).
- (64) Hernandez, V. J. A., "Preparacion de Bentonitas Expandidas con Area Optima", Tesis de Lic. en I.Q. Univ. Aut6noma de Tlaxcala, Apizaco, Tlax. (1990).
- ✓ (65) Espinosa, H. J., "Estudio de la Estabilidad Termica de Bentonitas Expandidas", Tesis de Lic. en I.Q. Univ. Aut6noma de Tlaxcala, Apizaco, Tlax. (1990).
- (66) Sudhir, S., Guha, S. K., "Effect of heat on Base Exchange Capacity of a Kaolinite Clay and its structural implications". *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.*, 215-277.
- (67) Aguilar, P. J., Alarc6n, D. A., *Actas XI Simp. Iberoamericano de Catal.*, I, p. 483 (1988).
- (68) Contreras, J. L., Del Toro, G., Schifter, I., Fuentes, G. A., "Catalysis 1987" *Stud. Surf. Sci. Cat.* Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988).

- (69) Tokarz, M., Shabtai, J., *Clays Clay Miner.*, **33**, 2, 89 (1985).
- (70) Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., *Clays Clay Miner.*, **36**, 4, 369 (1988).
- (71) Bradley, W., F., Grim, R. E., "High Temperature Thermal Effect of Clay and Related Materials", *Amer. Mineralogist*, **36**, 182-201 (1951).
- (72) Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 723 (1940).
- (73) Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916); *J. Amer. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
- (74) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, T. J. *Amer. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- (75) Gregg, S. J., Sing, K. S. W. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Inc. Orlando, Florida (1982).
- (76) Sing, K. S. W., *Chem. Ind.*, 828 (1967).
- (77) Orr, C., DallaValle, J. M. "Fine Particle Measurement", MacMillan, N. Y. (1959)
- ✓ (78) Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- (79) Wheeler, A., "Catalysis", Vol. II, p. 118, Reinhold, N. Y. (1955).
- (80) Dollimore, D., Heal, G. R., *J. Applied Chem.*, **14**, 109 (1964).
- (81) Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F., Kern, M., Giannetto, G., Guisnet, M., *Applied Cat.* **29**, 43 (1987).
- ✓ (82) Gates, B. C., Katzer, J. R., Schult, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1979).
- (83) Satterfield, Ch. N. "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1980).
- (84) Dartigues, J. M., Chambellan, A., Gault, F. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3 (1976).
- (85) Dartigues, J. M., Chambellan, A., Cordleour, S., Gault, F. G., Renouprez, A., Moraweck, B., Bosch-Giral, P., Dalmai-Imelik, G., *Nouveau J. de Chimie* **3**, 10, 591 (1979).
- (86) Stenberg, V. I., Tanabe, K., Ogawa, T., Sweeny, P., Hei, R., *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **28**, 5, 183 (1983).
- (87) Brammer, S. T., Weller, S. W., *Fuel Process Tech.*, **2**, 155 (1979).
- (88) Quader, S. A., *J. Inst. Pet.*, **59**, 178 (1973).
- (89) Quader, S. A., Hill, G. R., *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **16**, 93 (1972).

APENDICE A

BALANCE EN EL SATURADOR

A continuación se presenta el cálculo del flujo molar de hidrocarburo en el saturador:



ENTRADA A)

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} V_{H_2}}{R T_a}$$

$$F_{n_{H_2}} = \frac{p_{H_2} F_{H_2}}{R T_a} \quad (1)$$

SALIDA C)

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} V_c}{R T_c}$$

$$n_i = \frac{p_i V_c}{R T_c}$$

⇒

$$\frac{n_i}{n_{H_2}} = \frac{p_i}{p_{H_2}}$$

$$\frac{F_{n_i}}{F_{n_{H_2}}} = \frac{p_i}{p_{H_2}} \quad (2)$$

Despejando F_{n_i} :

$$F_{n_i} = \frac{p_i F_{n_{H_2}}}{p_{H_2}} \quad (3)$$

Sustituyendo (1) en (2), y si $p_i \approx p_1 \Rightarrow$

$$F_{n1} = \frac{p_1 F_{H2}}{R T_a} \quad (4)$$

A partir de la ecuacion de Antoine se calculo la presion de vapor del n-heptano a 0°C:

$$\log p_{nC7} = 6.9024 - 1268.115/216.9$$

$$\log p_{nC7} = 11.3725 \text{ mmHg}$$

De la ecuacion (4), se calcula entonces el flujo molar del n-heptano:

$$F_{nC7} = 6.1201 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$$

Y con la ecuacion (2) se calcula el flujo molar del hidrogeno:

$$F_{nH2} = F_{nC7} \frac{p_{H2}}{p_{nC7}}$$

$$F_{nH2} = F_{nC7} \frac{P_T - p_{nC7}}{p_{nC7}}$$

Si $P_T = 585 \text{ mmHg}$ entonces:

$$F_{nH2} = 3.087 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

Entonces, la fraccion molar de nC7 es:

$$y_{nC7} = 0.019$$

El flujo de nC7 evaluado a las condiciones de operacion se calcula con la siguiente ecuacion:

$$F_{nC7} = \frac{F_{H2} p_{nC7}}{R T_{op}}$$

Donde T_{op} es la temperatura de reaccion expresada en kelvin.

Entonces, definiendo a U_{nC7} como el flujo de hidrocarburo a la entrada del reactor por peso de catalizador cargado en el reactor:

$$U_{nC7} = \frac{1.824 \times 10^{-4} \frac{\text{gmol}}{\text{s}}}{T_{op} W_{cat}}$$

En la ecuacion anterior W_{cat} es la masa de catalizador utilizada en la evaluacion experimental.

Por otra parte, para un reactor diferencial, la ecuacion de velocidad esta dada por:

$$(-r_A) = \frac{F_{Ao} (X_{A\text{sal}} - X_{A\text{ent}})}{W_{\text{cat}}}$$

Aqui X_A es la conversion del reactivo y/o producto A. Los subindices "sal" y "ent" representan que la medicion es determinada a la "salida" o bien a la "entrada" del reactor. Para este sistema $X_{nC7\text{ent}} = 0$, por lo que la ecuacion de velocidad se reduce a:

$$-r_{nC7} = \frac{(1.824 \times 10^{-4})(X_{nC7\text{sal}})}{W_{\text{cat}}}$$

Donde $(-r_{nC7})$ representa un valor promedio de la velocidad de reaccion y esta dado en unidades de (gmol/gcat s)

Para el caso del *n*-Hexano se siguió un procedimiento similar:

A partir de la ecuacion de Antoine se calculo la presion de vapor del *n*-hexano a 0°C:

$$\log p_{nC6} = 6.9024 - 1171.53/224.3360$$

$$\log p_{nC6} = 45.3155 \text{ mmHg}$$

Entonces, el flujo molar del *n*-hexano calculado con la ecuacion (4) es igual a:

$$F_{nC6} = 2.4387 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

El flujo molar del hidrogeno se calcula por la ecuacion:

$$F_{H2} = \frac{P_T - p_{nC6}}{p_{nC6}}$$

Si P_T es igual a 585 mmHg entonces:

$$F_{H2} = 2.9044 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

Y la fraccion de *n*-hexano es:

$$y_{nC6} = 0.077$$

El flujo del *n*C6 evaluado a las condiciones de operacion esta dado por:

$$F_{nC6} = \frac{F_B p_{nC6}}{R_{Top}}$$

→

$$v_{nC6} = \frac{7.268 \times 10^{-4} \frac{\text{gmol}}{\text{s}}}{R_{Top}}$$

Por ultimo, la ecuacion de velocidad es la siguiente:

$$-r_{nC6} = \frac{(7.268 \times 10^{-4})(X_{nC6sal})}{W_{cat}}$$

Donde $(-r_{nC6})$ representa un valor promedio de la velocidad de reaccion y esta dada en unidades de (gmol/gcats).

APENDICE B

En este apéndice se encuentran los grupos de los productos de reacción obtenidos durante la hidroconversión de parafinas. Se incluyen también las fórmulas para el cálculo de las selectividades.

B1. HIDROCONVERSION DE N-HEPTANO

1). *Alcanos de Cadena Lineal (A):*

Metano y Etano (C_1+C_2), Propano (C_3), Butano (nC_4), Pentano (nC_5), Hexano (nC_6).

2) *Isómeros de Alcanos (IA):*

Isobutano ($isoC_4$), Isopentano ($isoC_5$), 2,3-Dimetilbutano (2,3DMB), 2-Metilpentano (2MP), 3-Metilpentano (3MP).

3). *Cicloalcanos (CA):*

Ciclohexano (cC_6).

4). *Alquilación de Cicloalcanos (ACA):*

Metilciclopentano (MCP), *cis*1,2-Dimetilciclopentano (*cis*DMCP), Metilciclohexano (MCH), Etilciclopentano (ECP).

5). *Aromatización (Ar):*

Benceno (C_6H_6).

6). *Alquilación de Aromáticos (AAr):*

Tolueno (TOL).

B2. HIDROCONVERSION DE N-HEXANO

1) *Alcanos de Cadena Lineal (A):*

Metano (C_1), Etano (C_2), Propano (C_3), *n*-Butano (nC_4), *n*-Pentano (nC_5).

2) *Isómeros de los Alcanos (IA):*

Isobutano ($isoC_4$), Isopentano ($isoC_5$), 2-Metilpentano (2MP), 3-MetilPentano (3MP).

3) *Cicloalcanos (CA):*

Ciclohexano (cC_6).

4) *Cicloalcanos ramificados (CAR):*

Metilciclopentano (MCP).

5) *Otros (O):*

Compuesto no identificado (COMPX).

En base a los grupos de productos y con el objeto de apreciar el efecto estructural de las arcillas expandidas en la actividad catalítica, se calcularon las producciones (Y) y selectividades (S) de los grupos según las fórmulas que se citan a continuación:

$$Y_i(\%) = \sum C_i$$

$$S_i(\%) = Y_i(\%)/\text{Conv}(\%)$$

B3. HIDRO-ROMPIMIENTO DEL DIFENILMETANO

Los grupos de los productos de reacción hacia la hidrogenación o hacia el hidro-rompimiento del difenilmetano se encuentran en el capítulo de Resultados y Discusión. A continuación se presentan las fórmulas de cálculo:

$$\text{Conv}(\%) = 100 - \text{DFM}$$

$$\text{YHG}(\%) = \text{DCHM} + \text{BCHM}$$

$$\text{YHR}(\%) = \text{BEN} + \text{TOL}$$

$$\text{Yotr}(\%) = \text{Conv}(\%) - [\text{YHG}(\%) + \text{YHC}(\%)]$$

$$\text{SHG}(\%) = \text{YHG}(\%)/\text{Conv}(\%)$$

$$\text{SHR}(\%) = \text{YHC}(\%)/\text{Conv}(\%)$$

$$\text{Sptr}(\%) = 100 - [\text{SHG}(\%) + \text{SHc}(\%)]$$