

MODIFICACION DE ARCILLAS NACIONALES POR PILAREADO

Ing. Quím. W. Diano (1) y MSc. M. Sergio (2)
(1) Facultad de Química (2) Facultad de Ciencias

En el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies de la Facultad de Química se lleva a cabo una línea de proyectos orientados al uso de productos nacionales o regionales. En esta dirección se enmarca el estudio de la modificación de montmorillonitas del Departamento de Cerro Largo, las que fueron caracterizadas por Bossi en 1959¹ y recientemente por Ford y Sergio². El mineral se encuentra en varios yacimientos en forma de lentes y uno de ellos en la zona próxima a Bañado de Medina. De este último se extrajeron muestras a varios niveles que presentaron uniformidad en sus características.

Estructura de las montmorillonitas

Las montmorillonitas son esmectitas con una estructura esquematizada en la Fig 1.

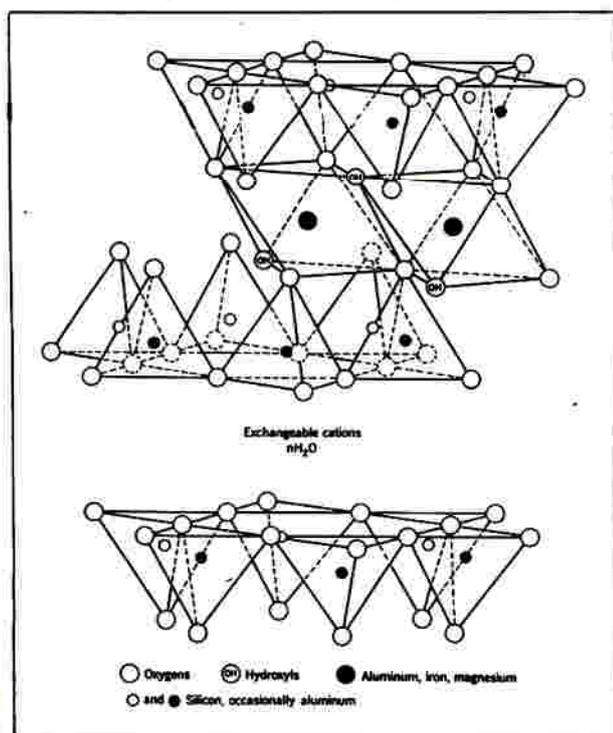


FIGURA 1. Estructura cristalográfica de smectita (según R., E. Grimm)

Se observa que las partículas de arcilla están formadas por conjuntos superpuestos de tres capas: dos tetraédricas con silicio en el centro y oxígenos en los vértices (capas T) y una central octaédrica con aluminio en el centro y oxígenos e hidroxilos en los vértices (capa O). Las capas T comparten vértices de tetraedros formando un plano con las bases mientras que el vértice libre se comparte con la capa octaédrica central. Este tipo de

estructura se clasifica como TOT. En estas montmorillonitas los Al^{+3} de la capa O se sustituyen parcialmente por Fe^{+3} y por Mg^{+2} mientras que los Si^{+4} de las capas T pueden ser sustituidos en menor grado por Al^{+3} y Fe^{+3} . Luego de estas sustituciones la estructura queda eléctricamente desbalanceada y para neutralizarla se adsorben cationes en las intercapas; en las arcillas de Cerro Largo estos cationes son Ca, Mg, Na y K ordenados en sentido de contenidos decrecientes. El conjunto de cationes de intercambio es de 82 miliequivalentes por 100 g de mineral y se denomina Capacidad de Intercambio Catiónico.

Beneficiación del mineral

El 80% del mineral está formado por montmorillonita y el resto fundamentalmente por sílice y feldespatos. Dado que la fracción arcilla tiene un tamaño de partícula igual o menor a 2 micrones, es posible separar por decantación en agua los componentes del mineral de tamaño superior. Para ello se debe disgregar el mineral y una de las formas convenientes es el pasaje de la montmorillonita cálcica a la sódica³; esto se realiza por contacto del mineral con soluciones de cloruro de sodio 1M. El procedimiento se repite tres veces, luego se lava varias veces con agua destilada. A continuación se deja decantar la suspensión en una probeta de altura tal que permita la extracción del sobrenadante por sifonado a 30cm de distancia de la superficie del líquido. Esta separación se realiza al cabo de 16 horas de reposo con lo que se separa arcilla de tamaño de partícula inferior a 2 micras. A la fracción arcilla resultante se le continúa lavando con agua y centrifugando a 9000rpm. La purificación final de la arcilla se hace por diálisis hasta que la conductividad sea del orden de $20 \mu\text{S cm}^{-1}$, condiciones en que no se detecta Cl^- con la reacción de la Ag^+ . A partir de la montmorillonita sódica se puede obtener por igual procedimiento una cálcica que tiene como ventaja la no formación de geles en suspensiones aún al 40% a diferencia de la sódica que los produce en suspensiones al 5%.

Intercalación de pilares

El intercambio catiónico también se puede realizar con polioxocaciones voluminosas que actúan como pilares abriendo el espacio de intercapas que en la montmorillonita natural es de espesor variable: depende del grado de hidratación que es función de la humedad relativa y de la naturaleza de los cationes adsorbidos. El polioxocación más utilizado es uno de aluminio $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$ con el que se ha trabajado en este Laboratorio^{3,4}. La solución pilareante se prepara por

agregado lento de una solución de NaOH sobre una de cloruro de aluminio hasta que se alcance una relación molar OH/Al de 2.0. El pilareado se realiza por agregado lento de una suspensión de montmorillonita cálcica sobre la solución pilareante fuertemente agitada. La etapa siguiente es la neutralización de la suspensión hasta un pH de 5.5, lo que mejora la estabilidad de la estructura. Luego de un período de envejecimiento, la arcilla con los polioxocatlones intercambiados se somete a un calentamiento lento hasta 550°C. Además de la deshidratación de los pilares, el calentamiento por encima de 500°C los une fuertemente a las capas T de la arcilla dando rigidez a la estructura. Una forma de probar esta rigidez es poner en contacto las arcillas procesadas con agua o con una solución alcohólica de etilenglicol al 10%; diagramas de difracción de Rayos X, técnica sobre la que volveremos, muestran que el espesor del espacio de intercapa no varía luego de suspender la muestra en las soluciones, a diferencia de lo que sucede con la arcilla no pilareada.

Estabilidad térmica

Más adelante se expone sobre el uso de estas arcillas modificadas como catalizadores de cracking de petróleo: este proceso se realiza a temperaturas superiores a 500°C por lo que la estabilidad térmica e hidrotérmica es de fundamental importancia. El tema ha dado lugar a una línea de investigación en muchos países dirigida a desarrollar la resistencia de la estructura a la temperatura y al vapor. Esto último es debido a que en la industria es común usar vapor en las reacciones catalíticas y en la regeneración de catalizadores.

Ensayos de termogravimetría y de análisis térmico diferencial realizados en el Centro de Investigaciones Tecnológicas de ANCAP, Pando, permitieron determinar que la temperatura de colapso de la estructura de la montmorillonita natural, en aire, es de 970°C y la de la arcilla pilareada con aluminio de 924°C⁵.

Una técnica que permite evaluar la estabilidad de la estructura de las montmorillonitas pilareadas es la de Difracción de Rayos X. En efecto, las bases de los tetraedros que comparten oxígenos se desarrollan siguiendo los planos cristalográficos *ab* de la arcilla; la dirección *c* es normal a estos planos y el espaciado 001 es la suma del espesor de una capa TOT más la altura de un espacio de intercapa (Figura 2). El espesor TOT es de 0.96nm por lo que a partir del espaciado d_{001} se calcula por diferencia la altura del espacio de intercapa, es decir, la de los poros.

La técnica de pilareado seguida hace que cada pilar esté formado por un polioxocatlón de Al_3 citado; como la solución de pilareante utilizada tiene el 95% del aluminio presente como ese catión⁶, los pilares son de la misma altura y por tanto los poros son uniformes con paredes paralelas. Esto significa que con una orientación adecuada de la muestra preparada para el difractograma, la altura y el ancho del pico correspondiente a la reflexión 001 estarán relacionados con el número de poros de igual altura presentes en el sólido. Es lo mismo decir que cuanto más degradada esté la estructura, por ejemplo por calentamiento, más bajo y ancho será el pico 001. Esta técnica se complementa con la realización de isotermas

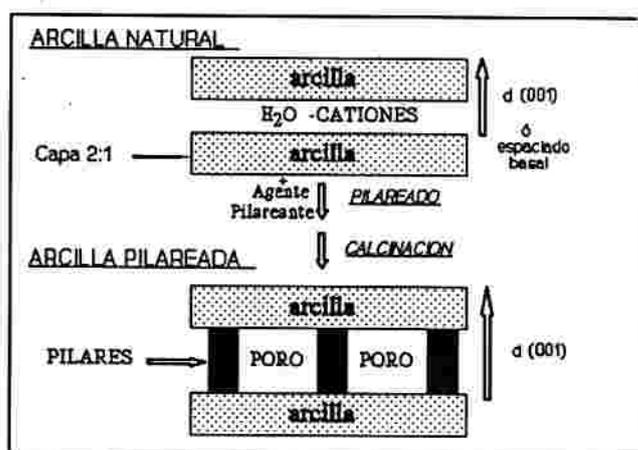


FIGURA 2. Esquema de transformación de arcilla natural en pilareada.

de adsorción de nitrógeno para el cálculo de áreas específicas y volúmenes de poros.

Una de las variables que tiene gran influencia en la estabilidad de la estructura es la velocidad de calentamiento a que se somete la arcilla pilareada para la deshidratación del pilar o acondicionamiento para uso a temperaturas altas.

Mostraremos aquí los picos de espaciado 001 de dos series de montmorillonitas pilareadas que, a partir de una muestra calentada en aire hasta 550°C en escalones de 25°C cada 25 minutos (P-550) (fig. 3a), se sometieron a dos regímenes de calcinación diferentes. Una serie se obtuvo calentando la P-550 desde temperatura ambiente en escalones de 25°C cada 25 minutos hasta 650°C, 750°C y 800°C (fig. 3 b, c y d); las temperaturas máximas se mantuvieron durante treinta minutos y los picos 001 se muestran en la Figura 3. Esta serie está estudiada por R. Rubino⁴.

En la otra serie también se partió de la Muestra 1 a temperatura ambiente, pero calentándola a una velocidad de 2°C por minuto hasta 550°C (fig.4a) y luego a 1°C por minuto hasta 650°C, 700°C, 750°C, 800°C y 850°C (fig. 4 b, c, d, e y f). Al llegar a la temperatura máxima se mantuvo ésta durante dos horas. Los picos de espaciado 001 se muestran en la Figura 4 y están incluidos en referencia⁷.

En la Figura 3 se ve que a 650°C el pico es bien definido, pero a 750°C apenas se distingue del ruido de fondo y a 800°C el pico ha desaparecido. La altura de los poros de la muestra calentada a 650°C es de 0.76nm, mientras que a las otras temperaturas no está definido un máximo en los difractogramas indicando poca regularidad en los espaciados 001. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C dan como áreas específicas BET 290, 109 y 21 m²/g respectivamente, lo que prueba que la muestra calentada a 750°C aún presenta la estructura de la arcilla pilareada pero la misma colapsó al calentarla a 800°C en el régimen de la serie.

La Figura 4 comprende los picos referidos de la segunda serie de montmorillonitas pilareadas y el correspondiente a la P-550. Aunque a 850°C el pico se ha ensanchado, todavía presenta un extremo agudo definido indicando que una mayoría de poros tiene una altura similar y la estructura se mantiene a esa temperatura. Los

espaciados 001 calculados a partir de los difractogramas dan 1.60nm en las arcillas calentadas a 650°C, 700°C y 750°C, en tanto que son de 1.55nm para las calentadas a 800°C y 850°C; ésto quiere decir que las primeras tienen poros de 0.64nm y las otras de 0.59nm.

Tamices moleculares

La regularidad y repetibilidad de los diámetros de poros en estas arcillas pilareadas, preparadas siguiendo cuidadosamente las técnicas, las hacen aptas para ser usadas como tamices moleculares. Como una parte importante del área específica de estos sólidos corresponde a las paredes de los poros, las arcillas pilareadas serán capaces de separar componentes en mezclas de gases o líquidos de acuerdo al tamaño de sus moléculas: dependerá de que sean capaces o no de penetrar en los poros y adsorberse en sus paredes. Esta acción es similar a la clasificación que hace un tamiz, de donde proviene su designación de tamices moleculares. En nuestro caso el tamaño de los poros, inferior a 2nm, hace que se clasifiquen como microporos y están en un rango tal que los haría selectivos al tamaño y la forma molecular.

Uso como catalizador

La actividad catalítica de las arcillas pilareadas radica en el carácter ácido de su superficie y en su estructura microporosa. El primero es atribuido en parte a la disociación del agua de intercapa (sitios Brönsted, su acidez aumenta al disminuir el contenido de agua) y en parte a iones férricos y aluminio que quedan expuestos en los bordes de las partículas (sitios Lewis). Dicha acidez es la adecuada para catalizar reacciones que transcurren con formación de ion carbonio, como son las reacciones de cracking. La estructura microporosa es responsable de la importante superficie de estos sólidos y de la alta energía de adsorción sobre su superficie debida a la proximidad de las paredes opuestas de los poros; la adsorción superficial es el prerrequisito para la catálisis a que nos referimos anteriormente.

Los catalizadores pierden actividad a medida que transcurre el proceso químico y una de las razones de

ello es el depósito de coke sobre sus partículas. El coke (esqueletos de carbón y moléculas de hidrocarburos pesados) resulta de la deshidrogenación intensa de algunas moléculas y es depositado sobre los sitios activos. Tres procesos diferentes se aplican a fin de conservar y recuperar la actividad adecuada para el proceso: a) adición gradual al lecho de nuevas cantidades de catalizador fresco; b) desactivación del catalizador con vapor de modo de disminuir la formación de coke; c) regeneración en condiciones controladas de temperatura y de composición de gases para la combustión del coke.

De estas consideraciones se desprende la importancia de la estabilidad tanto térmica como hidrotérmica del catalizador.

MAT (Micro-Activity Test) es el nombre con que se conoce el test para evaluación de catalizadores de cracking y ha sido diseñado de modo de simular las diferentes condiciones de operación industrial. En él se realiza el cracking de un aceite de composición definida con el catalizador ensayado en condiciones muy estrictas. El análisis de los productos líquidos y gaseosos se hace por cromatografía de gases y el coke se determina por combustión.

Las arcillas pilareadas obtenidas en nuestro Laboratorio fueron evaluadas mediante el MAT en el Centro de Investigaciones Tecnológicas de ANCAP, siguiendo la técnica ASTM D3907-87. La desactivación se realiza por tratamiento con vapor de agua durante 5 horas en un equipo de lecho fluido, siguiendo la técnica ASTM D4463-91. Algunos de los resultados se reúnen en las Tablas 1 y 2; a efectos comparativos, se incluyen los resultados obtenidos con catalizador comercial a base de zeolitas. La carga utilizada fue en todos los casos un aceite pesado con rango de puntos de ebullición 320-600°C.

Se ensayó una muestra de arcilla pilareada calcinada a 550°C (P-550) y una muestra de catalizador comercial sin desactivación (1). Se ensayaron dos muestras de arcilla pilareada desactivadas con vapor a 650°C y 750°C (D-650 y D-750) y el catalizador comercial desactivado a 816°C (2).

Tabla 1.-Resultados de ensayo MAT con los catalizadores preparados. Se incluyen los de un catalizador comercial para su comparación: (1) sin desactivar;)2) desactivado con vapor 5 horas a 816°C.

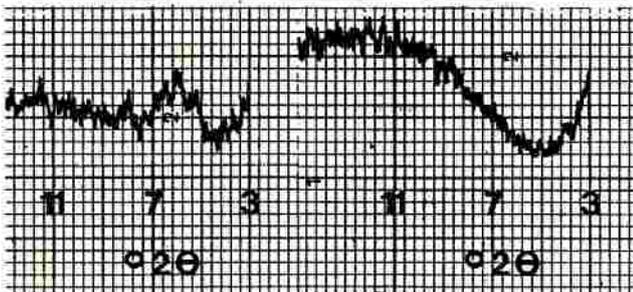
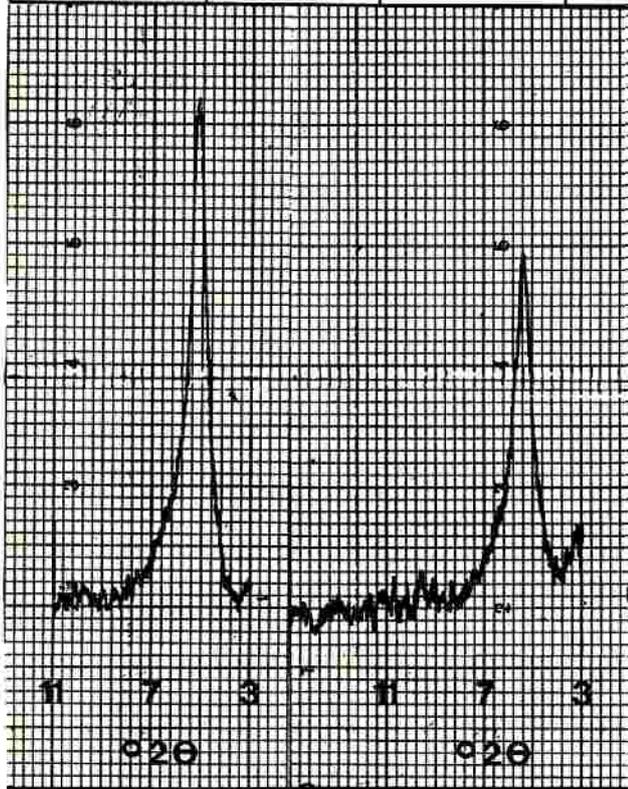
Muestra	fracción GLN	fracción LCO	conversión ASTM (%)	% C
catalizador comercial (1)	0.684	0.166	88	3.84
P-550	0.681	0.273	81	5.42
D-650	0.701	0.261	84	5.60
D-750	0.319	0.247	41	1.76
catalizador comercial (2)	0.643	0.274	76	0.83

Si comparamos los resultados del MAT observamos que las muestras P-550 y D-650 dan similares valores para la fracción gasolina (GLN, productos con punto de ebullición menor a 216°C) a los dados por el catalizador comercial (1) y (2). Los rendimientos en fracción LCO (fracción con punto de ebullición en el rango 216-345°C) para estas dos muestras de arcilla pilareada

(P-550 y D-650) son similares a los del catalizador comercial desactivado (2), siendo menores los correspondientes al catalizador comercial (1) sin desactivar. Los valores de conversión ASTM para las dos muestras de arcilla pilareada resultan intermedios entre el correspondiente al catalizador comercial (1) y al mismo desactivado (2).

Tabla 2.- Productos líquidos y gaseosos determinados por cromatografía de gases. Se incluyen los de un catalizador comercial para su comparación: (1) sin desactivar, (2) desactivado con vapor de agua, 5 horas a 816°C.

Muestra	H ₂ (%vol)	C ₁ (%p)	C ₂ (%p)	C ₃ (%p)	C ₄ (%p)	C ₅₋₅₊ (%p)
catalizador comercial (1)	2.64	3.0	6.0	30.2	45.1	15.7
P-550	5.19	4.1	7.6	23.7	40.8	23.9
D-650	4.24	3.3	6.2	22.2	41.1	27.2
D-750	3.40	3.9	7.7	26.4	40.5	21.5
catalizador comercial (2)	0.79	2.3	6.3	24.1	40.6	26.2



1023 K

1073 K

FIGURA 3. Difractograma de RX de d₀₀₁ para primera serie de muestras calcinadas a las siguientes temperaturas: a) 550°C; b) 650°C; c) 750°C; d) 800°C.

Una importante diferencia se observa para los rendimientos en carbón e hidrógeno, que son muy altos en las arcillas pilareadas. Estos resultados podrían mejorarse ajustando las condiciones de trabajo, ya que valores de conversión ASTM superiores al 80% serían índice de "overcracking".

Los rendimientos en hidrocarburos, en las fracciones determinadas según el número de carbonos: C₁ a C₄ y de cinco carbonos y más (C₅₋₅₊), resultan comparables para todas las muestras analizadas.

La muestra D-750 presenta, en todos los casos, menores rendimientos en las fracciones GLN y LCO que estarían relacionados con la menor área específica. Esta muestra tiene como característica interesante que prácticamente no cambia su área específica ni su volumen de poros al regenerarla a temperatura controlada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Centro de Investigaciones Tecnológicas de ANCAP y al PEDECIBA por su apoyo al proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. BOSSI, J. (1959). Montmorillonita nacional. pR. Revista de la Asociación de Estudiantes de Química. Montevideo, IX-X, 49-72, 1959-1960.

2. FORD, I. & SERGIO, M. (1989). Caracterización mineralógica y origen probable de la bentonita de Bañado de Medicina-Fm, Yaguarí, Ps. Boletín de Investigación. Facultad de Agronomía. Universidad de la República. Montevideo, 23.

3. SERGIO, M. (1990). Tesis de Magister en Química:

Modificación de arcillas nacionales para su uso como catalizador. Facultad de Química. Montevideo.

4. RUBINO, R. (1992). Tesis de Magister en Química: Obtención y caracterización de un catalizador a partir de arcillas uruguayas. Facultad de Química. Montevideo.

5. DIANO, W.; SERGIO, M.; RUBINO, R.; & MARTRES, R. (1993). Desactivación de una montmorillonita pilareada con aluminio. Caracterización y ensayo como catalizador. 7^o Seminario Brasileiro de Catálise. Gramado, Brasil.

6. BOTTERO, J. Y.; CASES, J. M.; FIESSINGER, F. & POIRIER, J. E. (1980). Studies of Hydrolysed Aluminium Chloride Solutions. 1 Nature of Aluminium Species and Composition of Aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 84, 2933-2939.

7. SERGIO, M.; RUBINO, R. & DIANO, W. (1994). Estabilidad térmica de una arcilla pilareada con aluminio a partir de suspensión concentrada de montmorillonita sódica. Enviado al XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis. Concepción. Chile.

8. CIAPETTA, F. G. & HENDERSON, D. S. (1967). Microactivity Test for Cracking Catalysts. *The Oil & Gas J.*, 65, 42, 88-93.

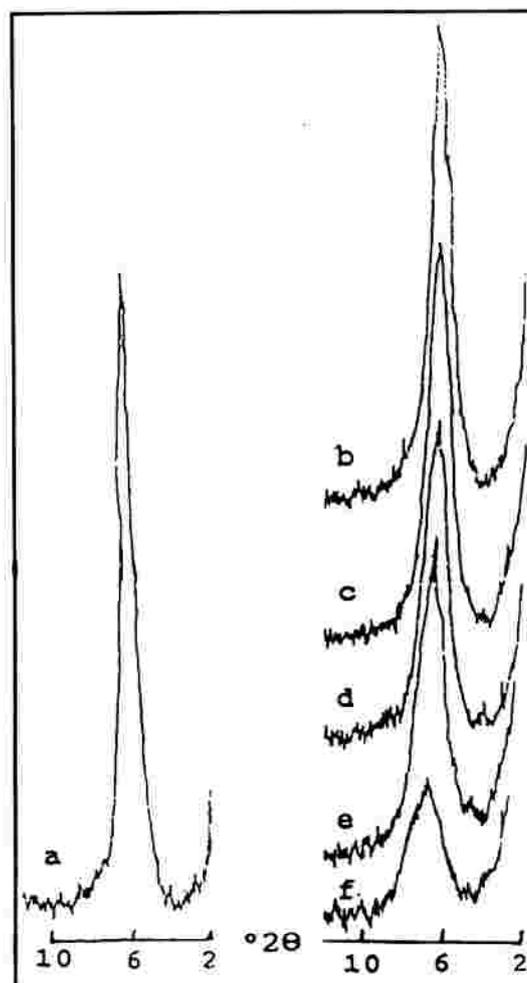


FIGURA 4. Difractograma de RX de d_{001} para segunda serie de muestras calcinadas a las siguientes temperaturas: a) 550°C; b) 650°C; c) 700°C; d) 750°C; e) 800°C y f) 850°C.