

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA

CON DISTRIBUCION BIMODAL DE POROS

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

ASESORES:

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

DR. KUNIHIO MURAMATSU

México D.F a 14 de Septiembre de 1993

22-III-55 Rm Per

El presente trabajo lo dedico con todo cariño a mis
padres el Profesor Juan Barrera Sales y la Sra. Gloria Evila
Rodríguez Alvarez como una muestra de gratitud a quienes me han
dado este camino y me han brindado su apoyo total desde mis
primeros estudios hasta la obtención del grado de Maestría en
Ingeniería Química.

Mis más sinceros agradecimientos a los Directores de este trabajo de Tesis de Maestría en Ingeniería Química:

Al Dr. Kunihiro Muramatsu a quien le tengo un profundo respeto y estimación que con sus valiosas enseñanzas forjaron mi desarrollo profesional en la primera etapa del proyecto de investigación.

Al Dr. Tomás Viveros García por retomar la dirección de mi Tesis en la segunda etapa del proyecto de investigación y conducirme hasta la obtención del grado de maestría en Ingeniería Química.

Mis más sinceros agradecimientos a los miembros del jurado que amablemente hicieron la revisión de este Trabajo de Investigación y aportaron sus valiosas observaciones:

Dr. Fernando Rojas González (Presidente)

Dr. Tomás Viveros García (Secretario)

Dr. Estéban Lopez Rodríguez (Vocal)

M.I.Q. Sergio Antonio Gomez Torres (Vocal)

Mis más sinceros agradecimientos por sus valiosas sugerencias durante la caracterización de los soportes de alúmina por adsorción física de nitrógeno a:

Ing. Ricardo Rosas Cedillo.

Mis más sinceros agradecimientos por la proporción de algunas subrrutinas del IMSL para el tratamiento de datos del porosímetro de mercurio a:

M.I.Q. Carlos Martínez Vera.

Mis más sinceros agradecimientos a la JICA (Japan International Cooperation Agency) por la donación de los equipos Microextrusor Fuji Paudal ltd., Mortero Automático Nito., y Porosímetro de Mercurio que gracias a ellos fue posible el desarrollo de la investigación.,

Mis más sinceros agradecimientos al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por brindarme el apoyo económico, sin el cual hubiese sido imposible el sostenimiento de mis estudios de Maestría en Ingeniería Química.

I N D I C E

I N D I C E

PAGINA

INTRODUCCION.....	1
--------------------------	----------

CAPITULO I.

El empleo de los catalizadores de alúmina con distribución de poros bimodal en el hidrotratamiento de hidrocarburos pesados.....	5
I.1 El hidrotratamiento catalítico.....	5
I.1.1 Tipos de catalizadores empleados en la desulfuración de hidrocarburos pesados.....	6
I.1.2 Tipos de catalizadores empleados en la demetalación de hidrocarburos pesados.....	7
I.2 El problema de restricción difusional en los catalizadores convencionales de alúmina.....	8
I.3 El problema de desactivación en los catalizadores del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados.....	9
I.4 El incremento del tamaño de poro como alternativa de solución a los problemas difusionales y desactivación..	9
I.5 La utilidad del control del tamaño de poro en soportes de alúmina.....	10
I.6 La distribución de poros bimodal como alternativa de solución a los problemas difusionales y desactivación.	14
I.7 Antecedentes sobre la preparación de soportes de alúmina con distribución porosa bimodal.....	16
I.7.1 Método de sinterización.....	16
I.7.2 Método de los geles de alúmina diluidos.....	17
I.7.3 Los métodos de peptización parcial e incorporación de una fibra combustible.....	17
I.7.4 Método de la incorporación de negro de humo.....	18
I.8 Objetivos del presente trabajo de investigación.....	18

CAPITULO II

Conocimientos generales sobre la alúmina.....	21
II.1 Alúminas de transición.....	21
II.2 El control de la porosidad en la alúmina.....	22
II.2.1 La naturaleza y origen de los poros en la alúmina.....	23
II.2.2 El control del tamaño de mesoporo en la alúmina.....	25
II.4.3 El control del tamaño de macroporo en la alúmina.....	29

CAPITULO III

Conocimientos generales sobre los minerales de arcilla.....	34
III.1 Sepiolita.....	34
III.1.1 Tipos de sepiolita.....	34
III.1.2 Estructura de la sepiolita.....	35
III.2 Atapulguita.....	37
III.2.1 Estructura de la atapulguita.....	37

CAPITULO IV

Experimentación.....	41
IV.1 Método de preparación de soportes de alúmina con distribución bimodal de poros.....	41
IV.2 Desarrollo Experimental.....	41
IV.2.1 Trituración de componentes.....	41
IV.2.2 Secado de materiales.....	42
IV.2.3 Incorporación de componentes.....	42
IV.2.4 Plastificación de componentes.....	43

IV.2.5 Extrusión.....	44
IV.2.6 Secado de extrudados.....	45
IV.2.7 Calcinación de extrudados.....	45
IV.2.8 Caracterización de soportes.....	46
IV.3 Caracterizticas fisicoquímicas de los materiales.....	48
IV.3.1 El material base.....	48
IV.3.2 Sepiolitas.....	49
IV.3.3 Atagel 50.....	52
IV.3.4 Negro de humo.....	53

CAPITULO V

V.1 Presentación de resultados de preparación.....	56
V.1.1 Minerales de arcilla.....	56
V.1.1.1 Discusión de resultados de preparación de los soportes de alúmina con la incorporación de minerales de arcilla.....	59
V.1.2 Materiales de origen orgánico.....	63
V.1.2.1 Discusión de resultados de preparación de los soportes de alúmina con la incorporación de negro de humo.....	65
V.2 Presentación y discusión de resultados de Caracterización.....	68
V.2.1 Estudio textural de la alúmina como componente puro...	68
V.2.2 Efecto del porciento en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina.....	72
V.2.2.1Análisis de las isotermas de adsorción de N ₂	76
V.2.2.2El área superficial específica.....	86
V.2.2.3Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos.....	88
V.2.2.4El volumen específico de mesoporos.....	94
V.2.2.5El volumen específico de macroporos.....	95

V.2.2.6	Las distribuciones de poros en la alúmina.....	103
V.2.2.7	Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros bimodales.....	137
V.2.3	Efecto del porcentaje en peso de material de origen orgánico en la alúmina.....	149
V.2.3.1	Análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno..	151
V.2.3.2	El área superficial específica.....	154
V.2.3.3	El volumen de mesoporos.....	155
V.2.3.4	Las distribuciones del tamaño de poro.....	156
	Conclusiones	159
	Recomendaciones.....	163
	BIBLIOGRAFIA.....	165
	APENDICE.....	172
	Técnicas de caracterización.....	172
	Análisis de la textura de soportes por adsorción física de nitrógeno.....	172
	Análisis de la textura de soportes mediante la porosimetría de mercurio.....	178

RESUMEN

La alternativa de solución a los problemas difusionales y desactivación en los catalizadores convencionales de alúmina utilizados en el proceso de hidrotratamiento de aceites pesados o residuos del petróleo es el uso de soportes de alúmina macroporosos o con distribución bimodal de tamaño de poros.

Los métodos conocidos para la incorporación de la macroporosidad en la alúmina a fin de controlar las distribuciones bimodales de poros son por la incorporación de materiales combustibles de origen orgánico como la celulosa microcristalina o el negro de humo, sin embargo existe la dificultad de controlar la macroporosidad debido a las reacciones fuertemente exotérmicas que ocurren durante la calcinación provocando el colapso de la estructura porosa y la preparación de estos soportes depende de la selección del material orgánico a incorporarse, además no hay muchos materiales con las propiedades de reticulación y aglomeración en la alúmina a fin de controlar los tamaños de poros.

En este trabajo se desarrolla un método de preparación de soportes de alúmina macroporosos o con distribución bimodal de tamaño de poros por la incorporación en la alúmina de materiales no combustibles como los minerales de arcilla. Estos materiales a incorporarse fueron algunas sepiolitas naturales o un producto industrial de la atapulguita denominado atagel 50. También se investigó acerca de la preparación de estos por la incorporación de algunos tipos de negro de humo.

La hipótesis del desarrollo de la macroporosidad en la alúmina por el método de incorporación de minerales de arcilla se debe a que poseen una estructura fibrosa que, dependiendo de la dispersión de las fibras o del número de defectos reticulares pueden proporcionar diferentes características y tamaños de poros.

El método de incorporación de minerales de arcilla en la alúmina involucró: (i). Incorporación del componente seleccionado en proporciones definidas con relación a su peso en el material base del soporte $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42. (ii). Plastificación de componentes con soluciones peptizantes, (iii). Extrusión del material para la

formación de soportes cilindricos y, (iv). Tratamiento térmico.

Los soportes preparados se caracterizaron por los métodos de adsorción física de nitrógeno y porosimetría de mercurio. Se obtuvieron áreas superficiales específicas hasta de $283 \text{ m}^2/\text{g}$, volúmenes específicos de poros hasta de 0.86 cc/g y tamaños de poros entre 14 y 6000 Å de radio. Fue necesario unificar las curvas de volúmenes acumulativos de poros por desorción de N_2 y porosimetría de mercurio a fin de utilizar el rango total de tamaños de poros para la estimación de los volúmenes de mesoporos y macroporos.

Se encontró que las características texturales y en especial las distribuciones bimodales de poros pueden controlarse por el tipo de mineral de arcilla incorporado, así como del porcentaje en peso del material. Se observó un cambio en las distribuciones de macroporos hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el porcentaje en peso de componente. Aún a bajos porcentajes de mineral de arcilla incorporado se obtuvieron altos volúmenes de macroporos debido al efecto empuentificar o ligar los aglomerados de alúmina.

Para una cantidad entre 50 y 70 % en peso de mineral de arcilla incorporado se obtuvieron distribuciones bimodales de poros por el método de desorción de nitrógeno. Las clases de tamaños de poros encontrados fueron de 18 a 20 Å de radio debido a la porosidad inherente de la alúmina, mesoporos de 27 a 250 Å de radio debido a la incorporación de los minerales de arcilla y macroporos hasta de 6000 Å de radio debido tanto a la incorporación de esos materiales como al efecto de otras variables como las soluciones peptizantes o la simple aglomeración por compactación.

Para los soportes de alúmina preparados con la incorporación de negro de humo se encontró que no todos tienen la propiedad de aglomeración en la alúmina, sin embargo fue necesario únicamente un 10 % del negro de humo HA-10 para desarrollar una distribución bimodal de poros, lo que se debe a la alta estructura reticular del negro de humo.

Debido a las características texturales obtenidas, los soportes preparados por este método podrían ser aplicados en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En los procesos catalíticos en que los catalizadores se desactivan por taponamiento parcial de la porosidad externa de las pastillas, se aconseja el uso de soportes macroporosos de alúmina con morfología y textura apropiada ⁽¹⁾. Como ejemplo de estos procesos está el hidrotratamiento de aceites pesados o residuos del petróleo, los catalizadores comunmente empleados son soportados sobre una alúmina con alta área superficial y diámetro de poro pequeño. El empleo de esos catalizadores en el procesamiento de hidrocarburos pesados con altos contenidos de azufre y de metales ocasiona problemas difusionales y desactivación, ya que los metales como el vanadio y níquel se depositan preferentemente en el exterior de los poros catalíticos. Por esto el empleo de soportes de alúmina macroporosos ayudaría tanto a eliminar los efectos difusionales como a dispersar los venenos metálicos hacia el interior del catalizador ⁽²⁾.

A este respecto algunos trabajos en la Hydrocarbon Research Inc. y Ammoco Oil Co. ⁽³⁾ sugieren que son necesarios catalizadores cuyos soportes tengan distribuciones del tamaño de poros bimodales, a fin de prevenir la desactivación rápida en los catalizadores durante la licuefacción del carbón y demuestran que los catalizadores unimodales se desactivan más rápidamente que los catalizadores bimodales ⁽⁴⁾. Por otra parte algunas patentes han señalado los requerimientos de soportes de alúmina con distribución porosa bimodal para los catalizadores del hidrotratamiento ^(5,6,7) y algunos trabajos publicados como los de Onuma ⁽⁸⁾ y Plumai et al. ⁽⁹⁾ han reportado la aplicación y alta actividad de los catalizadores bimodales en la desulfuración y demetalización de aceites y residuos pesados.

Sin embargo el conocimiento de los métodos de preparación de soportes de alúmina macroporosos o con distribución porosa bimodal es asignada a patentes industriales y a escasas publicaciones científicas. Por ejemplo algunos métodos de preparación involucran la incorporación de materiales aditivos como la celulosa

microcristalina ⁽¹⁰⁾ y negro de humo en la alúmina ⁽¹¹⁾, los cuales son eliminados por combustión para dejar huecos intersticiales denominados macroporos y la obtención de las distribuciones bimodales depende de la selección apropiada de esos materiales y de la metodología empleada, entre algunos de los problemas existentes está la falta de materiales con las propiedades de aglomeración o reticulación en la alúmina y la dificultad para producir soportes macroporosos por el colapso parcial de la estructura porosa durante la calcinación.

A fin de dilucidar otros procedimientos de obtención de soportes de alúmina con distribución porosa bimodal, en este trabajo nos hemos avocado en incrementar el conocimiento acerca de su preparación, mediante la aplicación de un método sistemático. El método involucra la incorporación en la alúmina de componentes de origen mineral con estructura fibrosa como algunos silicatos de magnesio hidratados conocidos científicamente como sepiolitas o por la incorporación de un producto industrial de la atapulguita denominado comercialmente con el nombre de atagel 50. Por otra parte también se investigó sobre la incorporación de algunas clases de negros de humo.

Desde el punto de vista teórico parece fácil obtener las distribuciones del tamaño de poro bimodales en la alúmina. Sin embargo en la aplicación de la tecnología al desarrollo de esos soportes es un problema no muy fácil y con mucha investigación por resolver. Uno de esos problemas es que la obtención de soportes macroporosos de alúmina puede tener como efecto la pérdida de poros pequeños y por lo tanto del área superficial específica.

En este aspecto es útil considerar durante la preparación de soportes de alúmina macroporosos o de distribución de poros bimodal, el como controlar las cantidades y tamaños de poros a fin de obtener un material que además de poseer macroporos, también tenga una elevada área superficial específica. De ésta forma en este trabajo se enfocan aspectos concernientes al estudio de las variables involucradas en el método y su efecto sobre el control de las principales características texturales obtenidas.

C A P I T U L O I

CAPITULO I

EL EMPLEO DE CATALIZADORES DE ALUMINA CON DISTRIBUCION DE POROS BIMODAL EN EL HIDROTRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS PESADOS.

I.1 EL HIDROTRATAMIENTO CATALITICO.

Las fracciones de hidrocarburos pesados como los aceites y residuos, contienen impurezas como azufre, nitrógeno, y compuestos organometálicos. Los metales presentes son principalmente hierro, níquel y vanadio, los cuales son nocivos para varias operaciones de refinación del petróleo ya que se depositan sobre los catalizadores originando una marcada disminución en la actividad y la selectividad de la reacción ⁽¹²⁾.

El proceso de hidrotratamiento catalítico se aplica para alcanzar un alto grado de eliminación de esas impurezas. Mediante este proceso los hidrocarburos pesados pueden ser desulfurados, desnitrogenados y desmetalizados en presencia de un catalizador que convencionalmente comprende a un componente hidrogenante y un soporte apropiado de alúmina, alúmina-silica o silica-alúmina.

Por ejemplo la U.S.Pat. 4,016,067 ⁽¹³⁾ revela que las fracciones de hidrocarburos pesados pueden ser desmetalizadas y desulfuradas en un sistema catalítico dual:

a). El primer catalizador comprende un metal del grupo VI y un metal del grupo VIII (preferiblemente la combinación cobalto - molibdeno) sobre un soporte de alúmina que tiene un contenido de δ -alúmina y/o θ -alúmina con al menos 60 % de su volumen de poros en poros en el rango de 50 - 100 Å de radio, 5 % en poros más grandes que 250 Å y área superficial de 110 m²/g.

b). El segundo catalizador comprende a un componente hidrogenante similar soportado sobre una base refractaria, preferiblemente una alúmina, y que tiene al menos de 50 a 60 % del volumen de poros con radios en el rango de 15 - 50 Å y área superficial mayor a 150 m²/g.

CAPITULO I

I.1.1 TIPOS DE CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DESULFURACION DE HIDROCARBUROS PESADOS.

En la década de 1960 los catalizadores empleados para la desulfuración de hidrocarburos pesados eran típicamente metales de transición soportados sobre alúminas de alta área superficial, pero en la década de 1970 la meta en la investigación de preparación de catalizadores para el hidrotratamiento fue cambiada a la conversión de residuos que requiere de catalizadores apropiados a las condiciones más severas para el procesamiento de corrientes con altos contenidos de azufre y metales ⁽¹⁴⁾. El catalizador convencional usado para la desulfuración de residuos contiene relativamente altas concentraciones de metales como cobalto y molibdeno (3 % CoO, 14 % MoO₃). El soporte catalítico es generalmente una alúmina de alta área superficial y radio de poro pequeño. Los radios de poro están en el orden de 40 - 60 Å y las áreas superficiales son de aproximadamente 200 - 300 m²/g ⁽¹⁵⁾.

Por otra parte tanto la degradación e hidrodesulfuración de aceites pesados o residuos puede ser efectuada al mismo tiempo mediante procedimientos catalíticos y no catalíticos ⁽¹²⁾. Los procedimientos catalíticos aunque más o menos eficientes sin embargo están limitados por una rápida e irreversible desactivación del catalizador debido a la deposición de contaminantes metálicos, principalmente níquel y vanadio ^(16,17).

Los procedimientos no catalíticos son en principio menos atractivos desde el punto de vista de conversión y selectividad, sin embargo en muchos casos compiten con los procesos catalíticos debido a la ausencia de desactivación ⁽¹²⁾. Una alternativa para mejorar la eficiencia del hidrotratamiento catalítico es preparar y probar catalizadores baratos, por ejemplo, materiales de origen natural, los cuales disminuyen el costo de la desactivación ^(18,19). Para este fin Melo et al. ⁽¹²⁾ emplearon silicatos de magnesio (sepiolitas naturales), en lugar de soportes convencionales de

CAPITULO I

Al_2O_3 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la preparación de catalizadores de hidrotratamiento.

I.1.2 TIPOS DE CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DEMETALACION DE HIDROCARBUROS PESADOS.

En el pasado los metales presentes en los hidrocarburos pesados eran tratados simultaneamente con el azúfre, nitrógeno y otras impurezas no metálicas sin la aplicación de algún pretratamiento, por lo que era necesario emplear el catalizador en gran exceso al teóricamente requerido para la desulfuración y/o denitrificación ⁽²⁰⁾. Sin embargo los problemas de orden técnico y los elevados costos de producción originaron que los metales fueran eliminados indispensablemente antes del tratamiento de las impurezas no metálicas. Además se conoce que la reacción de demetalación ocurre simultaneamente con la reacción de desulfuración complicando enormemente la eliminación del azúfre ⁽²¹⁾.

Comunmente la demetalación de residuos se lleva a cabo en la presencia de catalizadores de desulfuración ordinaria, o sea catalizadores gastados que casi no tienen actividad de desulfuración, estos son catalizadores de bauxita ⁽²⁰⁾ o catalizadores de barro rojo ⁽²⁰⁾. Sin embargo estos tienen defectos en que la actividad de demetalación es baja o el tiempo de vida del catalizador es demasiado corto, siendo muy insatisfactorios para el propósito de llevar a cabo una reacción de demetalización selectiva y efectiva ⁽²⁰⁾.

El barro rojo se puede adquirir a un muy bajo precio en grandes cantidades siendo un catalizador útil para la demetalación por tener la capacidad de eliminar bajo una alta presión de hidrógeno a los metales contenidos en los aceites pesados, especialmente el hierro, níquel y vanadio. Pero el barro rojo tiene defectos en que el tratamiento de demetalación debe ser llevado a acabo a alta temperatura requiriendo un tiempo de contacto muy

CAPITULO I

grande y puede ocurrir deposición de coke obstruyendo el reactor. La bauxita se adquiere también a un costo tan bajo como el barro rojo y tiene actividad de demetalación más alta. Pero la bauxita tiene defectos en que la disminución en la actividad es considerablemente elevada debido a su volumen de poro pequeño. Los catalizadores como la bauxita que tienen un volumen de poro pequeño no son apropiados para el hidrotratamiento de hidrocarburos con alto contenido de metales ⁽²⁰⁾.

I.2 EL PROBLEMA DE RESTRICCION DIFUSIONAL EN LOS CATALIZADORES CONVENCIONALES DE ALUMINA.

Cuando los poros del catalizador son del mismo orden de magnitud que el tamaño de las moléculas a difundirse existe el fenómeno de restricción difusional. Se conoce que la difusión de compuestos metálicos contenidos en las fracciones pesadas del petróleo en catalizadores granulares de alúmina durante el hidrotratamiento es restrictiva ^(22,23,24). El fenómeno de restricción difusional en catalizadores de hidrotratamiento ha sido descrito teóricamente por Newson ⁽²⁵⁾. Limbach⁽²⁶⁾ sugirió que el modelamiento de éste fenómeno ayudaría en el diseño de catalizadores de hidrotratamiento. Por ejemplo, el proceso de hidrodeshidrosulfuración de hidrocarburos pesados involucra el transporte de moléculas grandes generalmente entre (25 y 150 Å) al interior del catalizador (CoMo / γ -alúmina) cuyo radio promedio de poro es aproximadamente 35 Å ^(27 y 28). El empleo de estos soportes ocasiona que el proceso esté limitado por la velocidad a la cual las moléculas se difunden al interior de la estructura catalítica ⁽²⁸⁾.

CAPITULO I

I.3 EL PROBLEMA DE DESACTIVACION EN LOS CATALIZADORES DEL HIDROTRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS PESADOS.

Los metales como el níquel y vanadio, en forma de compuestos organometálicos presentes en los hidrocarburos pesados se depositan preferentemente en la superficie externa de los poros de extrudados catalíticos como consecuencia de que la velocidad de reacción de demetalación es muy rápida y la difusión es restrictiva ocasionando taponamiento y desactivación en los catalizadores. Puede haber desacuerdo sobre si alguna limitación difusional intrapartícula puede beneficiar la vida de un catalizador. La diferencia resulta de las suposiciones hechas y sistema investigado. En el caso donde la pérdida de sitios activos es el mecanismo de desactivación primaria alguna resistencia difusional es benéfica ⁽²⁹⁾. Sin embargo, en el caso donde el bloqueo de la boca del poro es el mecanismo principal de desactivación como en el caso del hidrotratamiento de los hidrocarburos pesados, la limitación difusional es nociva para la vida del catalizador ⁽²⁹⁾.

I.4 EL INCREMENTO DEL TAMAÑO DE PORO COMO ALTERNATIVA DE SOLUCION A LOS PROBLEMAS DIFUSIONALES Y DESACTIVACION.

La porosidad interna debe facilitar la difusión de los reactivos hacia los sitios catalíticos. Por ejemplo se aconseja el uso de soportes macroporosos con morfología y textura apropiada en los procesos con alta velocidad de reacción, en los que los catalizadores se desactivan por el taponamiento parcial de la boca de los poros⁽¹⁾. El empleo de soportes macroporosos ayudaría tanto a eliminar los efectos difusionales como a dispersar uniformemente los venenos hacia el interior del catalizador ⁽²⁾. Por ejemplo, Beaton y Bertolacini ⁽¹⁴⁾ presentan resultados de desulfuración y desvanadación con catalizadores de poros grandes (> 50 Å en radio). En este estudio la velocidad de desvanadación fue mucho más alta

CAPITULO I

que la eliminación del azufre y la desmetalación fué más rápida cuando la difusión en el poro no está controlando.

Un catalizador diseñado en la Amoco Oil Co. para la desmetalación de residuos tiene un área superficial de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y mesoporos en el rango de $90 - 125 \text{ \AA}$ de radio, pero también contiene de $20 - 40 \%$ del volumen de poros total en macroporos más grandes que $500 \text{ \AA}$. ⁽¹⁵⁾.

Por otra parte Meyers et al. ⁽³⁰⁾ y Pereira ⁽³¹⁾ han considerado el efecto de las limitaciones difusionales en el desarrollo de modelos para la desmetalación de residuos. Pereira concluyó que la incorporación de la macroporosidad en los soportes incrementa el coeficiente de difusión efectiva en los catalizadores hasta un nivel comparable como si no hubiese limitaciones difusionales.

Otros trabajos se han enfocado al hidrotratamiento de aceites derivados del carbón que poseen también tamaños moleculares grandes. Hong y Crynes ⁽²⁹⁾ usaron un modelo de desactivación basado en observaciones experimentales y concluyen que el mejor catalizador para este tipo de compuestos en términos de actividad elevada y tiempo de vida larga es aquel que tiene la más baja restricción difusional, lo cual puede lograrse incrementando el tamaño de poro y/o reduciendo el tamaño de la pastilla pero preferiblemente ambos.

I.5 LA UTILIDAD DEL CONTROL DEL TAMAÑO DE PORO EN SOPORTES DE ALUMINA.

En el desarrollo de soportes de alúmina macroporosos, hay un problema debido a que su preparación podría ocasionar la pérdida de poros pequeños y por lo tanto una disminución del área superficial específica ⁽³²⁾.

Por ejemplo, un soporte que tiene alta proporción de macroporos de varios cientos de $\text{\AA}$ de diámetro, posee un volumen de poro elevado pero una densidad de empaque pequeña que resulta en baja

CAPITULO I

área superficial específica. Los catalizadores resultantes por la ampliación del tamaño de poro en los soportes tendrían un tiempo de vida más larga ya que el problema de impedimento queda solucionado, pero debido a la pérdida de poros pequeños que proporcionan la mayoría de los centros activos, la actividad tenderá a disminuir (33).

Estos efectos conducen al requisito de controlar tanto el tamaño como la cantidad de poros presentes en un soporte. El porcentaje necesario de macroporos es función de la cantidad y tamaño molecular de los complejos metálicos presentes en un residuo (31). Cuando el contenido de metales en un residuo o aceite pesado es grande, es deseable emplear un soporte con una proporción elevada de macroporos. Pero en el caso del hidrotratamiento de un aceite pesado que contiene unas pocas partes por millón de metales, el azúfre puede ser obtenido por el uso de un catalizador con actividad más alta en la cual la proporción de macroporos sea reducida (20).

La U.S.P. 4,181,602 (34) reporta resultados para el hidrotratamiento de un residuo de vacío Arábigo (ver TABLA 1.5.1), utilizando catalizadores con soportes convencionales aptos para la desulfuración o TIPO (A), con alta área superficial y volumen de poros concentrado en radios de poro pequeños ($< 50 \text{ \AA}$), y catalizadores adecuados para la desmetalación o TIPO (B) con baja área superficial y un porcentaje aproximado al 29 % del volumen de poros en radios de poro de 50 a 75 $\text{\AA}$. Las características de los catalizadores están dadas en la tabla 1.5.2 y las condiciones de operación en la tabla 1.5.3.

CAPITULO I

TABLA 1.5.1 Resultados de prueba de los catalizadores empleado en el hidrotratamiento del residuo de vacío Arábigo (U.S.P 4,181,602)

	CATALIZADOR TIPO (A)	CATALIZADOR TIPO (B)
% de remoción de azufre	85	75
% de remoción de níquel	48	79
% de remoción de vanadio	57	93
% de conversión de asfalteno	54	79
% de conversión de material 1,000°F+	40	66
Desactivación	Alta	Baja

TABLA 1.5.2 Características de lo catalizadores empleados en el hidrotratamiento del residuo de vacío Arábigo. (U.S.P. 4,181,602).

CARACTERISTICA	CATALIZADOR TIPO (A)	CATALIZADOR TIPO (B)
Area superficial específica (m ² /g)	284	176
Radio promedio de poros (Å)	43	62.5
% de Volumen específico de poros en radios de:		
0-25 Å	14.2	3.9
25-50 Å	76.3	66.3
50-75 Å	2.1	28.9
75-100 Å	0.8	0.3
100-150 Å	1.1	0.3
150-200 Å	0.8	0.1
200-300 Å	4.7	0.2

CAPITULO I

TABLA 1.5.3 Condiciones de operación referentes al hidrotratamiento del residuo de vacío Arábigo, (U.S.P. 4,181,602).

CONDICION DE OPERACION	CATALIZADOR TIPO (A)	CATALIZADOR TIPO (B)
Temperatura (°F)	780	800
Presión (psig)	1,200	1,200
Velocidad espacial por hora de líquido (LHSV)	0.59	0.59
Velocidad de hidrogenación de muestra por día (SCFB)	7-18	9

De los resultados de la tabla 1.5.1 se observa que el catalizador tipo (A) ofrece mayor actividad catalítica pero menor control difusional, mientras que el catalizador TIPO (B) ofrece menor actividad pero mayor control de la difusión. Por lo tanto parece ser que tanto un catalizador de desulfuración de poro pequeño ($< 50 \text{ \AA}$ de radio) y un catalizador de desmetalación de poro grande ($> 50 \text{ \AA}$ de radio) ofrecen ventajas significantes de desarrollo. Por esta razón se han desarrollado sistemas de hidrotratamiento involucrando ambos tipos de catalizadores. Por ejemplo, en la Amoco Oil Co., Hensley et al.⁽³⁵⁾ desarrollaron un sistema dual con catalizadores del tipo (A) y (B), sin embargo actualmente en la Amoco se ha diseñado un catalizador que tiene ambas características presentando distribución bimodal de tamaño de poros, siendo útil en el hidrotratamiento de residuos ⁽¹⁴⁾.

CAPITULO I

I.6 LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS BIMODAL COMO ALTERNATIVA DE SOLUCION A LOS PROBLEMAS DIFUSIONALES Y DE DESACTIVACION.

Algunos trabajos en la Amoco Oil Co. han demostrado que se necesitan soportes con distribución de poros bimodal a fin de prevenir la desactivación rápida de los catalizadores de los procesos en una etapa para la licuefacción del carbón donde el catalizador está en contacto directo con el carbón^(3,36,37) y sugieren que los catalizadores con distribución bimodal podrían ser más efectivos que los catalizadores unimodales para el hidroprocesamiento de líquidos del carbón cuando la licuefacción se realiza en dos etapas: (1). La disolución térmica, (2). La degradación del líquido del carbón⁽³⁾.

Por otra parte algunos trabajos patentados reconocen los requerimientos de los catalizadores con distribución bimodal de tamaño de poros en el proceso del hidrotratamiento ^(5,6,7).

Por ejemplo, Hensley Jr. et al.⁽³⁸⁾ emplearon un catalizador de alúmina bimodal en la hidrodeshulfuración e hidrodeshmetalación de residuos, con un área superficial específica en el rango de 140 - 300 m²/g, un volumen de poros total de 0.4 a 1.0 c³/g y una distribución del volumen de poros que contiene: 85 % del volumen de mesoporos en poros dentro del rango de 25 - 100 Å de radio, 15 % del volumen de mesoporos en poros de 100 - 250 Å y 30 % del volumen de poros total en macroporos mayores que 250 Å.

Plumai et al.⁽⁹⁾ encontraron buenos resultados para el procesamiento de crudo Boscan con un catalizador de cobalto - molibdeno soportado sobre alúminas con estructuras de poros bimodales. La desulfuración fue óptima con poros de aproximadamente 50 Å en radio y la desmetalización con poros de 75 - 100 Å.

Onuma et al.⁽⁸⁾ reportaron también la alta actividad de los catalizadores de alúmina con distribución bimodal de poros en la hidrodeshulfuración e hidrodeshmetalación de aceites pesados.

Los soportes con distribución bimodal de tamaño de poros se

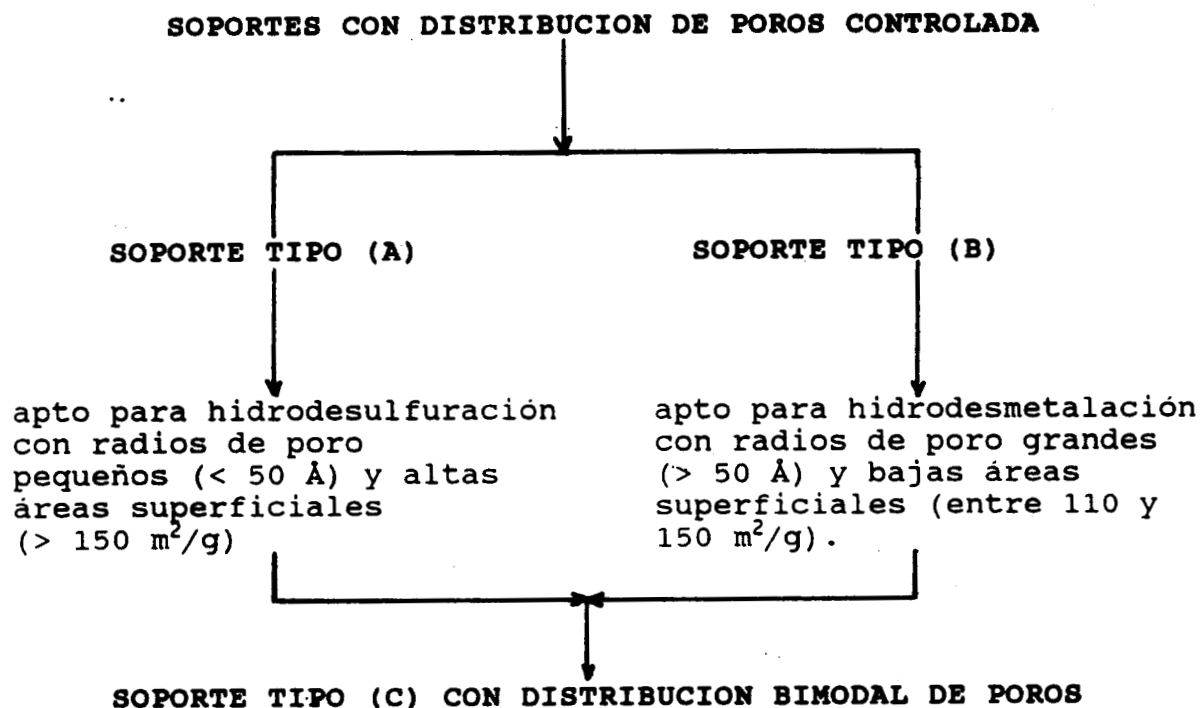
CAPITULO I

definen en este trabajo como aquellos con porosidades y rangos de tamaño de poro controlados a fin de proporcionar las siguientes características:

(1). Que el soporte tenga una cantidad elevada de poros pequeños (radios entre 10 y 50 Å) a fin de obtener alta área superficial específica ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$) y mayor actividad en los catalizadores de alúmina.

(2). Que el soporte tenga poros grandes ($> 50 \text{ Å}$ de radio), a fin de eliminar los problemas difusionales y desactivación en los catalizadores convencionales de alúmina.

En este contexto, un soporte de alúmina con distribución bimodal de poros adecuado para el hidrotratamiento de aceites pesados y/o residuos del petróleo debe ser el resultado de englobar las características texturales apropiadas de los soportes de desulfuración y desmetalación:



CAPITULO I

I.7 ANTECEDENTES SOBRE LA PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA MACROPOROSOS O CON DISTRIBUCION BIMODAL DE POROS.

Los métodos conocidos de preparación de soportes de alúmina macroporosos o con distribución bimodal de poros, son los siguientes:

I.7.1 METODO DE SINTERIZACION.

Hardin et al. ⁽³⁹⁾ aplicaron el método de sinterización para la preparación de soportes con poros grandes.

La sinterización es un proceso por medio del cual las partículas finas de alúmina, en contacto directo unas con otras, forman un cuerpo sólido cuando son calentadas a una temperatura adecuada. Cuando se sinteriza un agregado pulverizado, el proceso puede ser combinado con la compactación de polvos. En el método del sinterizado pueden distinguirse tres etapas:

(1). Etapa inicial, durante la cual se forman "cuellos" en los puntos de contacto de las partículas, y éstas suelen agruparse unas con otras.

(2). Etapa intermedia, durante la cual los "cuellos" se hacen más grandes, lo que hace que se forme una estructura de poro, intercomunicada.

(3). Etapa final, durante la cual algunos de los poros quedan aislados. Estos espacios "cerrados", se contraen de manera muy lenta, por consiguiente, el crecimiento de los granos origina que el tamaño de poro se incremente.

El inconveniente para la aplicación de este método es la gran pérdida en área superficial específica del soporte.

CAPITULO I

I.7.2 METODO DE LOS GELES DE ALUMINA DILUIDOS.

Ternan et al. ⁽²⁾ en 1981 prepararon soportes catalíticos de alúmina con alta porosidad y tamaños de poro grandes a partir de geles de alúmina diluidos, los cuales se obtuvieron por la aplicación de concentraciones elevadas de ácido y de agua. El procedimiento involucra dos pasos:

(1). Preparar geles de alúmina coloidales con grandes volúmenes intersticiales, los cuales se llenan con agua y posteriormente con ácido.

(2). Eliminar cuidadosamente el agua a fin de evitar que la estructura porosa se colapse. Es decir emplearon al agua como un relleno o hinchador del espacio para dar como resultado el incremento de las dimensiones de los poros.

I.7.3 LOS METODOS DE PEPTIZACION PARCIAL E INCORPORACION DE UNA FIBRA COMBUSTIBLE.

Tischer en 1981 ⁽¹⁰⁾ aplicó el método de peptización parcial de la bohemita para producir soportes de alúmina con distribución bimodal de poros, en este método los macroporos producidos se asocian con los espacios vacíos presentes en los agregados no peptizados de ese material, sin embargo este método fue desechado por su autor debido a la falta de reproducibilidad de las distribuciones de poros.

A cambio de este procedimiento Tischer prefirió desarrollar soportes de alúmina bimodales por la incorporación de una fibra combustible en un lote de extrusión bien peptizado. Las fibras combustibles seleccionadas fueron celulosa microcristalina denominada avicel y papel filtro Fischer. Encontrando que el tipo y cantidad de fibra afectan la naturaleza de los macroporos producidos en los extrudados.

CAPITULO I

I.7.4 METODO DE LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO.

Onuma et al. ⁽¹¹⁾ desarrollaron un método de preparación de soportes de alúmina con distribución bimodal de poros, el cual involucró la incorporación de un tipo de negro de humo seleccionado, con alta estructura reticular y gran tamaño de partícula en un gel de bohemita, el cual fue amasado y extrudado.

El negro de humo fue eliminado por combustión durante la calcinación del material a 600 °C en presencia de oxígeno y controlando cuidadosamente el incremento de temperatura, para así obtener un soporte de alúmina que presentó distribución bimodal, con radios medios de las modas de 77 y 256 Å.

Aparentemente los poros de 256 Å resultaron de la expulsión del negro de humo incorporado ya que dejó espacios vacíos intersticiales en la alúmina sólida.

I.8 OBJETIVOS.

Debido a la escasa información sobre los métodos de preparación de soportes de alúmina macroporosos (> 250 Å de radio) o con distribución bimodal de tamaño de poros (poros pequeños de 10 - 50 Å de radio y poros grandes mayores a 50 Å de radio) en este trabajo de Tesis de Maestría en Ingeniería Química se han planteado los siguientes objetivos:

(I). Incrementar el conocimiento sobre el diseño y preparación de soportes de alúmina macroporosos o con distribución bimodal de tamaño de poros mediante la aplicación de un método sistemático de preparación, tomando como referencia la clasificación de tamaños de poro propuesta por la IUPAC⁽⁴⁰⁾:

mesoporos son aquellos en el rango de 10 a 250 Å de radio y macroporos los mayores que 250 Å.

CAPITULO I

El método de preparación propuesto consiste en la incorporación en la alúmina de componentes de origen:

(a). Mineral con estructura fibrosa, como diversas sepiolitas naturales y un producto industrial de la atapulguita denominado atagel 50.

(b). Orgánico, como algunos tipos de negro de humo.

(II). Enfocar aspectos concernientes de las principales variables involucradas en el método de preparación y su efecto sobre el control de las características texturales de los soportes a fin de obtener las distribuciones bimodales de poros.

(III). Caracterizar los soportes de alúmina preparados por los métodos de adsorción física de Nitrógeno y Porosimetría de Mercurio.

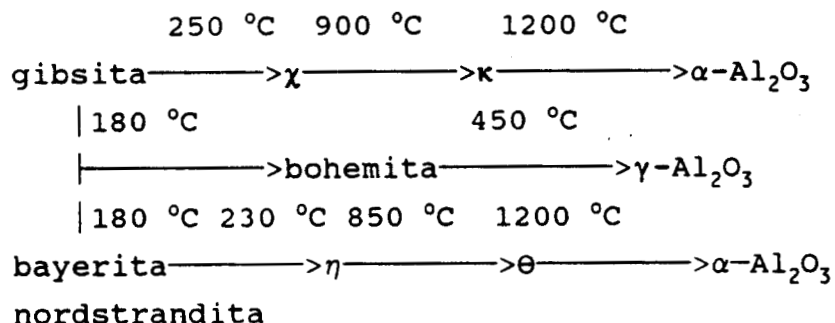
CAPITULO II

CAPITULO II

CONOCIMIENTOS GENERALES SOBRE LA ALUMINA

II.1 ALUMINAS DE TRANSICION.

Las aluminas u óxidos de aluminio se preparan por deshidratación de varias clases de hidróxidos de aluminio. La deshidratación parcial produce compuestos con fórmula base $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y $0 < X < 1$, los cuales generalmente son de baja cristalinidad. Estos materiales se han utilizado como soportes catalíticos. Hay seis fases principales de la alúmina designadas con las letras griegas: χ (chi), κ (kapa), η (eta), θ (teta), α (delta) y γ (gama) ⁽⁴¹⁾. La naturaleza del producto de la calcinación depende del hidróxido u oxihidróxido precursor (gibbsita, bohemita y otros) y del tratamiento térmico empleado, así por ejemplo las aluminas χ - y κ , son productos de la descomposición de la gibbsita. Las aluminas de la serie- γ se obtienen de la descomposición de los hidróxidos bayerita, nordstrandita y bohemita, y pueden ser divididos en un grupo de baja temperatura (γ y η -alúmina) y un grupo de alta temperatura (δ y θ - alúmina). El proceso de deshidratación en aire puede ser representado como sigue ^(42,43):

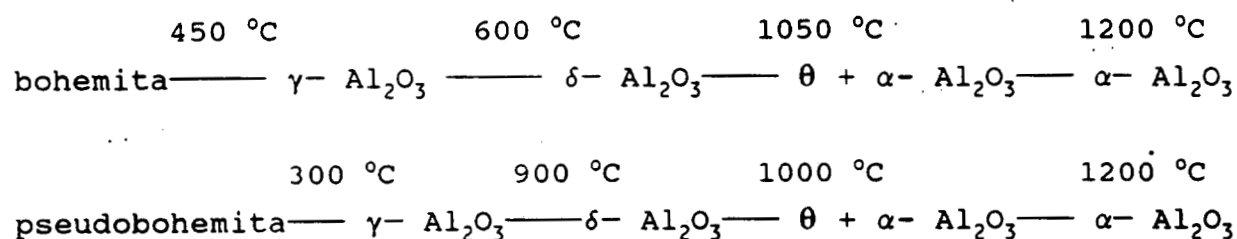


En vacío los tres hidróxidos se descomponen a bajas temperaturas en un producto casi amorfo (σ -alúmina), el cual, a altas temperaturas, cambia a γ - o a η -alúmina, y posteriormente a

CAPITULO II

θ -alúmina. La trayectoria para la formación de γ -alúmina a partir de la gibsita vía bohemita se favorece por el uso de una velocidad de calentamiento rápida, aire húmedo, y en presencia de grandes cantidades de alcali ⁽⁴¹⁾.

Por otra parte hay dos secuencias de transformación de la γ -alúmina dependiendo si el producto intermedio es bohemita cristalina o pseudoboheimita ⁽⁴¹⁾.



Debido a que las diferentes alúminas se interconvierten muy fácilmente antes y durante la calcinación, es claro que la producción de una alúmina determinada a partir de un intermediario es un evento hipotético. Por otra parte la secuencia de transformación de la γ -alúmina, teniendo como producto intermedio a la bohemita cristalina es topotáctica y posee estructuras porosas bien definidas ⁽⁴⁴⁾.

II.2 EL CONTROL DE LA POROSIDAD EN LA ALUMINA.

La preparación de un soporte de alúmina incluye el control de su estructura porosa, los métodos de control de la porosidad pueden ser divididos en tres categorías: (1). control de la forma y tamaño de partículas., (2). control de la distancia interpartícula., (3). control de la porosidad por combustión de materiales orgánicos adicionados, en este caso las distribuciones son bimodales ⁽⁴⁵⁾.

CAPITULO II

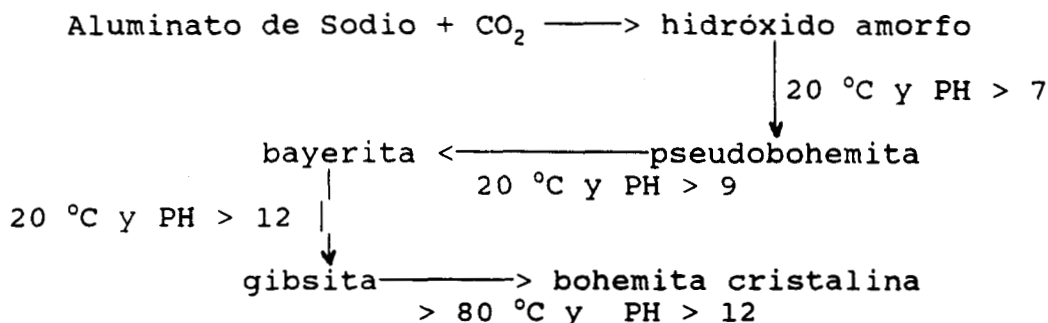
II.2.1 LA NATURALEZA Y ORIGEN DE LOS POROS EN LA ALUMINA.

Es útil considerar la naturaleza y origen de los poros en la alúmina en término de los intermediarios hidróxido/oxihidróxido que pueden existir, su estructura y los poros que pueden ser producidos cuando son secados y calcinados. Antes de esto sin embargo, es importante mencionar algunos factores generales que pueden controlar el tamaño de los poros. La precipitación de cualquier sólido da como resultado la formación de partículas que pueden aglomerarse. La partícula misma puede tener alguna porosidad inherente como por ejemplo el caso de la deshidratación del hidróxido de aluminio (GIBSITA), el cual forma microporos por calcinación ⁽⁴¹⁾. Por otra parte, la porosidad de la alúmina depende del tamaño y la forma de las partículas y aglomerados.

Se puede esperar que partículas grandes de forma irregular se empaquen libremente en un aglomerado, dejando considerables espacios vacíos o poros entre las partículas. Si también están presentes partículas pequeñas, entonces estas pueden empacarse en esos espacios y disminuir la porosidad. Si se espera que únicamente partículas pequeñas están presentes, entonces el empaque cerrado en esos espacios vacíos puede disminuir la porosidad. Como resultado la porosidad inherente de una partícula es de interés como lo es la forma y tamaño de las partículas, su grado de aglomeración y la estructura del aglomerado. Estos son los factores que son importantes en el control del tamaño de poro de las alúminas.

Dependiendo de las condiciones de precipitación se pueden obtener muchas formas de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio, los mas comunes son la gibsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$ o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bayerita ($\beta\text{-Al(OH)}_3$ o $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la bohemita (AlO(OH) o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la pseudobohemita, también llamada bohemita gelatinosa ⁽⁴¹⁾. La relación entre estas formas se ilustra para la preparación de bohemita cristalina en la siguiente secuencia ⁽⁴¹⁾.

CAPITULO II



Como resultado de tal proceso de interconversión, muchos de los compuestos puros no pueden producirse fácilmente. Por ejemplo, la bayerita se contamina frecuentemente por bohemia, gibbsita y aluminato de sodio. Sin embargo para muchos propósitos los intermediarios en la producción de alúmina son de suficiente pureza.

Los hidróxidos de aluminio cristalinos tienen bajas áreas superficiales y bajos volúmenes de poro, con radios de poros probablemente resultando del espaciamiento interpartícula de cerca de 200 Å o más grandes. La evacuación y calentamiento de los hidróxidos conduce al desarrollo de la estructura porosa ^(41,46).

Los poros desarrollados, son en forma de rajadas en la bayerita y de cuello de botella en la gibbsita ⁽⁴¹⁾, Johnson y Mooi ⁽⁴⁶⁾ sugieren que los poros pequeños se originan de la eliminación de agua entre las capas de los hidróxidos y que esos poros son alargados durante la calcinación como resultado de la evaporación, además bajo ciertos tratamientos térmicos puede existir el colapso parcial de la estructura porosa.

La importancia del secado y calcinación en la determinación del tamaño de los poros pequeños es vista claramente en resultados reportados para muestras secadas en aire húmedo y seco ⁽⁴⁶⁾. Se esperaría que el aire húmedo mantenga el tamaño de partícula, y como resultado incrementa el tamaño de poro. Pero esta explicación es complicada por el hecho conocido de que el agua favorece la

CAPITULO II

sinterización del soporte ⁽⁴⁷⁾. Además como la pérdida en el volumen específico de los poros pequeños ($< 50 \text{ \AA}$ de radio) es cerca del 50 %, el colapso y el ensachamiento del poro durante la calcinación en aire húmedo debe también ser significativa.

Los poros producidos por deshidratación de los hidróxidos de aluminio cambian de tamaño por calcinación, un proceso que depende sobre las condiciones y en particular sobre la fase predominante producida. La γ -alúmina puede ser convertida a otras formas de alúmina y el proceso puede ser acelerado por la presencia de vapor y de algunos iones extraños ⁽⁴⁸⁾. Esta conversión da como resultado una pérdida en el área superficial y cambios en el radio de poros. Por lo tanto por ejemplo, los poros se ensanchan y eventualmente, casi desaparecen durante el proceso de calentamiento. El cambio es gradual y puede ocurrir con todas las alúminas como reporta Hammon y Kotter ⁽⁴⁹⁾.

En resumen, entonces se puede esperar que una preparación normal de la alúmina produzca una distribución del tamaño de poros que depende sobre el intermediario hidróxido/oxihidróxido, y las condiciones tanto de secado como calcinación.

Los hidróxidos de aluminio producen alúminas que contienen poros de 9-20 $\text{\AA}$ de radio. La pseudoboehemita precipitada a la temperatura ambiente, tiene un tamaño promedio de cristalito de 35 $\text{\AA}$, el cual produce poros de 20-35 $\text{\AA}$ de radio en la alúmina calcinada. Mezclas de las dos producen alúminas con un radio promedio de poro de 12 hasta 20 $\text{\AA}$ dependiendo del porcentaje de bohemita en la mezcla ⁽⁴⁷⁾.

II.2.2 EL CONTROL DEL TAMAÑO DE MESOPORO EN LA ALUMINA.

(a). Por el control del tamaño y forma de la partícula/aglomerado.

Por los argumentos presentados anteriormente, es claro que el control del tamaño de mesoporo puede realizarse mediante el control

CAPITULO II

del tamaño y forma de las partículas aglomeradas y que puede ser alcanzado por varios caminos ⁽⁵⁰⁾.

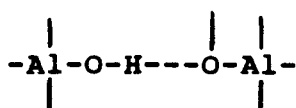
El agente precipitante usado para obtener los hidróxidos intermediarios tiene un efecto sobre el tamaño y forma de la partícula. Kotingawa et al. ⁽⁵¹⁾ reportaron que la precipitación con amoniaco conduce a un tamaño de poro máximo de aproximadamente 20 Å, mientras que la precipitación con urea conduce a un doble tamaño de poro máximo de aproximadamente 20 y 50 Å de radio. Se esperaría también que el envejecimiento del precipitado también varíe el tamaño de partícula, pero el efecto es complicado por la posibilidad de interconversión de la bayerita, gibsitita y bohemita ⁽⁵⁰⁾, como resultado es necesario controlar la interconversión. Una técnica basada en este concepto ha sido desarrollada por Ono et al. ⁽⁵²⁾, la cual involucra el balanceo del pH de la solución entre ácida y alcalina durante el proceso de envejecimiento. Se argumentó que durante el proceso de envejecimiento bajo condiciones alcalinas, los hidróxidos pueden ser ocluidos dentro del precipitado de pseudobohemita. Tanto la pseudobohemita como los hidróxidos son estables bajo condiciones alcalinas pero los hidróxidos fácilmente se disuelven en ácido mientras la pseudobohemita no. Por esto el balanceo del pH conduciría a la disolución de los hidróxidos de aluminio en el ácido y muy posible reprecipitación como bohemita en álcali. El material resultante sería más uniforme y la distribución del tamaño de poro mas regular en la alúmina producida por calcinación.

Esta técnica debería conducir a partículas más regulares, las cuales deberían producir radios de poros más pequeños para el mismo tamaño promedio de los cristales de bohemita. No obstante que los resultados de Ono et al. ⁽⁵²⁾ son internamente consistentes, puede ser necesario dar una explicación en términos de resultados de estudios de peptización. La peptización se define como el proceso por medio del cual la dispersión de un coloide se puede alcanzar con poca agitación por el efecto de un medio de dispersión. El

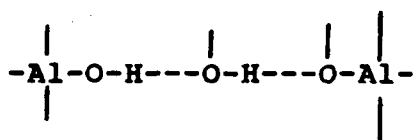
CAPITULO II

proceso exacto involucrado es sujeto a malentendimiento, sin embargo se conoce que la peptización con ácidos tiene el efecto de eliminar los macroporos, mientras que los poros de aproximadamente 100 a 300 Å de radio son invulnerables a los ácidos.

Se ha llevado a cabo mucho trabajo para investigar sobre la peptización durante la preparación de catalizadores, pero no se conoce el proceso exacto involucrado. Plank ⁽⁵³⁾ en 1947 sugirió que podrían estar presentes en los sistemas enlaces intra e intermicelas involucrando puentes de hidrógeno, ejemplo:



ENLACE INTRAMICELA



ENLACE INTERMICELA

Se encontró que la adición de ácido como agente peptizante favorece la ruptura de enlaces intramicelas y conduce a partículas mas pequeñas. Se sugirió que estas se empacan más proximalmente reduciendo los macroporos. Jiratova et al ⁽⁵⁴⁾ encontró que la naturaleza y concentración del ácido peptizante es de considerable importancia en la determinación del tamaño de los poros, los valores críticos caen dentro de los rangos de la función de acidez de Hammett, (H₀) entre 0 y 1 para ácidos fuertes y de 0 a 3 para ácidos débiles. No hay duda que se necesita un grado de ordenamiento grande de partículas para controlar el tamaño de aglomerado y como resultado el control del tamaño de poro. Aunque el incremento del tamaño de aglomerado durante la peptización es importante, es imposible descartar un mecanismo involucrado de disolución - reprecipitación para inducir el ordenamiento. Hammon y Kotter ⁽⁴⁹⁾ reconocieron un mecanismo de enlace entre las partículas para el ordenamiento y Dzis'ko et al. ⁽⁵⁵⁾ sugirieron que

CAPITULO II

la disolución de los hidróxidos seguida por la precipitación como puentes de partículas pueden ser importantes en los sistemas.

(b). El uso de aditivos en el control del tamaño de poro.

El uso de aditivos en diferentes puntos de la preparación de soportes de alúmina, puede tener un efecto decisivo sobre el control de la porosidad final. Tanto el radio promedio de los poros como el volumen de poros específico puede controlarse bajo tolerancias específicas con el uso de aditivos, sin embargo muchos de estos aditivos son conocidos únicamente en la literatura de patentes. En este aspecto Trimm y Stanislaus ⁽⁵⁰⁾ hacen un análisis amplio del papel de cada uno de los aditivos conocidos sobre el control del tamaño de poro en la alúmina.

En general se plantea que los aditivos pueden interactuar con la alúmina en dos formas:

(1). Un aditivo dado puede poseer un grupo funcional particular, el cual influye en el tamaño de poro como por ejemplo reaccionando con el material base del soporte.

(2). El mismo aditivo o un material diferente puede poseer grupos funcionales voluminosos que cambian el tamaño de poro por separación física de las moléculas, este es el denominado factor estérico o relleno del espacio.

Los principales aditivos en la alúmina y su función de acuerdo a Trimm y Stanislaus ⁽⁵⁰⁾ son los siguientes:

(A). Los ácidos: Son de gran importancia en el control del tamaño de los poros pequeños, esto se debe principalmente a los efectos de peptización, donde las partículas son aglomeradas en agregados sobre la adición de ácidos. Como un resultado hay un grado de ordenamiento grande de partículas y los huecos intersticiales o macroporos son mínimos. El poro producido es característico del espacio interpartícula y se observa buena concordancia con radios de poros de 20 a 70 Å, en la ausencia de

CAPITULO II

aditivos. La única excepción involucra el uso de ácidos policarboxílicos, donde el tamaño del grupo ligado a la función ácida es suficientemente grande para introducir algunos poros mas grandes por un mecanismo de relleno o hinchamiento del espacio.

(B). Los derivados de los grupos amonio. Particularmente este grupo de aditivos es de considerable interés debido a que algunos resultados obtenidos indican que su uso puede favorecer la producción de soportes adecuados para catalizadores del hidrotratamiento. Estos son principalmente carbonato o bicarbonato de amonio, y algunas sales orgánicas de amonio, las cuales pueden ser usadas como coprecipitantes con el hidróxido de amonio.

Desafortunadamente unicamente las sales orgánicas como el formiato, acetato y propianato de amonio han sido usadas y en geles de sílica alúmina. La adición de bicarbonato de amonio o carbonato a un gel de bohemita antes de la calcinación produce una estructura porosa, la cual tiene un máximo en el rango de 20 - 150 Å de radio. Vogel ⁽⁵⁶⁾ atribuye este resultado a la formación de sales complejas intermedias del tipo $[(\text{NH}_4)_2\text{Al}_6(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Se sugirió que la estructura porosa es formada por el removimiento de iones NH_4^+ y CO_3^{2-} durante la calcinación. De modo que se esperaría que el uso de sales de amoniaco que contienen grupos de tamaños diferentes producirían poros de diferente tamaño. Esto no ha sido probado con la alúmina pero tales efectos han sido observados con la sílica-alúmina. Otras sales similares usadas son las sales de sodio.

II.2.3 EL CONTROL DEL TAMAÑO DE MACROPORO EN LA ALUMINA.

La presencia de los macroporos en la alúmina es controlada por la incorporación de "fillers" o materiales aditivos. Un aditivo por supuesto puede actuar tanto como un relleno o hinchador del espacio y como un lubricante que favorece las propiedades plásticas del hidróxido precursor durante las etapas de peptización y formado de

CAPITULO II

soportes.

Sin embargo el uso de "fillers" o cargas aditivas no es el único factor que controla la presencia de macroporosidad, ya que algunos de los macroporos serán creados y otros destruidos por la simple compactación de partículas, como por ejemplo durante la operación de formado de soportes. Se establece que cualquier factor involucrado afectará la porosidad pero que el uso de "fillers" o materiales aditivos tendrá el efecto más grande sobre el desarrollo de macroporosidad.

Hay dos tipos de "fillers" o materiales aditivos:

- (1) los materiales combustibles como por ejemplo el negro de humo y la celulosa microcristalina.
- (2) los materiales que no son combustibles, pero que modifican la textura porosa por separación física de las partículas y aglomerados, como por ejemplo las sepiolitas.

Los materiales combustibles seleccionados son expulsados después de la compactación para producir macroporos, las operaciones para eliminar esos materiales son por combustión o sublimación, es necesario una atención cuidadosa en la combustión para evitar las altas temperaturas y la sinterización del soporte (45,57).

Tal vez el mas simple "filler" o hinchador del espacio en la alúmina es el agua y dentro de cierto límite produce macroporos. Suponiendo que el agua actúa como un agente dispersante inerte, lo cual en la realidad no es cierto, y como un relleno o hinchador del espacio entre las partículas, entonces la macroporosidad se incrementaría con el contenido de agua hasta el punto donde las fuerzas de unión entre las partículas no son capaces de mantener la estructura y forma del soporte. Se ha encontrado que la cantidad

CAPITULO II

crítica de agua para la pseudo-bohemita se encuentra en 0.5 g H₂O/g AlOOH ⁽⁴⁹⁾.

El agua sin embargo no es un hinchador del todo inerte del espacio. La forma del soporte, consistencia y porosidad puede ser mantenida únicamente si hay alguna clase de interacción entre las partículas en el soporte, la cual puede ser mejor obtenida por la creación de enlaces entre las partículas para la formación de un aglomerado. Como resultado la peptización parcial o completa será ventajosa, que puede ser obtenida en extensión limitada por agua, pero mas completamente por la adición de ácidos diluidos ⁽⁵⁴⁾. El resultado neto involucra la desaparición de poros en el rango de 100 a 500 Å de radio, un incremento en la macroporosidad y un incremento en la consistencia del soporte.

Alternativamente, tales enlaces interpartícula pueden ser creados por el uso de "binders" o ligandos tales como formiato de aluminio ⁽⁴⁹⁾, el cual actúa tanto para peptizar la mezcla como para crear puentes interpartícula.

En conclusión hay dos hipótesis centrales en el desarrollo de macroporosidad en la alúmina ⁽⁵⁰⁾:

1). Adicionar un material combustible en la alúmina antes del formado del soporte, en suficiente cantidad (40- 70 %) como para crear macroporosidad, fortificando irreversiblemente la arquitectura del sólido alrededor de los materiales combustibles y luego eliminarlos. Por lo tanto los vacíos creados producen un volumen de poros correspondiente. La eliminación de los materiales combustibles procede a través del tiempo de quemado del material. Los tipos de materiales combustibles conocidos son aserrín, negro de humo, melaza y coke de petróleo ^(58,59).

2). La alternativa es la consideración de que un empaque de partículas siempre conduce a cierta cantidad de macroporosidad mayor al 25 %, manteniendo una correlación entre el tamaño de poros y el tamaño de partículas. Para crear macroporosidad de acuerdo a este esquema, es necesario ligar las partículas para que sean

CAPITULO II

bastante grandes, mediante "binders" o ligandos descritos en algunas patentes ⁽⁶⁰⁾. Un "binder" es un gel microporoso, peptizable y dispersable, el cual actúa como un pegamento o aglutinante entre las partículas y se adiciona en una concentración de 3 - 5 % para incrementar la consistencia del soporte, generalmente por la formación de enlaces entre las partículas.

Aunque el desarrollo de la macroporosidad ha sido enfocada al uso de "fillers", sin embargo algunos trabajos reportan que los macroporos pueden ser producidos por el control de la forma de la partícula, por ejemplo Janiak y Wrzyszczy⁽⁶¹⁾ han adicionado una cantidad menor al 10 % de iones bario a los intermediarios precursores de la alúmina, estos tienen la capacidad de reaccionar con la superficie ligando transversalmente y por lo tanto para desarrollar macroporos.

C A P I T U L O I I I

CAPITULO III

CONOCIMIENTOS GENERALES SOBRE LOS MINERALES DE ARCILLA

III.1 SEPIOLITA

La sepiolita es un mineral correspondiente a las arcillas del tipo fibroso, cuyo componente principal es el silicato de magnesio hidratado, su fórmula teórica es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{O}_{30}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Este material también es denominado Meerschaum que significa magnesia o espuma de mar, o se conoce con el nombre de Semfoam llamado así de una palabra griega que significa "cuttle fish", cuyos esqueletos, huesos o espinas son ligeros y porosos ⁽²⁰⁾.

La sepiolita ocurre naturalmente como un mineral secundario en una serpentina. La serpentina es una piedra de color verde con manchas oscuras constituida por un silicato de magnesio teñido por óxidos de hierro. Los principales depósitos de la sepiolita están en Eski Turquía, Amboseli Tanzania, Vallecas España, Ampandrandrova Madagascar, Nevada U.S.A, Corea y China. Sin embargo su producto sintético fue preparado a partir de compuestos de silicio y sales de magnesio baratos en 1935 ⁽²⁰⁾, y es ahora fácilmente disponible con el nombre comercial de trisilicato de magnesio.

III.1.1 TIPOS DE SEPIOLITAS.

El término sepiolita se aplica a las variedades fibrosas y compactas, Fersmann ⁽⁶²⁾ distinguió dos tipos: a). La α -sepiolita para las tipo compactas y b). La β -sepiolita o parasepiolita designada para las variedades fibrosas. Por mucho tiempo las tipo compactas fueron conocidas con el nombre de espuma de mar. Al microscopio electrónico, se hace constar que las partículas de las α -sepiolitas son constituidas por algunas fibras generalmente asociadas en madeja cuya longitud es extremadamente variable, las amplitudes son de aproximadamente centésimas de micra. Las β -sepiolitas dan al contrario algunos agregados de apariencia

CAPITULO III

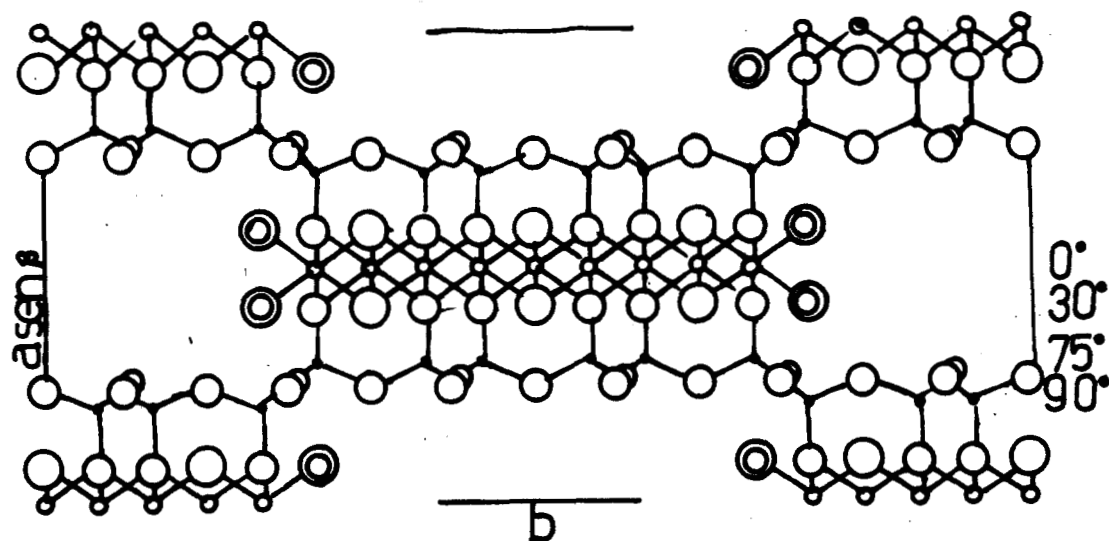
amorfa, o sea de pequeños granos aplastados sin contornos geométricos.

III.1.2 ESTRUCTURA DE LA SEPIOLITA.

La sepiolita posee estructuras probablemente en cadena o una combinación de estructuras laminares - cadena. Vista en alta magnificación por un microscopio electrónico sus fibras parecen tener una morfología de partículas análoga a franjas o tiras, otras fibras de sepiolita son asociadas con alguna sílica opalina. En la dirección del eje z sus fibras son compuestas por dos capas de sílica tetraédrica que se enlazan a una capa central de iones de magnesio coordinados octaédricamente.

Su estructura fue estudiada por Nagy y Bradley ⁽⁶³⁾, y por Brauner y Preisinger ⁽⁶⁴⁾, contiene canales rectos no interconectados de $5.5 \times 11.5 \text{ \AA}$ que se asemejan a aquellos de la mordenita. La estructura es análoga con un análisis esquemático del mineral de atapulguita (paligorskita) descrito por Bradley ⁽⁶⁵⁾. En su estudio Nagy y Bradley arreglaron la proyección de un modelo, usando cadenas semejantes a anfíboles centrados de 1 y 1.5 veces la dimensión "b" para las cadenas de la atapulguita.

Una de las diferencias entre los modelos para la atapulguita y la sepiolita es que en la atapulguita las cadenas son del tipo anfíbol, compuestas de dos cadenas del tipo piroxeno. Sin embargo en el modelo de la sepiolita las cadenas contienen tres en lugar de dos componentes en cadena de piroxenos, por lo que la sepiolita es básicamente diferente en carácter anfíbol y en cambio representa otra clase de estructura de silicato. La estructura se ilustra en la figura 3.1.



● SILICON ○ MAGNESIO ○ OXIGENO ○ HIDROXILO ⊙ AGUA

FIGURA 3.1 Estructura propuesta por Nagy y Bradley para la sepiolita, (Referencia 63).

La estructura cristalina de la sepiolita ⁽⁶³⁾ puede ser descrita como sigue: el esquema por mitad de celda proporciona sitios para 12 iones tetraédricos, 9 iones octaédricos, 40 oxígenos e hidroxilos en las articulaciones y vacancias para 6 moléculas de agua zeolítica. Los sitios tetraédricos ocupados idealmente por silicón y los octahédricos por magnesio deberán conducir a la fórmula: $H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$.

Puede suponerse que los 4 protones son asociados con los bordes de las bandas de la brucita, indicada en la figura como OH₂ o agua de enlace. El análisis químico indica que un poco mas que 9 sitios octaédricos están realmente ocupados, especialmente si se admiten iones de aluminio en posiciones tetraédricas. Por otra parte se mantiene la neutralidad por la presencia de suficientes protones adicionales y/o iones de intercambio para equilibrar cualquier deficiencia de carga. Por lo tanto una racionalización práctica de la fórmula sería descrita como: $H_6Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$.

CAPITULO III

Esta fórmula permite tener en cuenta 4 energías de enlace para el agua: (1) agua molecular, (2) agua de enlace sobre los bordes de las bandas de la brucita (3) hidróxidos análogos con aquellos de varias capas de estructura laminar (4) protones de balanceo adicionales análogos a iones de intercambio.

Estas categorías están en la proporción de 6:4:3:1 y con alguna tolerancia pueden compararse sin conflicto con los resultados de los estudios de pérdida en peso reportados por Migeon y Caillere ⁽⁶⁶⁾. La estructura total podría ser ya sea ortorrombica o monoclinica.

III.2 ATAPULGUITA

El nombre atapulguita fue aplicado en 1935 por J. De Lapparent ⁽⁶⁷⁾ a un mineral de arcilla, el cual se encontró en suelos de Atapulga Georgia. La atapulguita es el principal constituyente en el mineral (70 - 80 %) de arcilla, se le encuentra en grandes cantidades en Georgia- Florida U.S.A, la India y la C.E.I. El mineral de atapulguita extraído en Engelhard U.S.A puede contener de 10 - 15 % de montmorilonita, sepiolitas y otras arcillas, 4 - 8 % de cuarzo y 1 - 5 % de calcita o dolomita. La atapulguita es un silicato cristalino de aluminio y magnesio hidratado la cual tiene una sola estructura en cadena que proporciona propiedades coloidales y de adsorción extraordinarios. Es el principal miembro de un grupo de arcillas conocidas colectivamente como "fuller's earth".

III.2.1 ESTRUCTURA DE LA ATAPULGUITA.

La estructura de la atapulguita fue determinada por Bradley en 1940 ⁽⁶⁵⁾. La estructura consiste en laminas de sílica en sentido continuo, pero los átomos de silicón se encuentran en franjas o bandas arregladas alternadamente sobre cualquier lado de los

CAPITULO III

oxigenos. La cuarta valencia del silicón encadena la lamina de sílica con laminas en bandas de alúmina - magnesia. Los ápices de los tetraédros se encuentran en cadenas puntuales sucesivas en direcciones opuestas. Las cadenas son unidas por lo tanto, por hojas de doble banda, con dos filas de ápices tetraédricos en intervalos alternados en las partes superior y fondo de las hojas. Las bandas son arregladas de modo que los ápices de hojas sucesivas se unen puntualmente, y las hojas se mantienen unidas por aluminio y/o magnesio en coordinación octaédrica entre los oxígenos del ápice en hojas sucesivas (ver figura 3.2). La capa octaédrica es similar a las capas en los minerales de arcilla, pero es continua en una sola dirección. La capa octaédrica es completada por grupos OH centrales y por hidroxilos en los lados abiertos. Las cadenas de moléculas de agua corren paralelamente al eje c llenando los intersticios entre las cadenas amfiboles. Las cadenas acomodarán cuatro moléculas de agua por celda unitaria, y esta agua debería estimarse para la pérdida de agua durante la deshidratación a bajas temperaturas. Las dimensiones de la celda sugeridas por Bradley son: $a_0 \sin \alpha = 12.9 \text{ \AA}$, $b_0 = 18 \text{ \AA}$, y $c_0 = 5.2 \text{ \AA}$. Hay dos moléculas en la celda unitaria. La estructura es balanceada, y la composición ideal de la celda es $(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en el cual cationes trivalentes son considerados equivalentes a 1.5Mg^{++} . Se considera probable alguna sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} . Bradley apuntó que la sustitución de Al^{3+} por ya sea por Mg^{++} o Si^{4+} o ambos debilitarían la estructura, de modo que parece dudoso que tenga lugar el remplazamiento y no se esperaría un miembro final del aluminio.

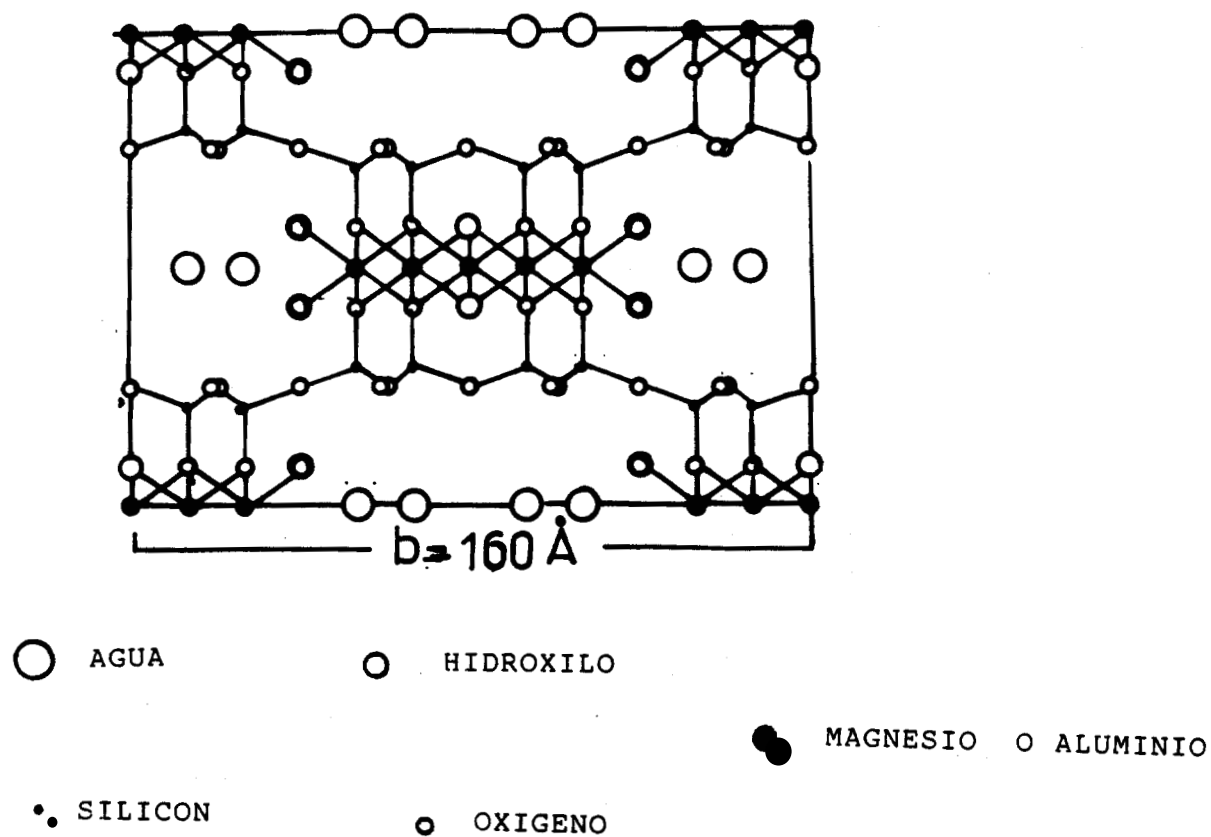


FIGURA 3.2 Estructura propuesta por Bradley para la Atapulquita, (Referencia 65).

C A P I T U L O I V

CAPITULO IV

EXPERIMENTACION

IV.1 METODO DE PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON DISTRIBUCION BIMODAL DEL TAMAÑO DE POROS.

El método de preparación de soportes de alúmina con distribución bimodal del tamaño de poros involucró la incorporación en el material básico $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 de algunos minerales de arcilla como las sepiolitas naturales o un producto industrial de la atapulguita denominado atagel 50. El desarrollo de macroporos por este método se debió básicamente a la incorporación de la estructura reticular de los minerales de arcilla en la alúmina.

También se experimentó sobre la incorporación de algunos materiales de origen orgánico como el negro de humo en el $\text{Al}(\text{OH})_3$. El desarrollo de macroporos en la alúmina por este método se debió a la expulsión del negro de humo por combustión durante la calcinación.

IV.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En la figura 4.1 se presenta el diagrama del método de preparación de soportes de alúmina macroporosos o con distribución bimodal de tamaño de poro. El método empleado se describe a continuación:

IV.2.1 TRITURACION DE COMPONENTES

Previo a las preparaciones, las sepiolitas naturales fueron trituradas en un mortero automático Nitto Co. (Japón). El tamaño de partícula seleccionado fue de 100 - 150 mallas, justo como el requerido para obtener un material homogéneo a fin de evitar dificultades durante las etapas de plastificación y extrusión del material, sin embargo a fin de obtener una buena eficiencia en la

CAPITULO IV

plastificación de componentes, fué preferible hacer el tamaño de partícula tan pequeño como fué posible. Algunas de las sepiolitas no fueron fáciles de triturar debido a la naturaleza fibrosa requiriendo de alguna técnica como el calentamiento o la humidificación a fin de facilitar la trituración. En cambio el atagel 50 por la finura de sus partículas fue utilizado tal y como fue recibido comercialmente (ver TABLA 4.7), y de la misma forma fue utilizado el $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 y los negros de humo.

IV.2.2 SECADO DE MATERIALES

Tanto el material básico del soporte $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 como los materiales a incorporarse fueron secados en estufa a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El propósito del secado es eliminar la humedad y facilitar la adhesión de componentes durante la etapa de plastificación. Cuando finalizó la etapa de secado, los materiales fueron envasados rápidamente a fin de prevenir la adsorción de humedad ambiental.

IV.2.3 INCORPORACION DE COMPONENTES

Se incorporaron cada uno de los componentes seleccionados en el $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42, variando la cantidad en peso de componente a razón de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0 gramos de componente/(gramos totales de mezcla). La incorporación fue una simple mezcla mecánica de componentes. La operación fue repetida varias veces a fin de obtener una mezcla homogénea. El propósito de variar el porcentaje en peso de mineral es para conocer el cambio en las características texturales de los soportes de alúmina a fin de obtener las distribuciones bimodales de poros.

CAPITULO IV

IV.2.4 PLASTIFICACION DE COMPONENTES

El propósito de la plastificación es efectuar la dispersión uniforme de los componentes por la adición de soluciones peptizantes y la homogenización de ellos en la mezcla. De acuerdo a la U.S.P. 4,196,102 ⁽²⁰⁾ la sepiolita triturada presenta fibras puntiagudas que penetran en otras para formar amontonamientos de fibras espesas, pero cuando la sepiolita es humidificada por la adición de soluciones peptizantes y plastificada por un mezclador ordinario tal como un molino rotatorio, los amontonamientos de fibras de sepiolita casi desaparecen, en cambio se forman fibras cortas y delgadas que se dispersan desordenadamente.

Las mezclas del material base y componente aditivo seleccionado se plastificaron en el mortero automático Nitto Co., con dos soluciones peptizantes HNO_3 al 1 % y NH_4OH al 2 % durante el tiempo necesario para alcanzar la plasticidad adecuada para la extrusión, en éste trabajo el término plasticidad adecuada indica únicamente la facilidad de la muestra para ser sometida a la etapa de moldeo de pastillas por extrusión del material, ya que si la muestra es bastante fluida o muy dura es imposible obtener extrudados con buena consistencia, la plasticidad fué obtenida visualmente tomando como base únicamente la experiencia del experimentador. Se registró el tiempo de peptización denominado en este trabajo como **-tiempo de mezclado-** mediante un cronómetro digital justo en el intervalo desde el encendido del interruptor de corriente del mortero automático para dar inicio a la plastificación y la finalización de la etapa.

En los primeros ensayos de la experimentación se utilizó agua tridestilada como agente de dispersión de componentes, obteniendo una pasta a veces semilíquida y en otras ocasiones bastante dura, la cual fué inadecuada para la extrusión. Posteriormente se seleccionó como agente aglomerante al HNO_3 al 4.3 %, obteniendo pastas que no fueron adecuadas para extruirse, después se

CAPITULO IV

seleccionó el NH_4OH al 2 % como agente neutralizante, adicionando pequeñas cantidades de ésta solución, con la cual se obtuvieron muestras muy pegajosas. Las muestras obtenidas con estas concentraciones fueron variantes en su estado físico, debido a que con poco volumen adicionado de cualquiera de las soluciones la pasta cambiaba instantaneamente desde un estado sólido y duro a un estado semiliquido.

Se procedió a experimentar con otro tipo de concentraciones, encontrando que las soluciones de HNO_3 al 1 % y NH_4OH al 2 % eran las apropiadas para obtener una pasta adecuada. Sin embargo cuando se aplicaron estas concentraciones a mezclas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 y un gran porcentaje en peso de negro de humo, las pastas obtenidas fueron bastante secas y polvorientas, requiriendo obligatoriamente de una mayor concentración de la solución ácida (HNO_3 al 4 %). De estas observaciones se concluye que la obtención de una pasta con buena plasticidad para el moldéo de soportes catalíticos depende del material, como del tipo y concentración del agente peptizante utilizado.

IV.2.5 EXTRUSION

Para la obtención de extrudados de forma cilíndrica de 0.8 - 1.5 mm de diámetro se empleó un Microextrusor Fuji Paudal Co. Ltd., de Arquímedes o de "tornillo sinfin", adecuado para extruir materiales pulverizados a presiones bajas y temperaturas menores a 200 °C.

Se observó que a mayor peso de la muestra a extruirse se obtiene mejor apariencia y consistencia de los extrudados. Cuando se trabajó con poca cantidad de muestra la mayor parte quedó adherida al tornillo del extrusor, por lo que su capacidad se fijó en 400 gramos totales de muestra que fué el peso previamente manejable en el mortero automático. Se alimentaron al extrusor porciones de la mezcla plastificada, agregando volúmenes pequeños

CAPITULO IV

de las soluciones aglomerantes a fin de conservar la plasticidad y facilitar la extrusión, secando al mismo tiempo con pistola de aire para eliminar el exceso de humedad. Los primeros extrudados obtenidos resultaron sin buena apariencia por lo que fueron recirculados a fin de homogenizar la pasta. Se tomó el tiempo de extrusión con un cronómetro digital en el intervalo comprendido entre el encendido del interruptor de corriente del extrusor y la finalización de la etapa. Posteriormente se midieron los volúmenes consumidos de las soluciones consumidas en las etapas de plastificación y extrusión de componentes.

IV.2.6 SECADO DE EXTRUDADOS

Los extrudados obtenidos se dejaron reposar a temperatura ambiente por 24 h. y posteriormente se secaron en estufa a 120 °C durante 24 h. El propósito del secado de extrudados es para eliminar el exceso de humedad adherida en la etapa de extrusión y dar inicio al tratamiento térmico a fin de desarrollar la porosidad en el soporte. Los extrudados secos fueron envasados rápidamente para evitar la adsorción de humedad ambiental.

IV.2.7 CALCINACION DE EXTRUDADOS

El objetivo principal de la calcinación es el desarrollo de la porosidad final en el soporte, por los cambios en las estructuras de los materiales originales. Ha sido reportado por Vivaldi et al.⁽⁶⁸⁾, que la calcinación de la sepiolita entre 250 °C y 350 °C produce la pérdida de agua de coordinación y que la transformación de la estructura de la sepiolita se lleva a cabo a 350 °C. Además se conoce que el rango de temperaturas necesario para obtener la γ - Al_2O_3 se encuentra entre 450°C y 800 °C⁽⁴¹⁾. Debido a ésto se seleccionaron muestras de extrudados, se pesaron y calcinaron a 550 °C durante 4 h en un flujo reducido de aire de 2 kg/hr, se prefirió

CAPITULO IV

utilizar aire seco debido a que el aire húmedo favorece el colapso de la estructura porosa ⁽⁵⁰⁾. Se controló previamente el incremento de la temperatura a una tasa de 6.11 °C/min a fin de evitar la sinterización del material y efectuar un buen desarrollo de la porosidad.

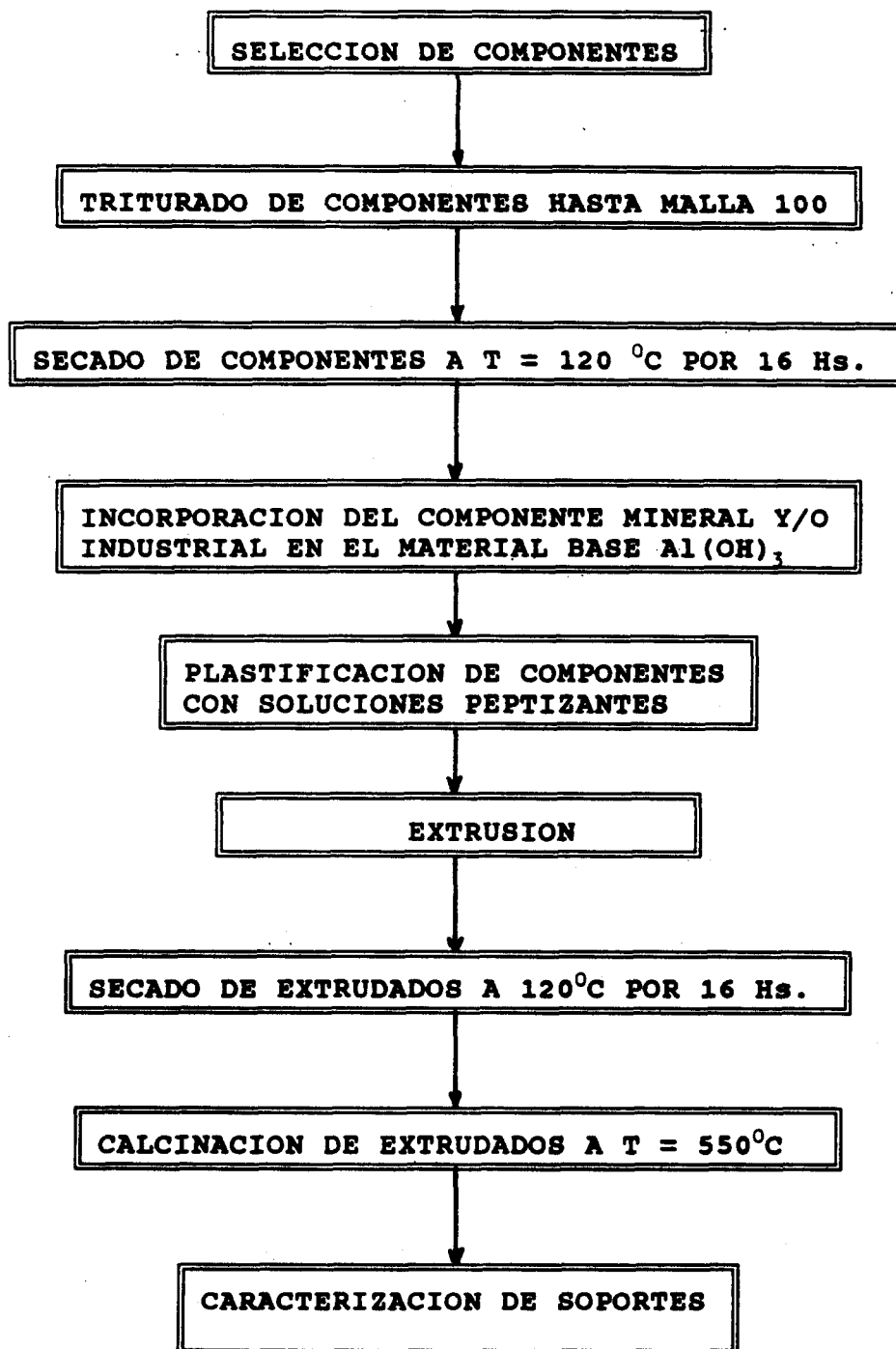
Posteriormente se varió la temperatura de calcinación a 700 ° C a fin de conocer el efecto sobre el control de las distribuciones de poros y de las principales características texturales del material. Finalizada la calcinación los soportes fueron pesados nuevamente para observar la pérdida en peso del material y se envasaron rápidamente para evitar la pérdida de porosidad por la adsorción de humedad ambiental.

IV.2.8 CARACTERIZACION DE SOPORTES

Después de la calcinación se seleccionaron muestras de soportes de buena consistencia y fueron triturados en pequeños segmentos de aproximadamente 1-2 cm de longitud para su caracterización por los métodos de adsorción física de nitrógeno y porosimetría de mercurio empleando un sorptómetro volumétrico Micromeritics 2100-E y un porosímetro Autoscan-33 respectivamente. Las distribuciones de poros se calcularon por el método de Orr y DallaValle⁽⁶⁹⁾ a partir del análisis de datos para la rama de desorción de la isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno a la temperatura de saturación de N₂ líquido por la ecuación A.2 (ver apéndice) y por derivación de la función de distribución del tamaño de poro con respecto al volumen calculada a partir del análisis de datos de la rama de penetración de mercurio con la ecuación de Washburn A.19 y un ángulo de contacto de 130° (ver apéndice).

CAPITULO IV

FIGURA 4.1 DIAGRAMA EXPERIMENTAL DE LA PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA MACROPOROS O CON DISTRIBUCION POROSA BIMODAL.



CAPITULO IV

IV.3 CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LOS MATERIALES.

IV.3.1 EL MATERIAL BASE

El material base para la preparación de soportes de alúmina fué hidróxido de aluminio H-42, también denominado hidrargilita, fué adquirido de SDK Co., (Japón) a través de la JICA (Agencia Japonesa de Coperación Internacional). Las principales características físicas y químicas del hidróxido de aluminio son:

A). CARACTERISTICAS FISICAS, (Cortesía de la compañía SDK, Japón).

TABLA 4.1

TAMAÑO DE PARTICULA μ	% DE FINOS EN + 45 μ	DENSIDAD g/cm ³	ABSORCION DBP ml/100 g	AREA BET m ² /g
1.0	0.02	0.5	48	6.0

DBP: Dibutil Ftalato

B). COMPOSICION QUIMICA

Como se observa en la tabla 4.2 el hidróxido de aluminio es de suficiente pureza como el requerido en la preparación de soportes catalíticos, (cortesía de SDK Co., Japón).

TABLA 4.2

Al(OH) ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
99.6 %	0.01	0.01	0.0

CAPITULO IV

C). CARACTERISTICAS CRISTALOGRAFICAS

En la tabla 4.3 se presentan los principales parámetros de red para el $\text{Al}(\text{OH})_3$ o hidrargilita (cortesía de SDK Co., Japón).

TABLA 4.3

RED	a (Å)	b (Å)	c (Å)	DENSIDAD g/cm ³	Cp cal/g.°C (25°C)
MONOCLINICA	8.62	5.05	9.70	2.42	0.2855

IV.3.2 SEPIOLITAS

Las sepiolitas incorporadas en la alúmina, fueron adquiridas del grupo 501, Toyota Central Research and Development Laboratories Inc. of Japan.

A). CLASIFICACION DE LAS SEPIOLITAS

Las sepiolitas empleadas fueron originarias de Turquía (colores café y blanca), España, Nevada E.U.A y China. Dependiendo del origen de las sepiolitas, éstas se clasificaron en tipo (α) y tipo β , la diferencia principal entre ambas es la cantidad de defectos reticulares en su estructura cristalina (ver figura 4.2). Las sepiolitas tipo (α) tienen pocos defectos reticulares con muchos túneles en los cristales menores de 10 Å de diámetro y espacios entre las fibras mayores a 100 Å. Por otra parte las sepiolitas tipo β tienen muchos defectos reticulares, que producen poros entre 30 y 150 Å de diámetro, además también poseen túneles en los cristales con diámetros menores a 10 Å (Cortesía del grupo 501,

CAPITULO IV

Toyota Central Res. and Develop. Labs. Inc. of Japan). De acuerdo a esto las sepiolitas se clasificaron como:

TABLA 4.4

ORIGEN	TURQUIA	ESPAÑA	NEVADA	CHINA
TIPO	β	β	α	α

B). COMPOSICION

La composición de las sepiolitas (Cortesía del grupo 501, Toyota Central Res. and Develop. Labs. Inc. of Japan), se reporta en la tabla 4.5

TABLA 4.5

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	H ₂ O
55 %	23 %	3 %	19 %

C). CARACTERISTICAS CRISTALOGRAFICAS

Las características cristalográficas para las sepiolitas (Cortesía del grupo 501, Toyota Central Res. & Develop Labs. Inc. of Japan), se reportan en la tabla 4.6

TABLA 4.6

GRUPO DE SIMETRIA	a ₀ , Å	b ₀ , Å	c ₀ , Å	CARACTERISTICAS OPTICAS (n _p)
D ² _{6h}	13.4	26.8	5.28	1.5

ESQUEMA TENTATIVO DE LOS DEFECTOS RETICULARES EN LA SEPIOLITA

TIPO- β (Muchos defectos) _____ TIPO- α (Pocos defectos)

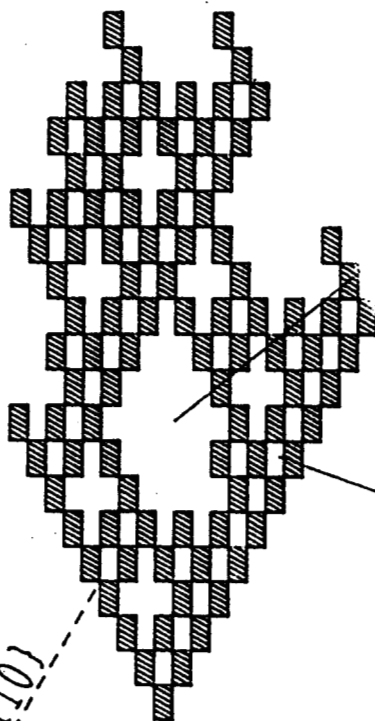
Turquía

España

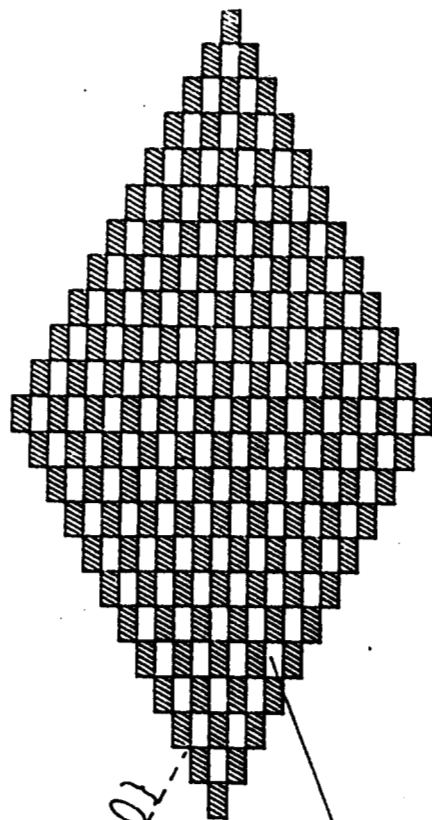
Nevada

China

$\{110\}$



$\{110\}$



0 100A

TIPOS DE POROS

Tuneles en los cristales

$D < 10A$

Poros debido a defectos reticulares

$30A < D < 150A$

Espacios entre fibras

$100A < D$

148147

FIGURA 4.2

CAPITULO IV

IV.3.3 ATAGEL 50

El atagel 50 es un producto industrial empleado en las pinturas látex como un espesador mineral (cortesía de Engelhard Minerals & Chemicals Co.), siendo más barato que los espesadores celulósicos. El atagel 50 es producido a partir de la atapulguita, un mineral coloidal acicular el cual es químicamente un silicato de aluminio y magnesio hidratado ($3\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). En el atagel 50, la estructura de la atapulguita "tipo agujas en madeja" es controlada mediante un proceso de producción cuidadoso de modo que las agujas más largas puedan fácilmente dispersarse en los líquidos.

Cuando el atagel 50 se dispersa, presenta propiedades de espesamiento o gelificación extraordinaria, las cuales se deben a la forma en que cada aguja acicular se orienta hacia las otras en suspensión. El atagel 50 fue adquirido de Engelhard Minerals & Chemical Corporation, Edison, New Jersey, U.S.A.

A). PROPIEDADES FISICAS

Las principales propiedades físicas del atagel 50 se presentan en las tablas 4.7 y 4.8

TABLA 4.7

TAMAÑO PROMEDIO DE PARTICULA, MICRONES	% DE FINOS < 0.2 MICRONES	HUMEDAD LIBRE % EN PESO A 104.4°C	PERDIDA POR IGNICION A 982.2°C (% PESO)
0.14	65	12	22

CAPITULO IV

TABLA 4.8

MATERIA VOLATIL % PESO PERDIDO A 1200°C	pH	COLOR	GRAVEDAD ESPECIFICA	DENSIDAD EN EL BULTO lb/ft ³	AREA BET m ² /g
11.0	7.5 - 9.5	CREMA LIGERO	2.36	19-22	122

B). ANALISIS QUIMICO

En la tabla 4.9 se presenta el análisis químico para el atagel 50 (Cortesía de Engelhard Minerals & Chemicals Corporation). La mayoría de los constituyentes presentados son aluminosilicatos de magnesio complejos y no existen como óxidos libres.

TABLA 4.9

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	TRAZAS
68 %	12 %	10.5%	5 %	1.7%	1 %	1 %	0.7%	0.1%

IV.3.4 NEGRO DE HUMO

El negro de humo es un material carbonaceo finamente dividido, que se obtiene por combustión de hidrocarburos en atmósfera deficiente de oxígeno. El negro de humo por sus propiedades se parece bastante al grafito, de tal forma que la estructura cristalina de todos los tipos de negro de humo según resultados de investigaciones es similar a la del grafito. Esto induce a pensar que el negro de humo es formado por diminutos cristales de grafito

CAPITULO IV

dispuestos desordenadamente. Los negros de humo contienen partículas esféricas entre 100 - 750 Å en diámetro unidas en forma de aglomerados. Cada partícula se compone de cientos de redes microcristalinas, las cuales son amontonadas en orden turbostrático aleatorio. Cada red consiste de 3 a 5 planos micrografíticos o laminas de forma elíptica y con longitudes axiales de cerca de 10 Å, los que se agrupan en forma paralela. El espacio entre capas es de 3.48 - 3.56 Å, siendo ligeramente más grande que el del grafito (3.54 Å). Sin embargo cerca del 50 - 80 % de los átomos de carbono en el negro de humo están presentes en redes microcristalinas, mientras que el resto es carbón desordenado.

PROPIEDADES FISICAS

En la tabla 4.10 se presentan algunas características físicas de las clases de negros de humo utilizados.

TABLA 4.10

NEGRO DE HUMO	TAMAÑO DE PARTICULA	% DE CARBONO	CONTENIDO DE CENIZAS	GRAVEDAD ESPECIFICA
HA-10	420 Å	95 - 99	trazas	1.8
N-234	190 - 270 Å	85 - 96	trazas	1.7 - 1.8
N-339	270 - 350 Å	85 - 96	trazas	1.7 - 1.8

C A P I T U L O V

CAPITULO V

V.1 PRESENTACION DE RESULTADOS DE PREPARACION DE LOS SOPORTES DE ALUMINA.

Los principales parámetros medidos en la preparación de los extrudados de alúmina fueron, el tiempo de mezclado (t_1) en minutos, el tiempo de extrusión (t_2) en minutos y los volúmenes de las soluciones peptizantes (VHNO_3 1 %) y (VNH_4OH 2 %) en ml.

Los datos de preparación de los extrudados se presentan en las tablas V.1.1 a V.1.11 en función del % en peso de componente incorporado en el $\text{Al}(\text{OH})_3$, tomando como base de referencia la plastificación de 400 g totales de muestra. Los datos se agrupan de acuerdo al tipo y/u origen del material incorporado.

V.1.1 MINERALES DE ARCILLA.

TABLA V.1.1 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE TURQUIA CAFE, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE SEPIOLITA DE TURQUIA CAFE	VHNO_3 1 % (ml)	VNH_4OH 2 % (ml)	t_1 (min)	t_2 (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A13	10	163.5	108.0	33	35
A21	30	300.0	74.0	23	18
A27	50	440.0	71.0	20	21
A48	100	166.0	254.0	16	18

t_1 : tiempo de mezclado
 t_2 : tiempo de extrusión

CAPITULO V

TABLA V.1.2 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE ESPAÑA, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE SEPIOLITA DE ESPAÑA	VHNO ₃ 1 % (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A12	10	108.0	128.0	35	40
A20	30	160.0	39.0	20	27
A28	50	475.5	115.5	20	23
A47	100	294.0	300.0	22	26

TABLA V.1.3 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE NEVADA, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE SEPIOLITA DE NEVADA	VHNO ₃ 1% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A54	30	130.0	226.0	19	8
A23	50	425.0	171.0	23	25
A25	70	375.0	105.0	20	25
A29	90	475.0	139.0	20	25

CAPITULO V

TABLA V.1.4 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE CHINA, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE SEPIOLITA DE CHINA	VHNO ₃ 1% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A44	30	163.0	158.0	29	10
A24	50	325.0	105.0	25	25
A26	70	274.0	200.0	22	25
A30	90	475.0	189.0	20	21
A45	100	148.0	348.0	20	24

TABLA V.1.5 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE TURQUIA BLANCA, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE SEPIOLITA DE TURQUIA BLANCA	VHNO ₃ 1% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A14	10	140.0	126.0	30	35
A22	30	325.0	122.0	20	25
A40	50	172.0	128.0	40	20

CAPITULO V

TABLA V.1.6 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE ATAGEL 50, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE ATAGEL 50	VHNO ₃ 1% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
EP2	10	135.0	124.0	25	20
EP4	30	202.0	214.0	40	25
EP7	50	253.0	300.0	32	20
A31	70	700.0	139.0	18	20
A46	100	250.0	280.0	10	8

V.1.1.1 DISCUSION DE RESULTADOS DE PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE MINERALES DE ARCILLA.

En las tablas de datos de preparación de extrudados de alúmina (V.1.1 a V.1.6) con la incorporación de minerales de arcilla se observó en general un mayor consumo de la solución peptizante HNO₃ al 1 % con el incremento en el porcentaje en peso de componente adicionado en el Al(OH)₃, lo que indica mayor dificultad para romper los enlaces entre las fibras de la estructura del mineral mediante los esfuerzos mecánicos del mezclado por el mortero automático a fin de obtener la dispersión, en algunos casos como en los extrudados A27 y A28 fue requerido un volumen de solución ácida de 6 veces el utilizado para la plastificación del Al(OH)₃ puro (extrudado A07), lo cual concuerda en algún grado con lo reportado por la U.S.P 4,196,102 ⁽²⁰⁾, quienes establecen que se requieren grandes volúmenes de agua durante la plastificación de la sepiolita en comparación con los requeridos en la alúmina o silica-alúmina y que se debe fundamentalmente a la estructura fibrosa de la

CAPITULO V

sepiolita. El comportamiento similar observado en la plastificación de muestras de alúmina con la incorporación de atagel 50 se debe a que éste posee una estructura semejante a aquella de la sepiolita.

Para obtener una pasta con plasticidad adecuada para la extrusión fue necesario adicionar un volumen de solución de NH_4OH al 2 % a fin de neutralizar el exceso de protones ácidos, visualizándose directamente en el mortero automático por el estado físico de la muestra ya que a mayor cantidad adicionada de solución de NH_4OH al 2 % se obtenía mayor plasticidad en cambio a mayor cantidad adicionada de HNO_3 al 1 % se adquiría mayor fluidéz, por lo que para obtener una plasticidad adecuada para extruir se debió ensayar con diferentes volúmenes de las dos soluciones adicionadas.

Sin embargo se observa en las tablas V.1.1- V.1.6 que también hay un gran consumo del peptizante NH_4OH al 2 % y que en algunos casos también es posible obtener una pasta por la adición de un volumen de NH_4OH al 2 % mayor al de HNO_3 al 1 %. Por lo tanto durante la plastificación de mezclas de minerales de arcilla y alúmina, el mayor consumo de una u otra solución peptizante depende de la facilidad para obtener la pasta, que en principio se puede alcanzar con la adición de cualquiera de las dos soluciones peptizantes. La facilidad para obtener una pasta con plasticidad adecuada se observa en las tablas V.1.1 - V.1.6 y, figuras 5A.1 y 5A.2, en función de los tiempos de mezclado (t_1) y de extrusión (t_2) pues a mayor cantidad en peso de componente incorporado en el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y a mayor cantidad de solución de HNO_3 al 1 % se obtuvieron menores tiempos de mezclado y extrusión, lo cual es indicativo de más rápida plastificación de componentes al incrementar el porcentaje del mineral de arcilla en el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y de mayor fluidez de la pasta obtenida por la adición de HNO_3 al 1 %. En general se observaron altos tiempos de mezclado (t_1) y de extrusión (t_2) (ver tablas V.1.1 a V.1.6 y, figuras 5A.1 y 5A.2) a bajos porcentajes de mineral de arcilla incorporado en el $\text{Al}(\text{OH})_3$ o a altos volúmenes

CAPITULO V

adicionados de NH_4OH al 2 % comparados con los de HNO_3 al 1 % lo cual indica la dificultad de plastificación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el aumento en la viscosidad de la pasta por la adición de NH_4OH al 2 %. La única excepción a este comportamiento (ver extrudado A54 en la tabla V.1.3) se atribuye a una cantidad adicionada de NH_4OH al 2 % mayor al volumen adicionado de HNO_3 al 1%. De esto podemos concluir que la adición de minerales de arcilla en la alúmina proporcionan suavidad y facilitan las operaciones de plastificación y extrusión de la alúmina.

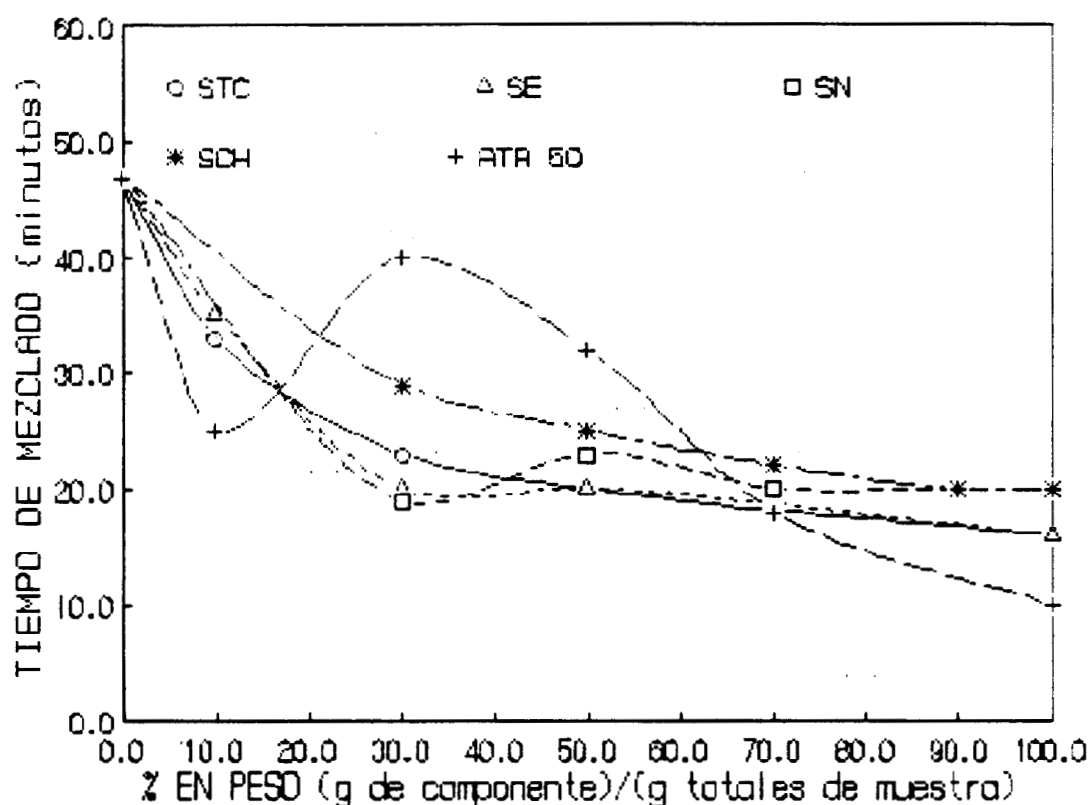


FIGURA 5A.1 Tiempos de mezclado en función del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, (STC: sepiolita de Turquía café; SE: sepiolita de España; SN: sepiolita de Nevada; SCH: sepiolita de China; ATA: atagel 50).

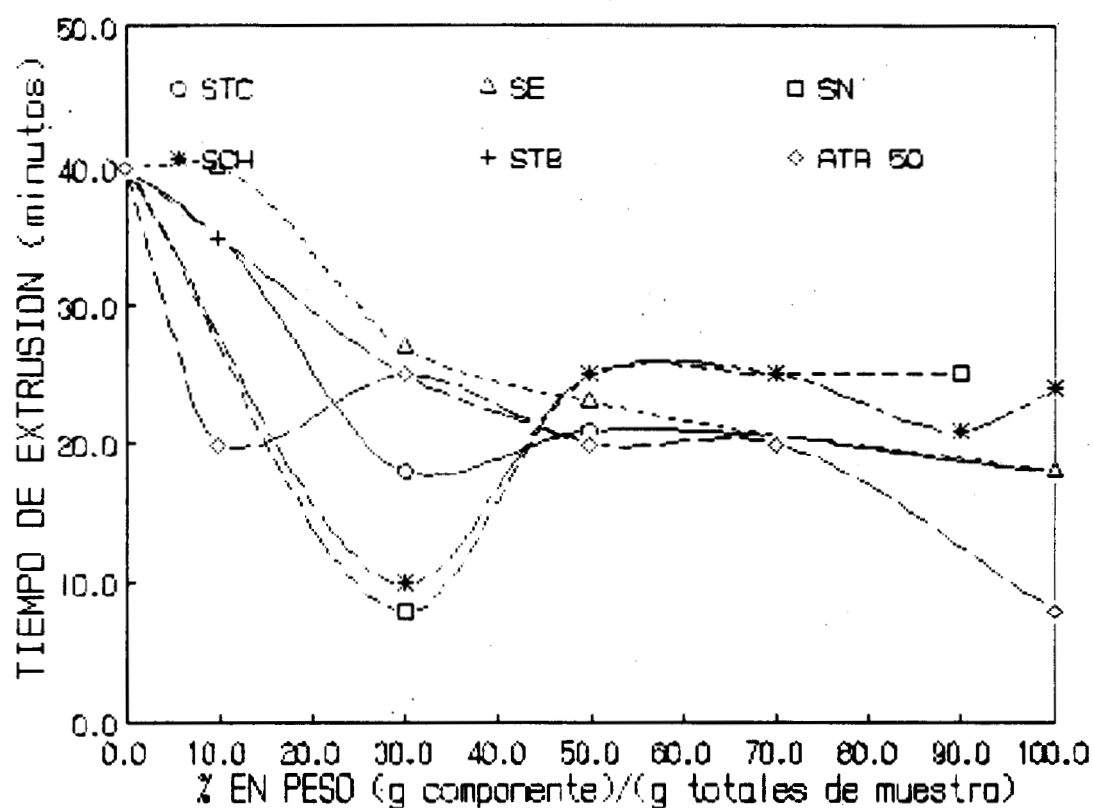


FIGURA 5A.2 Tiempos de extrusión en función del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, (STC: sepiolita de Turquía café; SE: sepiolita de España; SN: sepiolita de Nevada; SCH: sepiolita de China; STB: sepiolita de Turquía Blanca; ATA 50: atagel 50).

CAPITULO V

V.1.2 MATERIALES DE ORIGEN ORGANICO.

TABLA V.1.7 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO HA-10, (Base: 400 g de muestra plastificada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO HA-10	VHNO ₃ 4.3% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A10	10	85.0	44.0	40	25
A15	20	140.0	63.0	48	20
A16	30	165.0	56.6	35	25

t₁: tiempo de mezclado
t₂: tiempo de extrusión

TABLA V.1.8 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO N-234, (Base: 400 g de muestra peptizada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO N-234	VHNO ₃ 4.3% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A33	10	225.0	80.0	20	25
A34	40	186.0	37.0	18	5
A41	55	200.0	50.0	15	8

CAPITULO V

TABLA V.1.9 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO N-339, (Base: 400 g de muestra peptizada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO N-339	VHNO ₃ 4.3% (ml)	VNH ₄ OH 2% (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A07	0	79.0	87.0	47	40
A35	10	200.0	110.0	20	21
A36	20	223.0	30.0	33	30
A42	50	240.0	150.0	18	15

TABLA V.1.10 DATOS DE PREPARACION DE EXTRUDADOS DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE DOS COMPONENTES, (Base: 400 g de muestra peptizada).

EXTRUDADO	% EN PESO DE COMPONENTE 1	% EN PESO DE COMPONENTE 2	VHNO ₃ 4.3 % (ml)	VNH ₄ OH 2 % (ml)	t ₁ (min)	t ₂ (min)
A17	20 % de negro de humo HA-10	10 % de sepiolita de Turquía café	145.0	100.0	30	21
A18	20 % de negro de humo HA-10	10 % de bengel 31	140.0	90.0	20	25
A41	55 % de negro de humo N-234	10 % de atagel 50	150	115	15	17

CAPITULO V

V.1.2.1 DISCUSION DE RESULTADOS DE PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO.

En la preparación de extrudados de alúmina con la incorporación de materiales de origen orgánico (ver tablas V.1.7 a V.1.9) se observaron altos tiempos de mezclado (t_1) y extrusión (t_2) para el 10 % en peso de material adicionado, lo cual indica que fué muy difícil obtener pastas con plasticidad adecuada. La adición de cualquiera de las soluciones originaba muestras semilíquidas que dificultaban las operaciones de mezclado y extrusión, la experimentación con estos materiales a excepción del negro de humo fué desechada debido a que ya existen algunos trabajos sobre la incorporación de celulosa y papel filtro en la alúmina.

En las tablas V.1.7 a V.1.8 se observa que se requieren altos volúmenes de solución ácida durante la peptización de componentes comparado con los volúmenes gastados de solución básica, esto se debe a la alta afinidad de la estructura reticular del negro de humo por los protones ácidos, visualizandose durante la peptización en el mortero automático ya que al adicionar la solución ácida para humidificar la mezcla, el HNO_3 al 4 % fue consumido rápidamente. Los tiempos de mezclado (t_1) y extrusión (t_2) dependieron también de la facilidad para obtener la plasticidad de la muestra, se observa en las figura 5.B.1 y 5.B.2 que el negro de humo N-339 es más difícil de mezclar y extruir que los negros de humo HA-10 y N-234. Esto se explica porque no todos los negros de humo tienen la propiedad de aglomeración en la alúmina y porque la obtención de una pasta depende en gran medida de la concentración de las soluciones empleadas, con la solución de HNO_3 al 1% fué imposible aglomerar el negro de humo en la alúmina, a grandes volúmenes adicionados de ésta solución se obtuvieron muestras semilíquidas que no fueron adecuadas. A poca cantidad de solución HNO_3 al 1 % el mezclado y la extrusión fueron difíciles de efectuar obteniendo

CAPITULO V

pastas muy secas, al mismo tiempo los extrudados obtenidos perdían su forma separándose en pequeños granulos de negro de humo, sin embargo cuando se utilizó una solución de HNO_3 al 4.3 %, se obtuvieron pastas adecuadas para extruirse y los extrudados obtenidos fueron de buena apariencia. Para la incorporación de dos componentes en la alúmina se observó el mismo comportamiento de los casos anteriores. Con la incorporación de componentes de origen industrial - mineral como el negro de humo - sepiolita se observó un mayor consumo de solución ácida.

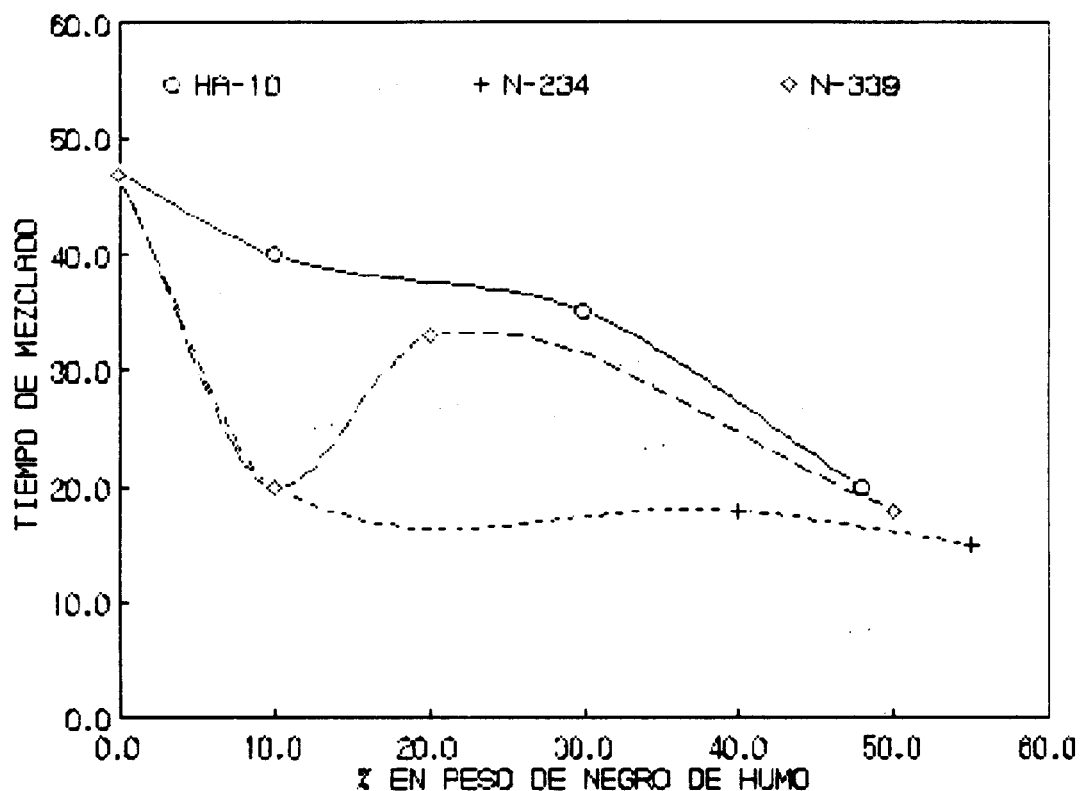


FIGURA 5B.1 Tiempos de mezclado en función del porcentaje en peso de negro de humo incorporado en la alúmina.

CAPITULO V

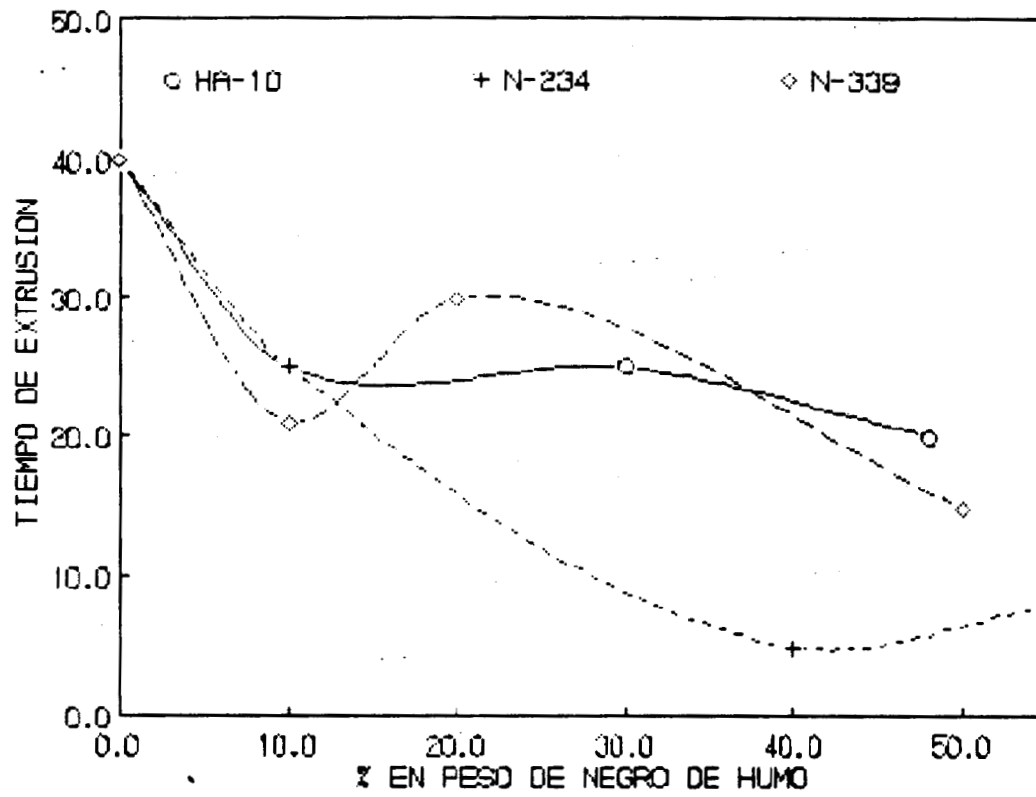


FIGURA 5B.2 Tiempos de extrusión en función del porcentaje en peso de negro de humo incorporado en la alúmina.

CAPITULO V

V.2 PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS DE CARACTERIZACION.

V.2.1 Estudio textural de la alúmina como componente puro.

En la figura 5.1 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno para el soporte de alúmina (muestra A07) preparado a partir del material base $\text{Al}(\text{OH})_3$, alcanza un nivel relativamente plano al final de la curva de adsorción a una presión relativa mucho menor que $P/P_0 = 1$ indicando que todos los poros son pequeños y que existe una distribución de poros estrecha. La isoterma corresponde al tipo IV de acuerdo a la clasificación de Brunauer ⁽⁷⁰⁾, la condensación capilar empieza a bajas presiones relativas debido a la existencia de mesoporos, el ciclo de histéresis de acuerdo a la clasificación propuesta por de Boer ^(71,72) corresponde a la forma intermedia entre los tipos B y C o C y E indicando la presencia probable de poros en forma de placas, cuello de botella y cavidades esferoidales. En la región de baja presión se observa un codo que es indicativo de fuerzas de interacción elevadas entre el adsorbato y el adsorbente.

La distribución de poros para el soporte A07 por desorción de nitrógeno se presenta en la figura 5.2, se observa que es una distribución unimodal de mesoporos, los cuales se desarrollan por la deshidratación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante el secado y se incrementan en tamaño por calcinación a 550 °C, por eso este tipo de poros son denominados por Johnson y Mooi ⁽⁴⁶⁾ como poros de deshidratación de la alúmina, los cuales son producidos por la pérdida de agua entre los cristales grandes de los hidratos de alúmina. El tamaño medio de poro de pico máximo es de 20 Å en radio, el cual concuerda con el rango reportado por Johnson y Mooi ⁽⁴⁶⁾ de 10 -20 Å para las alúminas obtenidas a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$. De Boer y Lippens ⁽⁷²⁾ han demostrado que los poros debidos a la deshidratación de los hidróxidos de aluminio pueden ser en forma de placas. En la figura 5.3 se presenta la distribución de macroporos obtenida por el

CAPITULO V

método de porosimetría de mercurio para el soporte A07, estos macroporos no se detectaron por desorción de nitrógeno, su tamaño medio de poros de pico máximo fue de 500 Å en radio y podrían deberse a los vacíos intersticiales entre los aglomerados de alúmina, los cuales serían formados por compactación del material durante la extrusión. El difractograma de rayos X para el soporte A07 muestra que el material pertenece a una alúmina común con características estructurales amorfas.

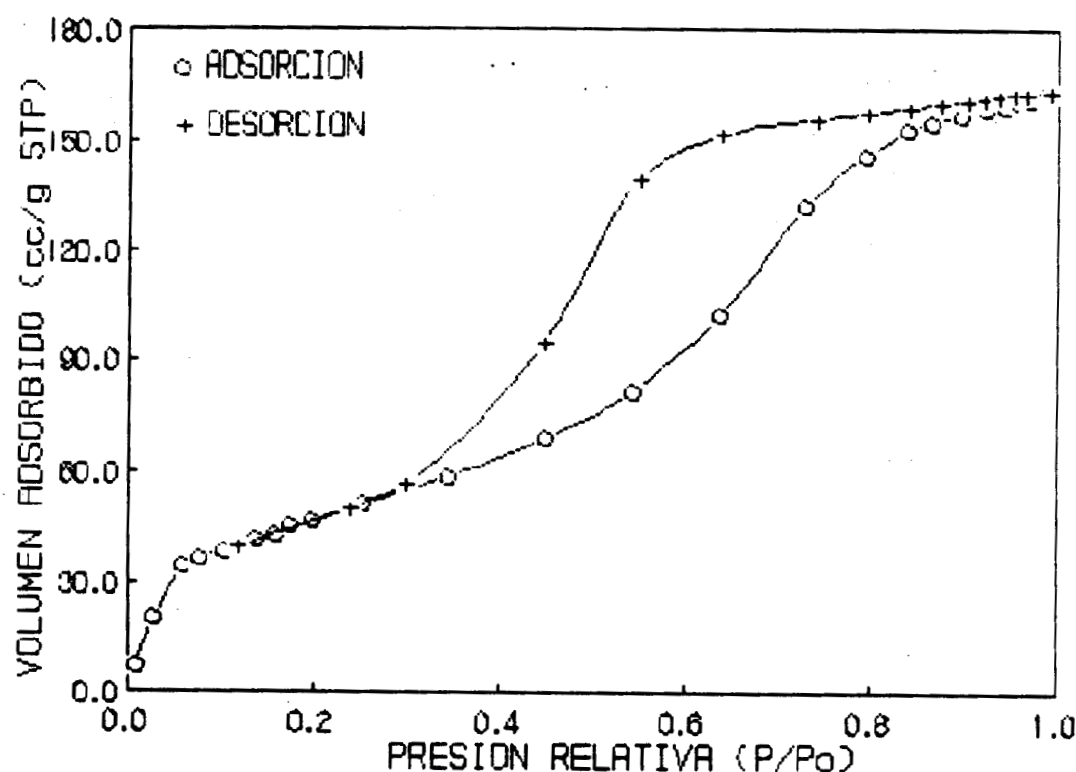


FIGURA 5.1 Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno para el soporte A07, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

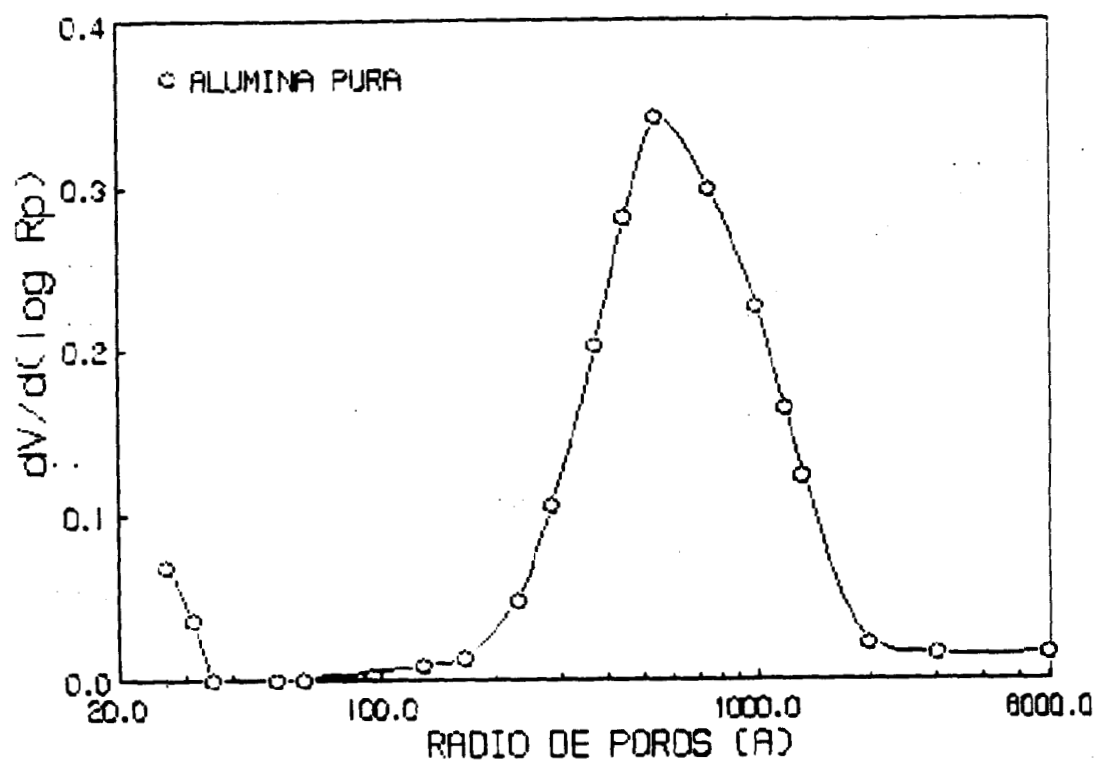


FIGURA 5.3 Distribución de macroporos para el soporte A07, (Método de Porosimetría de mercurio y Temperatura de calcinación = 550 °C).

CAPITULO V

V.2.2 Efecto del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina.

En las tablas V.2.1 a V.2.6 se presentan datos de las características texturales de los soportes de alúmina con la incorporación de minerales de arcilla. Se reportan en función del porcentaje en peso de componente incorporado, agrupandose de acuerdo al tipo u origen del material, todos los soportes fueron calcinados a 550 °C antes de caracterizarlos. Los volúmenes de mesoporos y macroporos se reportan tomando como referencia la clasificación de de tamaños de poros de la IUPAC⁽⁴⁰⁾: Microporos son aquellos con radios menores que 10 Å, mesoporos son los comprendidos entre 10 y 250 Å y macroporos los que tienen radios mayores que 250 Å.

Los volúmenes de mesoporos fueron estimados de las distribuciones de volúmenes acumulativos de poros por desorción de N₂ para el rango de 10 a 30 Å y de las distribuciones de volúmenes acumulativos mediante la porosimetría de mercurio para el rango de 30 a 250 Å de radio. Los volúmenes de macroporos fueron estimados a partir de las distribuciones de volúmenes de poros mediante la porosimetría de mercurio para radios de poros más grandes que 250 Å. Sin embargo no se reporta la porosidad de los microporos debido a que es imposible la accesibilidad del nitrógeno para ese rango de tamaños de poros siendo necesario recurrir a otro tipo de adsorbato.

Los volúmenes de poros totales fueron calculados como la suma de los volúmenes de mesoporos y macroporos a partir de las distribuciones de volúmenes acumulativos totales de poros, las cuales se presentan en las figuras 5.14 a 5.19 en función del % en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina.

CAPITULO V

TABLA V.2.1 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE TURQUIA CAFE, (Temperatura de calcinación = 550 °).

SOPORTE	% EN PESO DE SEPIOLITA DE TURQUIA	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE MESOPOROS (cc/g) para 10<Rp<250 Å	VOLUMEN DE MACROPOROS (cc/g) para Rp>250 Å	VOLUMEN DE POROS TOTAL (cc/g)
A07	0	175.0	0.28	0.41	0.69
A13	10	283.3	0.27	0.46	0.73
A21	30	233.0	0.31	0.24	0.55
A27	50	222.0	0.41	0.39	0.80
A48	100	201.0	0.65	0.10	0.75

TABLA V.2.2 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE ESPAÑA, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE SEPIOLITA DE ESPAÑA	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE MESOPOROS para 10<Rp<250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE MACROPOROS para Rp>250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE POROS TOTAL (cc/g)
A07	0	175.0	0.28	0.41	0.69
A12	10	154.0	0.20	0.48	0.68
A20	30	196.0	0.26	0.30	0.56
A28	50	176.0	0.32	0.49	0.81
A47	100	122.0	0.41	0.34	0.75

CAPITULO V

TABLA V.2.5 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE SEPIOLITA DE TURQUIA BLANCA, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE SEPIOLITA DE TURQUIA BLANCA	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE MESOPOROS para 10<Rp<250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE MACROPOROS para Rp>250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE POROS TOTAL (cc/g)
A07	0	175.0	0.28	0.41	0.69
A14	10	239.0	0.33	0.52	0.85
A22	30	221.0	0.32	0.54	0.86
A38	50	200.0	0.34	0.48	0.82

TABLA V.2.6 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE ATAGEL 50, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE ATAGEL 50	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE MESOPOROS para 10<Rp<250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE MACROPOROS para Rp>250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE POROS TOTAL (cc/g)
A07	0	175.0	0.28	0.41	0.69
EP2	10	177.0	0.22	0.31	0.53
EP4	30	158.0	0.34	0.49	0.83
EP7	50	172.0	0.32	0.24	0.56
A31	70	156.0	0.47	0.29	0.76
A46	100	126.0	0.63	0.11	0.74

V.2.2.1 Analisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

En las figuras 5.4, 5.6, 5.8 y 5.10 se presentan algunas isothermas de adsorción de N_2 de soportes preparados a partir de los minerales de arcilla originales y calcinados a 550 °C. Se observa que la forma de la isoterma corresponde al tipo IV en la clasificación de Brunauer⁽⁷⁰⁾. El ciclo de histéresis inicia a altas presiones relativas (P/P_o), indicando la presencia de mesoporos, sin embargo la proyección vertical al final de la isoterma indica la existencia probable de macroporos, el equilibrio de adsorción se establece rápidamente, para P/P_o menores que 0.7 y se puede ver en las isothermas que el mayor volumen adsorbido se encuentra a P/P_o elevadas.

En las figuras 5.5, 5.7, 5.9 y 5.11 se presentan las isothermas de adsorción de N_2 en función del % en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina. Las isothermas son difíciles de clasificar de acuerdo a Brunauer debido a que existen tipos de poros distintos en el sólido, sin embargo se pueden clasificar como del tipo IV, las cuales resultan de mezclar dos materiales con formas y tamaños de poros desarrollados diferentes.

Por lo tanto la forma de la isoterma depende de la cantidad en peso del mineral de arcilla incorporado en la alúmina. Para cantidades mayores al 50 % en peso el ciclo de histéresis se modifica a altas P/P_o hacia una forma que representa la existencia de poros grandes, mientras que para cantidades menores al 50 % en peso el ciclo de histéresis cambia hacia la forma clásica de la alúmina con porosidad pequeña. Por lo tanto para una cantidad aproximada del 50 % en peso existen dos tipos de poros en el soporte como se presenta en la figura 5.12. Se observa en todas las isothermas "compuestas", que la forma del ciclo de histéresis se parece a una forma intermedia entre los ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción de los soportes preparados a partir de los materiales originales: $Al(OH)_3$ y mineral de arcilla. El ciclo de

histéresis para P/P_0 entre 0.4 y 0.7, se parece al ciclo de histéresis de la isoterma de la alúmina pura (figura 5.1) mientras que el ciclo de histéresis a altas P/P_0 se parece a los pertenecientes a soportes de los minerales de arcilla originales.

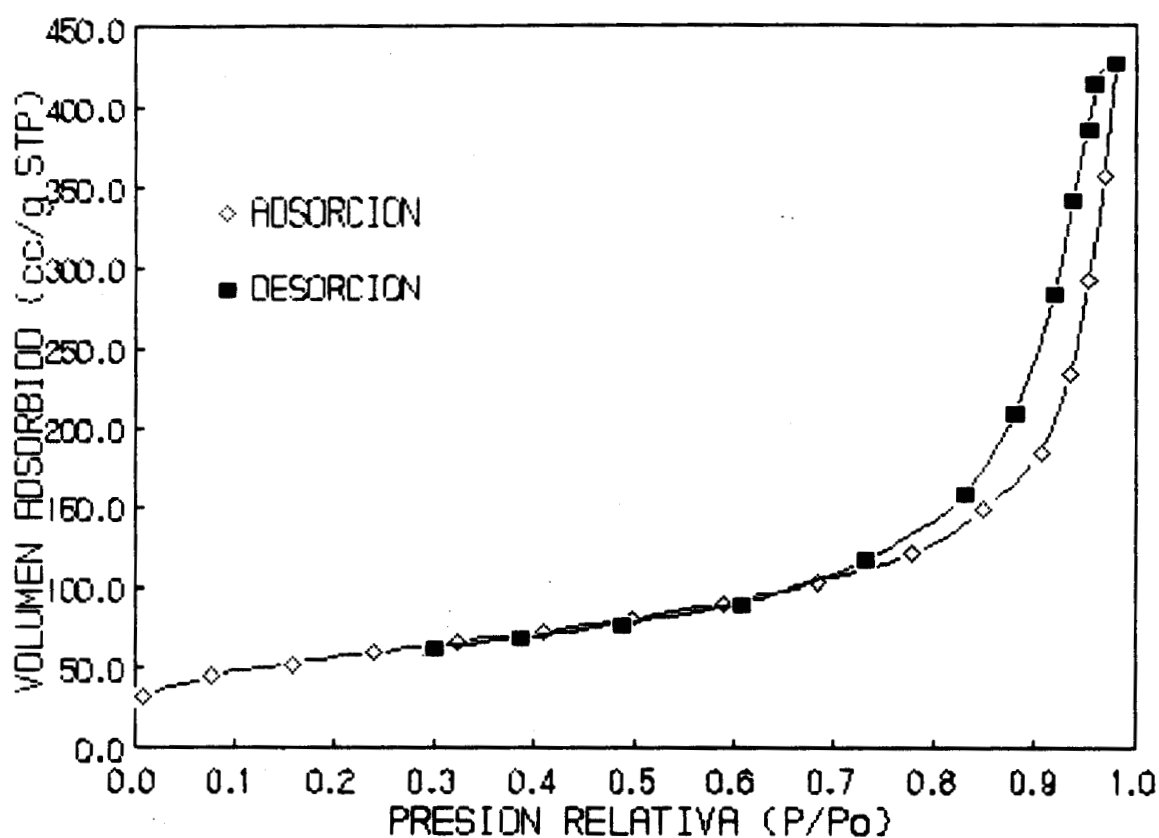


FIGURA 5.4 Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno para el soporte A48 preparado de sepiolita de Turquía café original, (temperatura de calcinación de 550°C).

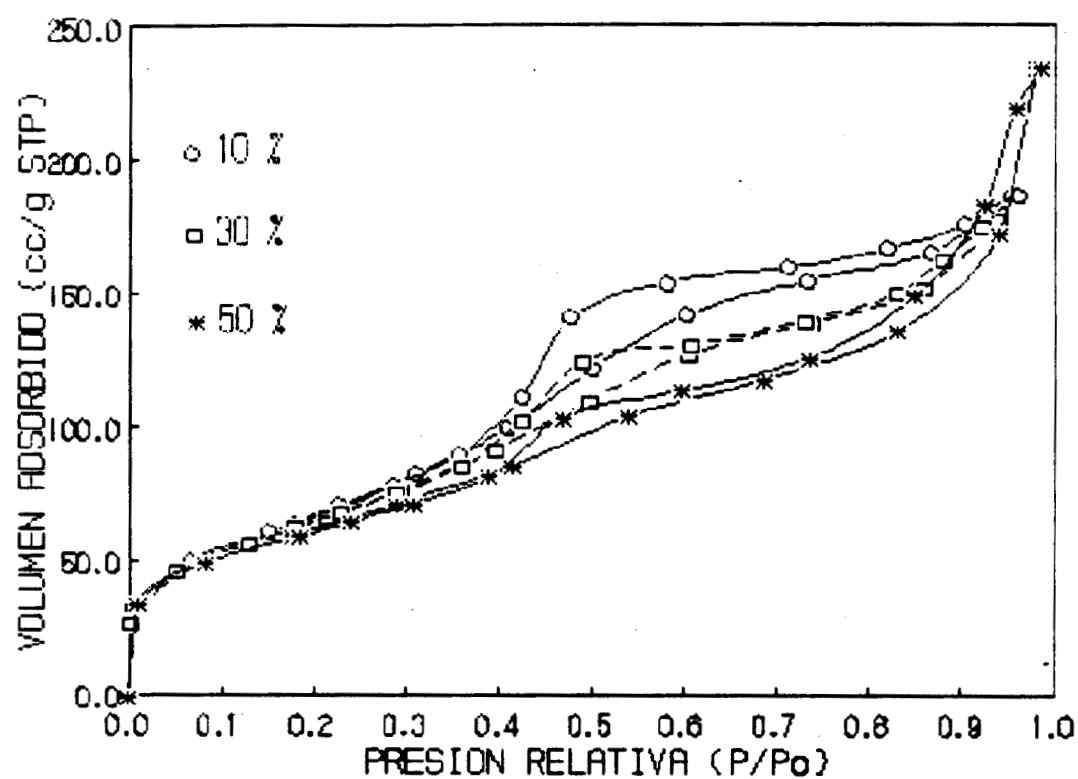


FIGURA 5.5 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C) ..

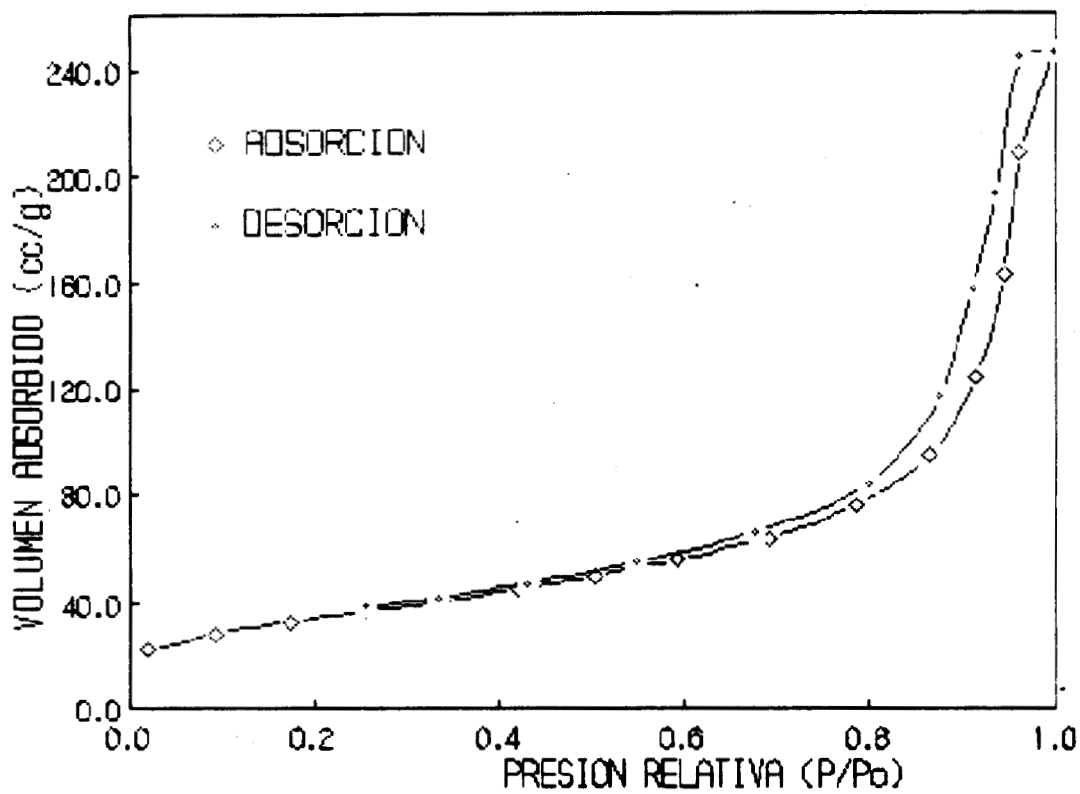


FIGURA 5.6 Isotherma de adsorción - desorción de nitrógeno para el soporte A47 preparado de sepiolita de España original, (temperatura de calcinación de 550 °C).

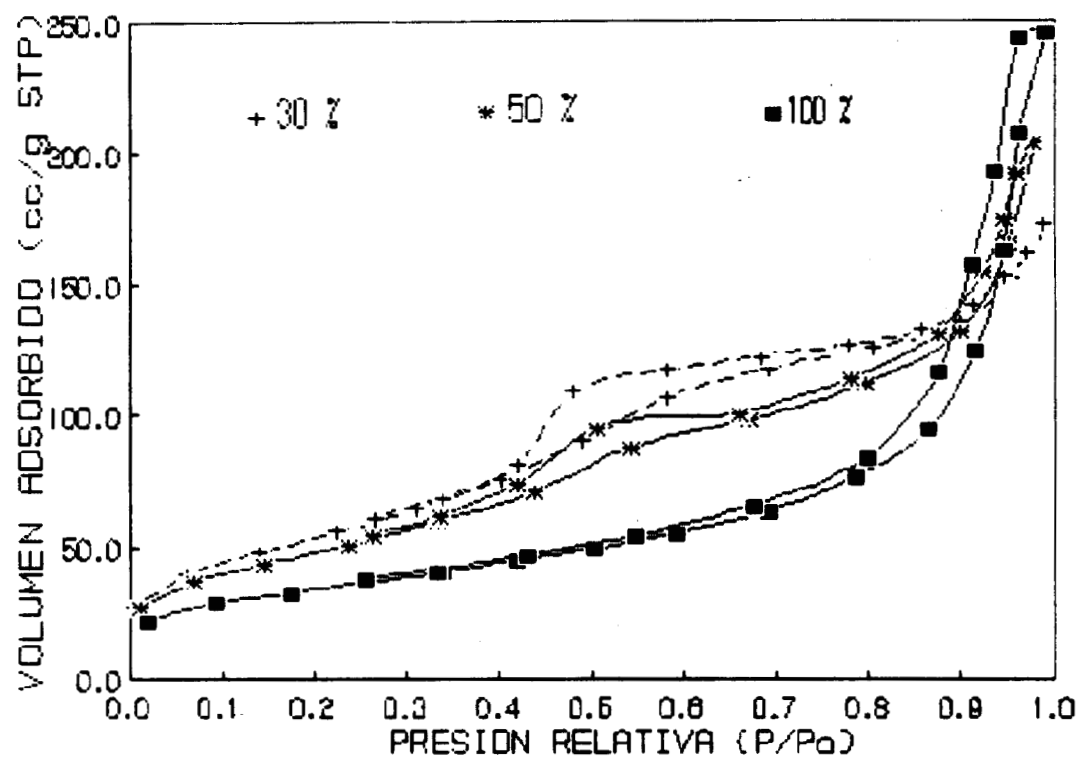


FIGURA 5.7 Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno en función del porciento en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

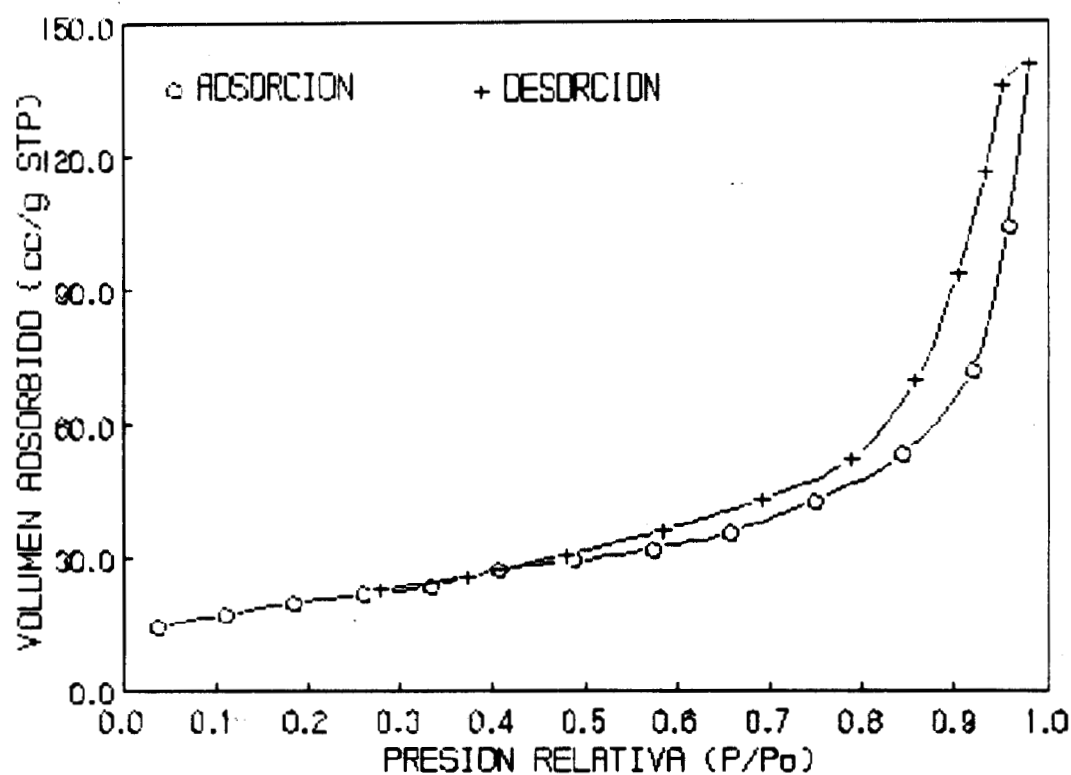


FIGURA 5.8 Isotherma de adsorción - desorción de nitrógeno para el soporte A45 preparado de sepiolita de China original, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

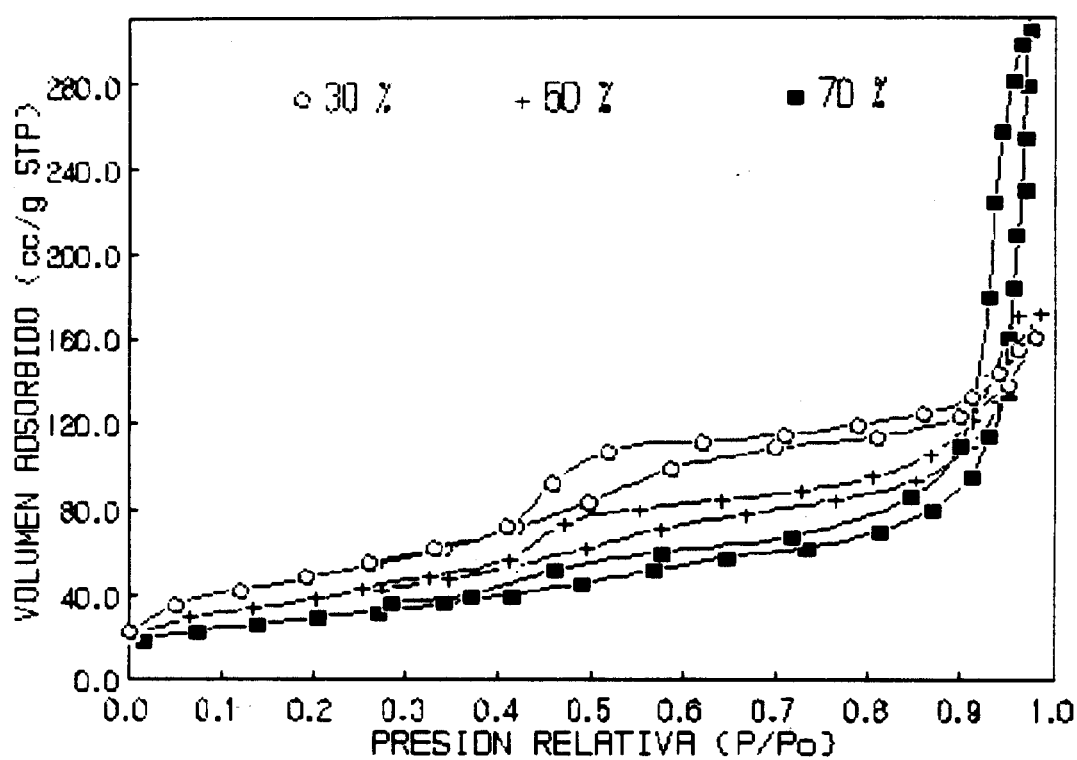


FIGURA 5.9 Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno en función del por ciento en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

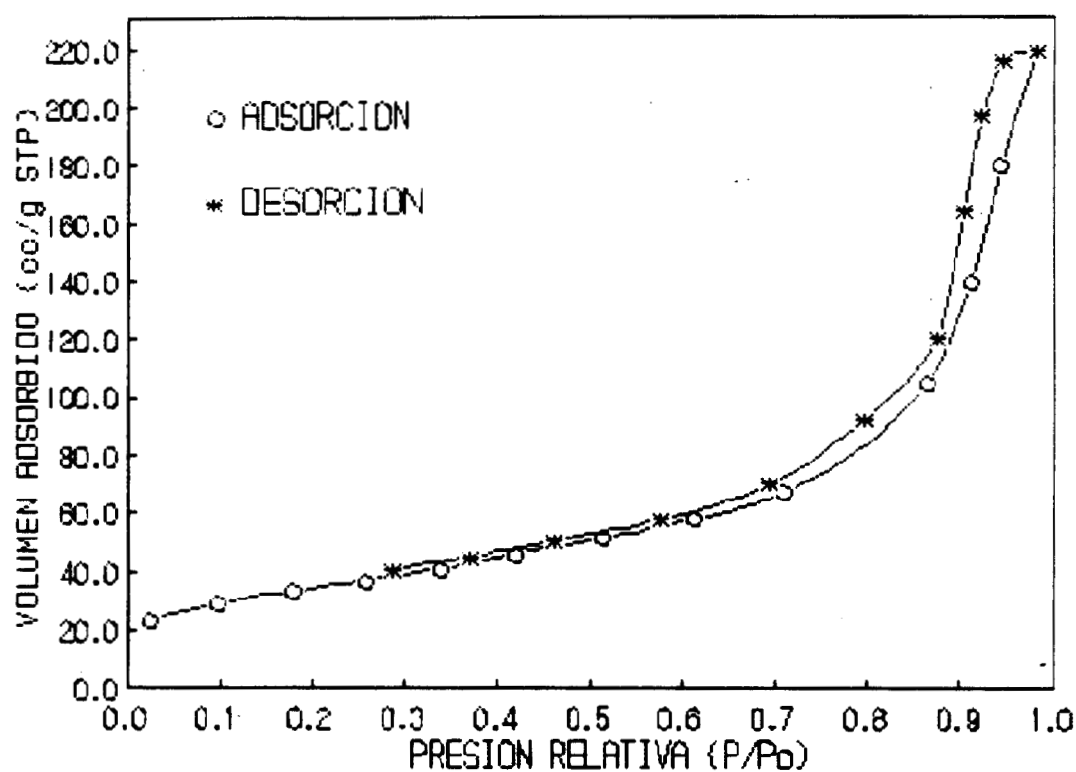


FIGURA 5.10 Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno para el soporte A46 preparado de Atagel 50 original, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

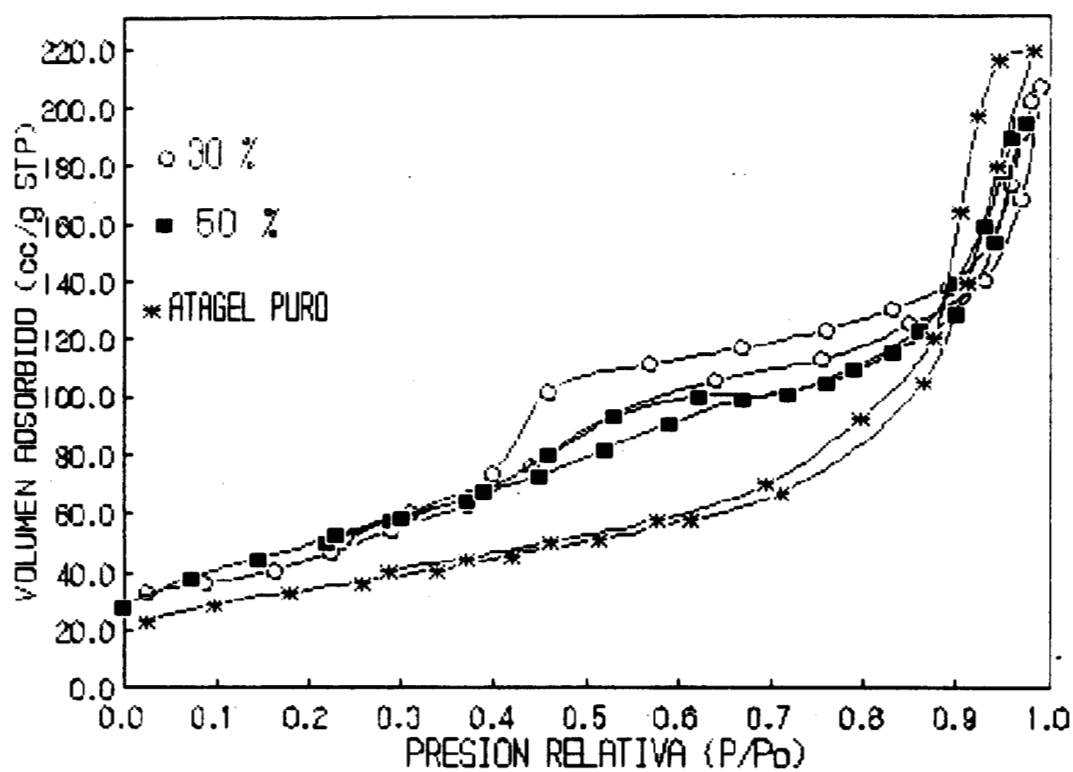


FIGURA 5.11 Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno en función del por ciento en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

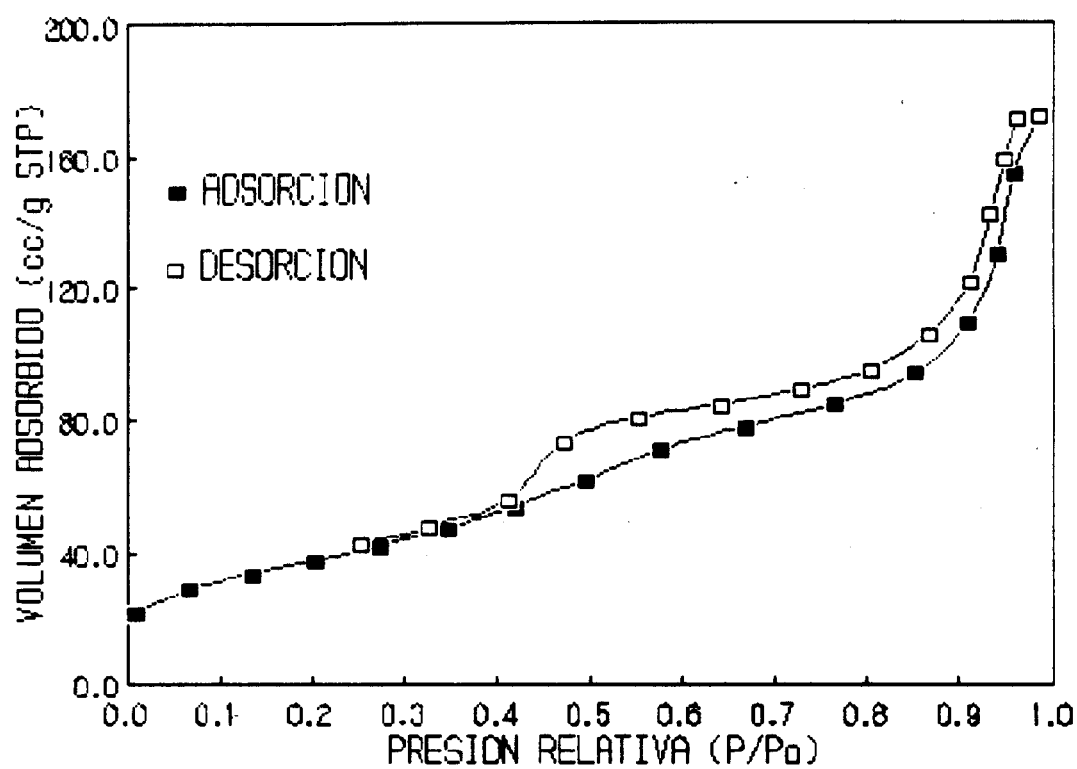


FIGURA 5.12 Isoterma de adsorción - desorción para el soporte A24 (50 % en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación = 550 °C).

V.2.2.2. El área superficial específica

En las tablas V.2.1 a V.2.6 se reportan las áreas superficiales específicas BET en función del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, se observa que se obtienen áreas específicas máximas para porcentajes en peso menores al 30 % en peso de componente, también se observa que las menores áreas superficiales obtenidas son para los soportes de alúmina con la incorporación de atagel 50 y sepiolita de China.

Después de maximizar el área superficial específica hay una tendencia hacia la disminución del área con el incremento en el porcentaje en peso de componente, en el 100 % en peso se tienen las áreas superficiales de soportes preparados a partir de los minerales de arcilla originales. De estas observaciones se concluye que el área superficial específica de un soporte de alúmina puede ser controlada por el porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en el $\text{Al}(\text{OH})_3$. De esta forma si se desea obtener un soporte de alúmina con un área superficial específica mayor a la obtenida a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42, basta adicionar de 10 al 30 % en peso de algún tipo de sepiolita.

Este comportamiento se observa en la figura 5.13 para las áreas superficiales en función del % en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, los soportes de sepiolita de Turquía Café (STC) y sepiolita de Turquía blanca (STB) tuvieron un área superficial específica máxima para el 10 % en peso de componente, mientras que las sepiolitas de España (SE), de Nevada (SN) maximizaron su área superficial en el 30 % en peso de componente. También se observa que las áreas superficiales de la STC, STB y SE son mayores que las de la SN y SCH lo cual se debe básicamente al tipo de sepiolita; la sepiolita de Turquía café, la sepiolita de Turquía blanca y la sepiolita de España corresponden a las sepiolitas tipo β , éste tipo de sepiolitas contienen muchos defectos reticulares en su estructura los cuales producen poros

entre 30 y 150 Å en diámetro, también poseen muchos tuneles o canales en los cristales con diámetro menor a 10 Å y espacios entre las fibras con amplitud mayor a 100 Å (ver figura 4.2), la existencia de mesoporos en esos materiales sería la causa de las mayores áreas superficiales obtenidas para esos soportes. En cambio la baja área superficial para la sepiolita de China se debe a que pertenece a la sepiolitas tipo α con pocos defectos reticulares en su estructura, la cual posee muchos túneles (microporos) menores a 10 Å en diámetro y espacios entre fibras de sepiolita con diámetro mayor a 100 Å que originan los macroporos (ver figura 4.2).

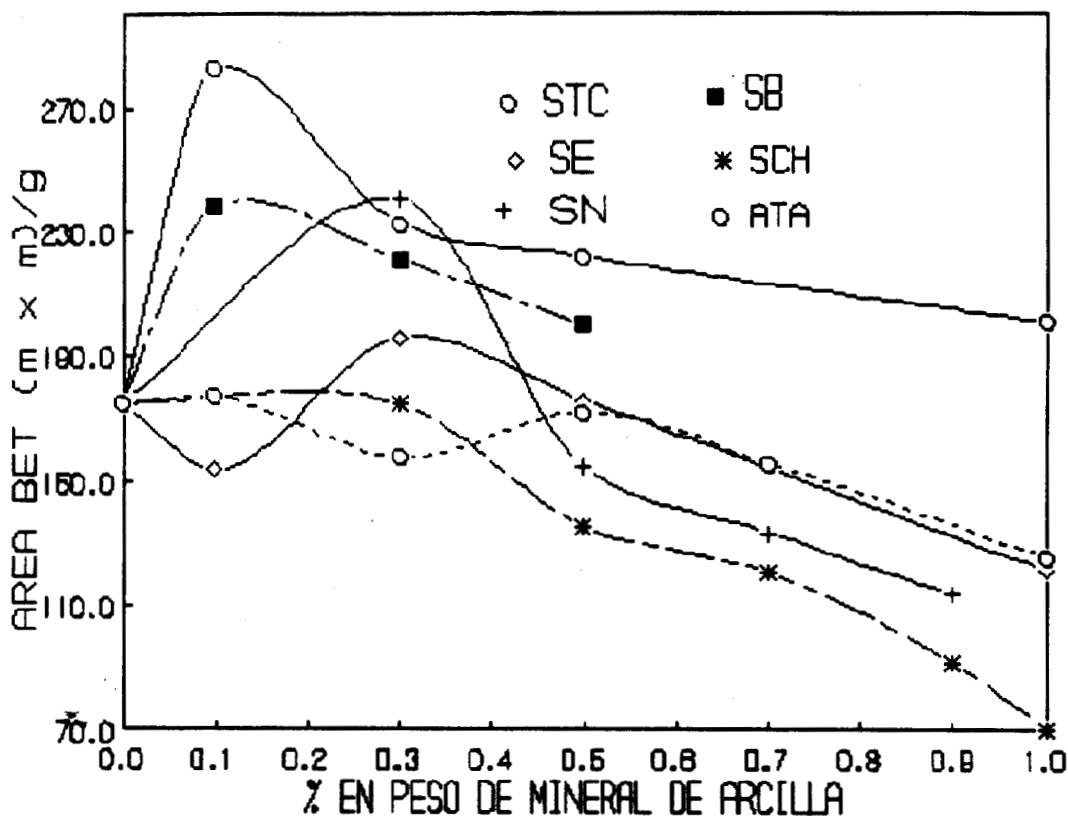


FIGURA 5.13 Área superficial específica BET en función del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

CAPITULO V

V.2.2.3 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos.

En las figuras 5.14 - 5.19 se presentan las distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del por ciento en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina. Debido al cambio de pendiente de las curvas se puede demostrar por derivación que están presentes dos modas en las distribuciones. Para los soportes de los minerales de arcilla originales no existen dos "jorobas" en las curvas de volúmenes de poros acumulativos, además comprenden un amplio rango de tamaño de poros por lo que las distribuciones son amplias y unimodales.

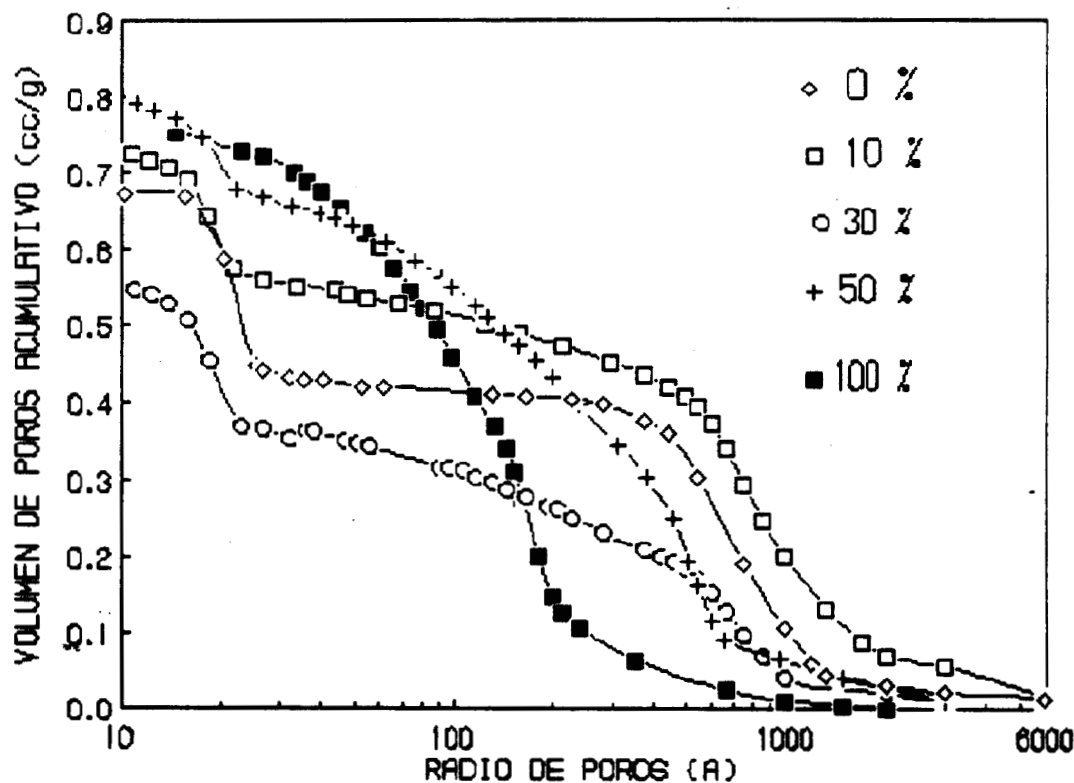


FIGURA 5.14 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del por ciento en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C)..

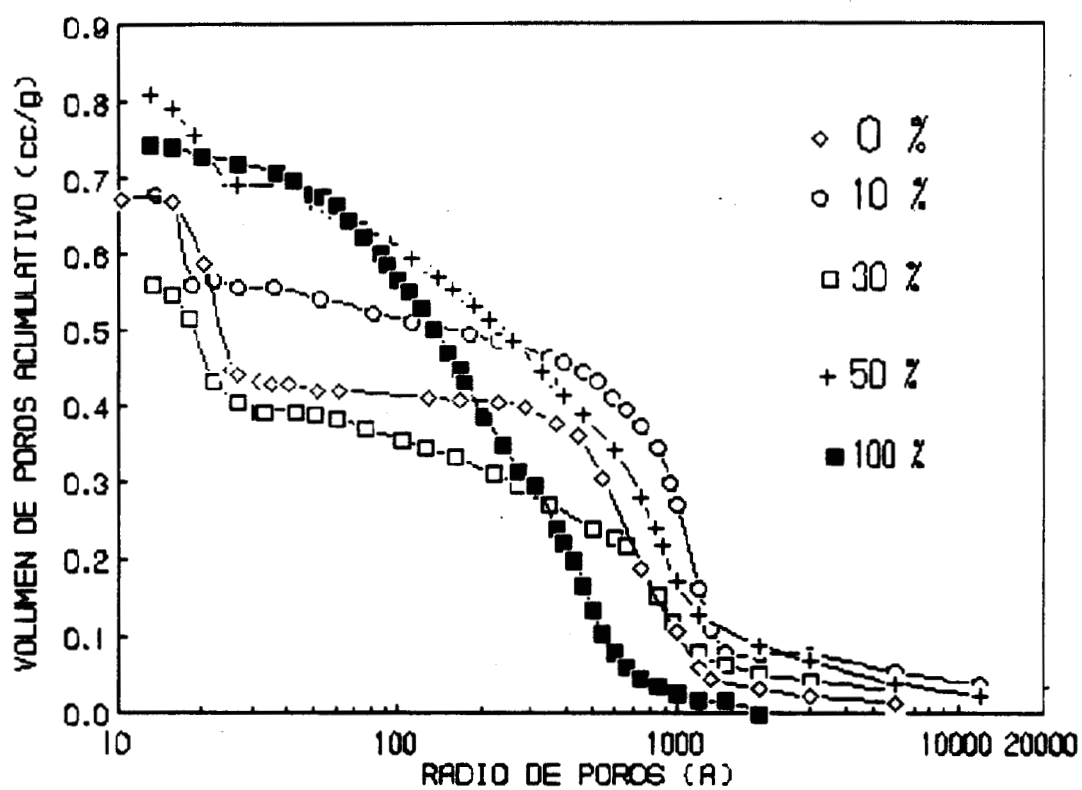


FIGURA 5.15 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del porcentaje en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

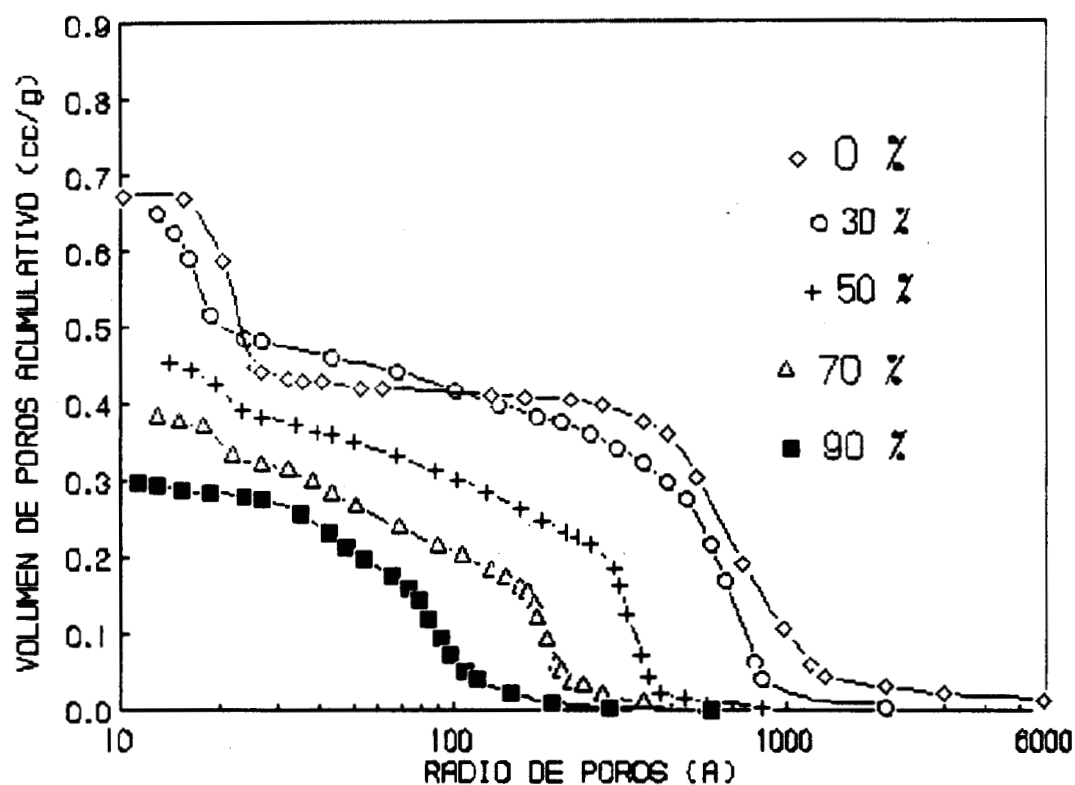


FIGURA 5.16 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del porcentaje en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

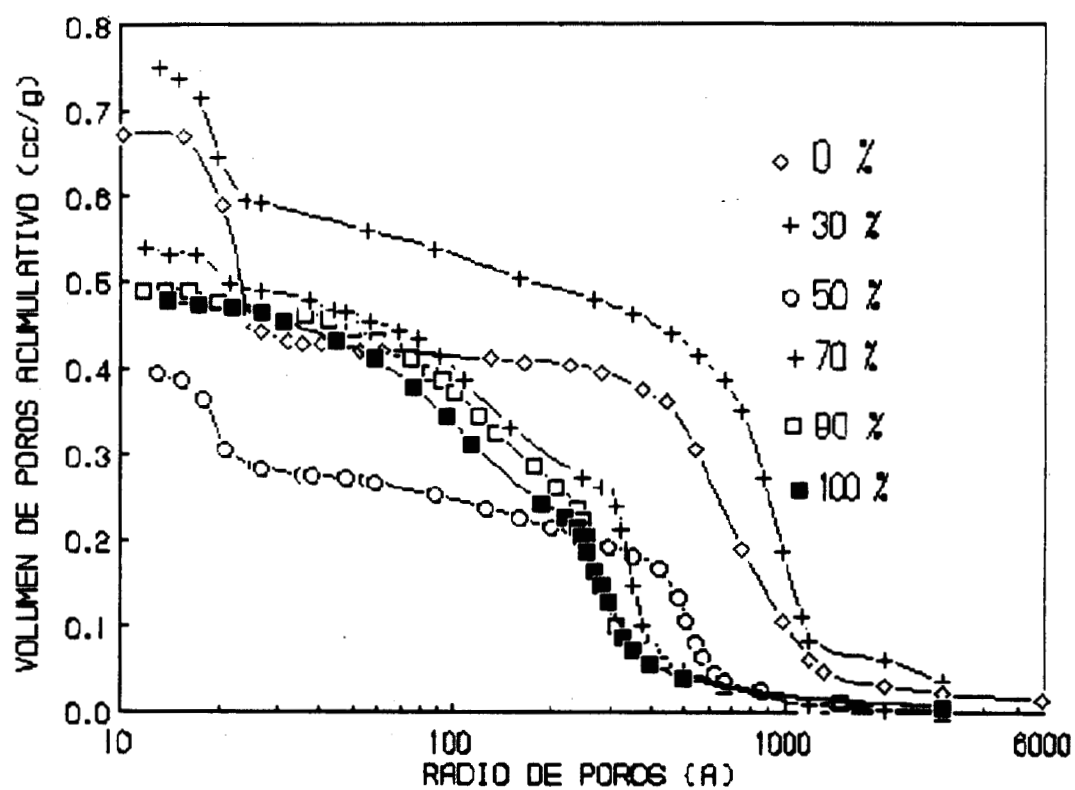


FIGURA 5.17 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del porcentaje en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina (Temperatura de calcinación = 550 °C).

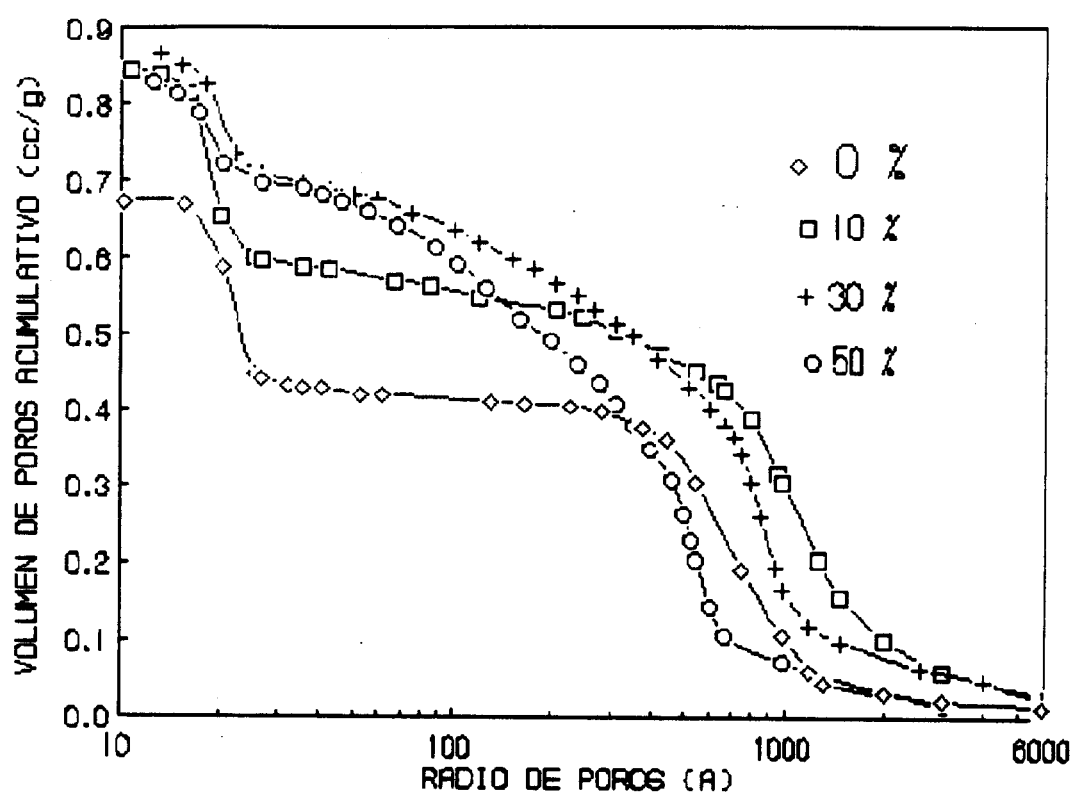


FIGURA 5.18 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del por ciento en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada en la alúmina, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

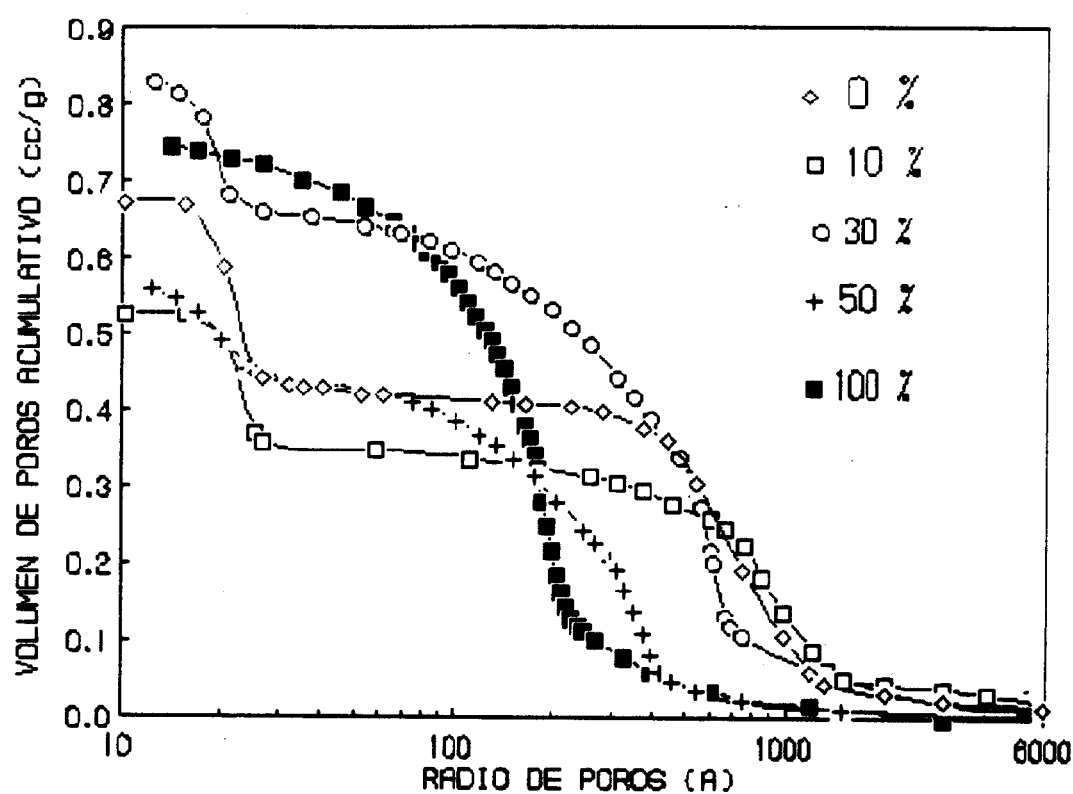


FIGURA 5.19 Distribuciones de volúmenes de poros acumulativos en función del porcentaje en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina.

CAPITULO V

V.2.2.4 El volumen específico de mesoporos.

En las figuras 5.20 a 5.24 se presentan gráficas de los volúmenes específicos de mesoporos, macroporos y totales en función del porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, (ver tablas V.2.1 a V.2.6). Para los soportes de alúmina con sepiolitas de Turquía café y España (ver figuras 5.20 y 5.21), así como con el atagel 50 (ver figura 5.24) se observa un aumento en el volumen de mesoporos con el incremento en el porcentaje en peso de componente hasta obtener el valor de los volúmenes de mesoporos para los soportes preparados a partir de los minerales de arcilla originales. Para las sepiolitas el comportamiento similar se debe a que pertenecen a las tipo beta con muchos defectos reticulares en su estructura, los cuales producen poros en el rango de 30 - 150 Å en diámetro (ver figura 4.3).

Para los soportes de alúmina con sepiolitas de Nevada y China (ver figuras 5.22 y 5.23) los volúmenes de mesoporos se mantienen aproximadamente constantes con el incremento en el porcentaje en peso de componente, lo cual se debe en el caso de la sepiolita de Nevada (ver figuras 5.16) a que para altos porcentajes de componente incorporado la mayor parte de la porosidad se encuentra concentrada en el rango de mesoporos, en cambio observando las figuras 4.3 y 5.17 se deduce que para la sepiolita de China no hay gran contribución al volumen de mesoporos debido a que no posee defectos reticulares en su estructura que proporciona porosidad en el rango de 30 - 150 Å en diámetro, sin embargo los soportes conservan básicamente el valor del volumen de mesoporos de la alúmina, de las observaciones anteriores se concluye que los volúmenes de mesoporos de los soportes de alúmina dependen del tipo de mineral de arcilla incorporado y que además pueden controlarse por la cantidad de material adicionado en el $\text{Al}(\text{OH})_3$.

El volumen específico de mesoporos de 0.28 c^3/g obtenido para el soporte de alúmina pura A07 (ver tablas V.2.1 a V.2.6 y figuras

CAPITULO V

5.20 a 5.24) concuerda con el reportado por Trimm y Stanislaus ⁽⁵⁰⁾ para la alúmina obtenida a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

V.2.2.5 El volumen específico de macroporos.

Se observa en las tablas V.2.1 a V.2.6 que se obtiene un alto volumen de macroporos aún para el soporte de alúmina pura (A07), lo que significa que la macroporosidad puede deberse a efectos de simple aglomeración de la alúmina por compactación o al efecto de alguna de las variables involucradas durante la peptización de componentes. Consultando las tablas de datos (V.1.3 - V.1.8) de preparación de extrudados de alúmina con la incorporación de minerales de arcilla se observa que para el soporte de alúmina pura A07 se emplearon altos tiempos de mezclado y extrusión en relación a otros soportes, además se observa que se adicionó un volumen más grande de NH_4OH al 2 % en relación al de HNO_3 al 1 %, lo cual indica que el volumen de macroporos obtenido para este soporte podría deberse a los altos tiempos de mezclado y extrusión o a una cantidad alta de NH_4OH al 2 %, sin embargo el efecto de estas variables sobre la porosidad deberá ser estudiada en futuros trabajos a fin de conocer la utilidad de ellas en la preparación de soportes macroporosos de alúmina.

El comportamiento con la sepiolitas de Turquía café y España (ver tablas V.2.1 - V.2.2 y figuras 5.20 - 5.21) fué similar, ya que ambas pertenecen a las sepiolitas tipo beta con muchos defectos reticulares (ver figura 4.3), para el 10 % en peso de sepiolita se obtuvieron altos volúmenes de macroporos, lo que significa que hay tendencia con éste porcentaje hacia la formación de aglomerados de alúmina que contienen muchos vacíos intersticiales.

Como un intento de explicar los altos volúmenes de macroporos para el 10 % en peso de sepiolitas de Turquía café y España, basta observar en las tablas de preparación de extrudados V.1.3 y V.1.4 que para los soportes A12 y A13 se emplearon altos tiempos de

CAPITULO V

mezclado y extrusión, además para el soporte A12 se adicionó un volumen más grande de NH_4OH al 2 % en relación al de HNO_3 al 1 %. El mismo comportamiento sucede para otros soportes, por ejemplo para el soporte A54 (30 % en peso de sepiolita de Nevada, ver tablas V.1.5 y V.2.3) se adicionó una alta cantidad de NH_4OH al 2 % en relación a la cantidad adicionada de HNO_3 al 1 %, para el soporte A44 (30 % en peso de sepiolita de China, ver tablas V.1.6 y V.2.4) se adicionó un volumen de NH_4OH casi igual al de HNO_3 y se empleó un alto tiempo de mezclado, para el soporte EP4 (30 % de atagel 50, ver tablas V.1.8 y V.2.6) se adicionó una cantidad alta de NH_4OH y se empleó un alto tiempo de mezclado, entonces un alto tiempo de mezclado y una gran cantidad de NH_4OH al 1 % adicionada en relación al volumen de HNO_3 al 1 % podrían favorecer la obtención de volúmenes de macroporos elevados, sin embargo hace falta más investigación en trabajos futuros a fin de aclarar el efecto de estas variables sobre la porosidad de soportes de alúmina con la incorporación de minerales de arcilla.

Para el 30 % en peso de sepiolitas de Turquía café y España se obtuvieron volúmenes de macroporos mínimos (ver tablas V.2.1, V.2.2 y figuras 5.20, 5.21), de modo que el volumen de macroporos se aproxima al volumen de mesoporos, lo cual podría deberse al colapso de la estructura macroporosa durante la calcinación o al efecto de una de las soluciones peptizantes, por ejemplo observando las tablas de datos de preparación de extrudados V.1.3 y V.1.4 se observa que en los soportes A21 y A22 se adicionaron altas cantidades de HNO_3 al 1 % en relación a la de NH_4OH al 2 %, sin embargo no se tiene seguridad en esta interpretación y se sugiere para el futuro continuar el estudio del efecto de los peptizantes sobre la porosidad en soportes de alúmina con la incorporación de minerales de arcilla.

Para el 50 % en peso de sepiolita de Turquía café el volumen de macroporos es casi igual al de mesoporos, sin embargo para el mismo porcentaje de sepiolita de España incorporada en la alúmina

CAPITULO V

el volumen de macroporos es mayor al de mesoporos. De estas observaciones se concluye que los volúmenes de macroporos obtenidos dependen del tipo de componente incorporado y que pueden ser controlados por la cantidad adicionada en la alúmina.

Para los soportes de alúmina con sepiolitas de Nevada y China el volumen máximo de macroporos se presentó para el 30 % en peso de componente adicionado (ver tablas V.2.3, V.2.4 y figuras 5.22, 5.23), después de lo cual hay tendencia a la disminución del volumen de macroporos con el incremento en el porcentaje en peso de componente. Para una cantidad de 70 - 90 % en peso de sepiolita de Nevada casi no existen macroporos en el soporte (ver figuras 5.16 y 5.22), lo cual se debe a que la porosidad del soporte se encuentra concentrada en el rango de mesoporos, para el 40 % en peso (ver figura 5.22) el volumen de macroporos debería ser casi igual al de mesoporos. Para los soportes de alúmina con sepiolita de China, para una cantidad entre 50 y 70 % en peso los volúmenes de macroporos son casi igual a los volúmenes de mesoporos (ver figura 5.23), sin embargo los mayores volúmenes de macroporos obtenidos para el 70 y 90 % en peso de sepiolita de China comparados con los obtenidos para los mismos porcentajes de sepiolita de Nevada se debe a que tiene mayor porosidad concentrada en el rango de los macroporos, ya que pertenece a las sepiolitas tipo alfa, las cuales poseen pocos defectos reticulares y espacios entre fibras mayores a 100 Å en diámetro (ver figura 4.3). Para los soportes de alúmina con atagel 50 (ver tabla V.2.6 y figura 5.24) se obtuvo un volumen máximo de macroporos para el 30 % en peso y al igual que con las sepiolitas disminuyó el volumen de macroporos al incrementar el porcentaje en peso de componente, el volumen de macroporos es casi igual al de mesoporos para una cantidad entre el 40 y 50 % en peso.

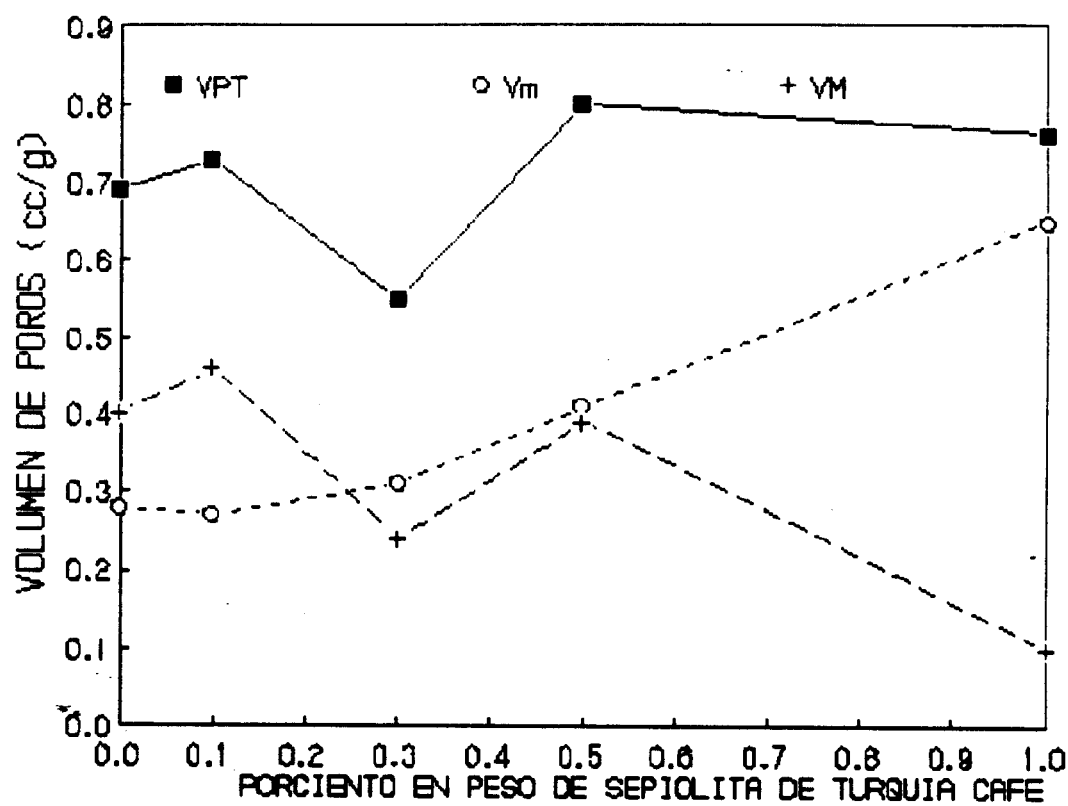


FIGURA 5.20 Volúmenes de poros en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, (V_m = volúmen de mesoporos, V_M = volúmen de macroporos VPT = V_m + V_M es el volúmen de poros total).

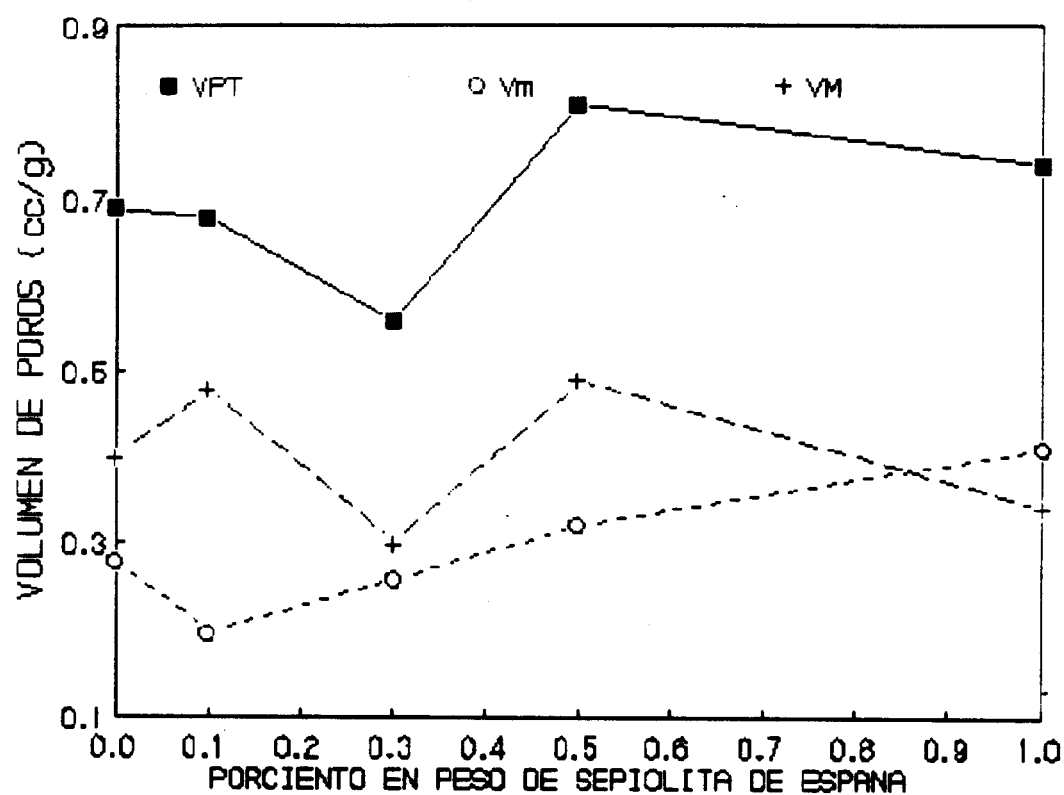


FIGURA 5.21 Volúmenes de poros en función del porcentaje en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina (V_m = volumen de mesoporos, V_M = volumen de macroporos, V_{PT} = $V_m + V_M$ es el volumen de poros total).

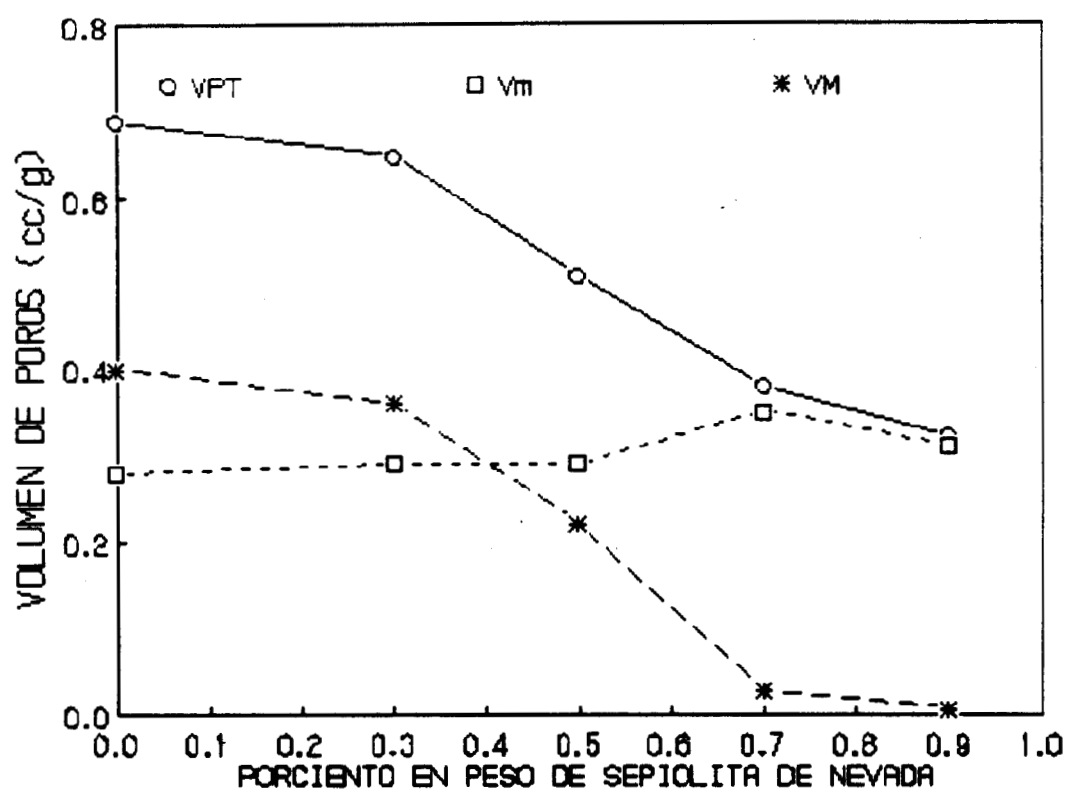


FIGURA 5.22 Volúmenes de poros en función del porcentaje en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina, (V_m = volúmen de mesoporos, VM = volúmen de macroporos, VPT = $V_m + VM$ es el volúmen de poros total).

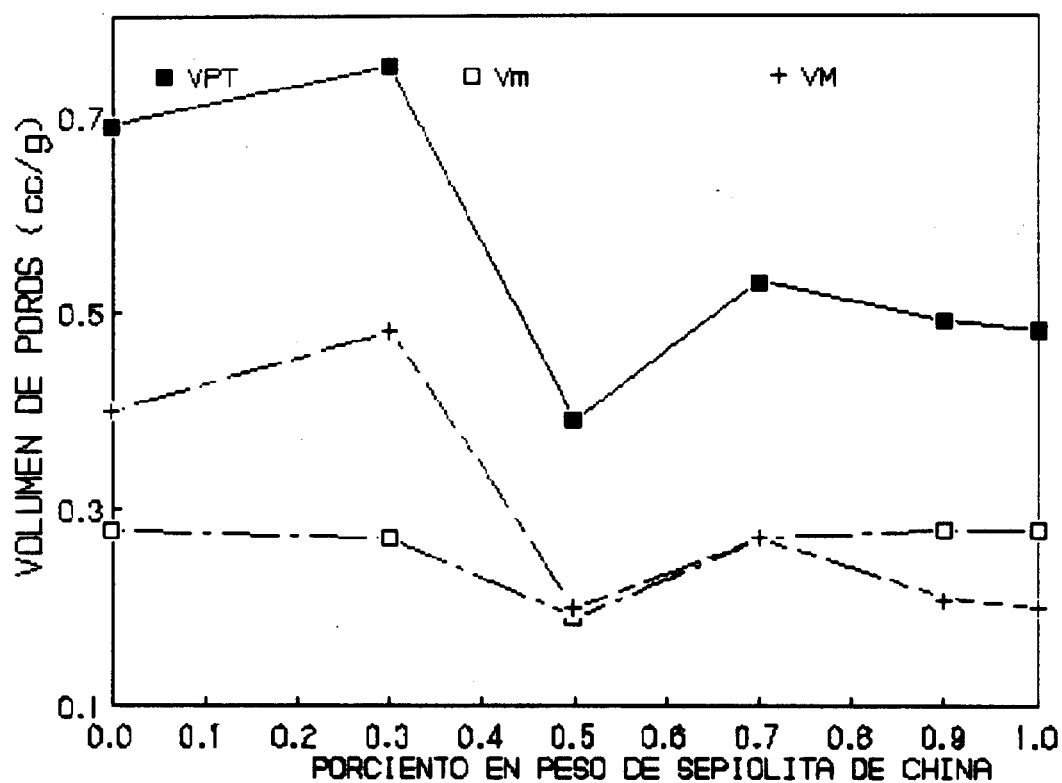


FIGURA 5.23 Volúmenes de poros en función del porcentaje en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina, (V_m = volúmen de mesoporos, VM = volúmen de macroporos, VPT = $V_m + VM$ es el volúmen de poros total).

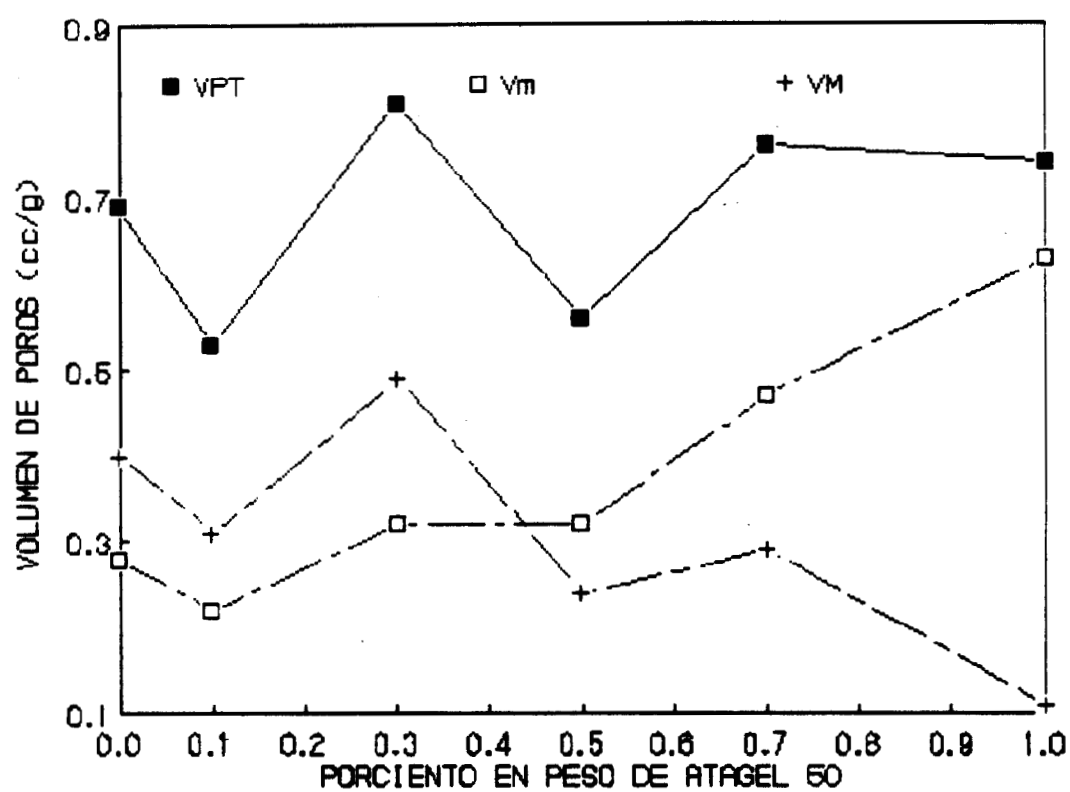


FIGURA 5.24 Volúmenes de poros en función del porcentaje en peso de atigel 50 incorporado en la alúmina, (V_m = volumen de mesoporos, V_M = volumen de macroporos, $V_{PT} = V_m + V_M$ es el volumen de poros total).

CAPITULO V

V.2.2.6 LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE POROS EN LA ALUMINA

A). SEPIOLITA DE TURQUIA CAFE

En la figura 5.25 se presenta la variación de las distribuciones de tamaño de poros obtenidas por desorción de nitrógeno en función al por ciento en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina. Se observa el desarrollo del pico de poros de 27 - 400 Å en radio al incrementar el porcentaje en peso de componente, este rango incluye mesoporos de 27 - 250 Å y macroporos mayores que 250 Å en radio de acuerdo a la clasificación de la IUPAC ⁽⁴⁰⁾. Al mismo tiempo se observa una disminución en la altura del pico de mesoporos de 10 - 27 Å en radio con el incremento en el peso de componente, lo cual nos indica que parte de la porosidad de este tamaño fue controlada hacia el desarrollo de poros grandes de 27 - 400 Å en radio mediante la incorporación de sepiolita en la alúmina. Debido a esto se pueden distinguir dos tipos de poros en el soporte, los poros de deshidratación de la alúmina de 10 - 27 Å en radio de acuerdo a Johnson y Mooy ⁽⁴⁶⁾ y los resultantes de la incorporación de sepiolita de 27 - 400 Å en radio. Para una concentración del 50 % en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina el soporte presenta una distribución bimodal de tamaño de poros por el método de desorción de nitrógeno (figura 5.26).

En la figura 5.27 se observa la variación de las distribuciones de poros obtenidas mediante la porosimetría de mercurio en función del por ciento en peso de sepiolita de turquía café incorporada en la alúmina, aún al 10 % en peso de sepiolita se obtiene una distribución de macroporos elevada, lo cual indica que los macroporos producidos podrían deberse a los intersticios entre aglomerados de alúmina, cada aglomerado sería unido a otro aglomerado por la adición de un "binder" (pequeña cantidad de sepiolita) para dejar muchos vacíos intersticiales, por lo tanto la

CAPITULO V

sepiolita podría tener la función de un "ligando" que se adiciona para unir los aglomerados de partículas de alúmina, el tamaño medio de poro de pico máximo de la distribución para el 10 % en peso de sepiolita es de aproximadamente 900 Å.

Sin embargo se observa una disminución en el pico de la distribución de macroporos para el 30 % en peso de sepiolita, lo cual puede deberse a la destrucción parcial de los macroporos por el efecto de las soluciones peptizantes o al encogimiento de la estructura porosa durante la calcinación.

Se observa un desplazamiento en las distribuciones de tamaño de poros obtenidas mediante la porosimetría de mercurio, hacia un menor tamaño de macroporo al incrementar el % en peso de sepiolita incorporada en la alúmina, lo cual indica que las distribuciones de tamaño de poro y en particular el tamaño de macroporo en la alúmina pueden ser controlados por la adición de una cantidad en peso de sepiolita. Para la sepiolita pura (100 % en peso) la distribución de poros obtenida mediante la porosimetría de mercurio concuerda en amplitud con la distribución de poros obtenida por desorción de nitrógeno (ver figura 5.28). Los macroporos desarrollados en la alúmina a grandes porcentajes adicionados de sepiolita de Turquía café se deben básicamente a los espacios entre las fibras de sepiolita los cuales producen poros mayores a 100 Å de diámetro, (ver figura 4.2, cortesía del grupo 501, Toyota Central Res. and Develop. Labs. Inc. of Japan).

Sin embargo el desplazamiento de las distribuciones de macroporos al incrementar el % en peso de sepiolita en la alúmina podría deberse a la disminución del tiempo de mezclado al incrementar el peso de componente, ya que consultando la tabla V.1.1 y figura 5.27 se observa que para pequeños porcentajes de sepiolita adicionados hay mayor tiempo de mezclado y mayor tamaño de macroporo, es posible que a mayor tiempo de mezclado hay mayor dispersión de fibras de sepiolita, las cuales producen macroporos.

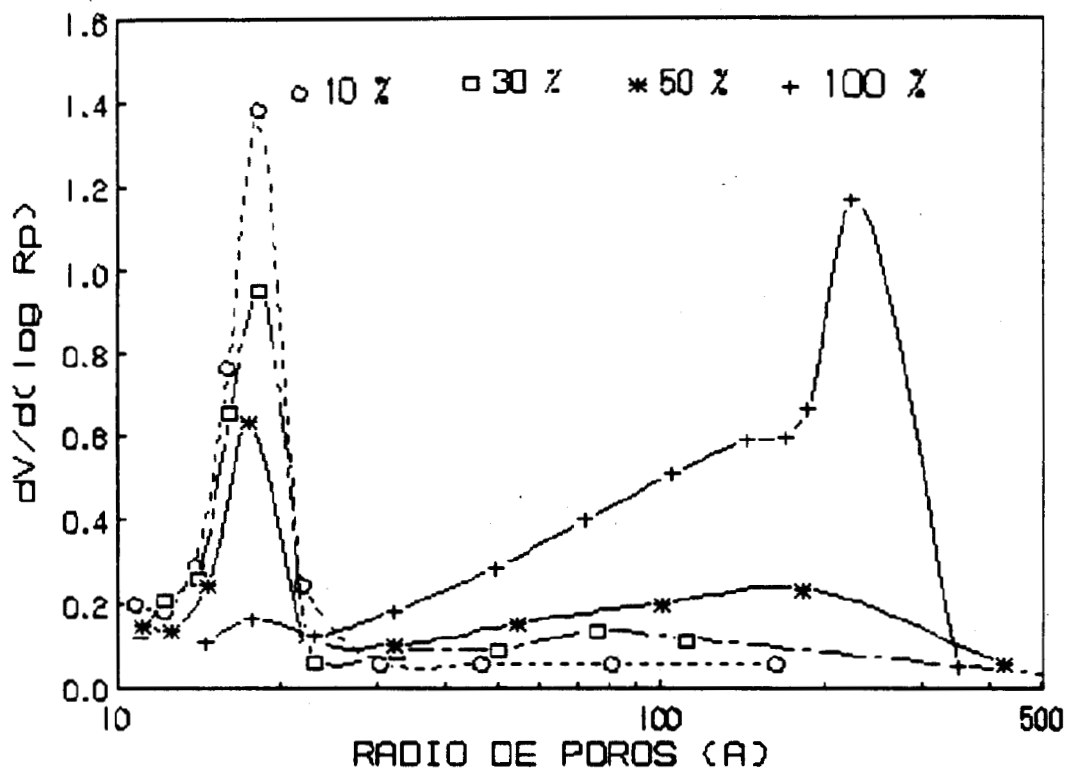


FIGURA 5.25 Distribuciones de poros por el método de Orr y DallaValle en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

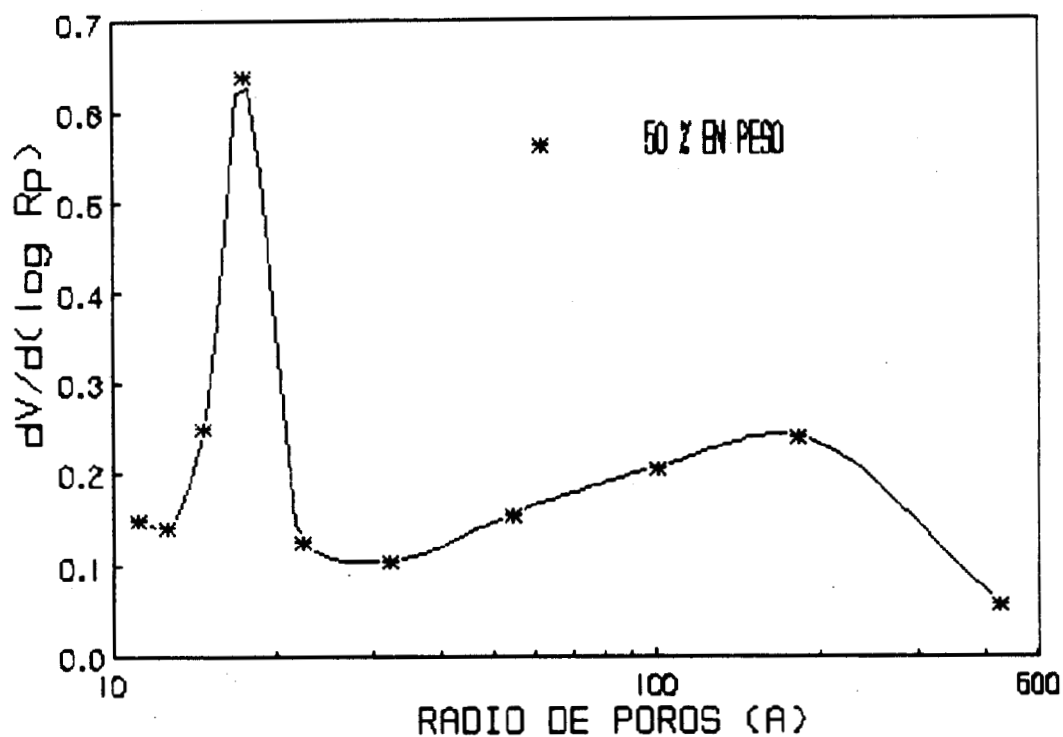


FIGURA 5.26 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A27, (50 % en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, temperatura de calcinación = 550 °C).

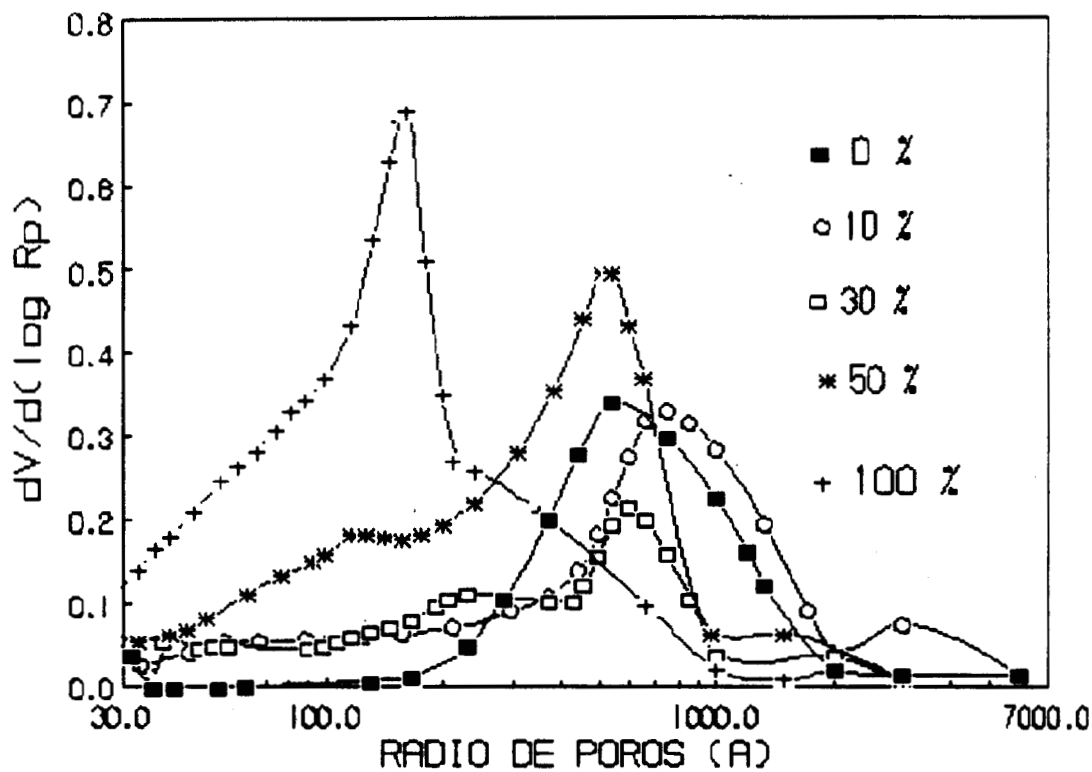


FIGURA 5.27 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

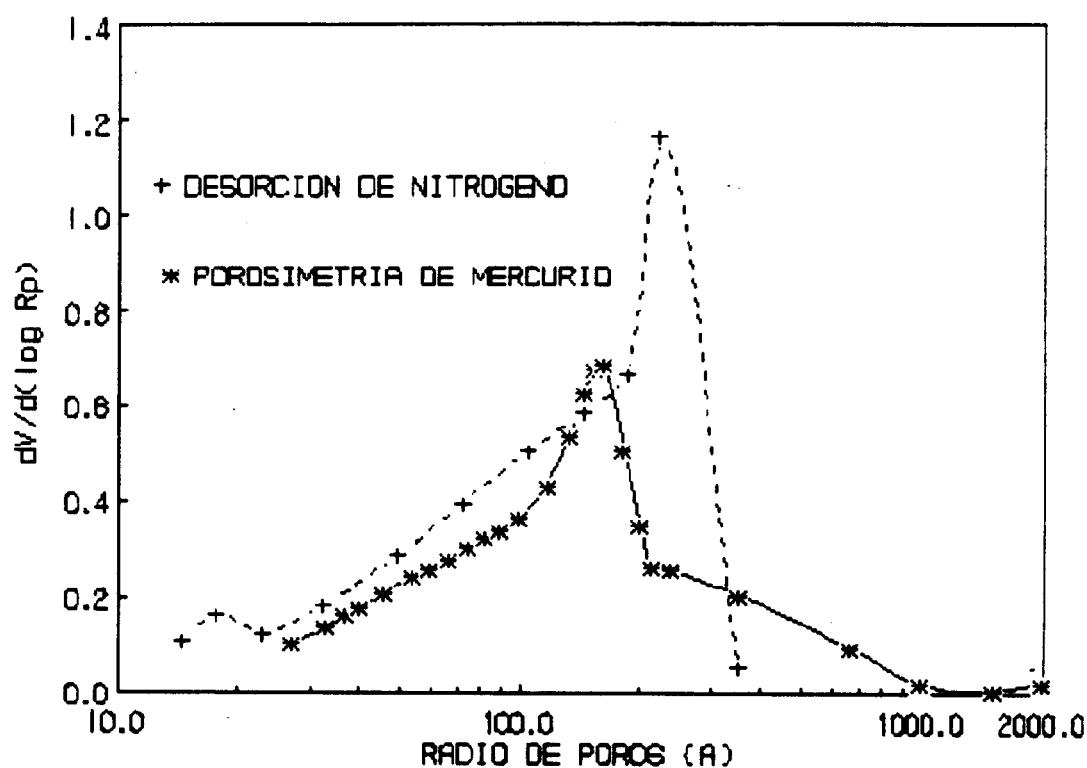


FIGURA 5.28 Comparación de las distribuciones de poros por desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A48 preparado de sepiolita de Turquía original, (temperatura de calcinación = 550 °C).

B). SEPIOLITA DE ESPAÑA

En la figura 5.29 se presentan las distribuciones de poros por desorción de nitrógeno de soportes calcinados a 550°C, en función del porcentaje en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina. Para este material se observa también un desarrollo en la moda de los poros de 27 - 500 Å de radio al incrementar el porcentaje en peso de componente, para el 50 % en peso se obtiene una distribución bimodal de tamaño de poros con tamaños de poros de 10 - 27 Å y de 27 - 500 Å de radio (figura 5.30). La mayor altura del pico de mesoporos de 10 - 27 Å para el 30 % en peso de sepiolita de España significa un mayor desarrollo de los poros de deshidratación de la alúmina. En cambio para el 10 % en peso de sepiolita podría haber un colapso parcial de la estructura porosa originando una altura menor en la moda de mesoporos de 10 - 27 Å.

En la figura 5.31 se observa la variación en las distribuciones de macroporos obtenidas por el método de porosimetría de mercurio (ángulo de contacto = 130°), en función del % en peso de sepiolita de España, aún para el 10 % en peso de componente se obtiene una gran cantidad de macroporos debido al efecto de empuentificar los aglomerados de alúmina por las fibras de sepiolita en dispersión.

En la figura 5.32 se comparan las distribuciones de poros obtenidas por los métodos de desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A47 preparado de sepiolita de España original, ambas distribuciones se traslapan para cierto rango de tamaños de poros, esto se debe a que la porosidad del soporte es más resistente a la elevada presión de intrusión del mercurio y a la buena aproximación de la presión de equilibrio a la de saturación al final de la isoterma de adsorción.

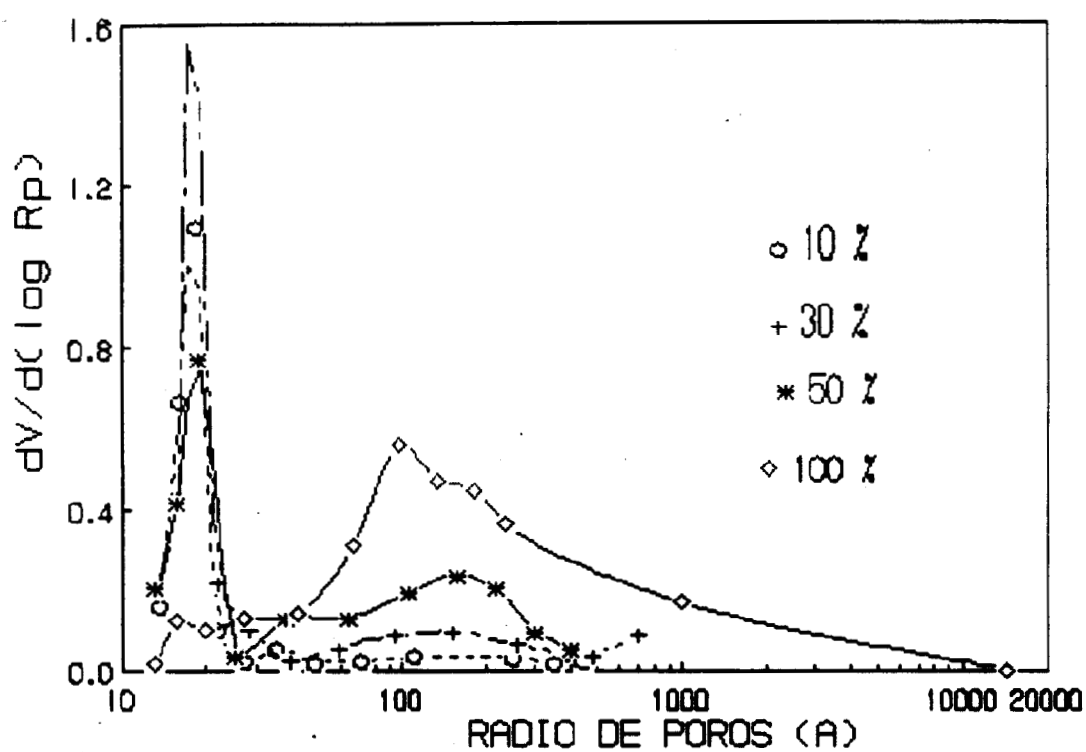


FIGURA 5.29 Distribuciones de poros por el método de Orr y Dalla Valle en función del porcentaje en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

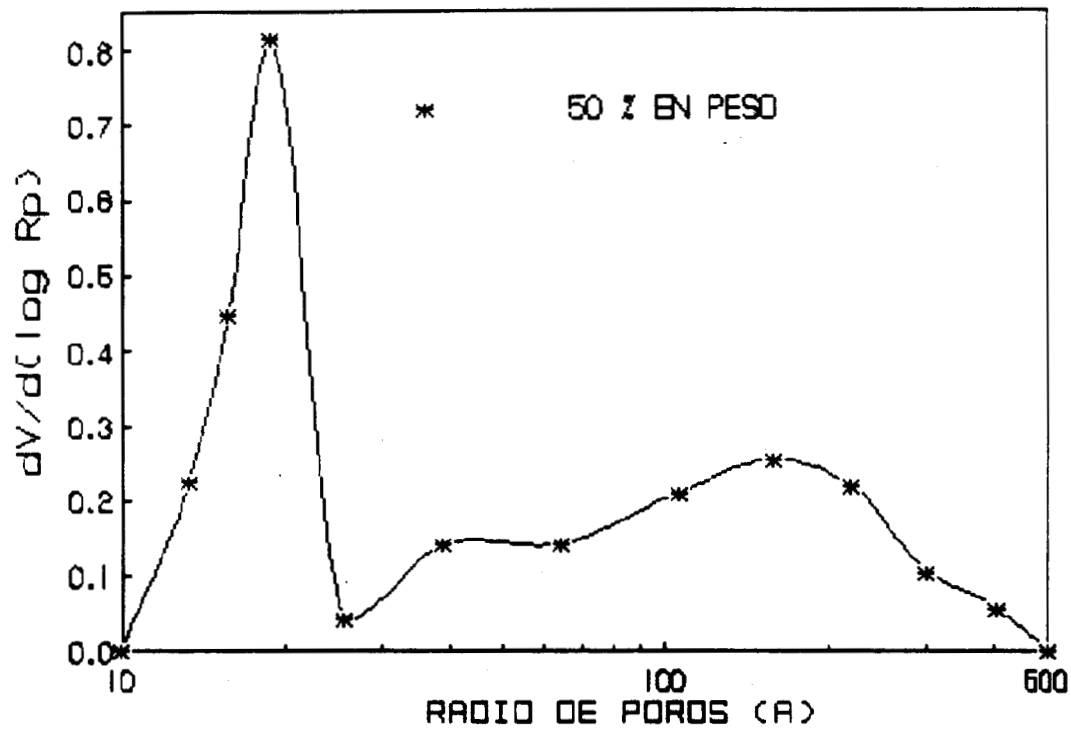


FIGURA 5.30 Distribución de poros por el método de Orr y Dalla Valle para el soporte A28 (50 % en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina, temperatura de calcinación = 550 °C).

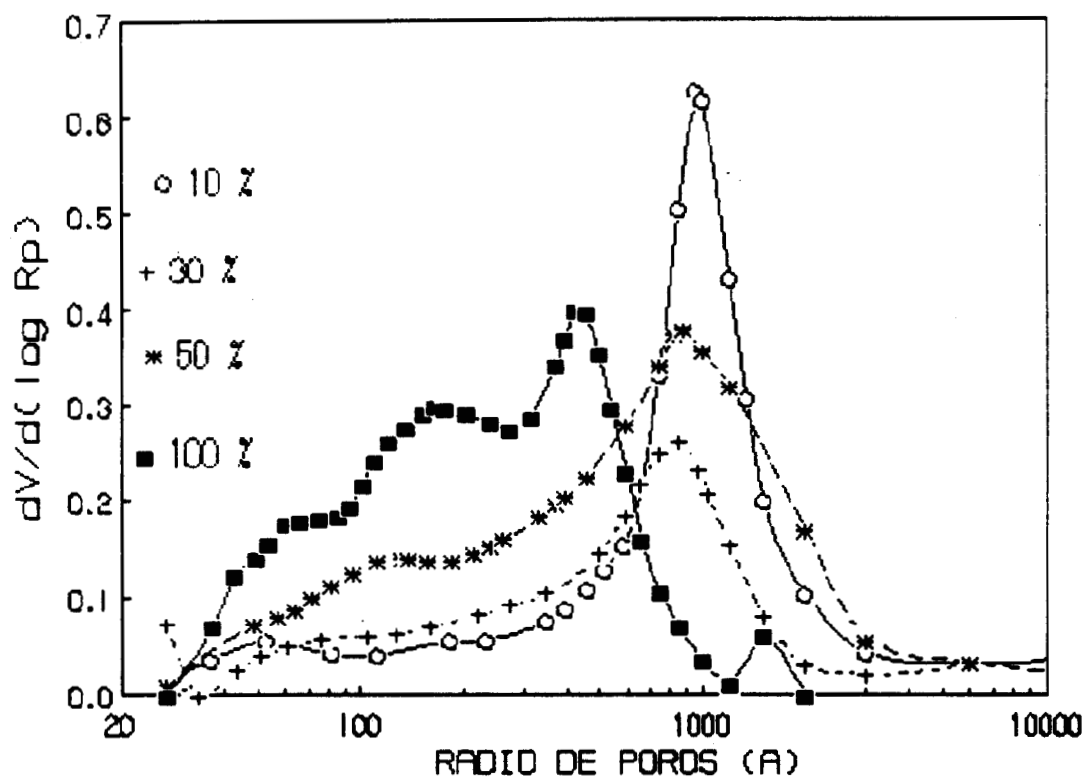


FIGURA 5.31 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

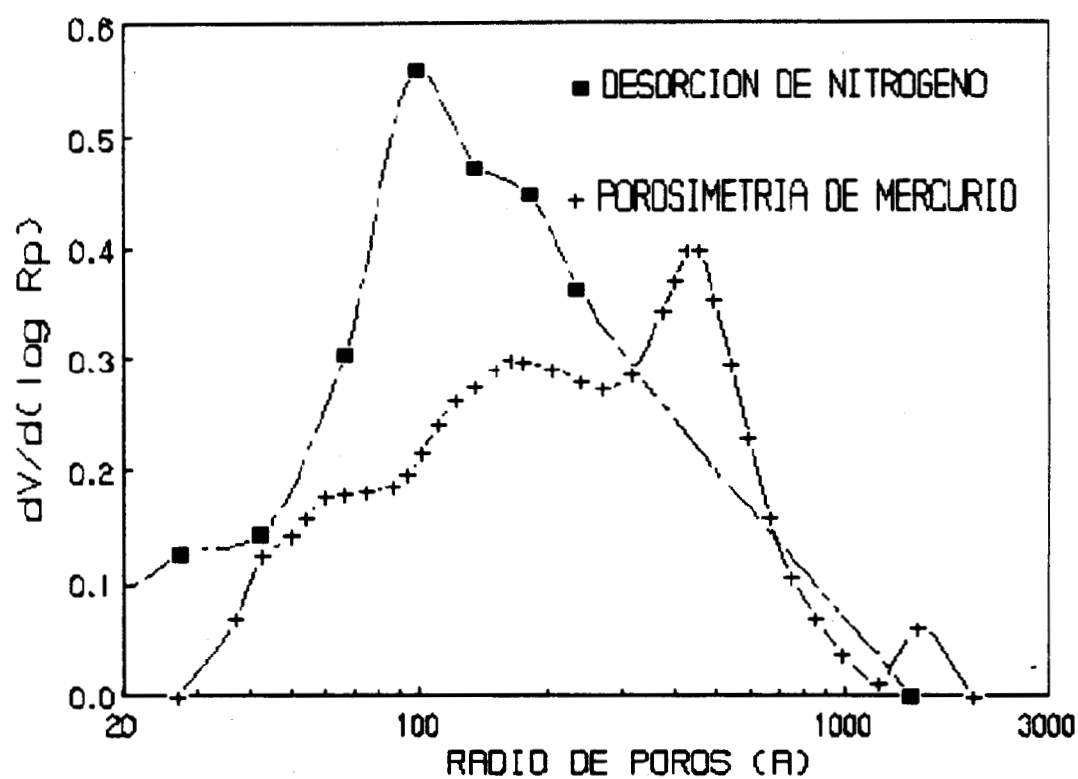


FIGURA 5.32 Comparación de las distribuciones de poros obtenidas por desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A47 preparado de sepiolita de España original, (temperatura de calcinación = 550 °C).

C). SEPIOLITA DE NEVADA

En la figura 5.33 se presentan las distribuciones de poros obtenidas por desorción de nitrógeno en función del % en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550°C. Se observa el mismo comportamiento que para las sepiolitas de Turquía café y España, hay un desarrollo en las modas de poros de 27 - 400 Å de radio y una disminución en la altura de las modas de los poros pequeños (10 - 27 Å de radio) con el incremento en el peso de componente adicionado.

Para el 50 y 70 % en peso de sepiolita se obtienen distribuciones de poros bimodales por el método de desorción de nitrógeno (ver figuras 5.34 y 5.35), sin embargo para el 70 % la distribución de poros contiene menor cantidad de poros pequeños (18 Å de radio medio de la moda).

En la figura 5.36 se presenta la variación de las distribuciones de macroporos en función del % en peso de sepiolita de Nevada y temperatura de calcinación de 550 °C. Se observa un desplazamiento en las distribuciones hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el peso de componente adicionado. Las distribuciones son más agudas que con las sepiolitas de Turquía café y España, sin embargo la distribución con amplitud grande de tamaños de poros para el 30 % en peso podría deberse a un volumen grande de NH_4OH al 2 % adicionado durante la plastificación de componentes (ver tabla V.1.3). Para el 90 % en peso las distribuciones obtenidas por desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio tienen buena concordancia (figura 5.37), puede decirse que cuando se incrementa la cantidad de sepiolita por arriba del 50 % en peso las distribuciones tienden a ser unimodales con tamaños de mesoporos cada vez más aproximados a los obtenidos de un soporte de sepiolita original.

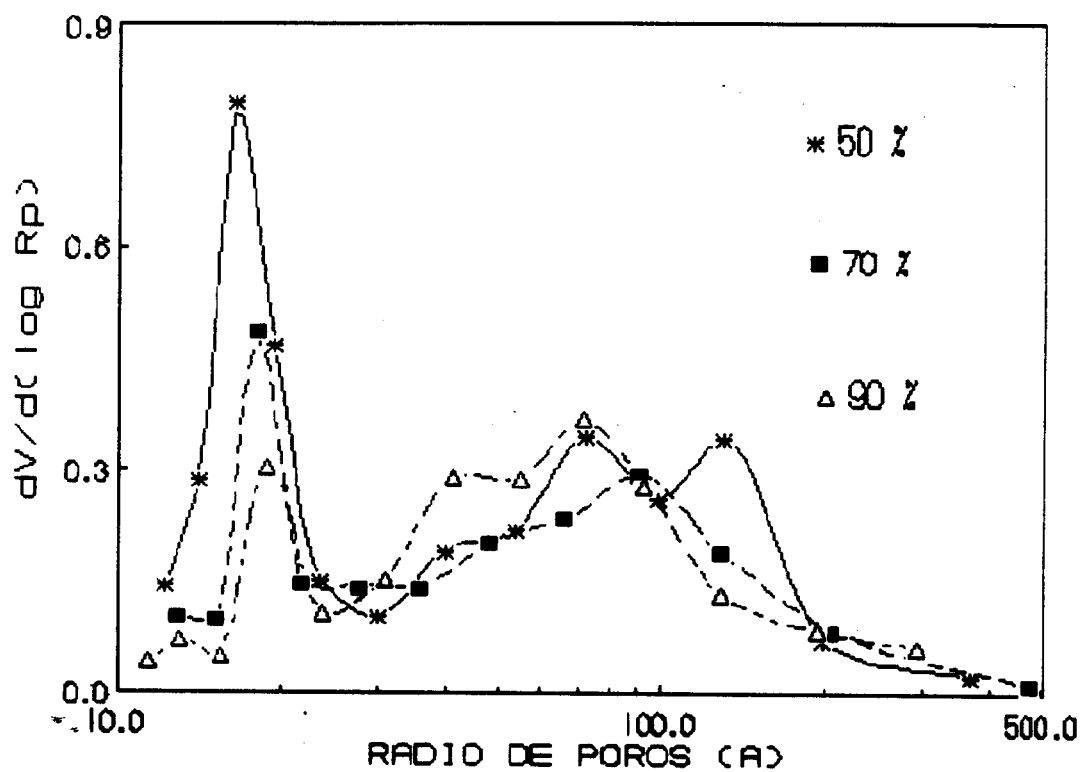


FIGURA 5.33 Distribuciones de poros por el método de Orr y DallaValle en función del porcentaje en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

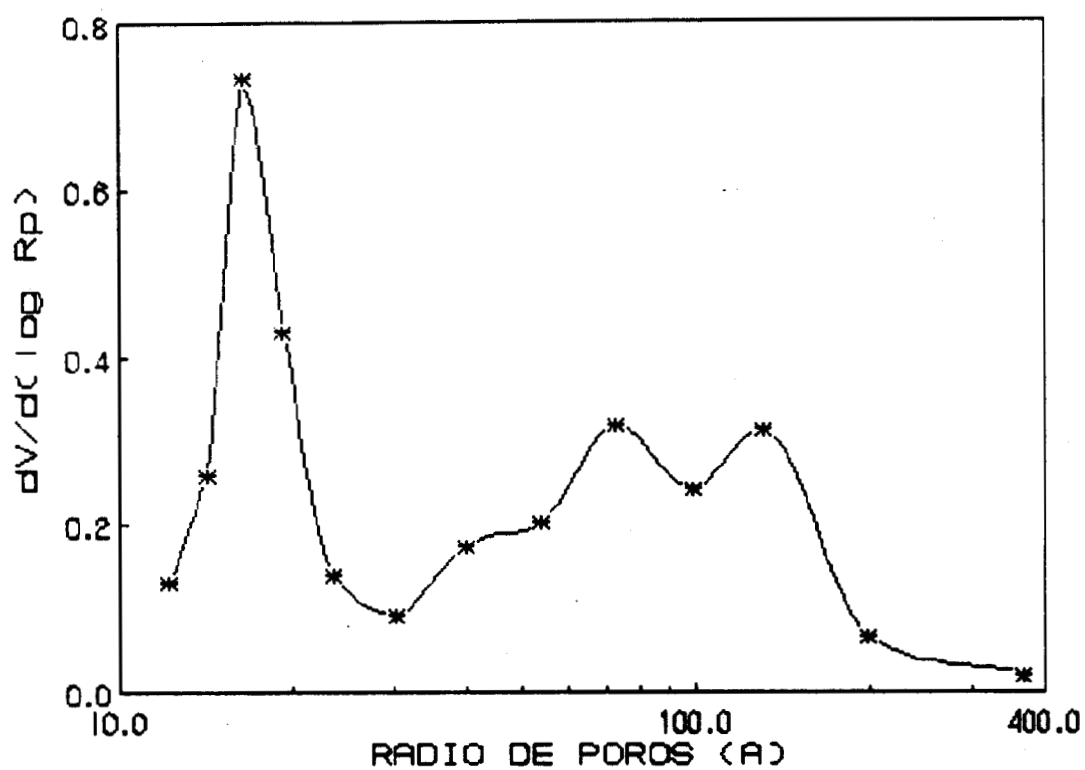


FIGURA 5.34 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A23 (50 % en peso de sepiolita de Nevada y temperatura de calcinación de 550 °C).

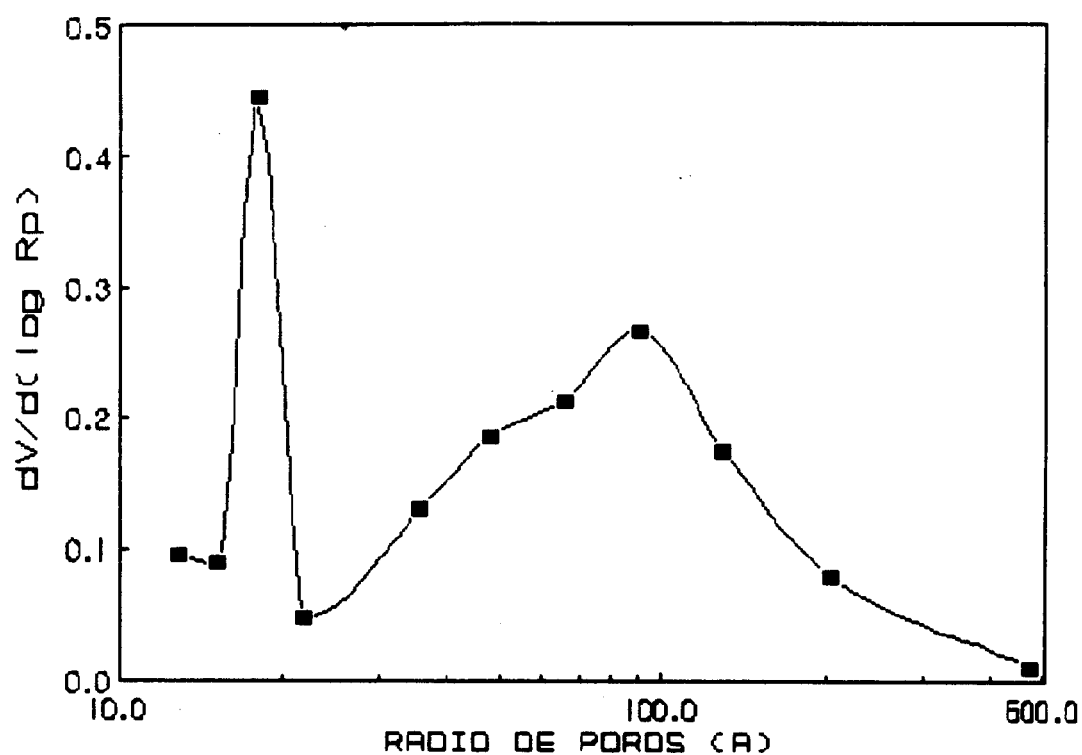


FIGURA 5.35 Distribución de poros por el método de Orr y Dallavalle para el soporte A25 (70 % de sepiolita de Nevada y temperatura de calcinación de 550 °C).

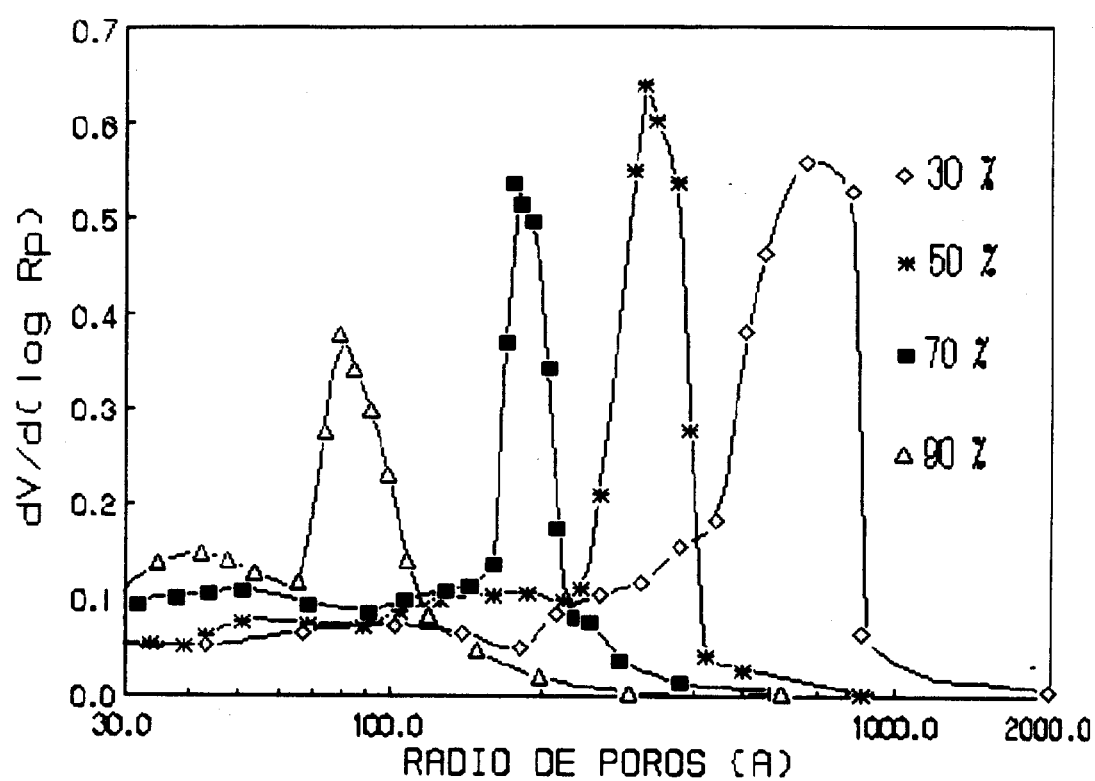


FIGURA 5.36 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

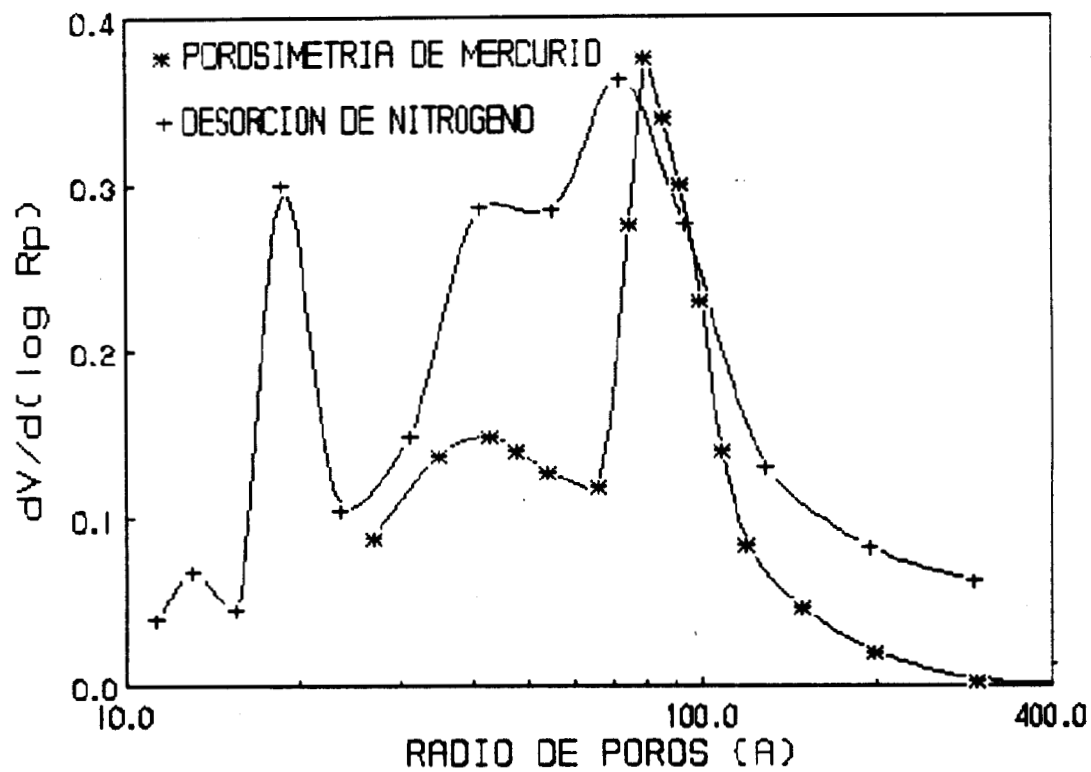


FIGURA 5.37 Comparación de las distribuciones de poros obtenidas por desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A29 (90 % en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

CAPITULO V

D). SEPIOLITA DE CHINA

En la figura 5.38 se presenta la variación en las distribuciones de poros por desorción de nitrógeno en función del % en peso de sepiolita de China. Para el 50 y 70 % en peso de sepiolita se obtienen distribuciones bimodales de tamaño de poros (ver figuras 5.39 y 5.40). En la figura 5.41 se ilustra la distribución unimodal para el 90 % en peso de sepiolita de China.

En la figura 5.42 se presentan las distribuciones de macroporos obtenidas mediante penetración de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina. Se observa el desplazamiento de las distribuciones hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el peso de sepiolita, lo cual podría deberse a un cambio en la forma y tamaño de los aglomerados producidos al disminuir el tiempo de mezclado (ver tabla V.1.4) y por lo tanto a un cambio en el tamaño de poro intersticial. Sin embargo las distribuciones de macroporos obtenidas por la incorporación de sepiolita de China en la alúmina fueron más agudas que para las sepiolitas de Turquía café y de España indicando un intervalo de poros más estrecho, lo cual se debe a que la estructura de la sepiolita de China (tipo α) posee únicamente espacios entre las fibras que originan poros de un cierto tamaño (ver figura 4.2). De esto se concluye que los bajos volúmenes de macroporos obtenidos con este material se debe a que no posee defectos reticulares, sin embargo es importante apuntar que el volumen de macroporos podría ser mejorado por el efecto de alguna de las variables involucradas en el método, como tipo y cantidad de las soluciones peptizantes o el tiempo de mezclado, así por ejemplo la distribución menos aguda (con amplio intervalo de tamaños de poros) para el 30 % en peso de sepiolita (ver figura 5.42) podría deberse a un volumen grande de NH_4OH al 2 % adicionado (ver tabla V.1.4).

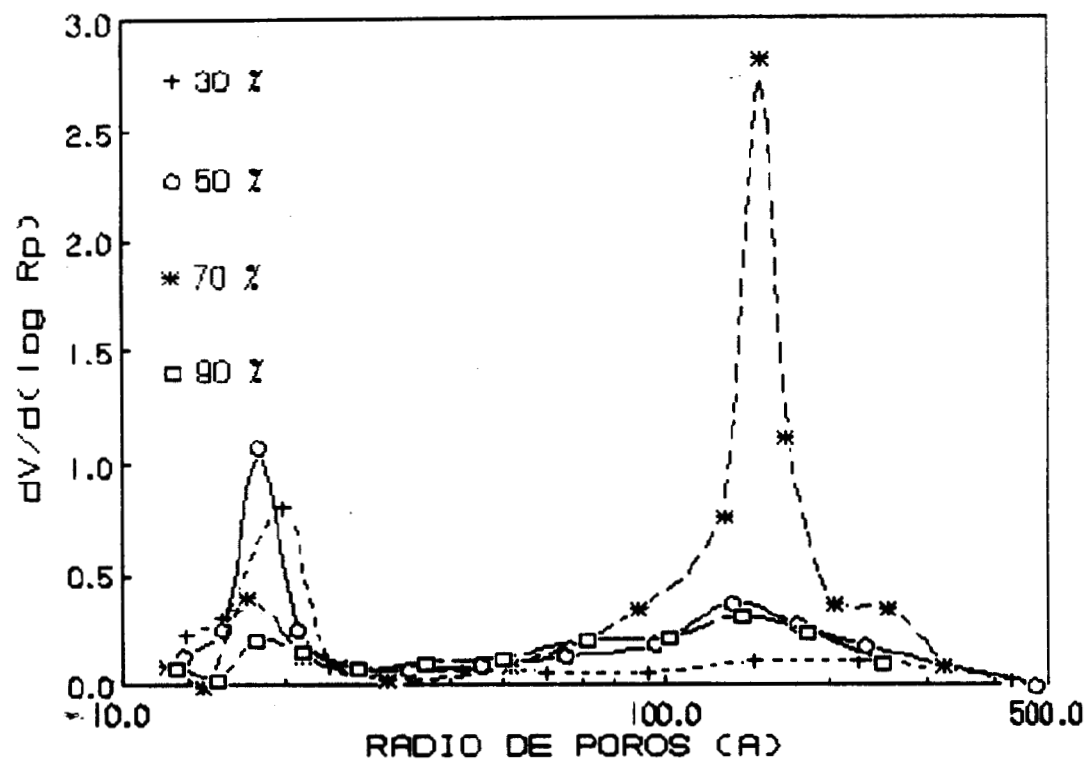


FIGURA 5.38 Distribuciones de poros por el método de Orr y DallaValle en función del porcentaje en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

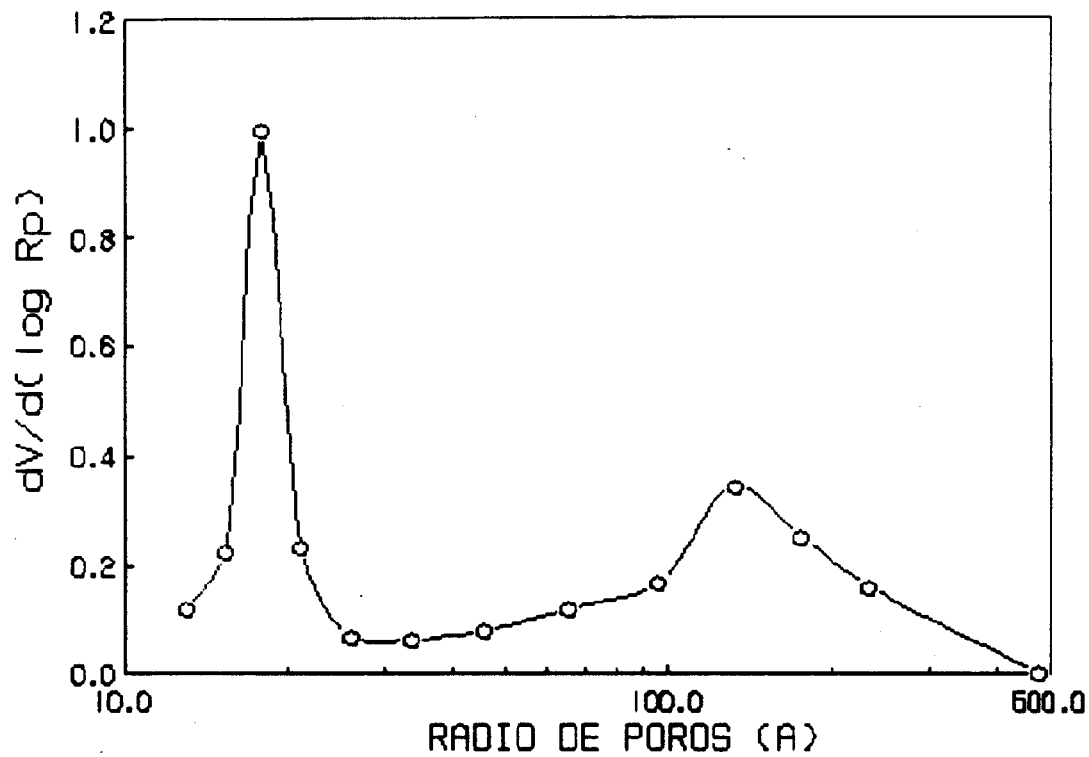


FIGURA 5.39 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A24 (50 % en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

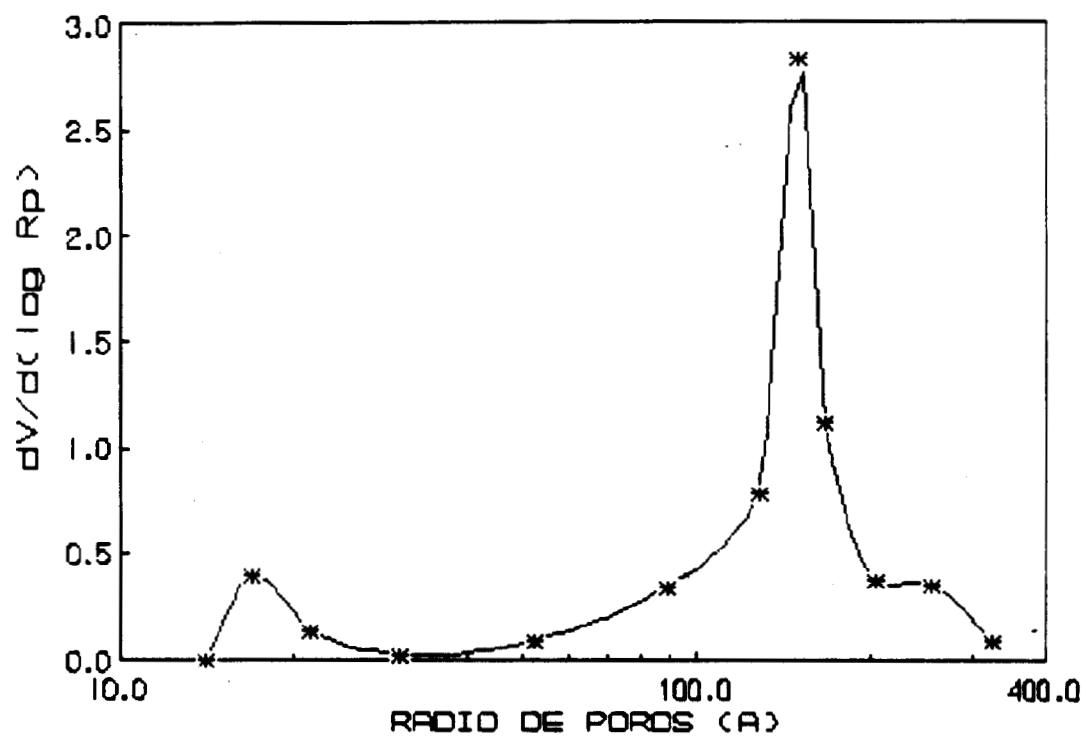


FIGURA 5.40 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A26 (70 % en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

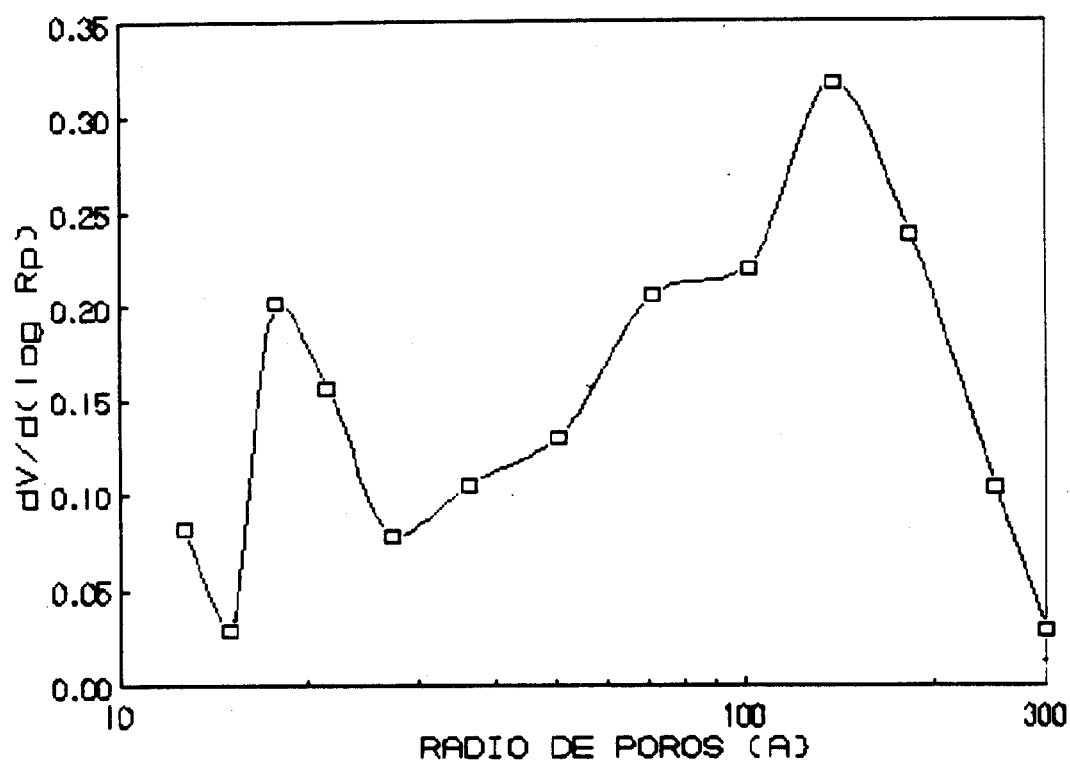


FIGURA 5.41 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A30 (90 % en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

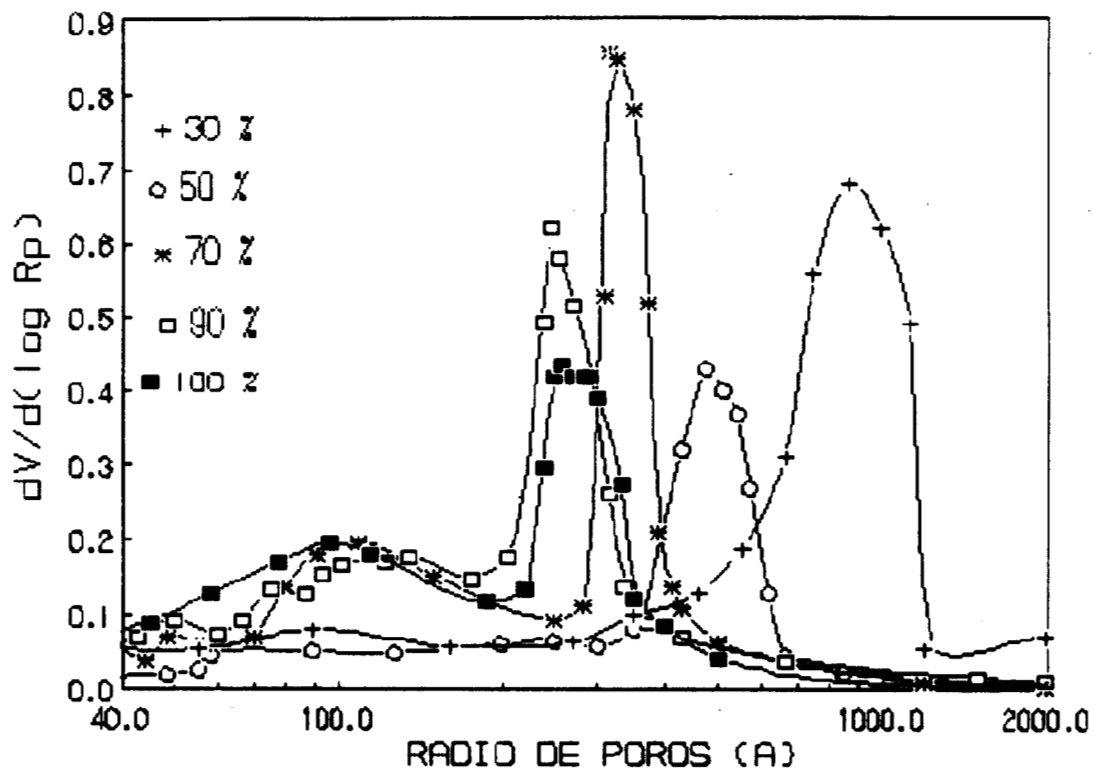


FIGURA 5.42 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

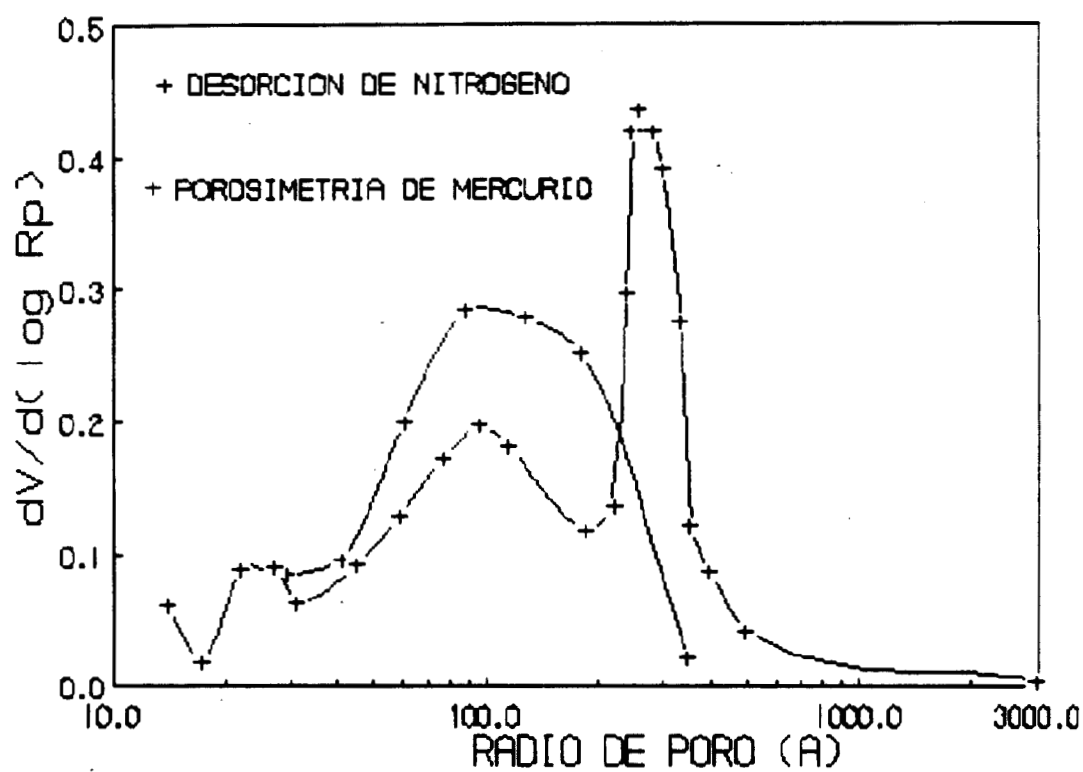


FIGURA 5.43 Comparación de las distribuciones de poros obtenidas por desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A45, preparado de sepiolita de China original y temperatura de calcinación de 550 °C).

E). SEPIOLITA DE TURQUIA BLANCA

En la figura 5.44 se presenta la variación de las distribuciones de poros obtenidas por desorción de nitrógeno para los soportes de alumina en función del % en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada en la alúmina. Se observa la disminución uniforme en el pico de mesoporos de 10 - 27 Å de radio pertenecientes a los poros de deshidratación de la alúmina, en cambio hay un desarrollo en las modas de poros de 27 - 500 Å, es decir que el desarrollo de los poros grandes en la alúmina puede controlarse por la cantidad en peso de sepiolita adicionada, para el 50 % en peso de sepiolita se obtuvo una distribución bimodal de poros por el método de desorción de nitrógeno, la cual se ilustra en la figura 5.45.

En la figura 5.46 se presenta la variación de las distribuciones de macroporos en soportes de alúmina en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada, se observa también el desplazamiento de la distribución de macroporos hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el porcentaje en peso de sepiolita. La moda de macroporos de aproximadamente 100 Å - 7000 Å de radio y un radio medio de 1000 Å para el 10 % en peso de sepiolita significa que mucha de la macroporosidad se debe a los vacíos intersticiales entre aglomerados de alúmina producidos por la incorporación de una pequeña cantidad de sepiolita. Con este tipo de sepiolita también se observaron tamaños de macroporos más grandes que los obtenidos con las sepiolitas de Nevada y China, lo cual se debe a las características particulares del material pues pertenece a las sepiolitas tipo β con muchos defectos reticulares en su estructura (ver figura 4.2).

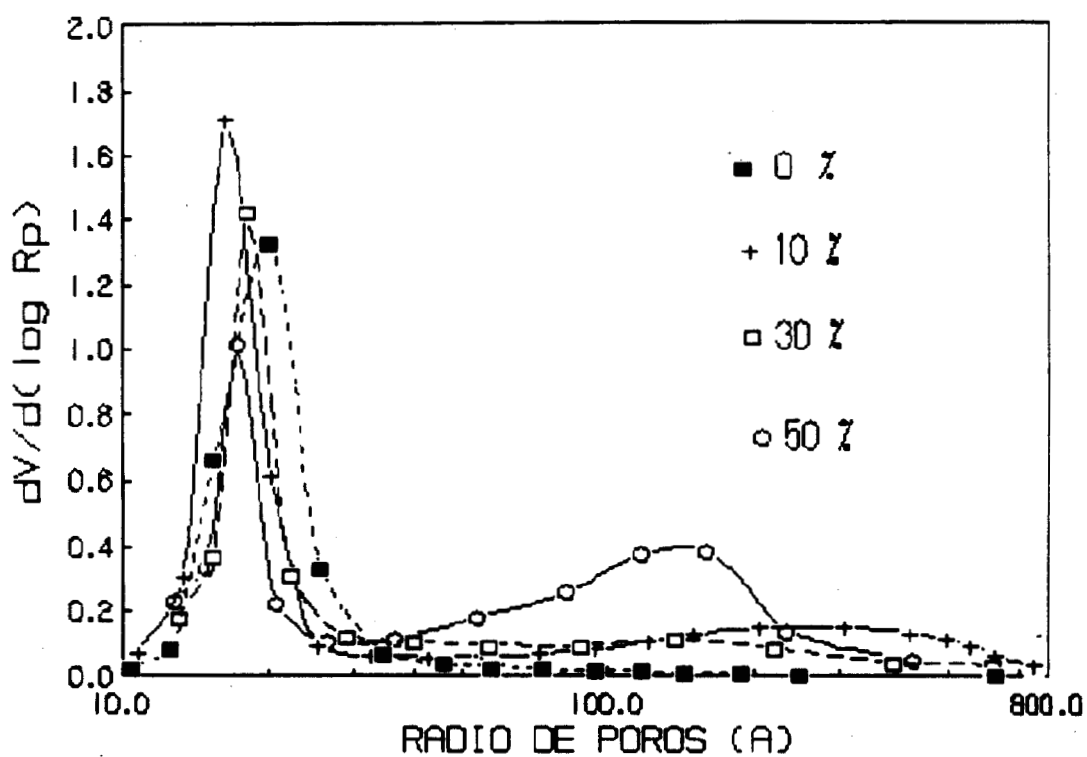


FIGURA 5.44 Distribuciones de poros por el método de Orr y DallaValle en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

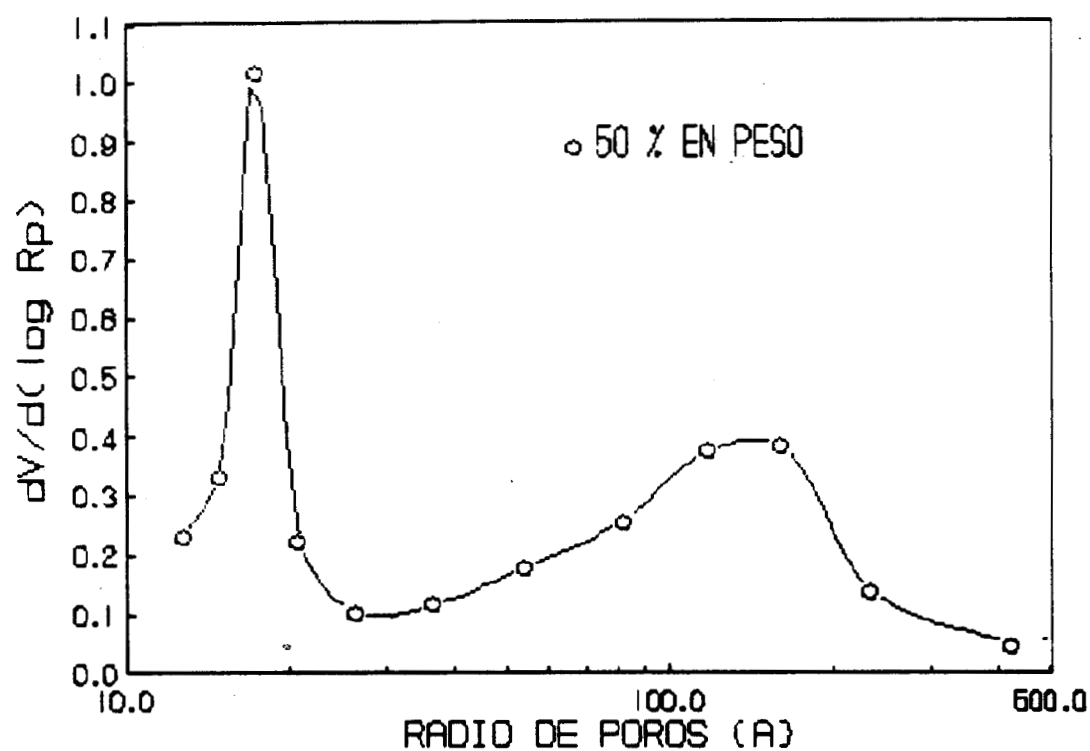


FIGURA 5.45 Distribución de poros popr el método de Orr y DallaValle para el soporte A40 (50 % en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

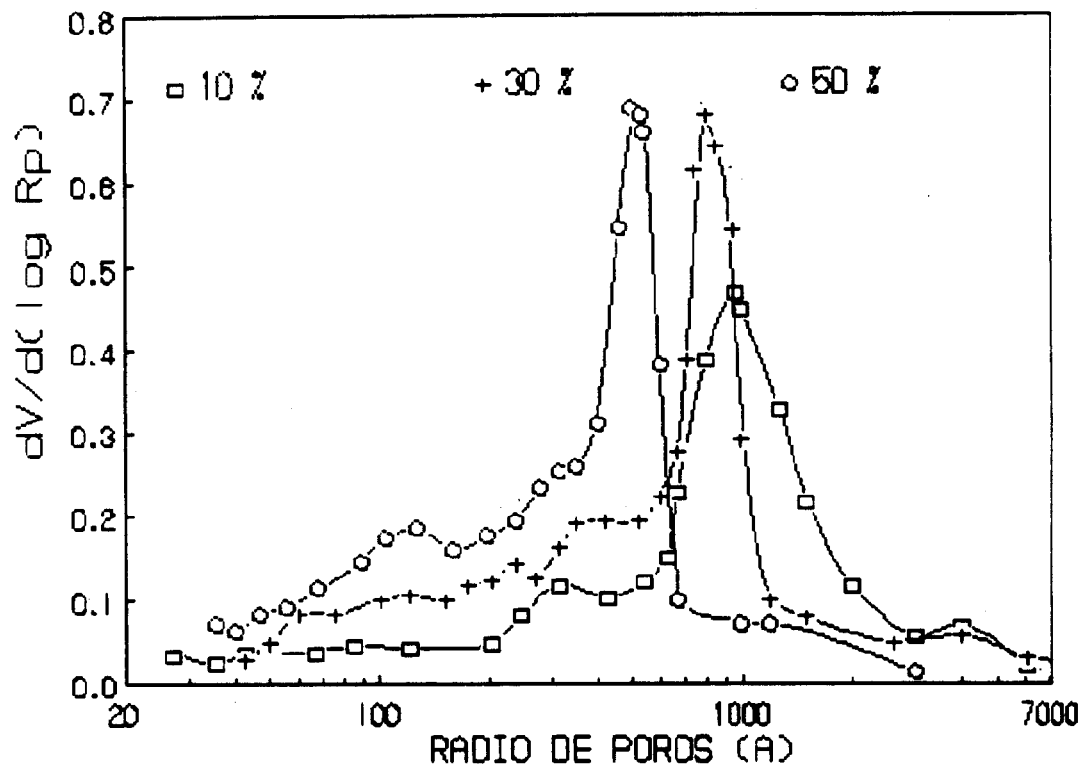


FIGURA 5.46 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de sepiolita de Turquía blanca incorporada en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

F). ATAGEL 50

En la figura 5.47 se presenta la variación en las distribuciones de poros en función del porciento en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina. Se observa la disminución uniforme en la moda de los poros de deshidratación de la alúmina lo cual indica que hay menor cantidad de poros de aproximadamente 10 - 30 Å de radio. En cambio para el 50 y 70 % de atagel 50 se obtienen distribuciones de poros bimodales (figuras 5.48, 5.49).

En la figura 5.50 se presenta la variación en las distribuciones de macroporos de soportes de alúmina en función del porciento en peso de atagel 50. Se observa una gran cantidad de macroporos aún para el 10 % de atagel, la cual podría deberse al igual que para las sepiolitas a los vacíos intersticiales entre los aglomerados ligados por la adición de una pequeña cantidad de atagel 50, sin embargo para el 30, 50 y 70 %, la macroporosidad del soporte se debería básicamente a la incorporación de la estructura de la atapulguita. El desplazamiento de las distribuciones hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el peso de atagel podría deberse al amontonamiento de agregados de fibras de atapulguita, que proporciona espacios vacíos de menor tamaño, lo cual podría también estar relacionado con la disminución de los tiempos de mezclado (ver tabla V.1.6).

Entonces las distribuciones de poros en los soportes de alúmina pueden controlarse por la cantidad en peso del atagel 50 adicionado, así por ejemplo si se requiere un soporte que tenga una elevada área superficial para que proporcione un catalizador final muy activo para la hidrodeshidrosulfuración de hidrocarburos pesados, entonces basta adicionar de 10 al 30 % en peso de atagel 50. En cambio si queremos controlar el tamaño de los poros pequeños (18 - 30 Å de radio) hacia tamaños más grandes (30 - 400 Å de radio) como se requiere para catalizadores de hidrodemetalación entonces debemos incrementar la cantidad de 50 a 70 % en peso de atagel 50.

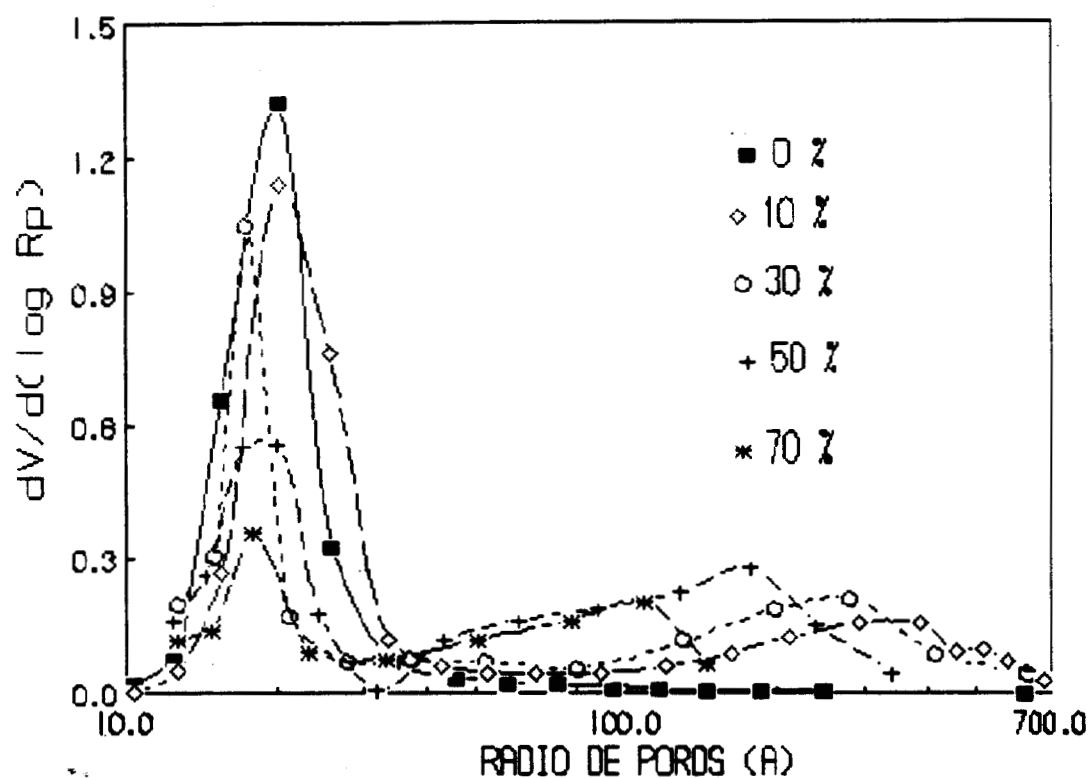


FIGURA 5.47 Distribuciones de poros por el método de Orr y DallaValle en función del porcentaje en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

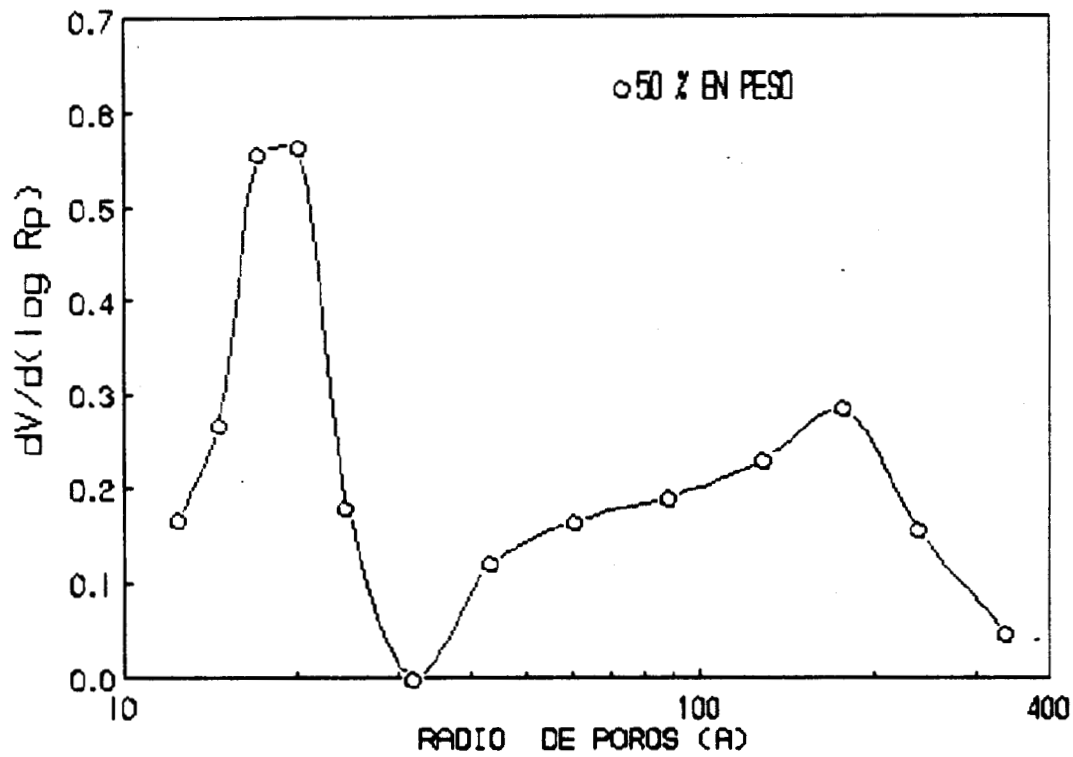


FIGURA 5.48 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte EP7 (50 % en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación = 550 °C).

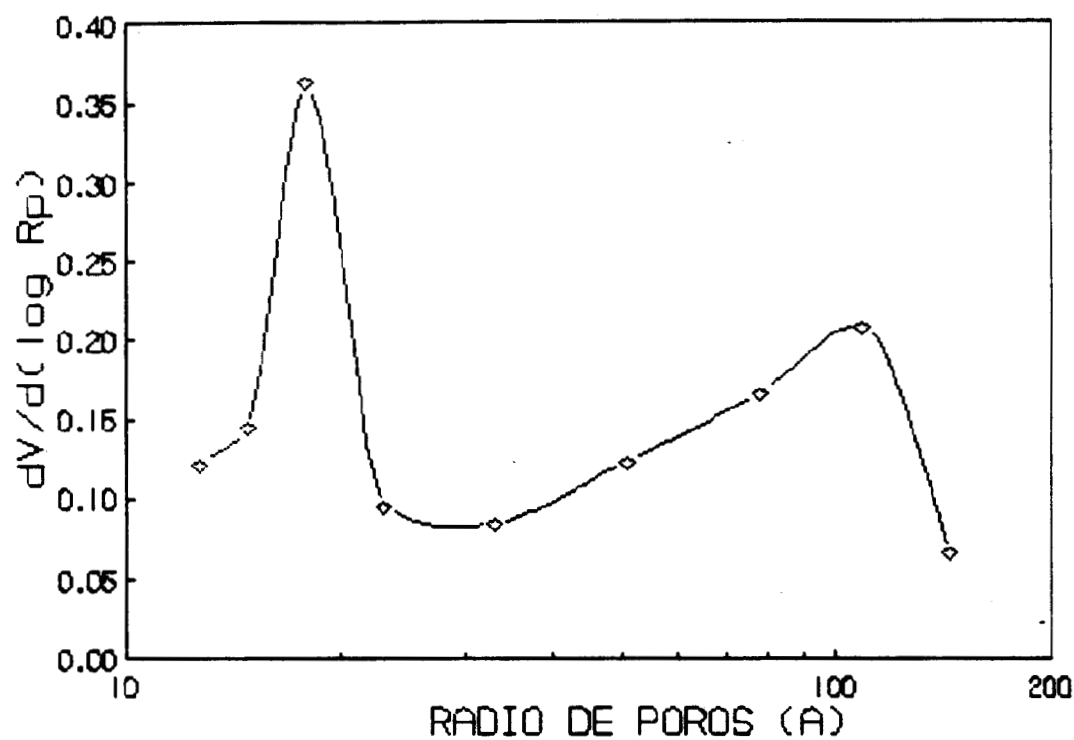


FIGURA 5.49 Distribución de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A31 (70 % en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación = 550 °C),

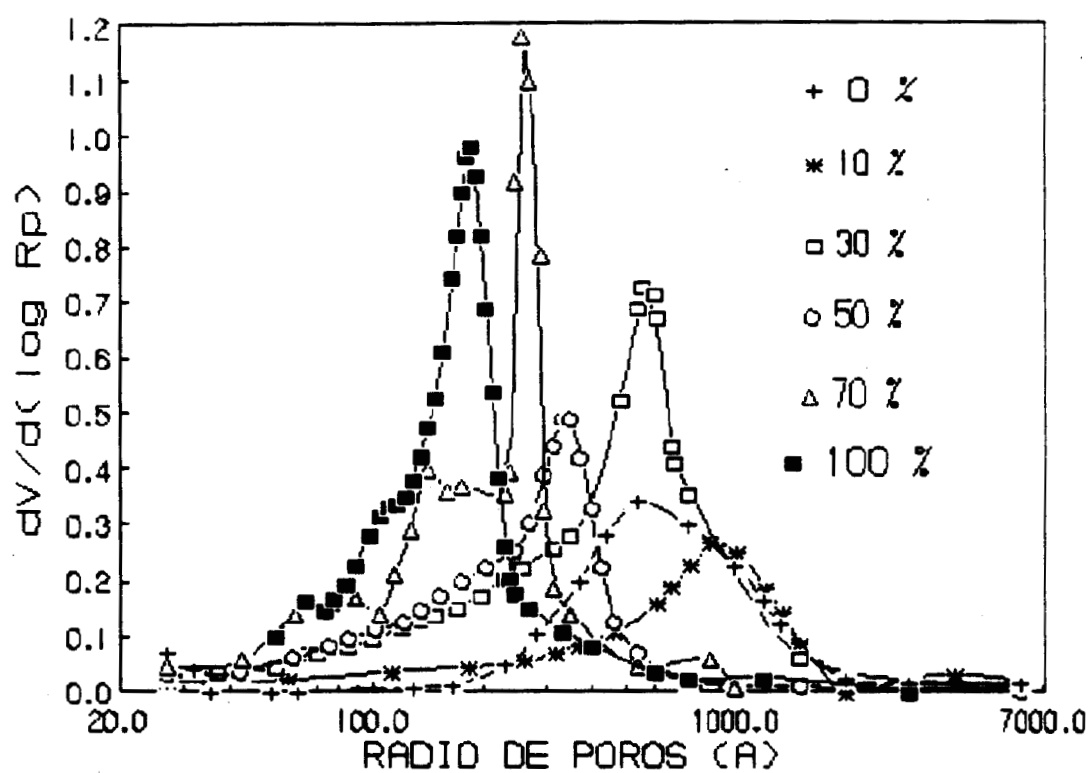


FIGURA 5.50 Distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio en función del porcentaje en peso de atigel 50 incorporado en la alúmina, (temperatura de calcinación = 550 °C).

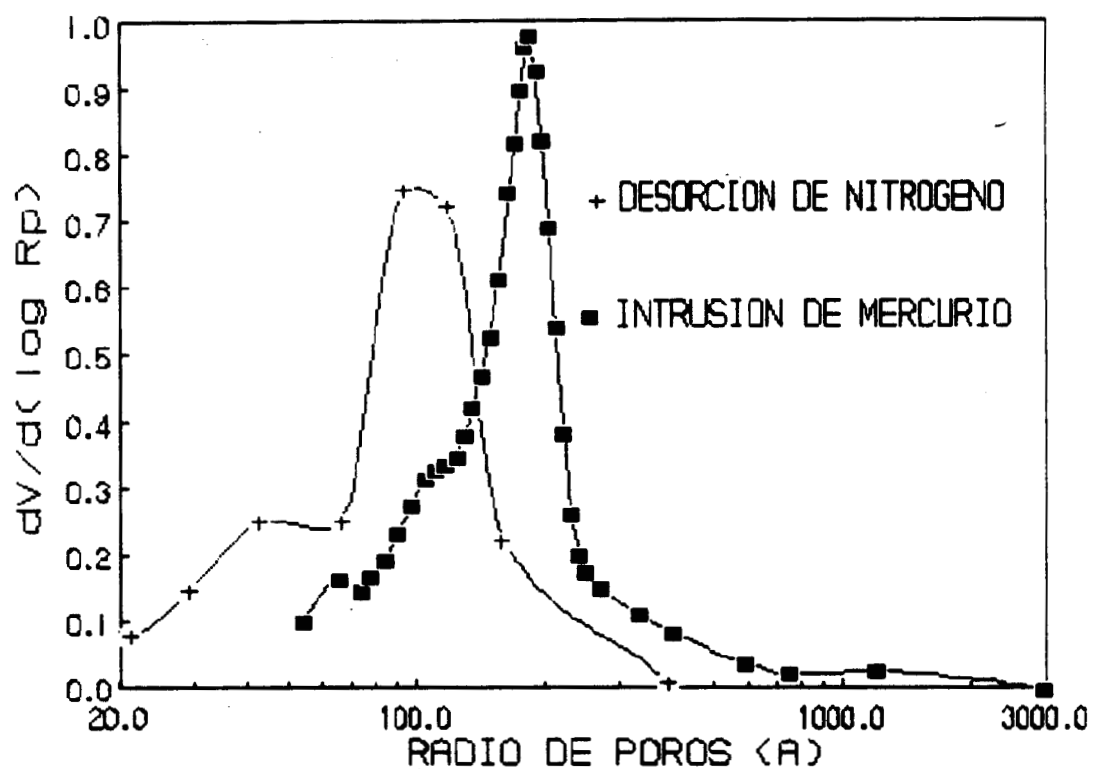


FIGURA 5.51 Comparación de las distribuciones de poros obtenidas por los métodos de desorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio para el soporte A46 preparado de atagel 50 original, (temperatura de calcinación = 550 °C).

CAPITULO V

V.2.2.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION SOBRE LAS DISTRIBUCIONES BIMODALES DE POROS.

A fin de estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la porosidad y las distribuciones de poros, en la tabla V.2.7 se presentan resultados de caracterización de soportes calcinados a 550 y 700 °C. Debido a que las distribuciones bimodales de poros obtenidas por el método de desorción de nitrógeno se presentaron para cantidades en peso entre 50 y 70 % de mineral de arcilla incorporado en la alúmina, únicamente se discute dicho efecto para el 50 % en peso.

TABLA V.2.7 DATOS DE CARACTERIZACION PARA EL 50 % EN PESO DE MINERAL DE ARCILLA INCORPORADO EN LA ALUMINA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

SOPORTE	TEMPERATURA DE CALCINACION (°C)	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE MESOPOROS 10<Rp<250Å (cc/g)	VOLUMEN DE MACROPOROS Rp>250 Å (cc/g)	VOLUMEN DE POROS TOTAL (cc/g)
A23	550	155.0	0.29	0.22	0.51
	700	154.5	0.27	0.26	0.53
A24	550	136.0	0.19	0.20	0.39
	700	127.0	0.25	0.39	0.64
A27	550	222.0	0.41	0.39	0.80
	700	199.0	0.45	0.42	0.87
A28	550	176.0	0.32	0.49	0.81
	700	152.0	0.34	0.52	0.86
EP7	550	172.0	0.32	0.24	0.56
	700	152.0	0.41	0.44	0.85

A23: 50 % en peso de sepiolita de Nevada; A24: 50 % en peso de sepiolita de China; A27: 50 % en peso de sepiolita de Turquía café; A28: 50 % en peso de sepiolita de España; EP7: 50 % en peso de atagel 50.

CAPITULO V

Como se observa en la tabla V.2.7, para los soportes A23 (50 % en peso de sepiolita de Nevada), A27 (50 % en peso de sepiolita de Turquía café) y A28 (50 % en peso de sepiolita de España) el volumen de macroporos aumenta en 4 - 9 % con el incremento de la temperatura de calcinación de 550 °C a 700 °C, mientras que para los soportes A24 (50 % de sepiolita de China) y EP7 (50 % en peso de atagel 50) los incrementos en el volumen de macroporos fueron considerables (52 - 64 %), lo cual indica que la variación del volumen de macroporos de los soportes con el aumento de la temperatura de calcinación depende del tipo de mineral de arcilla incorporado en la alúmina.

Por otra parte para los soportes A27 y A28 se observó muy poco incremento en los volúmenes de mesoporos con el aumento de la temperatura de calcinación, los incrementos fueron entre el 6.3 y 9.8 %. Para los soportes A24 y EP7 el volumen de mesoporos se incrementó en 36 y 28 % respectivamente, mientras que para el soporte A23 se observó una pérdida en el volumen de mesoporos de 7.0 %. De la misma forma la variación en el volumen de mesoporos con la temperatura de calcinación depende del material.

Las diferencias en área superficial específica a 550 °C y 700 °C no es significativa lo que indica que no hay pérdida considerable de área superficial específica con el incremento de la temperatura de calcinación, el porcentaje fué del 0.3 % para el soporte A23 y 12 % para el soporte EP7.

Algunas de las distribuciones bimodales de alúmina por el método de desorción de nitrógeno se mejoran (ver figuras 5.53, 5.55 y 5.56). Por otra parte como se ilustra en las figuras 5.57 a 5.61, en las distribuciones de macroporos de soportes calcinados a 700 °C las amplitudes de las modas se incrementan como resultado de los mayores volúmenes de macroporos obtenidos cuando son calcinados a la temperatura de 700 °C.

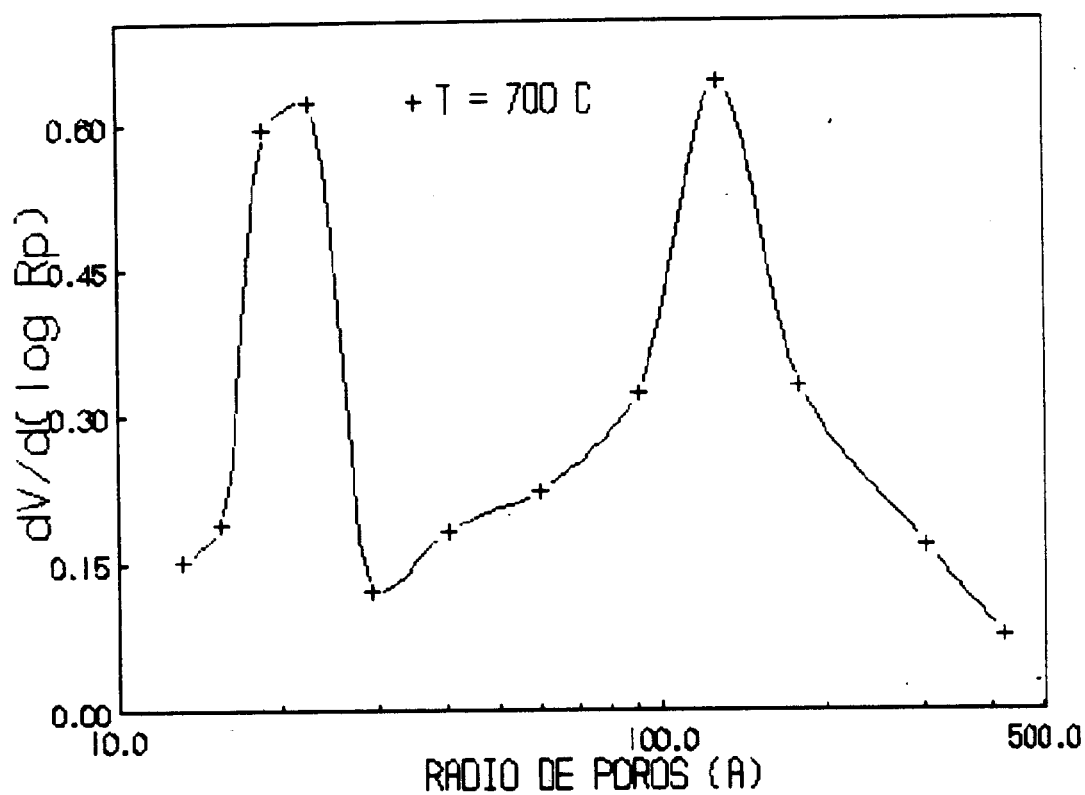


FIGURA 5.52 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte A27 (50 % en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 700 °C).

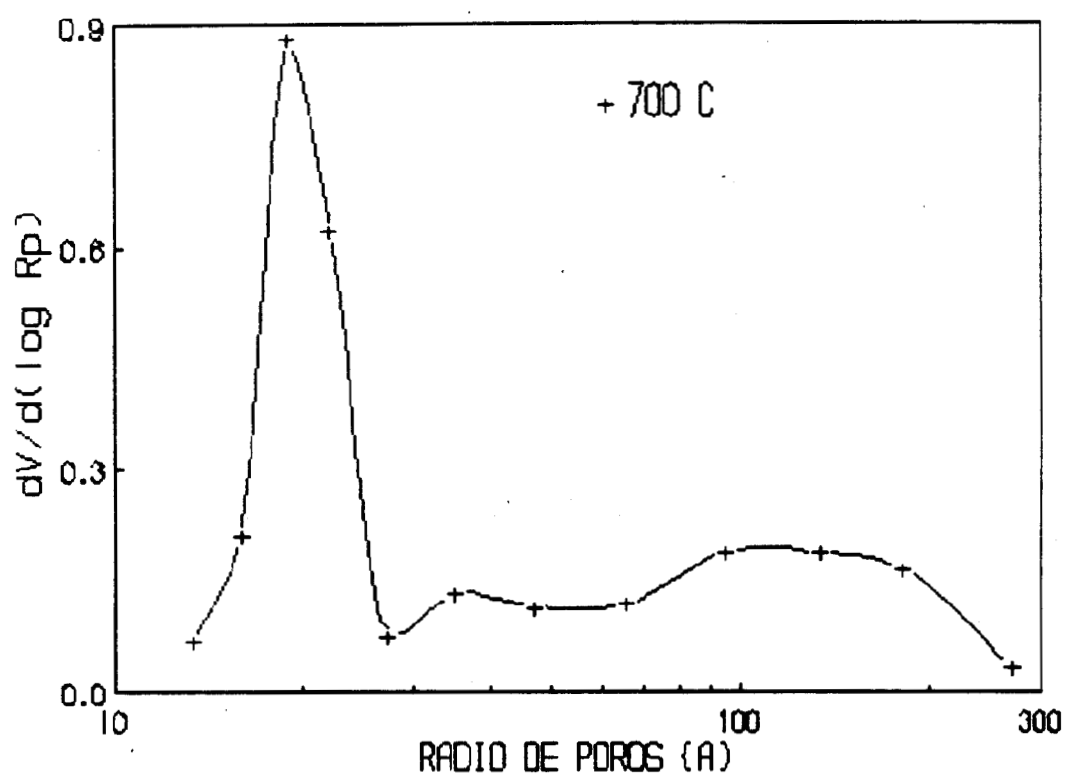


FIGURA 5.53 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte A28 (50 % en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 700 °C).

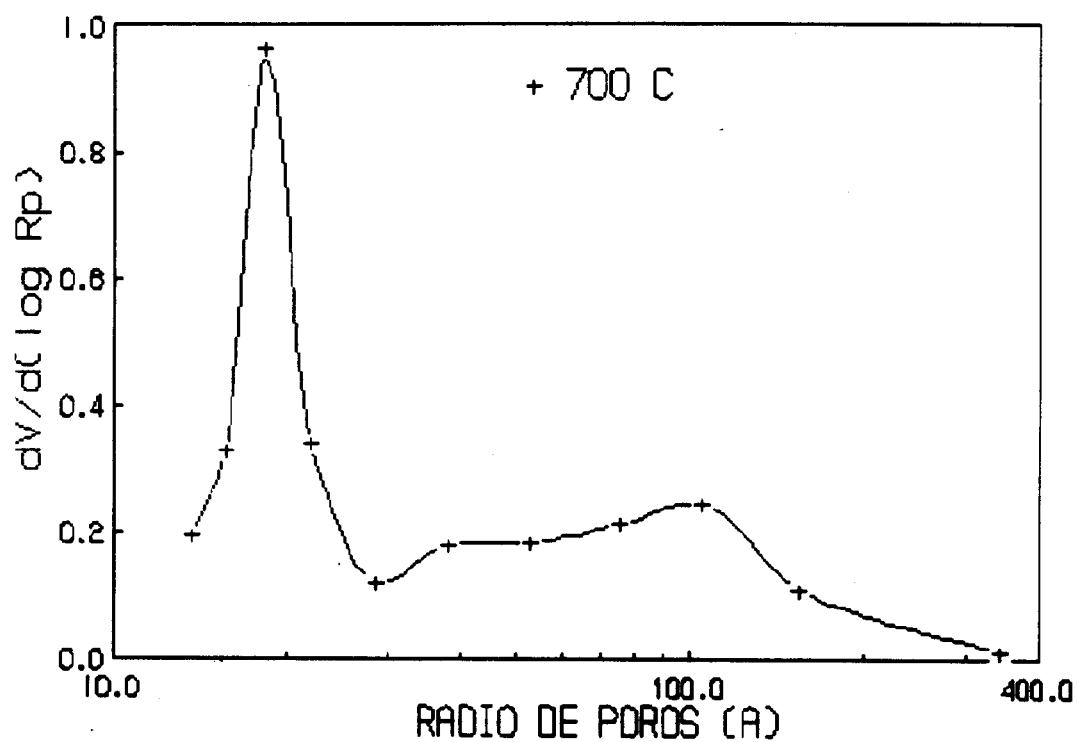


FIGURA 5.54 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte A23 (50 % en peso de sepiolita de Nevada y temperatura de calcinación de 550 °C).

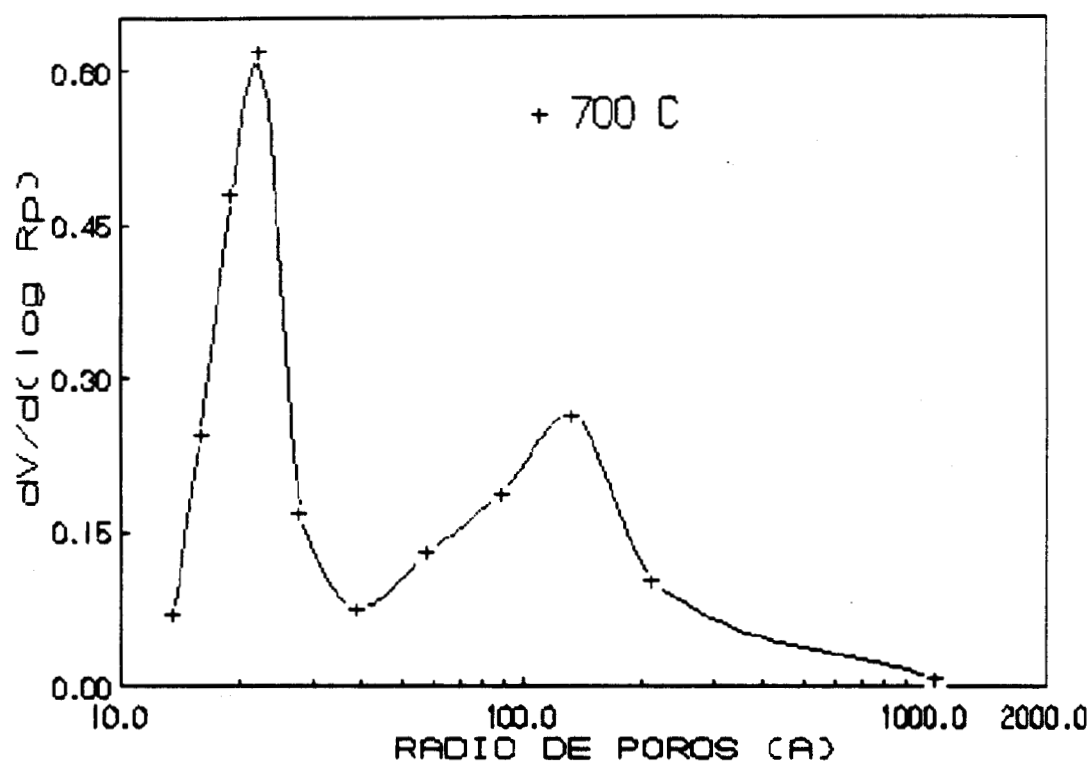


FIGURA 5.55 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte A24 (50 5 en peso de sepiolita de China y temperatura de calcinación de 550°C).

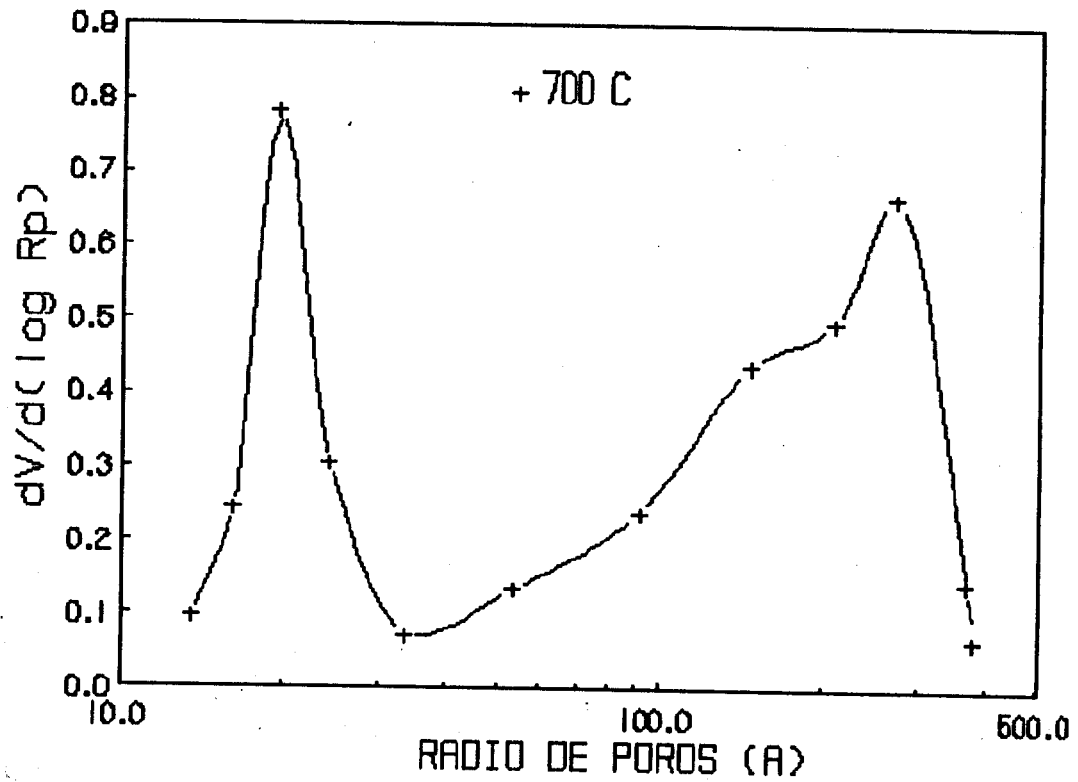


FIGURA 5.56 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte EP7 (50 % en peso de atagel 50 y temperatura de calcinación de 700°C).

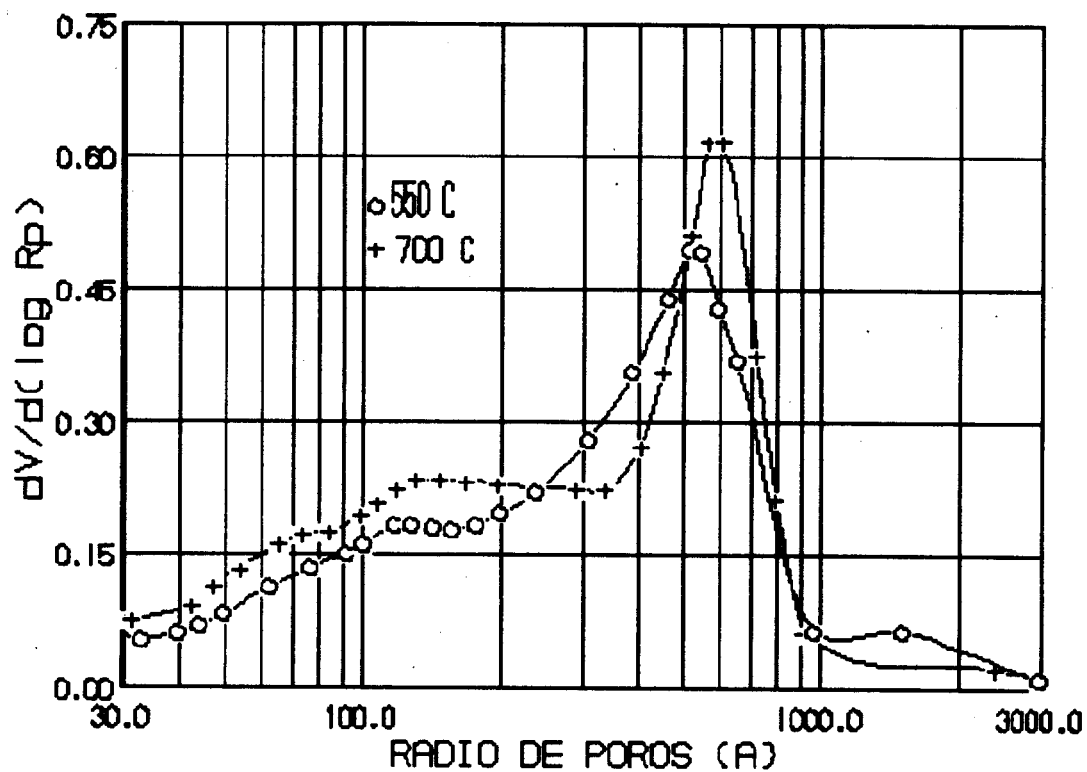


FIGURA 5.57 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio para el soporte A27 (50 % en peso de sepiolita de Turquía café incorporada en la alúmina).

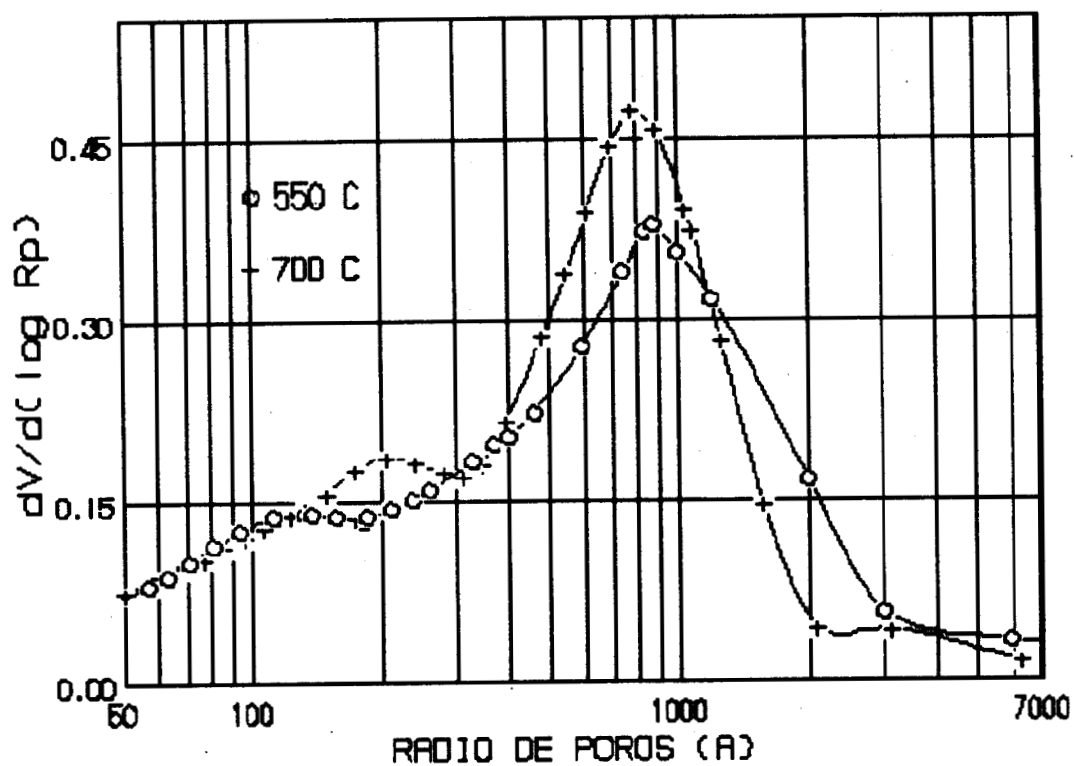


FIGURA 5.58 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio para el soporte A28 (50 % en peso de sepiolita de España incorporada en la alúmina).

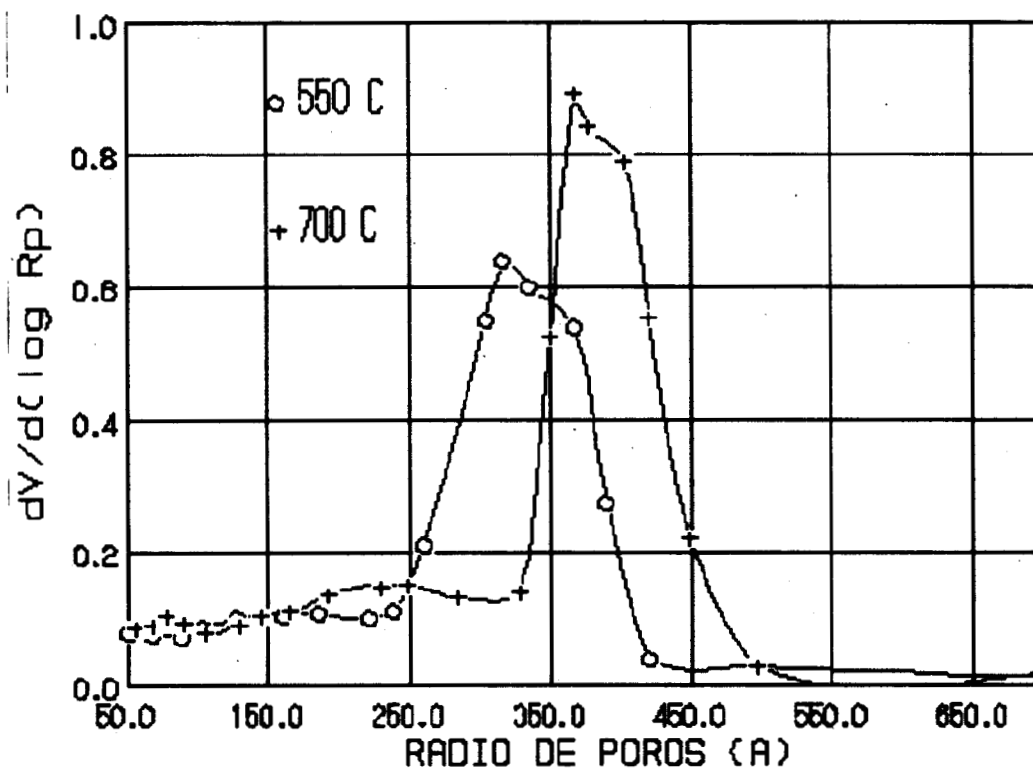


FIGURA 5.59 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio para el soporte A23 (50 % en peso de sepiolita de Nevada incorporada en la alúmina).

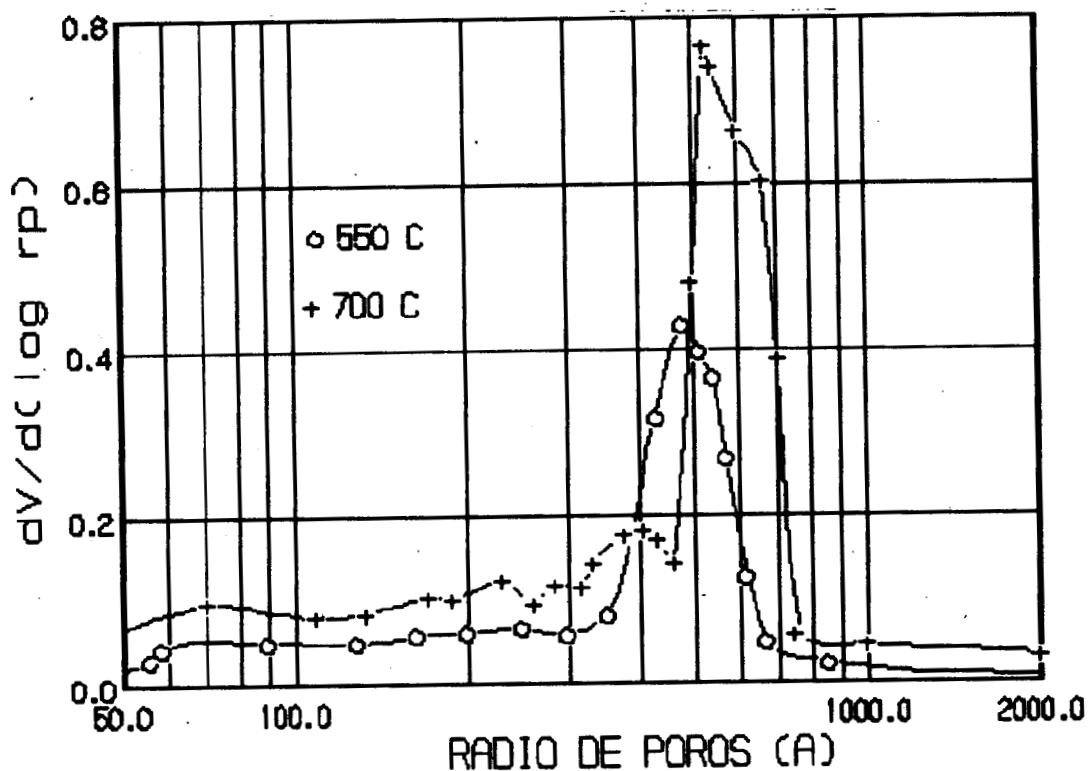


FIGURA 5.60 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio para el soporte A24 (50 % en peso de sepiolita de China incorporada en la alúmina).

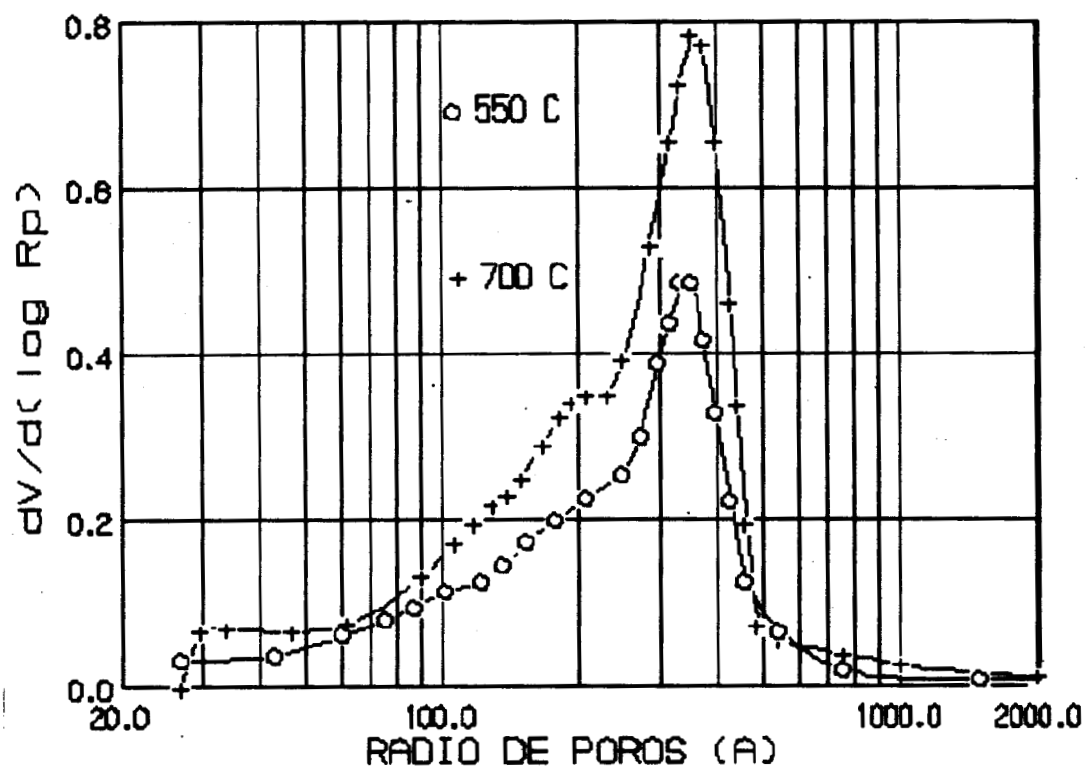


FIGURA 5.61 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las distribuciones de poros por el método de porosimetría de mercurio para el soporte EP7 (50 % en peso de atagel 50 incorporado en la alúmina).

CAPITULO V

V.2.3 Efecto del por ciento en peso de material de origen orgánico incorporado en la alúmina.

En las tablas V.2.8 - V.2.11 se presentan datos de caracterización de los soportes de alúmina preparados con la incorporación de negro de humo, se reportan en función del por ciento en peso de componente. Debido a la fragilidad de estos soportes ya que fueron destruidos por la elevada presión de penetración de mercurio, fueron caracterizados únicamente por el método de adsorción física de nitrógeno.

TABLA V.2.8 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE DE NEGRO DE HUMO HA-10, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO HA-10	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE POROS POR DESORCION DE NITROGENO (cc/g)
A07	0	175.0	0.28
A10	10	289.0	0.46
A15	30	305.0	0.20
A16	50	210.0	0.24

CAPITULO V

TABLA V.2.9 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO N-234, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO HA-10	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE POROS POR DESORCION DE NITROGENO (cc/g)
A07	0	175.0	0.28
A33	10	215.0	0.32
A34	40	300.0	0.30
A41	55	163.5	0.16

TABLA V.2.10 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE NEGRO DE HUMO N-339, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE NEGRO DE HUMO N-339	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE POROS POR DESORCION DE NITROGENO (cc/g)
A07	0	175.0	0.28
A35	10	237.0	0.29
A36	20	277.0	0.21
A42	50	202.0	0.22

CAPITULO V

TABLA V.2.11 DATOS DE CARACTERIZACION DE SOPORTES DE ALUMINA CON LA INCORPORACION DE DOS COMPONENTES, (Temperatura de calcinación = 550 °C).

SOPORTE	% EN PESO DE COMPONENTE 1	% EN PESO DE COMPONENTE 2	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN DE POROS POR DESORCION DE NITROGENO (cc/g)
A17	10 % de sepiolita de Turquía café	20 % de negro de humo HA-10	250.0	0.21
A18	10 % de bengel 31	20 % de negro de humo HA-10	200.0	0.19
A55	50 % de atagel 50	50 % de negro de humo N-339	102.0	0.28

NOTA: En el soporte A55 no se adicionaron los componentes en la alúmina, fué un soporte de atagel 50 con la incorporación de negro de humo N-339.

V.2.3.1 Análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno.

En las figuras 5.72 y 5.73 se presentan algunas isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas con la incorporación de materiales de origen orgánico. Las dos isotermas son del tipo IV en la clasificación de Brunauer⁽⁶⁹⁾, sin embargo la mayor proyección vertical al final de la isoterma para el soporte A10 (10 % en peso de negro de humo HA-10) demuestra la presencia de poros grandes o macroporos de Dubinin⁽⁷²⁾, los cuales resultan de la expulsión del negro de humo durante la calcinación.

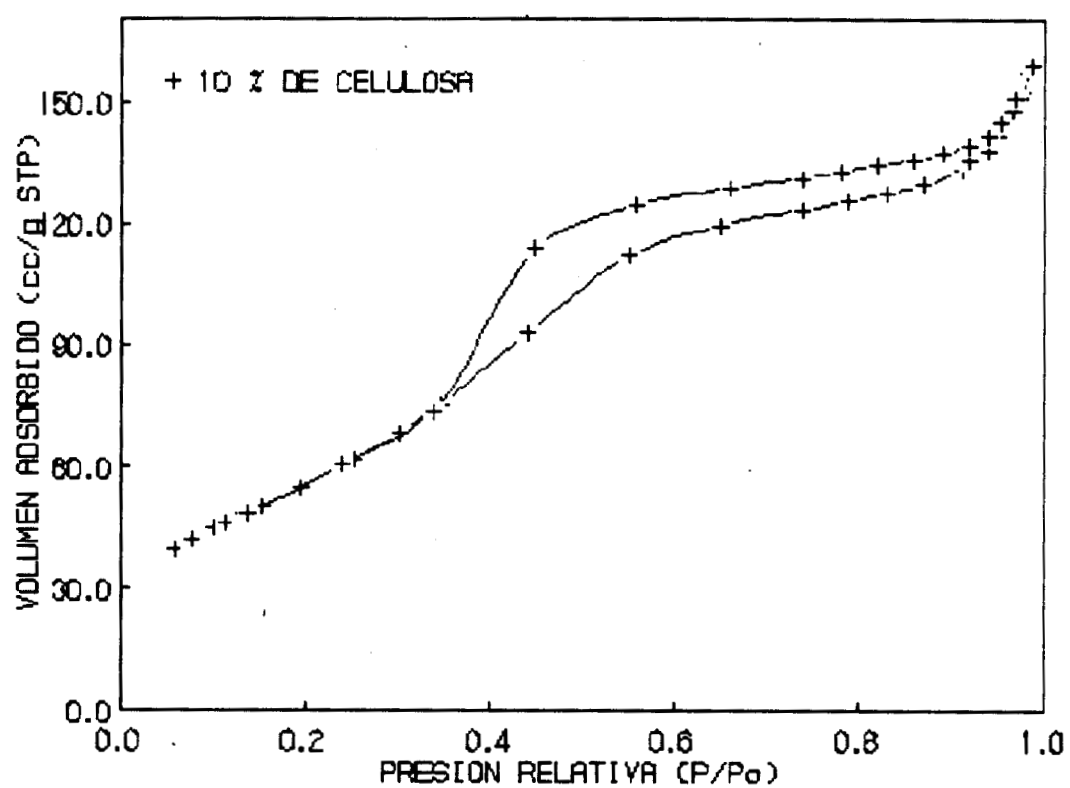


FIGURA 5.72 Isotherma de adsorción - desorción para el soporte A09, (10 % en peso de celulosa incorporada en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

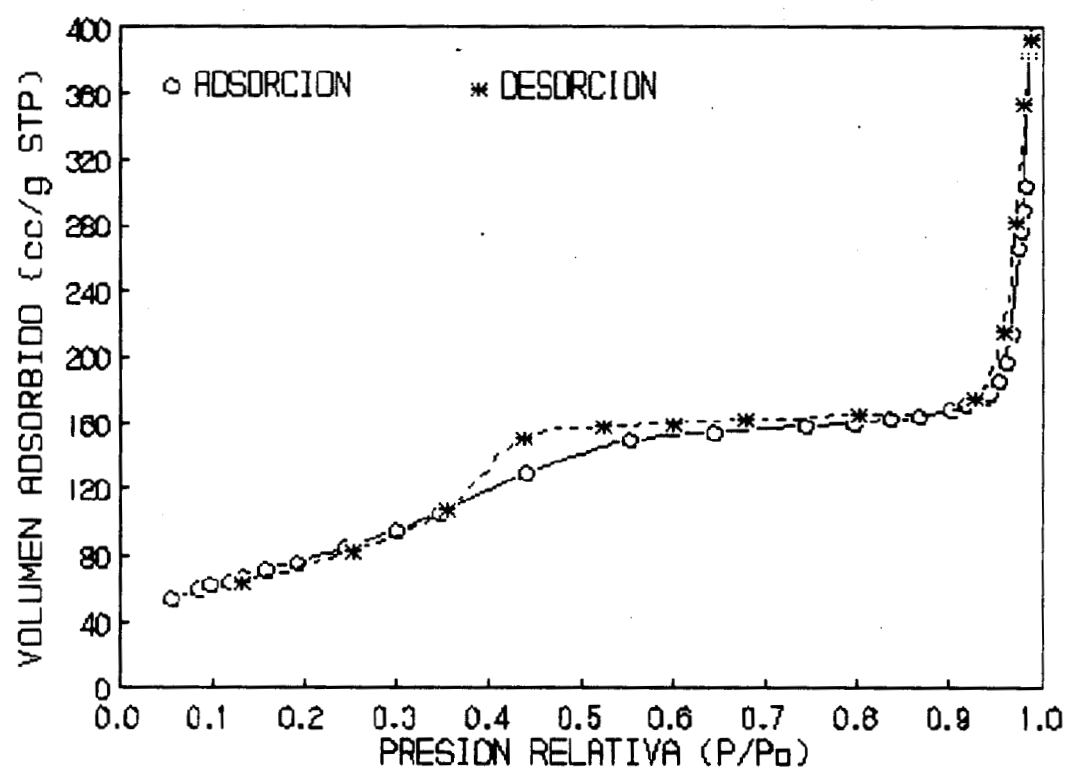


FIGURA 5.73 Isoterma de adsorción - desorción para el soporte A10 (10 % en peso de negro de humo HA-10 incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

V.2.3.2 El área superficial específica.

En la figura 5.74 se presentan las áreas superficiales específicas BET de los soportes de alúmina en función del porcentaje en peso del tipo de negro de humo incorporado, se observó que las áreas superficiales específicas máximas se presentaron en el 20 % en peso adicionado para los negros de humo HA-10 y N-234, y 40 % en peso para el negro de humo N-339.

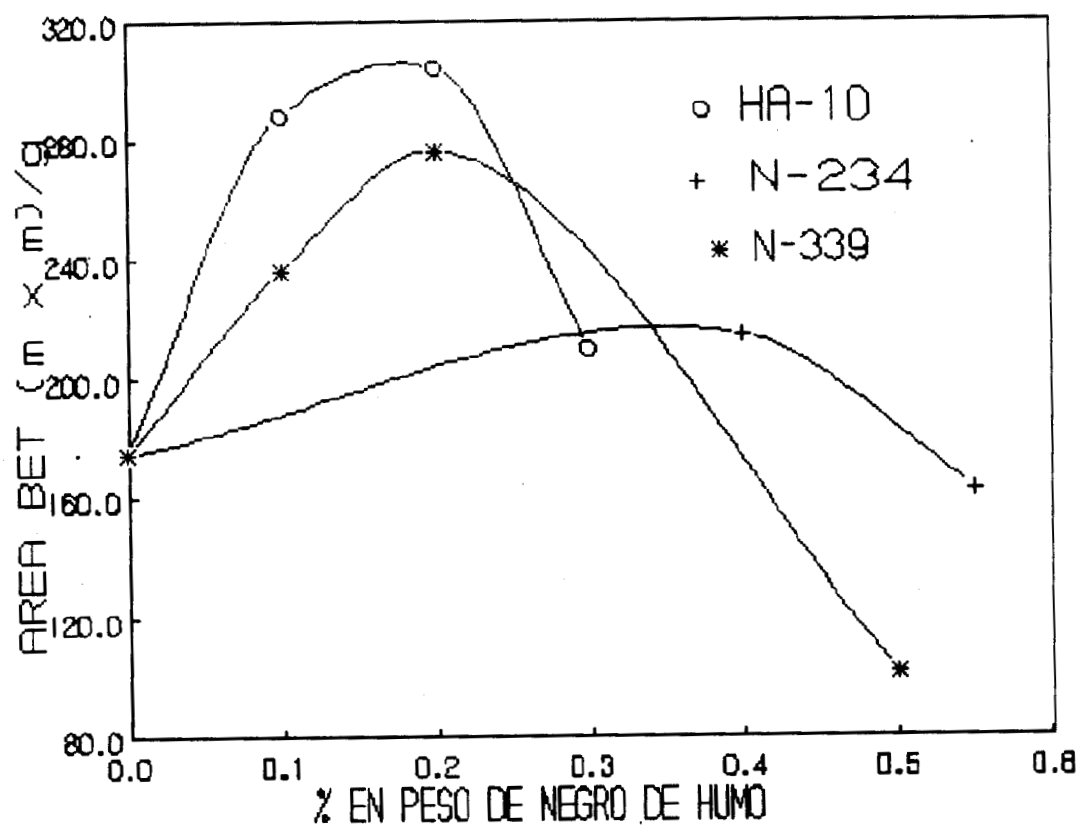


FIGURA 5.74 Área superficial específica BET de los soportes de alúmina en función del porcentaje en peso de negro de humo incorporado y temperatura de calcinación de 550 °C.

V.2.3.3 El volumen de mesoporos.

Con los tres tipos de negro de humo se observó un ligero incremento en el volumen de mesoporos para el 10 % en peso adicionado (ver figura 5.75). Posterior a esto se observó una disminución en el volumen de mesoporos con el incremento en el porcentaje en peso de componente.

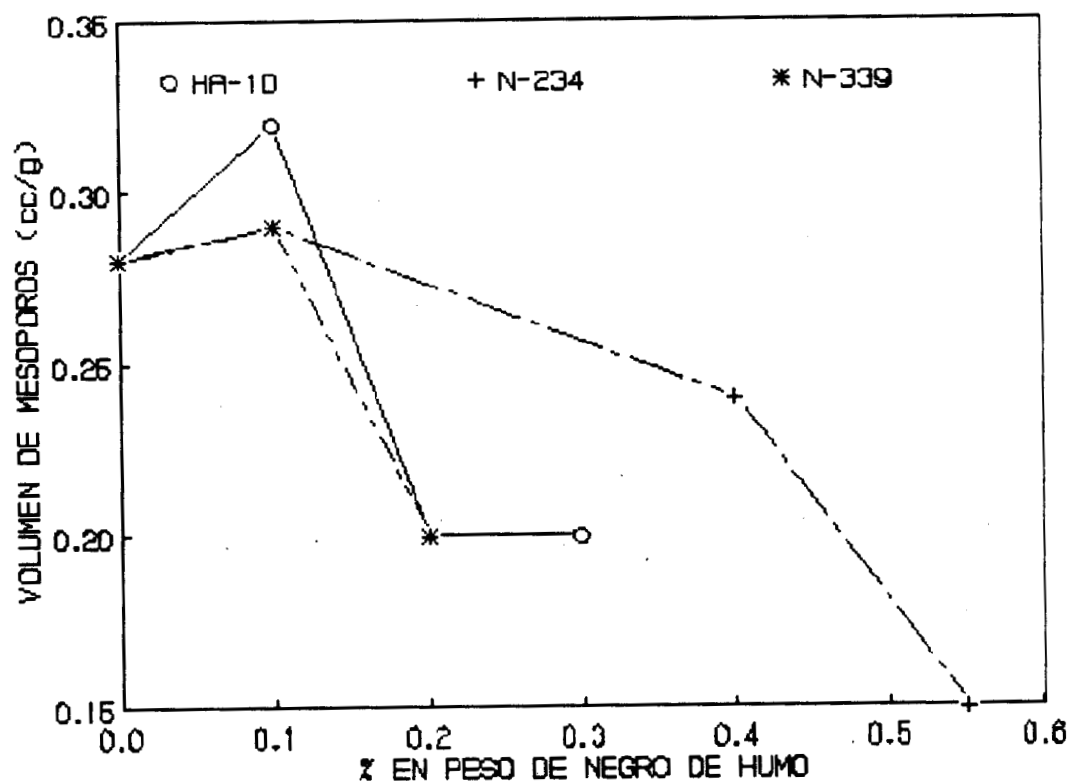


FIGURA 5.75 Volumen de mesoporos en función del porcentaje en peso de negro de humo incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

V.2.3.4 Las distribuciones del tamaño de poro.

A). NEGRO DE HUMO HA-10

En la figura 5.76 se presenta la distribución de poros bimodal para el soporte Al₂O₃ (10 % en peso de negro de humo HA-10 incorporado en la alúmina). Presenta dos modas, una para los poros pequeños de aproximadamente 18 Å de radio y otra de 100 - 800 Å con un radio medio de la moda de 400 Å. Los macroporos resultaron de la expulsión del negro de humo por combustión durante la calcinación.

Este tipo de negro de humo ha resultado útil en la preparación de soportes de alúmina bimodales debido a su capacidad de aglomeración en el Al(OH)₃ y a su alta estructura reticular, el cual fué obtenido mediante un proceso acetilénico y es aplicable en la producción de baterías para los aparatos electrónicos.

B). NEGRO DE HUMO N-234

Con éste tipo de negro de humo fué difícil la aglomeración en la alúmina obteniendo distribuciones de poros unidispersas a cualquier porcentaje en peso de negro de humo.

C). NEGRO DE HUMO N-339

Con éste material también fué difícil la glomeración en la alúmina obteniendo distribuciones del tamaño de poro unimodales. Sin embargo cuando éste material fué adicionado al atigel 50 en una proporción de 50 % en peso se obtuvo una distribución unimodal pero con un intervalo grande de tamaños de poros (ver figura 5.77).

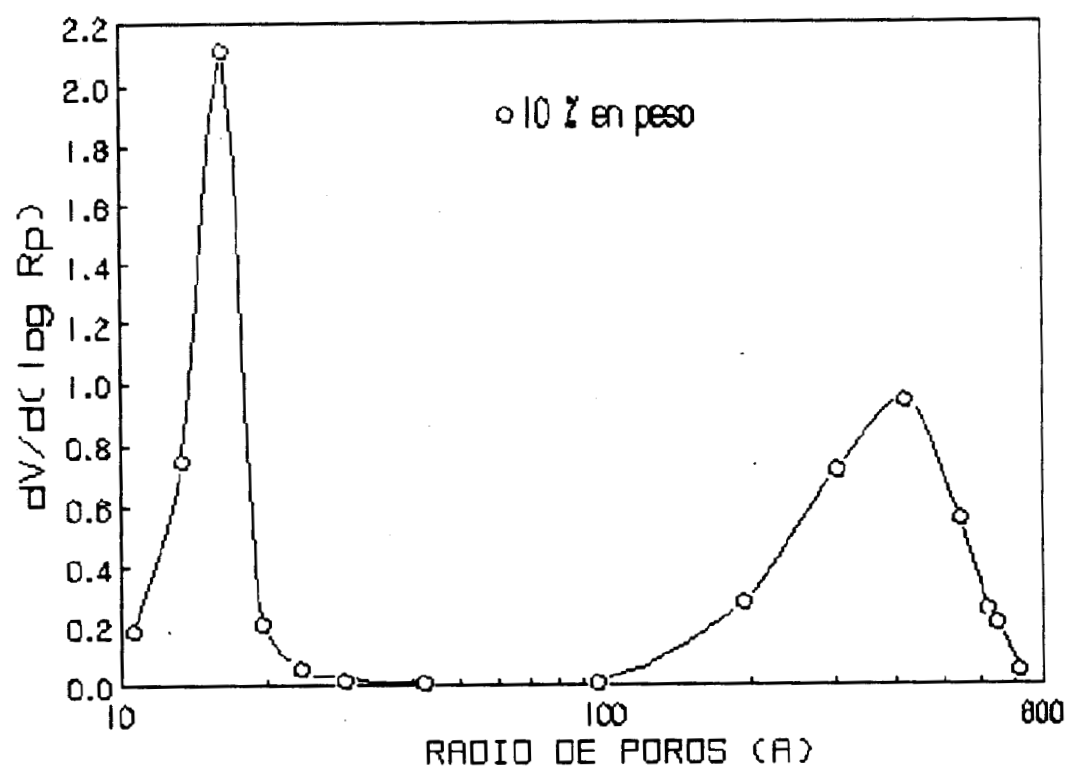


FIGURA 5.76 Distribución del tamaño de poro por el método de Orr y DallaValle para el soporte A10 (10 % en peso de negro de humo HA-10 incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

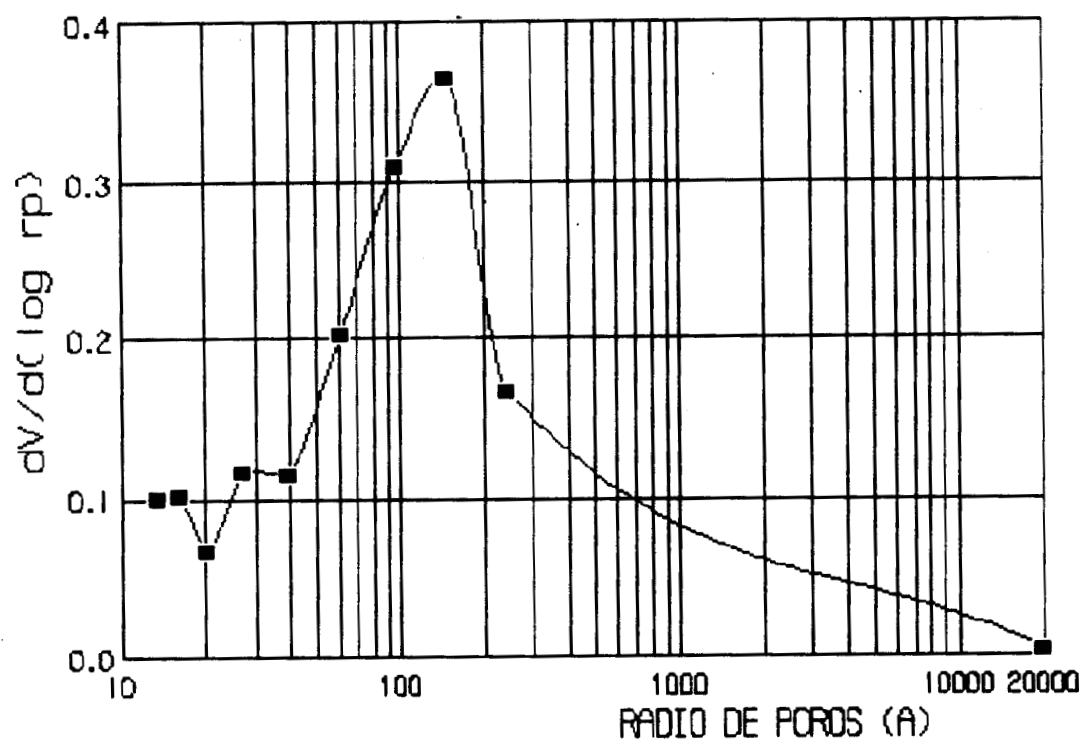


FIGURA 5.77 Distribución del tamaño de poros por el método de Orr y DallaValle para el soporte A42 (50 % en peso de negro de humo N-339 incorporado en la alúmina y temperatura de calcinación de 550 °C).

CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las conclusiones que se deducen en ésta tesis de maestría en Ingeniería Química son las siguientes:

(A). SOPORTES DE ALUMINA CON MINERALES DE ARCILLA.

(1). Es posible preparar soportes de alúmina con distribución bimodal de tamaño de poros por la incorporación de minerales de arcilla como las sepiolitas naturales o un producto comercial de la atapulguita denominado atagel 50.

(2). Es posible controlar tanto las áreas superficiales específicas, volúmenes de poros y distribuciones de tamaño de poro de los soportes de alúmina por la incorporación de minerales de arcilla.

(3). La forma predominante de la isoterma de adsorción de nitrógeno en los soportes depende del porcentaje en peso de sepiolita o atagel 50 incorporado en la alúmina. Para porcentajes en peso mayores al 50 %, el ojal de histéresis se modifica a altas presiones relativas hacia una clase que representa poros amplios, mientras que para porcentajes menores al 50 %, el ojal cambia hacia a las pertenecientes a alúminas de poros pequeños. Para el 50 % en peso la forma de la histéresis representa dos tipos de poros.

(4). A bajos porcentajes de sepiolita o de atagel 50 en la alúmina se obtienen distribuciones unimodales de mesoporos con un tamaño medio de la moda de aproximadamente 20 Å de radio. Estos mesoporos son producidos por deshidratación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante la calcinación. Con el incremento en el porcentaje en peso del componente adicionado hay una disminución en los poros de deshidratación de la alúmina pero en cambio se obtienen poros amplios de aproximadamente 30 - 400 Å en radio.

Para un porcentaje en peso de aproximadamente 50 - 70 % los soportes presentan distribuciones bimodales de poros por el método de desorción de nitrógeno.

(5). Aún a bajos porcentajes en peso de los minerales de arcilla incorporados en la alúmina se obtiene una gran cantidad de macroporos por el método de porosimetría de mercurio, lo cual indica que podrían ser producidos por el efecto de ligar o empuentificar los aglomerados de alúmina por la adición de una pequeña cantidad de mineral de arcilla. Estos poros tienen un tamaño medio de poro de pico máximo mayor a 1000 Å en radio.

(6). El tamaño de macroporo varía con el porcentaje en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina (excepto para la sepiolita de España). Hay un desplazamiento en las distribuciones de macroporos hacia un menor tamaño de poro con el incremento en el porcentaje de componente en la alúmina, lo cual puede deberse a cambios en las formas y tamaños de los aglomerados al disminuir el tiempo de mezclado durante la plastificación de componentes y por lo tanto a cambios en las formas y tamaños de los poros producidos.

(7). Resumiendo los rangos del tamaño de poros obtenidos en el presente trabajo de investigación se concluye que se han identificado tres tipos de poros en los soportes de alúmina:

(a). Poros pequeños de aproximadamente 20 Å de radio, obtenidos en mayor cantidad a bajos porcentajes de sepiolita o de atagel 50 en la alúmina, los cuales se deben a la porosidad inherente de la alúmina producida por deshidratación del $\text{Al}(\text{OH})_3$.

(b). Poros grandes de aproximadamente 27 - 600 Å de radio, producidos por la incorporación de la estructura de la sepiolita o de atagel 50 en la alúmina, los cuales son observables por

desorción de nitrógeno a porcentajes mayores al 50 % en peso de componente.

(c). Poros mayores que 600 Å, observables mediante la porosimetría de mercurio a bajos porcentajes en peso del mineral de arcilla incorporado en la alúmina, los que podrían deberse al efecto de ligar los aglomerados de alúmina por la adición de una pequeña cantidad del mineral de arcilla.

(8). Las características texturales de los soportes de alúmina varían de acuerdo al tipo de mineral de sepiolita incorporado, se observaron mayores áreas superficiales, volúmenes específicos y tamaños de poros para las sepiolitas tipo β , las cuales son originarias de Turquía y España. Esto se debe a que las sepiolitas tipo β poseen una estructura con muchos defectos reticulares, en cambio para las sepiolitas tipo α como las de Nevada y China poseen una estructura con pocos defectos reticulares.

(9). Los soportes tuvieron áreas superficiales específicas máximas a bajos porcentajes en peso de mineral de arcilla incorporado en la alúmina. Si se desea un soporte que tenga un área superficial mayor a la de la alúmina obtenida a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 basta adicionar de 10 al 30 % en peso de mineral.

(10). El incremento en los volúmenes de mesoporos y macroporos con el aumento en la temperatura de calcinación de 550 °C a 700 °C, depende del tipo de mineral de arcilla incorporado, se obtuvo un incremento considerable para la sepiolita de China y atagel 50. Además las diferencias en el área superficial específica a 550 °C y 700 °C no son considerables, lo que indica que no hay pérdida importante de área superficial específica.

(11). Los soportes de alúmina preparados con la incorporación

de minerales de arcilla podrian ser adecuados en la preparaci3n de catalizadores para el hidrotratamiento de aceites y residuos pesados del petr3leo ya que poseen 3reas superficiales, vol3menes de poros y distribuciones de tama3o de poros apropiados a fin de proporcionar alta actividad y baja resitencia difusional en los catalizadores.

(B). SOPORTES DE ALUMINA CON NEGRO DE HUMO.

(1). Es un material dif3cil de incorporar en la al3mina y de dif3cil manejo durante la extrusi3n. Generalmente no todos los negros de humo tienen la propiedad de aglomeraci3n en la al3mina y se requiere de una mayor concentraci3n del peptizante HNO_3 (4.3 %) comparada con la empleada en las sepiolitas (HNO_3 1 %), a fin de obtener extrudados de buena consistencia.

(2). No todos los negros de humo pueden producir distribuciones bimodales en la al3mina, y su obtenci3n depende del tipo de negro de humo. En este trabajo la distribuci3n bimodal de tama3o de poros se obtuvo con el negro de humo HA-10, el cual se utiliza industrialmente en la producci3n de pilas electr3nicas.

(3). Con el negro de humo HA-10 basta una cantidad del 10 % en peso incorporado en la al3mina para producir una distribuci3n de bimodal de poros. Las modas de distribuci3n tuvieron tama3os medios de moda de 20 y 400 Å de radio, los primeros se deben a la deshidrataci3n de la al3mina y los poros grandes son producidos por la expuls3n del negro de humo durante la calcinaci3n.

(4). Los soportes preparados por la incorporaci3n de negro de humo en la al3mina son sujetos a efectos de colapso de la estructura porosa por las reacciones exot3rmicas que ocurren durante la calcinaci3n, por lo que es mucho m3s dif3cil de

controlar la porosidad que en el caso de las sepiolitas a fin de obtener las distribuciones bimodales de poros.

(5). El incremento de la temperatura de calcinación de 550°C a 700 °C produce un incremento en la amplitud de la distribución del tamaño de poro obtenido.

(6). El soporte de alúmina con distribución bimodal de tamaño de poros preparado por la incorporación de negro de humo HA-10 podría ser útil en la preparación de catalizadores del hidrotarataamiento de aceites pesados y residuos del petróleo ya que posee mesoporos y macroporos apropiados a fin de eliminar los problemas difusionales y de desactivación en los catalizadores convencionales de alúmina.

RECOMENDACIONES

El desplazamiento de las distribuciones de macroporos hacia un menor tamaño de macroporo cuando se incorpora minerales de arcilla en la alúmina puede tener una relación con el tiempo de mezclado durante la plastificación de componentes, ya que podría variar el tamaño de aglomerado y por lo tanto el tamaño de poro producido.

Se sugiere para futuros trabajos de preparación de soportes de alúmina macroporosos por el método de incorporación de minerales de arcilla, estudiar el efecto del tiempo de mezclado para diferentes porcentajes en peso de componente adicionado sobre las características texturales y distribuciones de poros. Por otra parte se recomienda realizar experimentos de reproducibilidad de resultados a fin de comprobar que un menor porcentaje de mineral de arcilla incorporado y un gran tiempo de mezclado favorecen la obtención de altas áreas superficiales y volúmenes de macroporos, así como un mayor tamaño de macroporo en las distribuciones.

De la misma forma se recomienda estudiar el efecto de las

soluciones peptizantes sobre las características texturales de los soportes y en especial sobre los tamaños de poros producidos, ya que es posible que la diferencia entre las distribuciones agudas y anplias sea una consecuencia de un mayor volumen adicionado de cualquiera de las soluciones peptizantes utilizadas.

También se sugiere realizar pruebas de resistencia mecánica de los soportes y en caso de la fragilidad de ellos, el como incrementar su consistencia por la adición de algunos aditivos.

Finalmente debido a que en este trabajo de investigación se prepararon soportes macroporosos o con distribución bimodal de poros con características texturales y rangos de tamaños de poros adecuados para eliminar los problemas difusionales y desactivación en los catalizadores convencionales de alúmina, se recomienda continuar en el trabajo de preparación de los catalizadores de alúmina con distribución bimodal de poros así como la prueba de ellos en las reacciones de hidrotratamiento de aceites pesados y residuos del petróleo.

B I B L I O G R A F I A

R E F E R E N C I A S

- (1) J.C. Plumail, H. Toulhouat, G. Martino, and Y. Jacquin., 189th ACS National Meeting Petroleum Chemistry, Miami Beach.
- (2) Ternan, M., Packwood, R.H., Buchanan, R.M, and Parsons, B.I., Preparation of High Porosity Catalysts. Can. J. of Chem. Enginnering, 60, (2), 33 (1982).
- (3) R.J. Bertolacini, L.C. Gutberlet, D.K. Kim, and K.K. Robinson., "EPRI Report AF-574", Electric Power Research Institute, Palo Alto, Calif., (1977)
- (4) R.J. Bertolacini, L.C. Gutberlet, D.K. Kim, and K.K Robinson., Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 23(1), 1(1978).
- (5) W.H. Sawyer and M.T. Duncan. U.S.P. 4,016,106, Abril 5 (1977).
- (6) W.H. Sawyer and H.E. Robson, U.S.P. 4,016,107, Abril 5 (1977).
- (7) H.E. Robson, U.S.P. 4,016,108, Abril 5 (1977)
- (8) K. Onuma, Preparation of Bimodal Alumina and other Refractory Inorganic Oxides - Suitable Supports for Hydrotreating Catalysts., Preparation of Catalysts IV, ED. G. Poncelet, P. Grange and P. Jacobs, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam (1987).
- (9) J.C. Plumai, Y. Jacquin, G. Martino, and H. Toulhoat. ACS, Div. Petroleum Chem., 28(3), 562(1983).
- (10) R.E., Tischer, Preparation of Bimodal Aluminas and Molybdena/Extrudates., J.Catalysts 72,255(1981).
- (11) K. Onuma, H.Kobayashi and M.Suzuki., Hydrotreating Catalysts for Heavy Oils (Part 1), Preparation and Activity of Bimodal Alumina based Catalyst for Desulfurization and Demetallation., J. Japan Petrol. Inst., vol. 27, No. 4, 1984.
- (12) F.V. Melo, E. Sanz, A. Corma, A. Mifsud., Hydrotreating NiMo/Sepiolite Ctalysts: Influence of Catalyst Preparation On Activity for HDS, Hydrogenation and Chain Isomerization., Preparation of Catalysts IV, ED. G. Poncelet, P. Grange and P. Jacobs, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam (1987).
- (13) U.S.Patent No. 4,016,067
- (14) W.I Beaton and R.J. Bertolacini., Resid Hydroprocesing at Amoco., Catal. Rev. Sci. Eng., 33(3&4), 281-317 (1991).
- (15) N.K. Mc Daniel, D.B. Lerman and L.B. Peck, Oil Gas J., 86(22), 61, May 30,1988

- (16) P.W. Tamm, H.D. Harnsberger and A.G. Bridge, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20 (1981) 262.
- (17) S.T. Sie, in B. Delmon and G.F. Froment (Eds.), Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterdam, 1980
- (18) S. Marengo, A. Iannibello and A. Girelli, in Preparation of Catalyst III. G. Poncelet, P. grange and P.A. Jacobs (eds.), elsevier, amsterdam, 1983, P. 359.
- (19) C.Dodet, F. Noville, M. Crine, P. Marchot and J.P. Pirard, Appl. catal., 11(1984) 251.
- (20) U.S. Patent 4,196,102, Apr.1,1980
- (21) Moritz, K.H., et al., Fuel Oil Desulfurization Symposium, Japan Petroleum Institute, Tokyo, Japan, Mar. 10 -11, 1970.
- (22) K.W. Limbach and J. Wei., AIChE Journal, 36, 2 (1990).
- (23) T.E. Meyers, F.S. Lee, B.L. Meyers, T.H. Fleish, and G.W. Zajac, AIChE Symposium Series 273 (R. H. Heck and T.F. Degnam. eds), AIChE, New York, 1989.
- (24) A. Chantong, and F.E.. Massoth., Restrictive Diffusion in Aluminas.
- (25) Newson, E., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. 17(2), 49(1972)
- (26) K.W. Limbach, and J. Wei., Effect of Nonuniform Activity on Hydrodemetallation Catalyst., AIChE J., 34, 305 (1988).
- (27) E. Ruckenstein and M.C. Tsai., AIChE Journal, Vol. 27, No. 4. (1981).
- (28) G.C. Schuit and B.C. Gates., Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization, AIChE J., 19, 417 (1973).
- (29) Hong Ju Chang and B.L Crynes., Effect of Catalyst and Pellet Sizes., AIChE Journal, 32, 2, (1986).
- (30) T.E. Meyers, F.S. Lee, B.L. Meyers, t.H. Fleish, and G.W. Zajac, AIChE Symposium series 273(R.H. Heck and T.F. Degnam, eds), AIChEn New York, 1989.
- (31) C.J. Pereira., Ind. eng. Chem., 29 (4), 512 (April 1990).
- (32) Referencia 20
- (33) Referencia 20

- (34) U.S.P. 4,181,602
- (35) A.L. Hensley and L.M Quick, AIChE 88 th National Meeting, Philadelphia, Pensylvania, June 9, 1980. Paper 516.
- (36) J.A. Brooks, R.J. Bertolacini, L.C. Gutberlet, D.K. Kim, and K.K. Robinson., "EPRI Report AF-574", Electric Power Research Institute, Palo Alto, Calif., (1977).
- (37) D.K. Kim, R.J. Bertolacini, R.J. Forgac, R.J. Pelet, K.K. Robinson, and C.V. McDaniel., "EPRI Report AF - 1233 ", Electric Power Research Institute, Palo Alto, Calif., (1979).
- (38) Hensley, Jr. et al., A.L.Hensley, Jr., L.M.Quick. U.S.Patent 4,225,421 sep. 30, 1980 (asigned to Standar Oil Company, Indiana).
- (39) A.H. Hardin, R.H Packwood, M. Ternan., Preprints, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. 23 (4), 1450 (1978).
- (40) IUPAC Physical Chemistry Division, Commision on Colloid and Surface Chemistry: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part II: Heterogeneous Catalysis, Rules approved 1975.
- (41) B.C. Lippens and J.J. Steggerda, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Ed. B.G. Linsen, ed. New York: Academic Press.
- (42) J. W. Newsome, H.W. Heiser, A.S. Russell and H.C. Stumpf, Alumina Properties, Alumina Co. of America, Pittsburg (1960).
- (43) K.J. Wefers and G.M. Bell: Oxides and Hydroxides of Aluminum., Alcoa Research Labs., E. St. Luis, III., (1972).
- (44) Stephen J. Wilson., The porosity of Aluminum Oxide Phases Derived from Well Cristalized Bohemite., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 82, No. 2, August (1981).
- (45) D. Basmadjanian, G.N. fulford and B.I. Parsons, J. of Catalysis, 1(1962)547.
- (46) M.F.L. Johnson and J, Mooi, J. Catal. 10, 342 (1968).
- (47) T. Inui, t. Miyake, K. Fukuda and Y. Takegami., Appl. Catal. 6, 165 (1983).
- (48) C. H. Bartholomew, R.B. Pannell and R.W. Fowler, J. catal. 79, 143 (1982).
- (49) U. Hammon and M. Kotter., Chem. Ing. Tech., 56 (1984) 455.

- (50) D.L. Trimm and a. Stanislaus., The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Supports: A Review, applied Catalysis, 21 (1986) 215 - 238.
- (51) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, M. Utiyama, H. Hattori and K. Tanabe, Appl. Catal. 1, 185 (1981).
- (52) T. Ono, Y. Ohguchi and O. Togari, ref. 2, p. 631
- (53) C. J. Plank, J. Colloid Sci. 2, 413 (1947).
- (54) K. Jiratova, L. Janacek, and P. Schneider., Preparation of Catalysts III Ed. 6. Poncelet, P. Grange and Jacobs, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam (1983).
- (55) V.A. Dzi'ko et al., Kin. and Catal. 7(1966) 754.
- (56) R.F. Vogel, G. Marcelin, and W.L. Kehl, Appl. Catal. 12, 237 (1984).
- (57) V.V. Veselov, T.A. Levanyuk, V.V. Savinykh, T.I. Kusharenko and E.T. Morgunova, Kin. and Catal. 16, 868 (1975).
- (58) W. Stoepler and K.K. Unger., Preparation of Catalysts III., bases for the Preparation of Heterog. Catalysts., p. 643, Elsevier Cientific Publishers, Amsterdam (1983).
- (59) W. Beselod and T.A. de Vanyink, Kinet. Catal. 16, 868 (1975).
- (60) Rhone Poulenc., U.S. Patent 4, 529, 718 (1984).
- (61) S. Janiak et al., Preparation of Catalysts I, Ed. B. Delmon, P. Jacobs and G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam (1976) 663.
- (62) A. fersmann., Mém. Acad. Sci. Saint- Pétersbourg, 32, 430 (1930).
- (63) B. Nagy et W.F. Bradley., Amer. Min., 40, 885-892, (1955).
- (64) K. Brauner et A. Pressinger., Min. Petr. Mitteil., 6, 120-140(1956).
- (65) W.F. Bradley., Amer. Min., 25, 405-413 (1940).
- (66) G. Migeon., Contribution a l'etude de la definition des sepiolites: Bull. Soc. Franc. Min., 59, 6-133, (1936).
- (67) J. DE Lapparent., C.R. Acad. Sci., 201, 481-483 (1935).
- (68) J.L. Martin - Vivaldi and J. Cano - Ruiz, National Academy of Science of Spain, National Research Council Publication No.

455, 1956, pg. 177

- (69) C. Orr and J.M. Dalla Valle, "Fine Particle Measurement", p. 271, Macmillan London (1959).
- (70) S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. soc. 62, 1723 (1940).
- (71) J.H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68, Butterworth, London (1958).
- (72) J.H. DE Boer and B.C. Lippens., J. Catalysis, 1964, 3, 38.
- (73) S.J. Gregg and K.S.W. Sing., Adsorption, Surface Area and Porosity., Edition published by Academic Press Inc. (London) Ltd. Second Printing, (1969).
- (74) S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).
- (75) W.T.Thomson, Phil. Mag. 42, 448 (1871).
- (76) A. G. Foster, J, J. chem Soc. 1806 (1952).
- (77) A. Wheeler., "Catalysis", vol. II, p. 118, Reinhold, New York (1955).
- (78) C.G. Schull, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1405 (1948).
- (79) E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.H. Halenda, J. Amer. chem. Soc. 73, 373 (1951).
- (80) C. Pierce, J. phys. Chem. 57, 149 (1953).
- (81) E.W. Washburn., Proc.. Nat. Acad. Sci. 7, 115 (1921).
- (82) M.M. Dubinin, Zhur. Phys. Chem. 34, 959 (1960); Chem. Rev. 60, 235 (1960).

APENDICE

APENDICE

TECNICAS DE CARACTERIZACION

La caracterización de los soportes de alúmina fue realizada principalmente para conocer su textura, es decir para obtener una descripción detallada de su porosidad interna, a través del conocimiento de la cantidad y tamaños de los poros obtenidos a fin de determinar la evolución de las distribuciones porosas bimodales en la alúmina. La adsorción física de nitrógeno y porosimetría mercurica son los dos principales medios para obtener una buena descripción de la textura de un sólido, los rangos de aplicación y confiabilidad de ambos métodos son diferentes, siendo necesarios para describir la casi totalidad de la porosidad interna en los soportes. Los parámetros principales para describir la textura de los soportes de alúmina en este trabajo son: el área superficial específica en (m^2/g), el volumen específico de poros en (cc/g), el tamaño de los poros y la distribución del tamaño de poros.

ANALISIS DE LA TEXTURA DE SOPORTES POR ADSORCION FISICA DE NITROGENO.

A). DETERMINACION DE LA ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO.

La isoterma de adsorción es la función que relaciona a temperatura constante la cantidad de nitrógeno adsorbido en el equilibrio a la presión del adsorbato en la fase gas. Esta cantidad adsorbida puede ser dada por un número de moles o por el volumen correspondiente a condiciones STP. Como la temperatura de adsorción es generalmente mas baja que la temperatura crítica del adsorbato, la cantidad adsorbida es generalmente dada como una función de la presión relativa, ejemplo la presión de la fase gas, P , dividida por la presión de saturación, P_o a la misma temperatura. En estas condiciones la isoterma de adsorción puede ser representada para un par sólido - gas por la siguiente relación:

$$V=f(P/P_o)_T \quad (A.1)$$

donde V es la cantidad adsorbida, P/P_o la presión relativa y T la temperatura. De acuerdo con esto los valores V son determinados por el incremento de la presión desde $P/P_o = 0$ hasta $P/P_o = 1$, o por

disminución de la presión desde $P/P_o = 1$ hasta $P/P_o = 0$. Dos métodos diferentes pueden ser usados para determinar la isoterma de adsorción - desorción.

a). El método gravimétrico donde las variaciones en peso de la muestra sólida son determinadas por el incremento o disminución de la presión de vapor. Este método es muy exacto pero requiere de una sensitiva y sofisticada microbalanza.

b). El método volumétrico donde el volumen de las especies adsorbidas es determinada en función de la presión. Este método es en principio menos exacto que el método gravimétrico pero es extensivamente usado debido a que únicamente requiere de un simple aparato de vidrio. Cualquiera que sea el método experimental utilizado la confiabilidad de los resultados dependerá de la temperatura de trabajo real. En la práctica, la presión de saturación debe ser medida a la temperatura del baño de nitrógeno líquido que contiene la celda de la muestra, para esto obtuve la siguiente ecuación para calcular la presión de saturación del nitrógeno, obteniendo muy buenos resultados comparativamente con datos tabulados en manuales de operación del equipo volumétrico.

$$P_{saturacion} = EXP\left(\frac{-706.95}{T^{\circ}K} + 15.77\right) \quad (A.2)$$

donde:

$P_{saturación}$ está dada en milímetros de mercurio.

B). CALCULO DEL AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA POR EL METODO BET

Desde su publicación, en 1938 por Brunauer, Emmet y Teller ⁽⁷⁴⁾, el modelo famoso para la adsorción física de vapores en sólidos, la teoría BET ha sido muy útil como una herramienta para determinar el área superficial específica de sólidos.

B.1). LA ECUACION BET

El tratamiento físico y matemático de la teoría BET para un número infinito de capas adsorbidas conduce a la siguiente ecuación para una isoterma.

$$V_a = \frac{V_m C X}{(1-X)(1-X+CX)} \quad (A.3)$$

donde: V_a = volúmen adsorbido del adsorbato por unidad de masa del adsorbente.

V_m = volúmen de adsorbato suficiente para cubrir (con una monocapa completa de moléculas en empaque cerrado) la superficie desarrollada por unidad de masa de adsorbente.

X = la presión relativa P/P_o .

C = constante que depende de las interacciones adsorbato - adsorbente.

Reordenando la ecuación en una forma mas conveniente:

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X \quad (A.4)$$

Por lo tanto tenemos una ecuación del tipo $Y = \beta + \alpha X$ y desarrollando tenemos $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ y $C = \alpha/\beta + 1$, por otra parte el valor V_m es directamente proporcional al área superficial específica del adsorbente debido a que por definición V_m es la cantidad de adsorbato para cubrir con una monocapa completa la superficie desarrollada por unidad de masa del adsorbente.

El área superficial específica del sólido es por lo tanto igual al área ocupada por una molécula de adsorbato multiplicada por el número de moléculas de adsorbato contenidos en V_m :

$$S = a_m \cdot \frac{V_m \cdot N_a}{V_m} \quad (A.5)$$

donde: S = área superficial específica

V_m = capacidad de la monocapa de la unidad de masa del sólido.

N_a = número de Avogadro

V_m = volúmen molar del adsorbato

a_m = parte de la superficie ocupada por una molécula de adsorbato

C). EL CALCULO DEL RADIO DE PORO

El radio de poros puede ser estimado a partir de la ecuación de Kelvin clásica. Kelvin ⁽⁷⁵⁾ discutió en términos termodinámicos la presión de vapor de un liquido contenido en un poro cilíndrico. De

su tratamiento es posible llegar a la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_o) = -\frac{(2V\sigma)}{rRT} \cos\phi \quad (A.6)$$

donde: P_o = presión de saturación

σ = tensión superficial del nitrógeno

V = volúmen molar del líquido.

ϕ = ángulo de contacto entre el líquido y las paredes del capilar

R = constante universal de los gases ideales.

A fin de simplificar la ecuación anterior se supone que el líquido humedece las paredes de los poros, entonces la ecuación de Kelvin se simplifica a la forma:

$$\ln(P/P_o) = -\frac{2V\sigma}{rRT} \quad (A.7)$$

la cual permite el cálculo inmediato, para un líquido, de un valor numérico de r para el radio cilíndrico correspondiente a cualquier valor deseado de P/P_o .

Tomando el valor del volúmen molar del nitrógeno líquido como $V = 34.6$ cc/mol, y $\sigma = 8.85$ dinas/cm, entonces los valores del radio de Kelvin pueden calcularse mediante la ecuación simplificada:

$$r_K = \frac{4.14}{\log(P/P_o)} \quad (A.8)$$

Sin embargo el radio de Kelvin calculado por esta ecuación no es el radio de poros real debido a que deberá tomarse en cuenta el espesor de la capa todavía adsorbida sobre las paredes, por lo tanto el radio de poros real puede calcularse de:

$$r_P = r_K + t \quad (A.9)$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida que puede ser estimada por ejemplo de las ecuaciones de Halsey aplicada a alúmina y arcillas:

$$t = 3.19 \left[-\frac{5}{\ln(P/P_o)} \right]^{0.45} \quad (A.10)$$

D). EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PORO

Numerosos métodos de cálculo basados sobre varias suposiciones han sido propuestos. El procedimiento pionero de Foster ⁽⁷⁶⁾ consiste en una simple derivación de la curva del volumen adsorbido en función del radio de poros como calculado por la ecuación de Kelvin. Sin embargo este procedimiento no toma en cuenta la contribución de la capa adsorbida sobre las paredes. Para tomar en cuenta la contribución de la capa adsorbida Wheeler ⁽⁷⁷⁾ propuso la ecuación siguiente:

$$V_p - V_a = \int_0^{r_p} \Pi(r_p - r)^2 L(r) dr \quad (A.11)$$

donde: V_p = volumen de poro total

V_a = volumen adsorbido, tomado como el volumen de líquido a la presión relativa en que todos los poros que tiene un radio menor que r_p son llenados.

La ecuación establece que el volumen de poro vacío es el volumen de poro libre total menos el espacio hacia arriba ocupado por la multicapa adsorbida. Únicamente la función de distribución del tamaño de poro $L(r)$ es desconocida pero como está involucrada en la integración, la solución es sumamente complicada. Shull ⁽⁷⁸⁾ y Wheeler ⁽⁷⁷⁾ supusieron funciones de distribución particulares, Barret, Joyner y Halenda ⁽⁷⁹⁾, adoptaron una integración numérica que es en efecto una integración tabular de la ecuación propuesta por Wheeler, pero ellos hicieron el cálculo en una manera tal que se introduce el valor de una constante C y la validez de su selección no es siempre es correcta.

El método de Pierce ⁽⁸⁰⁾ como modificado por Orr y Dalla Valle ⁽⁶⁹⁾ es un procedimiento con el grado de precisión necesaria y razonable simplicidad. Este método fue aplicado para el cálculo de las distribuciones del tamaño de poro en el presente trabajo de investigación.

El método hace las suposiciones siguientes:

- (1) Los poros son tratados como cilindros
- (2) La ecuación de Kelvin es aplicable para calcular el radio de poros a partir de la presión relativa a la cual ocurre la desorción.
- (3) El espesor de la película permanece sobre las paredes de los poros después que el volumen capilar

interior es desorbido y es el mismo que sobre una superficie no porosa a la misma presión relativa.

El cálculo empieza con la muestra en equilibrio en P_0 . Para el primer decremento en la desorción ΔV , se supone que el volumen capilar interior es removido de los poros mas grandes. El radio de poros de Kelvin es calculado por la ecuación de Kelvin (A.8) a la presión relativa mas baja a la que ΔV es desorbida. Para cada presión relativa remanente en la pared, contiene n capas estadísticas, entonces el radio de poros real puede ser calculado por la ecuación (A.9). Para todos los decrementos en la desorción posteriores al primero, se hace una corrección para las cantidades de gas desorbidas de la película sobre las paredes de los poros previamente evacuados.

$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_f \quad (A.12)$$

donde ΔV_f es calculado del área sobre las paredes cubiertas con película (ejemplo de las paredes de los poros de las que la evaporación capilar ya ha ocurrido) y de la disminución en el espesor de la película durante el paso de desorción. Por lo tanto ΔV_f es ilustrada por la expresión.

$$\Delta V_f = 0.064 \Delta t \sum (\Delta S_p) \quad (A.13)$$

El cálculo de ΔV_f necesita un conocimiento de el valor de $\Sigma(\Delta S_p)$. El valor de ΔS_p se calcula por la ecuación siguiente:

$$\Delta S_p = 31.2 \left(\frac{\Delta V_p}{\bar{r}_p} \right) \quad (A.14)$$

donde $\bar{r}$ testada se calcula por la siguiente ecuación:

$$\bar{r}_p = 2 \frac{\Delta V_p}{\bar{r}_p} \quad (A.15)$$

ΔV_p es el volúmen de poro real calculado por:

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{r_p}{r_k} \right)^2 \quad (A.16)$$

donde ΔV_k es calculado por la ecuación A.12 y ΔV incluida en esta ecuación se calcula directamente de los datos del volúmen adsorbido en la isoterma de adsorción. Finalmente la gráfica del ΔV_p real en función del Δr_p real nos da la distribución del tamaño de poros.

IV.4.1.2 ANALISIS DE LA TEXTURA DE SOPORTES MEDIANTE LA POROSIMETRIA DE MERCURIO.

Las bases teóricas para la determinación de la textura porosa de sólidos a partir de la penetración de mercurio son similares a las usadas para el análisis de la isoterma de adsorción. En el último caso, el adsorbato es supuesto a humedecer perfectamente la superficie sólida de modo que el fenómeno de condensación capilar ocurre a presiones mas bajas que el valor de saturación. En el caso de la porosimetría de mercurio el líquido se opone al humedecimiento del sólido y la entrada en los espacios del poro, de modo que una presión externa deberá ser aplicada para vencer la resistencia debida a la tensión superficial. Como el mercurio exhibe propiedades de no humedecimiento con un gran número de materiales, aparece como un líquido mas apropiado para la técnica de penetración. Dos diferentes aproximaciones pueden ser desarrolladas con la porosimetría de mercurio. La aproximación mas simple y comunmente usada se basa sobre la suposición de una reversibilidad completa de la penetración del mercurio y por lo tanto es semejante al análisis de la ecuación clásica de Kelvin. La segunda aproximación debe ser suficientemente sofisticada para tomar en cuenta la existencia de irreversibilidad en la penetración del mercurio. Unicamente mencionaré la primera aproximación:

A). EL ANALISIS CLASICO

A.1). LA ECUACION DE WASHBURN

Washburn ⁽⁸¹⁾ sugirió en 1921 el uso de la penetración de mercurio para determinar la distribución del tamaño de poro en sólidos porosos a partir de un análisis termodinámico, dedujo la siguiente ecuación para la penetración del mercurio:

$$PdV = -dS_{LS} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (A.17)$$

Además para poros de sección transversal circular y radio r .

$$\frac{dV}{dS_{LS}} = \frac{r}{2} \quad (A.18)$$

relacionando la ecuación anterior con la ecuación de penetración del mercurio, se obtiene la ecuación de Washburn para poros cilíndricos:

$$P = \frac{(-2\sigma_{LG} \cos \theta)}{r_p} \quad (A.19)$$

donde: σ_{LG} = tensión superficial del mercurio.

θ = ángulo de contacto donde: $\theta = f(\text{sólido poroso})$

A.2). CALCULO DEL RADIO DE POROS

El radio de poros se calcula sustituyendo los valores de la tensión superficial y del ángulo de contacto en la ecuación de Washburn. En el presente trabajo se tomaron los valores de $485 \pm 5 \text{ erg/cm}^2$ y un ángulo de contacto de 130° . Por lo tanto obtenemos la siguiente relación en unidades de psi - μm .

$$Pr_p = 89.5 \quad (A.20)$$

A.3). CALCULO DE LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

Las distribuciones del tamaño de poros en el presente trabajo fueron calculadas por la derivación de la función de distribución descrita a continuación:

Si D_v es un elemento de volúmen de todos los poros con radio entre r y dr , entonces:

$$dV = D_v(r)dr \quad (A.21)$$

donde $D_v(r)$ es la función de distribución del tamaño de poro con respecto al volúmen, la cual es definida como el volúmen por unidad de intervalo de radio.

Por otra parte diferenciando la ecuación de Washburn suponiendo constantes los valores de la tensión superficial σ y del ángulo de contacto Θ tenemos:

$$Pdr + r dP = 0 \quad (A.22)$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$-dV = D_v(r) \frac{r}{P} dP \quad (A.23)$$

o reorganizando tenemos:

$$D_v(r) = \frac{-P}{r} \frac{dV}{dP} \quad (A.24)$$

Como la variación en volúmen es medido como un decremento en volúmen, el signo negativo puede ser eliminado para dar:

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \frac{dV}{dP} \quad (A.25)$$

La ecuación anterior es un medio conveniente para reducir la curva acumulativa de intrusión de mercurio a la curva de la función de distribución del tamaño de poro. Por otra parte por definición

de derivadas y de la diferenciación de la ecuación de Washburn tenemos:

$$Dv(r)=dV/dr \quad (A.26)$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dr}{r} = d(\ln r) \quad (A.27)$$

Sustituyendo en la ecuación para la función de distribución tenemos:

$$\frac{dV}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dV}{d(\ln r)} \quad (A.28)$$

La cual se puede reordenar como:

$$\frac{dV}{d(\ln r)} = r \frac{dV}{dr} \quad (A.29)$$

Esta última ecuación graficada vs. el radio de poros r nos da finalmente la distribución del tamaño de poros.