

Estudio de la textura de los geles sílice - magnesia

TEOFILO FERNANDEZ ALVAREZ
Colaborador Científico del Consejo Superior
de Investigaciones Científicas

RESUMEN

Se ha demostrado que la concentración de sal magnésica empleada en la preparación de geles de sílice-magnesia puede influir sobre su superficie específica, su estructura porosa y su contenido en magnesio, según el método de preparación empleado.

Se han empleado dos métodos para la obtención de los geles:

- 1) Coprecipitación de silicato sódico con oxiclورو de magnesio, y*
- 2) Coprecipitación de silicato sódico con sulfato magnésico.*

Cuando se usa el método 1), el aumento en la concentración de oxisal produce un incremento en el contenido en magnesio del gel, favorece una estructura porosa con predominancia de poros de radio inferior a 14 Å, y hace que la superficie específica aumente y pase por un máximo.

En geles preparados por el método 2), la concentración de sulfato magnésico ejerce muy poca influencia sobre el contenido en magnesio del gel y sobre su estructura porosa y superficie específica.

SUMMARY

The magnesium salt concentration used in the preparation of silica-magnesia gels can in some cases affect the specific surface, the porous structure and the magnesium content of the gels.

Two methods have been used for the preparation of the gels:

- 1) Coprecipitation of sodium silicate with magnesium oxychloride, and*
- 2) Coprecipitation of sodium silicate with magnesium sulfate.*

When using method 1), the increase of oxysalt concentration increases the magnesium content of the gel, favors a porous structure having a predominance of pores with radius less than 14 Å, and makes the specific surface increase up to a point where it starts decreasing.

In gels prepared by method 2) the magnesium sulfate concentration has very little influence on the magnesium content, porous structure and specific surface of the gels.

I.—Introducción.

El empleo de los cuerpos porosos como adsorbentes y catalizadores requiere un conocimiento lo más exacto posible de su estructura porosa (textura) por varias razones: *a)* ser la adsorción y el proceso catalítico heterogéneo fenómenos de superficie, constituida en estas sustancias casi exclusivamente por la superficie de los poros; *b)* depender la difusión a través de estos cuerpos del tamaño y distribución de poros, variables que según han demostrado matemáticamente Wheeler (16) y otros investigadores pueden influir decisivamente en la actividad, selectividad, orden cinético de reacción, etc., y *c)* ser indispensable el conocimiento de la textura de los catalizadores para seguir el proceso de envejecimiento durante su actuación y regeneración.

Los geles sílice-magnesia tienen aplicación como adsorbentes, decolorantes, pigmentos, etc. y son objeto de estudio en muchos laboratorios como posibles catalizadores para el craqueo de petróleo. Aunque los resultados son prometedores, por el momento no han pasado del período experimental, entre otras razones por su difícil regeneración atribuida a la presencia en gran proporción de poros más pequeños que en los catalizadores sílice-alúmina, textura puesta de manifiesto por Ries (14) en un estudio de diferentes catalizadores.

En el presente trabajo se estudian los geles sílice-magnesia preparados con dos fórmulas diferentes, teniendo en cuenta la influencia de la concentración de sal magnésica durante la preparación, sobre la superficie específica y textura. Como método de investigación se emplea el estudio de las isotermas de adsorción y desorción del nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, método muy utilizado para cálculos de superficie específica y determinar la distribución de poros de radio comprendido entre 10 y 200 Å.

En este estudio se mostrará la posibilidad de obtener geles sílice-magnesio con textura muy variada.

II.—Técnica experimental.

a) *Material empleado.*

Se emplea silicato sódico comercial que contiene 32,58 % de SiO_2 y 11,55 % de Na_2O en peso.

Los demás productos: ácido clorhídrico, óxido magnésico, cloruro y sulfato magnésico son reactivos puros y el nitrógeno comercial purificado.

b) *Preparación de los geles.*

Para la preparación de los geles se eligieron dos fórmulas: coprecipitación del silicato sódico con oxiclورو magnésico recién preparado, fórmula A (7), y coprecipitación del silicato sódico con sulfato magnésico, fórmula B (15).

En los geles preparados con la fórmula A se partió siempre de la misma cantidad de silicato sódico disuelto en idéntica proporción de agua (concentración 7,0 % de silicato sódico) parcialmente neutralizado de manera que el pH final sea ligeramente alcalino, condición comprobada en ensayos previos como más adecuada para conseguir gelación total de la masa, poco tiempo después de finalizar la adición del reactivo. Se prepararon cuatro muestras. La proporción de oxiclورو magnésico se aumentó progresivamente desde el gel A₁ (5,5 gr. de MgO por 100 de silicato * al gel A₄ (30 gr. de MgO por 100 de silicato sódico) y fue adicionado rápidamente manteniendo agitación mecánica enérgica. Al finalizar la adición, el pH es 8 aproximadamente y la gelificación se produce un par de minutos después.

Con la fórmula B fueron preparadas tres muestras, en las cuales se mantuvo constante la cantidad y concentración de silicato sódico (5,5 %) y se aumentó progresivamente la proporción de sal magnésica desde el gel B₁ (4,6 gr. de MgO por 100 de silicato sódico) al gel B₃ (13,8 gr. de MgO para 100 gr. de silicato sódico). La adición se hizo lentamente (en tres horas aproximadamente) manteniendo una agitación mecánica enérgica. El pH final es ligeramente alcalino y decrece al aumentar la concentración de sulfato magnésico.

Después de lavados los geles hasta desaparición de los iones Cl⁻ y SO₄⁼ respectivamente fueron filtrados y secados a 110°C.

c) *Determinación del magnesio.*

El magnesio fue determinado según el método descrito por Charlot (5) en muestras extraídas de los geles con solución concentrada de ácido sulfúrico mantenidas en contacto durante ocho horas. Los resultados están consignados en la tabla I. Los geles A₁, A₂ y B₁ preparados con pequeñas concentraciones de sal magnésica presentan aspecto vítreo, las demás aspecto gredoso tanto más acusado cuanto mayor cantidad de sal magnésica se empleó durante la preparación.

* La cantidad total de magnesio en la oxisal y en el sulfato magnésico se expresa como MgO.

d) *Aparato empleado.*

Se empleó un aparato clásico en el que son partes fundamentales además de las necesarias para conseguir vacío elevado, la bureta manómetro que permite saber con precisión el momento en el que se consigue equilibrio de adsorción o desorción a una presión determinada, leída en el manómetro de mercurio; el termómetro de oxígeno para comprobar en cada momento la temperatura del baño de nitrógeno líquido y dos buretas de 50 c. c., graduadas, en 0,1 c. c. en las que se introduce el nitrógeno objeto de adsorción y se recoge el gas desorbido.

e) *Métodos de cálculo.*

En muestras secadas en vacío a 150°C durante ocho horas —condiciones que se consideran adecuadas para eliminar el agua absorbida sin dañar la textura del gel— se obtuvieron los datos para trazar las isothermas de adsorción y desorción del nitrógeno a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 1,0. De los datos de la isoterma se calculó la superficie específica y el calor de adsorción aplicando el método de Brunauer Emmett y Teller (2). La distribución de poro en función de su radio se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma, aplicando el método propuesto por Pirce (12), pero utilizando el espesor de la multicapa propuesta por Halsey (8).

$$t (\text{Å}) = 4,3 \left[\frac{5}{\ln P/P_0} \right]^{1/3}$$

ya que en estas condiciones este método, a pesar de su sencillez, no desmerece en exactitud de otros más complicados (10). Igual que en otros métodos de cálculo, éste mantiene las hipótesis siguientes: a) los poros son cilíndricos; b) la ecuación de Kelvin es válida para calcular los capilares internos; c) el espesor de la película sobre la pared del poro después que se vacía es la misma que quedaría en una superficie no porosa a igual presión relativa.

III.—Resultados obtenidos y discusión.

El análisis químico de las muestras, consignado en la tabla I, pone de manifiesto que, en las condiciones experimentales empleadas, el porcentaje de MgO en los geles preparados con la fórmula A aumenta con la concentración del oxiclórico magnésico reactivo, mientras que en los geles preparados con la fórmula B el contenido de magnesio experimenta pequeña variación cualquiera que sea la

concentración de sulfato magnésico entre los límites ensayados. En este caso las condiciones experimentales sólo son aptas para una precipitación parcial del magnesio, comportamiento ya observado por Dolinova (6) en geles preparados a partir de análogos reactivos.

La superficie específica y el calor de adsorción calculados por el método BET (2) están consignados en la tabla I.

TABLA I

| Gel N.º | MgO % | Superficie específica | Calor adsorción | V. ads. cm ³ /gr. | γ pm. Å |
|----------------|-------|-----------------------|-----------------|------------------------------|----------------|
| A ₁ | 8,5 | 609 | 103 | 420 | 21,3 |
| A ₂ | 12,7 | 644 | 112 | 330 | 15,8 |
| A ₃ | 26,1 | 646 | 224 | 261 | 12,4 |
| A ₄ | 32,5 | 527 | 274 | 185 | 10,8 |
| B ₁ | 12,5 | 522 | 207 | 268 | 15,9 |
| B ₂ | 15,2 | 548 | 197 | 293 | 16,6 |
| B ₃ | 15,2 | 527 | 205 | 266 | 15,5 |

En las muestras preparadas con la fórmula A el calor de adsorción aumenta progresivamente con el incremento de Mg en el gel, mientras que la superficie específica, siempre elevada, decrece si el contenido de MgO sobrepasa el 26 %.

En los geles preparados con la fórmula B, que contienen aproximadamente el mismo porcentaje de MgO, el calor de adsorción y la superficie se mantienen entre límites estrechos.

Los datos suministrados por la ecuación de BET permiten establecer una cierta relación entre porcentaje de MgO en geles, superficie específica y calor de adsorción, así como poner de manifiesto la mayor superficie específica de los geles preparados con la fórmula A, pero sin precisar las posibles causas de este comportamiento.

Un conocimiento más completo en este aspecto necesita mayor información sobre la textura de los geles, información que suministra el trazado y estudio de las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno.

En la figura 1 están representadas las isotermas de los geles preparados con la fórmula A y en la figura 2, dos de los preparados con la fórmula B. (La isoterma del gel B₂ coincide casi exactamente con la del B₃).

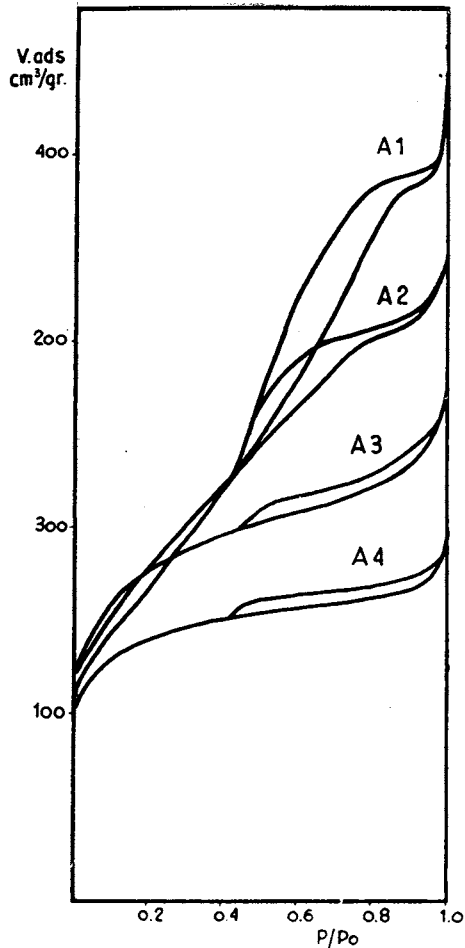


FIG. 1.—Isothermas de los geles A_1 , A_2 , A_3 y A_4 .

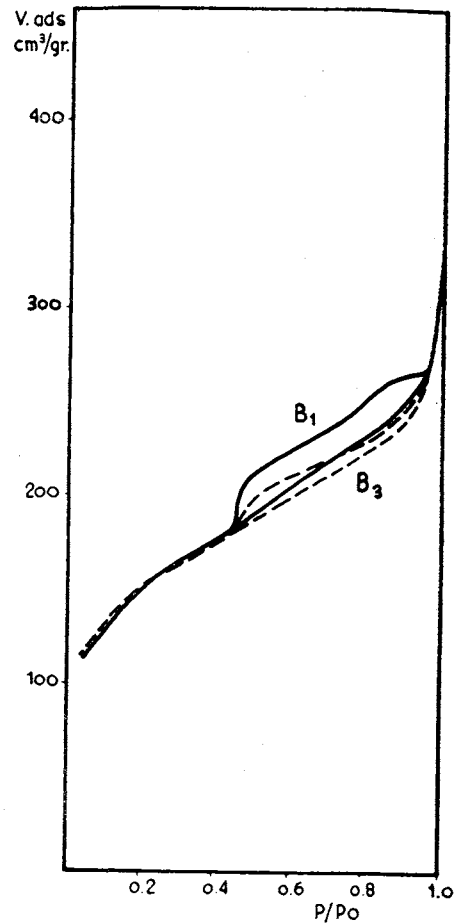


FIG. 2.—Isothermas de los geles B_1 y B_3 .

El simple examen de las isothermas ya nos indica que las correspondientes a los geles A_1 y A_2 encajan con aproximación en el tipo IV de la clasificación de Brunauer, Deming y Teller (3) característico de absorción multimolecular, mientras que la isoterma correspondiente al gel A_4 se aproxima al tipo I de la clasificación citada, propia de adsorción monomolecular característica del predominio de poros muy pequeños en el gel. Las demás isothermas ocupan una posición intermedia entre los tipos I y IV con la parte convexa perteneciente al primero y la cóncava al segundo.

Los datos de la tabla I muestran que, de acuerdo con la evolución de las

isotermas, en los geles preparados con la fórmula A, al aumentar el contenido de MgO, decrecen el volumen de poro y el radio medio de poro, mientras que, en los geles preparados con la fórmula B, que contienen porcentajes semejantes de MgO, son también análogos el volumen de poro y el radio medio de poro. Como consecuencia, el incremento de la proporción de MgO en el gel desplaza la textura hacia la formación de poros más estrechos.

El conocimiento del volumen de poro y radio medio de poro nos dan una idea cualitativa sobre la textura de los geles. Una información más concreta requiere determinar la distribución de poro en función de su radio, representada en forma diferencial en los figuras 3 y 4.

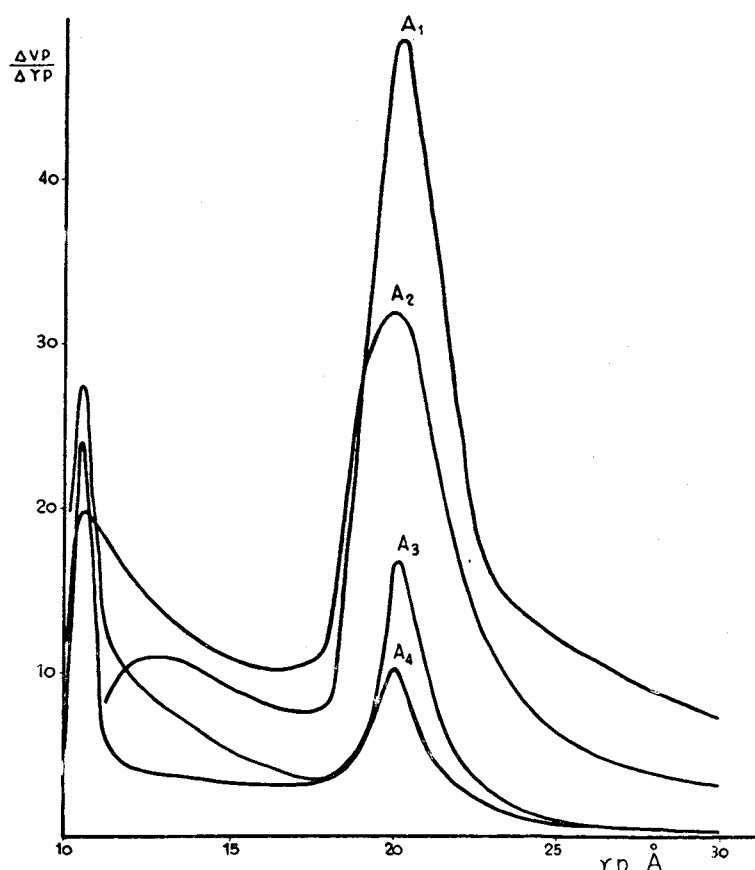


FIG. 3.—Distribución de poros en los geles A_1 , A_2 , A_3 y A_4 .

Los geles preparados con la fórmula A (fig. 3), excepto el A_1 cuya isoterma está más próxima al tipo IV de la clasificación de Brunauer y colaboradores, pre-

sentan dos máximos: el primero corresponde a la isoterma tipo I con poros de radio comprendido entre 10 y 12 Å, con poros de 10,0 Å como más frecuentes y el segundo corresponde a la isoterma tipo IV, que obtiene poros de radio comprendido entre 18 y 22 Å, con predominio de poros de 20 Å. El máximo correspondiente a 20 Å decrece en el orden $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$, mientras que en el mismo orden aumenta el máximo de 10,5 Å de acuerdo con el desplazamiento de las isotermas hacia el tipo I de la clasificación citada.

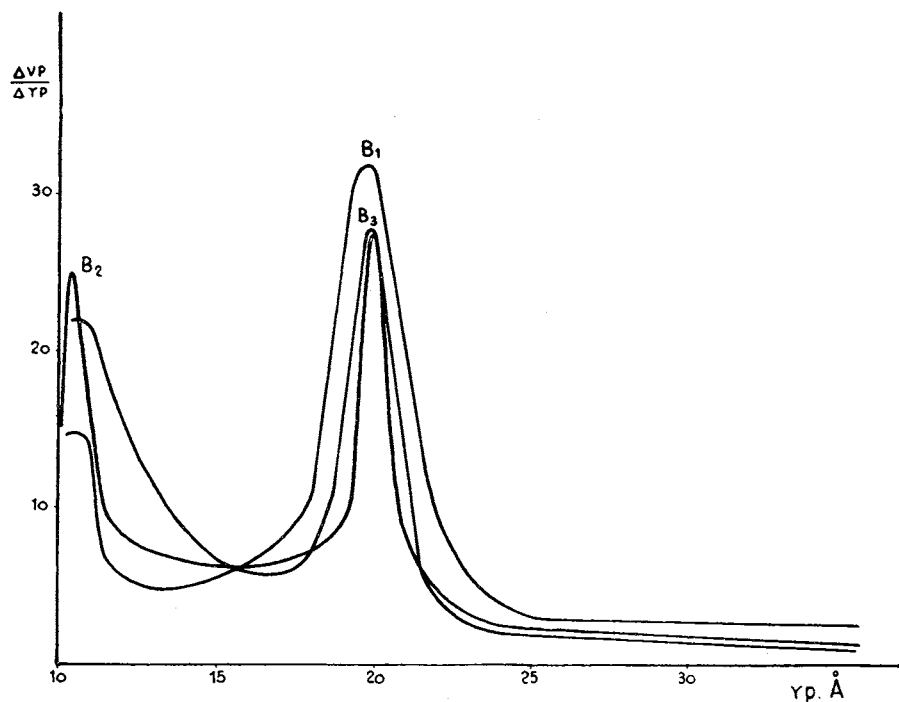


FIG. 4.—Distribución de poros en los geles B_1 y B_3 .

Los geles preparados con la fórmula B (fig. 4) presentan también los dos máximos; su textura se mantiene muy semejante de acuerdo con el porcentaje de MgO, análogo en los tres. La superficie específica calculada a partir de la rama de desorción de la isoterma, teóricamente debe coincidir con la superficie determinada por el método BET. Sin embargo, esto no ocurre siempre, y si es más pequeña se atribuye a la presencia de poros de radio inferior a 10 Å (13), ya que estos poros no entran en el cálculo basado en la ecuación de Kelvin. Si esta hipótesis es correcta la razón superficie calculada/superficie BET representa el contenido en el gel de poros de radio inferior a 10 Å y será tanto mayor cuanto menor sea dicha razón. Los valores encontrados para los geles A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son

0,89, 0,84, 0,48 y 0,36 respectivamente, mientras que en los geles preparados con la fórmula B se mantiene próxima a 0,70.

El estudio completo de la distribución de poros a partir de la rama de desorción de la isoterma precisa concretamente la evolución de la textura de los geles puesta de manifiesto por la forma de las isotermas, el volumen y radio medio de poro. En efecto, el incremento de MgO en el gel desplaza su textura hacia el predominio de poros con radio inferior a 14 Å.

La textura de los geles estudiados muestra claramente la distinta influencia de la concentración de las sales magnésicas en cada una de las fórmulas empleadas para su preparación, puesta ya de manifiesto por los datos del análisis químico. En los geles preparados con la fórmula A se observa un incremento del contenido de magnesio al aumentar la concentración de oxisal magnésica, y un desplazamiento de la textura hacia el predominio de poros con radio inferior a 14 Å. En los geles obtenidos con la fórmula B, el aumento de la proporción de sal magnésica apenas incrementa el contenido de magnesio en el gel ni altera su textura.

Para una posible interpretación de este comportamiento debemos tener en cuenta el mecanismo admitido para la formación de los geles inorgánicos (4) (1). Este mecanismo supone etapas hasta formar agregados irregulares de pequeñas partículas aproximadamente esféricas, flojamente empaquetadas, con posibilidad de posterior aglomeración de estos agregados primarios en otros mayores. La estructura porosa será tanto más fina cuanto más pequeñas sean las partículas que constituyen los agregados primarios y más compacto sea el empaquetado, ya que el volumen de poro representa la suma de los espacios vacíos entre dichas partículas y depende de diversas variables: concentración de reactivos, temperatura, pH, envejecimiento, lavado, secado, etc.

En los catalizadores estudiados en este trabajo se operó en condiciones tales que solamente existen las variables: concentración de sales magnésicas (como variable principal) y pH. Esta última se ha mantenido entre límites tan estrechos que su influencia en las propiedades del gel debe ser insignificante.

En los geles obtenidos con la fórmula A, la oxisal magnésica, preparada momentos antes de su adición, probablemente estará formada por MgO hidratado y oxiclورو magnésico fácilmente hidratable, por lo que la adición rápida de la oxisal ocasiona desde el primer momento una concentración fuerte de $Mg(OH)_2$ que actúa sobre los núcleos -Si-O-Si- considerados como productos iniciales en la gelificación de la sílice, y limita el crecimiento de partícula, ya sea por peptización o por la simple presencia de sustancias de distinta naturaleza química que desplazan la reacción hacia la formación de silicato magnésico. Esta hipótesis es la propuesta por Ilkine, Shull y Ros (9) y Kaliko (11) para explicar el mismo fenómeno en los geles sílice-alúmina.

Los efectos citados aumentan con el incremento de la concentración de oxisal magnésica durante la preparación de los geles, según pone de manifiesto el desplazamiento de la textura hacia poros más finos y el aumento del contenido de magnesio en los geles resultantes.

En los geles preparados con la fórmula B, el hecho de que contengan un porcentaje aproximado de MgO, aunque en el B₃ se haya triplicado la concentración de sal magnésica, indica que sólo una parte de ella participa en la formación del gel. Este comportamiento debe atribuirse a la adición lenta de reactivos, ya que de esta manera es posible que la coprecipitación se produzca en condiciones menos favorables para que tengan lugar los efectos citados para los geles A. Como consecuencia, los tres geles B tienen textura semejante, menos desplazada hacia la presencia de poros con radio inferior a 14 Å y con menor superficie específica que los geles A con contenido análogo de magnesio (geles A₂ y B₁).

Pudiera suponerse que parte del magnesio contenido en los geles, especialmente en los preparados con la fórmula A, se encuentra como óxido magnésico parcial o totalmente hidratado. El A. T. D. de las muestras secadas a 120° C en la estufa, descarta esta posibilidad, ya que no acusa el pico endotérmico próximo a 425° C característico del Mg(OH)₂.

Los resultados obtenidos muestran claramente que la coprecipitación del silicato sódico con oxiclورو magnésico permite preparar geles con gran superficie, textura muy variada y diverso contenido de magnesio, por lo que puede ser un material básico para la preparación de adsorbentes y catalizadores, mientras que la coprecipitación con sulfato magnésico da resultados más limitados.

La presencia del componente magnésico en el gel mixto debe seguir influyendo en sus propiedades durante el proceso de calcinación, especialmente en las fuerzas que unen las partículas primarias, factor determinante de la resistencia mecánica del gel. En consecuencia es interesante comprobar la evolución de la textura de los geles en función de la temperatura previa de calcinación. Este estudio será objeto de otro trabajo.

IV.—Conclusiones.

En los catalizadores preparados por coprecipitación de silicato sódico y oxiclورو magnésico (fórmula A), el incremento en la concentración de oxisal produce geles con mayor porcentaje de MgO, mientras que en los geles preparados con silicato sódico y sulfato magnésico, el contenido de MgO en el gel sólo aumenta hasta cierto límite al incrementarse la concentración de sal magnésica.

En los geles preparados con la fórmula A, la superficie específica aumenta con

el contenido de MgO en el gel, hasta un cierto límite y decrece para concentraciones mayores.

El incremento del contenido de MgO en los geles preparados con la fórmula A, desplaza la textura hacia predominio de poros con radio inferior a 14 Å. En los geles preparados con la fórmula B, que contienen un porcentaje de MgO semejante, son muy parecidas la superficie y la distribución de poro.

Este trabajo fue realizado en el Institut de Recherches sur la Catalyse, de Lyon-Villeurbanne (Francia). Agradezco sinceramente a su director, el Profesor Prettre, la cordial acogida que me dispensó y los medios que puso a mi disposición para realizar este trabajo. Asimismo agradezco al doctor Imelik sus valiosos consejos.

BIBLIOGRAFIA

1. ASKLAY, K. D. e INES, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2.857 (1952).
2. BRUNAUER, S. EMMETT, P. H., TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
3. BRUNAUER, S. DENNING, W. E. y TELLER, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1.723 (1940).
4. CARMAN, P. C., *Trans. Faraday Soc.*, 36, 964 (1940).
5. CHARLOT, G., *Les Methodes de la Chimie Analytique. Vol. I*, 77 (1961).
6. DALINOVA, N. A., *Trudy. Inst. Khim. Abad. Nauk. Azerbaizken S. S. S. R.*, 13, 38 (1954).
7. GRACE, V. R., *Brit. Pat.*, 721, 236. *Chem. Abst.*, 49, 9.917⁶ (1955).
8. HOLSEY, G. D., *J. Chem. Phys.*, 16, 931 (1948).
9. ILKINE, R. W. y colaboradores, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 327 (1945).
10. IMELIK, B. y FRANCOIS-ROSSETI, S., *Bull. Soc. Chem.*, 24, 153 (1957).
11. KALIKO, M. A., *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 4, 922 (1959).
12. PIERCE, C., *J. Phys. Chem.*, 57, 149 (1955).
13. RENAULT, S., *Thèses. Paris* (1960).
14. RICS, H. E., *Adv. in Catalysis. Vol. IV*, 87 (1954).
15. RUTHRUFF, R. F., *U. S.*, 2.390.556. *Chem. Abst.*, 40, 1.015⁸ (1946).
16. WHEELER, A., *Adv. in Catalysis. Vol. III*, 250 (1950).

VACUOMETRO SEBAVA

GRADUACION DESLIZANTE 0-50 mm. de COLUMNA de AGUA

AUSCULTE SU FUEGO



- UTIL
- SENCILLO
- ECONOMICO

BUENA
MARCHA
DEL
HORNO



PARA
BUENA
COCCION
CERAMICA

MARIO SCOLAS ELIA
Ingenere Industriale
LAURIA, 47, 3.º
BARCELONA-9



EL VACUOMETRO
SEBAVA

INDICA la depresión total que existe en la zona de precalentamiento del horno.

COMPRUEBA si la cantidad de aire en circulación es suficiente para una buena combustión.

FACILITA la conducción del fuego a la marcha más conveniente.

AYUDA a las maniobras de regulación del tiro.

PERMITE comprobar si los horneros regulan el fuego según las instrucciones recibidas.