

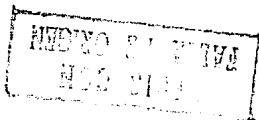
9  
24



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores  
"Cuautitlán"



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SOPORTES  
CATALITICOS MIXTOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

RAUL OLIVERA ORTIZ

DIRECTOR DE TESIS;  
M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION.

En nuestro siglo, la fuerza primaria que ha permitido el desarrollo tecnologico, ha sido la energia proveniente del petroleo, del que derivan, ademas, una cantidad considerable de productos de uso masivo: fibras sinteticas, detergentes, plasticos, sustancias quimicas y aun alimentos. Se considera que de los procesos de transformacion quimica del petroleo, el 90 % son cataliticos. Gracias a los catalizadores, se obtienen procesos energetica y financieramente mas economicos, o nuevos productos de mayor pureza o rendimiento. Los procesos de Hidrotratamiento ( Hidrodesulfuracion (HDS), Hidrodenitrigenacion (HDN), Hidrodemetalizacion (HDM e Hidrogenacion (HYD)) para disminuir impurezas del petroleo, forman parte de los procesos cataliticos mas importantes por su volumen de aplicacion.

En la refinacion del petroleo para la obtencion de gasolinas, diferentes procesos como los de hidrodesulfuracion de destilados, desintegracion de gasoleos, reformacion de naftas y alquilacion de olefinas, todos ellos cataliticos, han revolucionado la tecnologia petrolera, permitiendo mayores rendimientos de gasolinas con mayores indices de octano, menores contenidos de azufre, y en general, de mayor calidad.

En la mayoria de los procesos cataliticos heterogeneos, se emplean como catalizadores una serie de sistemas complejos, constituidos por uno o varios componentes activos, depositados en mayor o menor grado sobre los soportes inertes. El empleo de catalizadores soportados, resulta generalmente ventajoso, por cuanto los componentes activos pueden manifestar nuevas propiedades cataliticas que favorezcan tanto la selectividad como la velocidad de reaccion; sin duda alguna, una de las razones mas importantes para el uso de catalizadores soportados, es que los componentes activos (metales u oxidos metalicos), conservan su actividad catalitica especifica, caracteristica del componente en su estado de pureza y que, convenientemente depositados, aumentan en varias veces el valor de su superficie activa, debido posiblemente a la textura del soporte.

Esta situación debe tomarse en cuenta, sobre todo cuando los componentes activos son metales preciosos.

Por otra parte, cuando se utilizan como soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , aluminatos amorfos o cristalinos y carbon, hay una mejor disipación del calor de la reacción, que retarda el proceso de sinterización (modificación de la estructura porosa) de la fase activa; los catalizadores soportados tienen una mayor resistencia al envenenamiento y una mayor estabilidad, lo cual redundará en un aumento de la vida útil de un catalizador.

Se sabe que las propiedades físicas de un soporte pueden aprovecharse con propósitos catalíticos (1). El área superficial es una característica importante, ya que si ésta es alta, se logra una alta dispersión de las partículas metálicas del catalizador, lo que típicamente tiene un efecto positivo sobre la actividad del catalizador (2,3,4,5). La acidez es también una característica primordial, pues los centros ácidos son sitios activos en muchos procesos importantes (6) tales como deshidratación de alcoholes (7,8), isomerización de alquenos (9,10), ciclo-deshidrogenación de o-alquifenoles (11), cracking (8,12) y obtención del reactivo de Beckman (13,14,15) entre otros.

Por todo lo anterior, resulta interesante sintetizar soportes mixtos, a los cuales se les pueda modificar la acidez al variar la proporción  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, este tipo de soportes permitirá obtener áreas superficiales grandes y acidez controlada, conformando así catalizadores de hidrotratamiento de acuerdo al tipo de crudo petrolero a procesar.

## OBJETIVOS

## OBJETIVOS

- (a) Sintetizar soportes mixtos por la ruta sol-gel, los cuales presentarán propiedades superficiales diferentes con la variación de la proporción  $TiO_2-Al_2O_3$ .
- (b) Caracterizar superficialmente a los soportes catalíticos preparados a base de mezclas  $TiO_2-Al_2O_3$ .

CAPITULO 1. GENERALIDADES .....	7
1.1. Reacciones de Hidrotratamiento .....	8
1.2. Catalizadores de Hidrodesulfuración .....	9
1.3. El Sistema $TiO_2-Al_2O_3$ .....	10
1.3.1. Propiedades Físicas .....	10
1.3.2. Diagrama de Fases .....	10
1.3.3. Importancia del Soporte Catalítico .....	12
1.4. Determinación de Acidez Superficial .....	14
1.5. Determinación de Área Superficial .....	16



## CAPITULO I. GENERALIDADES.

La Catalisis es esencialmente un fenomeno quimico. La descripcion textual del fenomeno, dada por Berzelius en 1836, es la siguiente: "Se ha comprobado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad quimica. A traves de este efecto, ellas producen descomposicion en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas. Esta nueva fuerza, desconocida hasta hoy, es comun en reacciones organicas e inorganicas. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquimicas, al contrario, creo que no es otra cosa que una nueva manifestacion de este tipo de afinidad, dado que no podemos observar su conexon y mutua dependencia; es mas conveniente dar a esta fuerza un nombre aparte. Por lo tanto, Yo la llamare fuerza catalitica y, a la descomposicion de sustancias por esta fuerza, catalisis, de la misma forma que se llama analisis a la descomposicion resultante de la afinidad quimica". Aunque el concepto de fuerza catalitica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el termino de Catalisis para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reaccion esta influida por una sustancia que permanece sin alterarse quimicamente.

Las teorias actuales que tratan de explicar la actividad de los catalizadores postulan que el material toma parte activa en la reaccion. En otras palabras, un catalizador es efectivo en la medida que aumenta la velocidad de la reaccion.

Existen materiales inertes llamados soportes catalíticos, sobre los cuales se dispersa la fase activa y que proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de dicha fase; además, proporcionan estabilidad, buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica. Estos soportes se presentan en forma de esferas, palitos, anillos, cilindros, mallas e inclusive monolitos en forma de panal, de dimensiones determinadas por las condiciones de reacción (caída de presión en el reactor). Pueden ser amorfos o cristalinos.

#### 1.1. REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.

El desarrollo de la tecnología en la refinación petroquímica ha llevado a las reacciones de Hidrotratamiento a un nivel económico muy importante; Entre ellas están las reacciones de reformación y de cracking. En las aplicaciones del Hidrotratamiento, los componentes del petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno.

Entre los componentes más interesantes del petróleo, por la serie de problemas que causa su presencia, están los compuestos de azufre y los organometálicos. El azufre está considerado como un veneno poderoso por la capacidad que tiene para reaccionar irreversiblemente con prácticamente todos los metales que se usan en el tratamiento de las corrientes del petróleo.

La más importante aplicación en el Hidrotratamiento es la HIDRODESULFURACION (HDS), que consiste en la hidrogenación catalítica de la corriente del petróleo bajo ciertas condiciones de operación y en presencia de un catalizador; los productos principales son : hidrocarburos sin azufre y  $H_2S$ . Algunas razones importantes por las cuales las fracciones del petróleo deben ser desulfurizadas son presentadas a continuación:(15,17)

- ii) Reducción de la corrosión durante la refinación y proceso.
- iii) Prevención del envenenamiento por azufre de los catalizadores de platino, que es el componente activo de los reformadores catalíticos.
- iiii) Mejoramiento de las propiedades del petróleo, como son: color, estabilidad, octanaje, resistencia a la formación de espuma, etc.
- v) Protección de la calidad del aire; el incentivo es ahora fuerte para eliminar el azufre de los combustibles, debido a que la combustión de éstos con azufre es la primera causa de la presencia de  $SO_2$  en la atmósfera.
- vi) La Desulfuración de fracciones pesadas de petróleo permite la obtención de productos que incluyen diesel, gasavión, turbosina, kerosina, nafta ligera y aceites resistentes a la temperatura.

## 1.2. CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION.

Los catalizadores usados en HDS de fracciones del petróleo están formados básicamente por molibdeno o tungsteno, como agente activo; níquel o cobalto, como promotor; y  $\gamma-Al_2O_3$  como soporte (17, 18). Los catalizadores de óxido de cobalto y molibdeno sobre alumina son los de uso más general hoy en día, ya que han probado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento (19, 20).

Existen otros catalizadores que utilizan como promotor níquel y fósforo entre otros, y como soportes alternativos a la alumina se utilizan  $SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ , carbón activado y  $TiO_2$ .

Se tienen diferentes modelos (21, 22, 23, 24, 25) que explican el funcionamiento de estos catalizadores en relación a la naturaleza de la fase activa. Por otro lado, estudios recientes (26, 27, 28, 29, 30) muestran que los catalizadores a base de tungsteno son más activos que los catalizadores de molibdeno, y que son selectivos para los procesos de HYD e HDN. Además, se ha encontrado recientemente (31) que los catalizadores modificados con flúor presentan una mayor actividad y acidez en comparación con los tradicionales no modificados.

### 1.3. EL SISTEMA $TiO_2$ - $Al_2O_3$ .

#### 1.3.1. Propiedades Físicas.

$TiO_2$  (Titania): es un polvo blanco que se prepara en dos formas cristalinas (anatasa y rutilo); es no combustible. Punto de fusión  $2150^\circ C$ ; Peso Molecular  $80 \text{ g/mol}$ .

Usos: cosméticos, recubrimiento de suelos, material de vidrio, soportes catalíticos, pigmento blanco en pinturas, tintas de imprenta y varillas de soldar.

$Al_2O_3$  (Alumina): Sus propiedades varían según el método de preparación; polvo blanco, bolas o terrones de distintos tamaños. Punto de fusión  $2030^\circ C$ ; Peso Molecular  $102 \text{ g/mol}$ ; insoluble en agua y difícilmente soluble en ácidos minerales y bases fuertes; no combustible y no tóxico.

Usos: fabricación de abrasivos, refractarios, cerámica, aisladores eléctricos, soportes catalíticos, papel, bujías, crisoles y material de laboratorio, análisis cromatográficos, absorción de gases y vapor de agua.

#### 1.3.2. Diagrama de Fases.

El estudio más reciente del diagrama de fases sobre el sistema  $TiO_2$ - $Al_2O_3$  fue llevado a cabo por Goldberg (32). El utilizó polvos producidos ya sea por óxidos mezclados o por la coprecipitación de los cloruros combinados, para establecer el diagrama de fases mostrado en la Fig. 1.1.

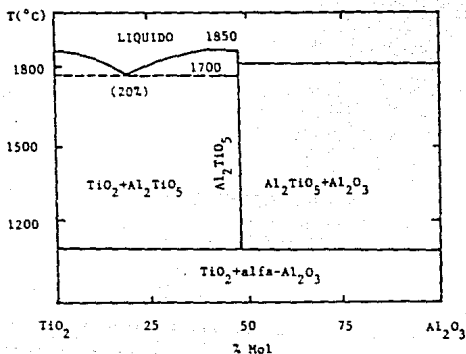


Fig. 1.1. Diagrama de Fases  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Este diagrama describe un sistema el cual consiste de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , titanato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ), así como de las mezclas  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . El diagrama presenta un punto eutéctico a una composición de 20 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 1700  $^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2.3. Importancia del Soporte Catalítico.

Estudios recientes sugieren que la naturaleza del soporte juega un papel importante en la determinación de la actividad de los catalizadores. En términos generales, las propiedades de los catalizadores se ven influenciadas significativamente por las propiedades del soporte, cuando estos se impregnan con pequeñas cantidades de compuestos activos, o mejor aun cuando los cristales metálicos son pequeños. Cuando la carga metálica es grande, la influencia del soporte es menos determinante (33).

El interés por soportes mixtos titania-alúmina radica en su importancia como soportes catalíticos para catalizadores de hidrotratamiento, específicamente de hidrocracking, cuyos catalizadores requieren alta acidez (34).

Foger y Anderson (35) han reportado recientemente el uso de la mezcla titania-alúmina como soporte catalítico para el catalizador de iridio en la reacción de cracking de n-butano a metano, etano y propano y del 2,2-dimetilpropano a metano, etano, propano e isobutano con buenos resultados de actividad, selectividad y estabilidad. Por otro lado, Rodenas et. al. (36) emplearon la mezcla titania-alúmina como catalizador en la isomerización de 1-buteno y en la deshidratación de 2-butanol con excelentes resultados de actividad y selectividad.

Muralidhar et. al. (37) y Massoth et. al. (38) estudiaron la actividad catalítica de MoS soportado, para reacciones de HDS, HYD e Hidrocracking (HYC) y demostraron que el soporte juega un papel importante en la dispersión del Mo, la cual está relacionada con la actividad catalítica para la HDS e HYD. Entre los soportes utilizados por Muralidhar, la alúmina resultó ser el soporte más activo.

Shimada et. al. (39, 40) encontraron que la actividad catalitica para la HYD de 1-metil-naftaleno para diferentes soportes tiene el orden:

Alumina>Titania>Magnesia>Zirconia>Silica

y para el HYC de difenil metano e HDS de dibenzotiofeno:

Titania>Silica>Zirconia>Alumina>Magnesia

La caracterizacion de los catalizadores demostró que la actividad catalitica depende de la estructura y propiedades del oxido del metal precursor de las especies sulfuradas activas.

Sobre los soportes de alumina y titania se observo una alta dispersion de estructuras de polimolibdato en dos dimensiones, la cual favorece la actividad de HYD. En contraste, los resultados indican que la actividad para HYC requiere de formas electronegativas de las especies de Mo, las cuales inducen los sitios acidos de Bronsted.

Por otra parte, se observa que la actividad de HYD e HYC de los catalizadores de Mo se incrementa con oxidos mixtos (titania-alúmina ó titania-zirconia) como soportes cataliticos.

Se ha encontrado que los catalizadores de hidrotratamiento soportados sobre titania son mas activos que los que se soportan sobre alumina, que es el soporte tradicionalmente usado (41). Al incrementar la acidez del soporte con fluor o cloro en titania o alumina, se obtienen catalizadores mas activos (42).

El efecto del soporte se explica en terminos de las diferencias en dispersion de los ingredientes activos inducidos por soportes de titania y alúmina (43).

Por todas estas razones, es importante obtener soportes mixtos a los cuales se les pueda modificar la acidez al variar la proporcion titania-alumina.

#### 1.4. DETERMINACION DE ACIDEZ SUPERFICIAL.

La acidez y basicidad de compuestos sólidos, al estar relacionadas generalmente con las propiedades catalíticas de los mismos, han sido objeto de numerosas investigaciones. En el caso de la acidez, existen varios trabajos que tratan de estudiar la naturaleza y fuerza de los centros ácidos (44, 45).

En la preparación de catalizadores existen parámetros relativamente fáciles de controlar tales como la temperatura de calcinación y el área. La acidez es un parámetro poco estudiado y por lo tanto se sabe poco de como incrementarla, de su distribución, carácter y de la fuerza de los sitios ácidos superficiales en un soporte catalítico.

Los sitios ácidos se clasifican como de Bronsted cuando donan protones y como de Lewis cuando aceptan un par de electrones de los reactivos.

Algunas reacciones al ser catalizadas en medio ácido lo son también en medio heterogéneo por sólidos con centros ácidos lo suficientemente fuertes. Debido a esto, algunos soportes como la  $\gamma$ -alúmina poseen propiedades catalíticas propias y ejercen gran influencia en las propiedades del catalizador mismo.

La conversión de ciclohexano o metil-ciclopentano se lleva a cabo utilizando  $\gamma$ -alúmina o bien por catálisis ácida, por lo que al parecer la reacción se lleva a cabo por las propiedades ácidas del sólido. Las discrepancias obtenidas en la obtención de 1-olefinas o de los isómeros de doble enlace por medio de la deshidratación de alcoholes, utilizando  $\gamma$ -alúmina como catalizador pueden atribuirse a la diferencia en el carácter de los sitios ácidos de esta. De aquí la importancia de conocer el carácter y distribución de los centros ácidos en el catalizador.



El método más extensamente usado en la actualidad para incrementar la fuerza ácida de óxidos sólidos es la sustitución de grupos superficiales, por ejemplo oxhidrilos, por moléculas electronegativas con carácter de bases duras (sus electrones difícilmente pueden polarizarse o removerse); esto confiere a los centros ácidos ya existentes en la superficie, una mayor fuerza, pero no incrementa el número de sitios ácidos.

Algunos óxidos metálicos binarios, tales como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , son conocidos por mostrar propiedades ácidas, y han sido ampliamente utilizados como catalizadores (48).

Al preparar mezclas de dos óxidos metálicos por el método de co-precipitación, se encontró que su acidez es mucho más alta que la de los correspondientes óxidos simples. En el caso de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observó un cambio de acidez con la variación de la composición (45).

En los muchos procedimientos cuantitativos para la determinación de acidez en compuestos sólidos, las valoraciones con amoníaco y aminas son las más utilizadas en el campo de la catálisis. Se ha reportado también un método indicador de adsorción por la medición continua de la distribución de la fuerza ácida, a partir de las isoterms de quimisorción de indicadores Hammett sobre sitios ácidos (47).

El método Benesi se usa frecuentemente para medir el número y fuerza de los sitios ácidos en un sólido (46). Desafortunadamente, es difícil de aplicar a ácidos débiles. Además, existen otras técnicas de medición de acidez:

-Técnica de desorción con temperatura programada, usando  $\text{NH}_3$  como adsorbato (49).

-Método espectrofotométrico basado en la adsorción de anillos de diferente  $\text{pK}_a$  e impedimento estérico (50).

Los métodos anteriores admiten diversas variantes: valoración en medios no acuosos utilizando como titulante aminas e indicadores de Hammett de diferente  $pK_A$ ; quimisorción de compuestos básicos a altas temperaturas y estudios calorimétricos de neutralización de los centros ácidos con diferentes sustancias básicas.

#### 1.5. DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL.

La medida del área superficial de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas se basa en el fenómeno de adsorción, que implica la fijación de moléculas del fluido en la superficie de un sólido.

Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y, principalmente, de la porosidad del mismo. Mientras más pequeña es una partícula más grande es su área superficial. La porosidad es una propiedad muy importante, porque la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido. En los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, el área externa es despreciable en relación al área interna de contacto.

La intensidad con que se adhieren las moléculas adsorbidas a la superficie, ha originado que se clasifique al fenómeno en adsorción física (Fisisorción) y adsorción química (Quimisorción). En el primer caso, las fuerzas que se establecen entre el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente son fuerzas de Van Der Waals, requiriendo, por lo tanto, energías débiles. En el segundo caso, intervienen verdaderas fuerzas químicas entre el adsorbato y el adsorbente; las energías requeridas son mucho más elevadas, ya que son del orden de las que intervienen en los enlaces químicos ordinarios.

El método BET es comúnmente empleado en la medición del área superficial de un sólido. Este método es aplicable al caso de la adsorción física y su punto de partida es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido; en condiciones de equilibrio termodinámico, habrá un número  $N_a$  de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido; este número puede convertirse a un volumen adsorbido  $V_a$  en condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de los gases ideales:

$$PV_a = N_aRT$$

donde  $T$  y  $P$  corresponden a la temperatura y a la presión, respectivamente. Manteniendo fija la temperatura  $T$ , es posible variar la presión de equilibrio  $P$  y para cada valor específico de la presión, se tendrá un nuevo valor de  $V_a$ .

A la gráfica de  $V_a$  contra  $P$  se le llama isoterma de adsorción, la cual puede tener diversas representaciones; una de las más comunes consiste en graficar  $(V_a/M)$  contra  $(P/P_0)$ , donde  $M$  es la masa del sólido en gramos y  $P_0$  es la presión de saturación del gas. El cociente  $(P/P_0)$  se conoce como presión relativa del gas. La Fig. 1.2. muestra los distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo de la naturaleza del gas utilizado y del sustrato sólido.

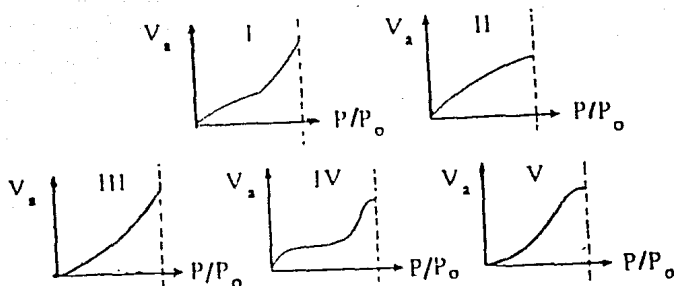


Fig. 1.2. Tipos de Isothermas de Adsorción Física.

Para el método BET (isoterma IV) se supone una adsorción física de multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas sean iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores; basándose en estas condiciones, se obtiene la ecuación para la isoterma de BET, la cual se detalla así:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)(P/P_0)}{C V_m}$$

en donde  $V$  es el volumen del gas adsorbido (adsorbato) a la presión de equilibrio  $P$  en condiciones estándar (STP);  $V_m$  es el volumen de gas a STP que se necesita para cubrir la superficie (adsorbente) de una monocapa completa,  $C$  es una constante que depende de la temperatura, y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato.

CAPITULO 2. METODOS DE SINTESIS DEL SOPORTE .....	20
2.1. Preparación Química del Soporte $TiO_2-Al_2O_3$ .....	20
2.1.1. Preparación a partir de Precursores Organometálicos	20
2.1.2. Preparación a partir de la Formación de un Aerosol .	21
2.1.3. Preparación mediante la Evaporación del Solvente ...	22
2.1.4. Preparación a partir de $Al_2(SO_4)_3$ y $Ti(SO_4)_2$ .....	22
2.1.5. Preparación a partir de $\alpha$ -alúmina y $TiCl_4$ gaseoso ..	22
2.1.6. Proceso Sol-Gel .....	23
2.2. Preparación por el Método Tradicional Cerámico .....	25

## CAPITULO 2. METODOS DE SINTESIS DEL SOPORTE.

En este capítulo se presentan dos métodos de preparación del soporte: el químico y el convencional cerámico. El proceso sol-gel pertenece al método químico y es descrito con detalle en el capítulo 3.

### 2.1. PREPARACION QUIMICA DEL SOPORTE $TiO_2-Al_2O_3$ .

La utilización de métodos de procesamiento químico controlado presentan varias ventajas (51), sobre todo para sistemas multicomponentes.

Los polvos finos preparados químicamente permiten la formación de poros menos largos y una mayor homogeneidad en el sistema. Los precursores químicos empleados pueden refinarse fácilmente para aumentar la pureza y un control cuidadoso en la eliminación del solvente lleva a la producción de aglomerados que pueden ser molidos. No obstante, las rutas de preparación química involucran métodos generalmente más complejos que en el procesamiento convencional cerámico, requiriendo además un mayor nivel de habilidad para alcanzar los beneficios de esta ruta (52).

A continuación se exponen las rutas químicas usadas en la preparación del soporte titania-alumina, las cuales son técnicas de solución.

#### 2.1.1. Preparación a partir de Precursores Organometálicos.

Brugger y Mocerlin (53) prepararon 4 polvos de titania-alumina con diferentes morfologías para efectuar un estudio de este parámetro. Existen dos procedimientos de fabricación que involucran la co-hidrólisis de una solución de alcoóxidos mezclados usando etóxido de titanio y sec-butoxido de aluminio.

En las otras dos rutas se requirió de la hidrólisis controlada del alcóxido simple apropiado para recubrir cualquiera de las dos partículas dispersadas de  $\alpha$ -alúmina o de titanía.

Todos los polvos obtenidos fueron esparcidos (secado y pulverizado), produciendo aglomerados redondos formados a partir de cristalitas muy pequeños. El comportamiento individual de estos polvos resultó ser completamente distinto. Los dos polvos coprecipitados mostraron comportamiento similar y se observaron solamente las fases de titanía rutilo y  $\alpha$ -alúmina. Los dos polvos recubiertos tuvieron más altas temperaturas de cristalización de la  $\alpha$ -alúmina, por encima de 200 °C, esto debido posiblemente a un efecto inducido por la presencia de rutilo.

#### 2.1.2. Preparación a partir de la Formación de un Aerosol.

Gani y McPherson (54) demostraron con gran éxito el uso de un plasma de argón-oxígeno para oxidar mezclas de  $Al_2Br_6$  y  $TiCl_4$  para producir polvos de tamaño microscópico de alúmina-titanía. Los polvos fueron formados por la condensación de una niebla del líquido, o aerosol, en un sistema de enfriamiento de gas.

Ingebretsen, Matijevic y Parth (55) estudiaron la reacción de aerosoles para producir mezclas coloidales uniformes en sistemas de óxidos multicomponentes. Este método involucra la producción de aerosoles a partir de etóxido de titanio y sec-butoxido de aluminio, los cuales fueron mezclados e hidrolizados bajo una corriente de vapor de agua en un gas de arrastre de helio. Todo lo anterior se efectuó como proceso continuo dentro de un aparato sellado que permitió un control repetitivo de la cantidad de polvo durante el proceso, resultando en la formación de los hidróxidos de aluminio y titanio, los cuales se calcinaron para producir un tamaño único y partículas esféricas microscópicas de alúmina-titanía homogéneamente mezcladas.

### 2.1.3. Preparación mediante la Evaporación del Solvente.

Kato et. al. (56) prepararon un polvo por la evaporación directa del solvente a partir de soluciones acuosas de sulfatos de aluminio y titanio, hidrolizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Este polvo se calcino a  $800^\circ\text{C}$ , resultando una mezcla altamente reactiva de  $\alpha$ -alúmina/titanio anatasa.

### 2.1.4. Preparación a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ .

Rodenas et. al. (38) prepararon el soporte de titanio-alúmina mediante la co-precipitación de una solución de sulfatos de aluminio y titanio. La hidrólisis se efectuó con una solución acuosa de hidróxido de amonio. El precipitado fue filtrado, lavado con agua desionizada caliente y secado a  $100^\circ\text{C}$ . El inconveniente de este método es que el material obtenido se encuentra contaminado con iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo que modificaría significativamente el resultado de acidez superficial.

### 2.1.5. Preparación a partir de $\alpha$ -alúmina y $\text{TiCl}_4$ gaseoso.

Foger y Anderson (35), reportaron la preparación del soporte catalítico titanio-alúmina mediante la reacción de  $\alpha$ -alúmina (Merck,  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con  $\text{TiCl}_4$  gaseoso. Una corriente de  $\text{N}_2$  saturado con  $\text{TiCl}_4$  se pasa sobre la  $\alpha$ -alúmina (la cual es previamente tratada con un flujo de  $\text{N}_2$  a  $197^\circ\text{C}$  por 2 horas) por periodos de 4 a 15 horas. Posteriormente se paso  $\text{N}_2$  húmedo para descomponer el  $\text{TiCl}_4$  adsorbido y por último la muestra fue calcinada a  $507^\circ\text{C}$  en corriente de oxígeno. Este procedimiento tiene el inconveniente de contaminar el producto con iones  $\text{Cl}^-$ , lo que modificaría significativamente la acidez superficial del soporte.



### 2.1.6. Proceso Sol-Gel.

Adkins y Watkins (57) prepararon alumina a partir de isopropóxido de aluminio (IPA) obteniendo un producto libre de impurezas formado de partículas uniforme y finamente divididas, el cual es frecuentemente empleado en la fabricación de materiales cerámicos; dada la importancia de estos materiales en la industria electrónica, se ha desarrollado la técnica sol-gel, estudiada primero por Dislich (58) para producir delgadas películas de  $SiO_2$ . Actualmente, puede prepararse mediante esta técnica una amplia variedad de materiales policristalinos y amorfos utilizados como materiales cerámicos, ópticos y electrónicos de alta tecnología, y más recientemente en aplicaciones catalíticas. La fig. 2.1 muestra la secuencia de los cambios estructurales durante el proceso sol-gel.

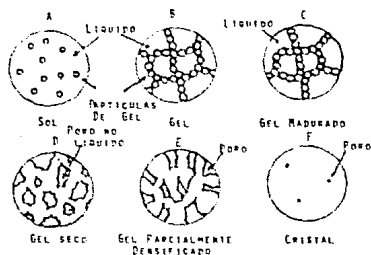


Fig. 2.1 Cambios Estructurales durante el Proceso Sol-Gel.

Los soportes mixtos titania-alumina pueden prepararse mediante la técnica sol-gel, la cual consiste de los siguientes pasos (59, 60, 61, 62, 63): preparación de la solución de alcoóxidos metálicos, hidrólisis, polimerización, secado y calcinado. En este proceso, los materiales líquidos precursores se hidrolizan formando un sol, el cual se polimeriza luego en un gel (hidróxidos de los metales) para finalmente calcinarlo y obtener el soporte. Las ventajas de este proceso sobre las preparaciones tradicionales (reacciones en estado sólido) son: alta pureza, homogeneidad, control de macro y microestructuras y temperaturas bajas de procesamiento, además de ser un método sencillo, fácilmente reproducible y que nos conduce a la obtención de materiales de alta porosidad; puede considerarse como único inconveniente el hecho de que resulta ser un proceso caro.

Mediante este proceso se pueden formar geles altamente porosos (hasta del 80%), lo que para aplicaciones catalíticas resulta ser una ventaja ya que proporcionan mayores áreas superficiales. Algunos de los productos importantes derivados de esta técnica empleados con distintos fines son:

Mecánico:  $\text{SiO}_2$  (vástagos y tubos);  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (membranas de ultrafiltración).

Óptico:  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (fibras ópticas);  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (reflector);  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (antireflector).

Eléctrico:  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-CdO}$  (conductor electrónico);  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  (ferroeléctrico);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (conductor iónico).

Cerámico:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiO-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{LiO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  (vidrios).

Catalítico:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  (fotocatalizador);  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (soporte catalítico).

Los demás procesos químicos involucran técnicas más sofisticadas como son: secado por espray, clasificación centrifuga de partículas, dispersado ultrasónico, imprimidos por vaciado centrifugo, reflujos, atmósferas controladas (nitrogeno), plasma de argón-oxígeno, entre otros.

## 2.2. PREPARACION POR EL METODO TRADICIONAL CERAMICO.

Este método consiste de reacciones en estado sólido de polvos muy finos a altas temperaturas; sin embargo, dicho método no ofrece una mezcla homogénea de los polvos a escala microscópica y no permite el control de la distribución del tamaño y forma de la partícula (84).

CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	27
3.1. Técnica Sol-Gel .....	27
3.1.1. Preparación de la Solución de Alcoxidos Metálicos ..	28
3.1.2. Hidrólisis .....	28
3.1.3. Polimerización .....	29
3.1.4. Secado .....	29
3.1.5. Calcinado .....	29
3.1.6. Mezclas Mecánicas .....	30
3.1.7. Ejemplo de Cálculo para $R=0.7$ .....	30
3.2. Caracterización de los Soportes Mixtos .....	32
3.2.1. Acidez Superficial .....	33
3.2.1.1. Cálculo de NTSA (meq/g sólido) .....	34
3.2.2. Área Superficial .....	40

### CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se hace una descripción detallada de la técnica empleada en la preparación de los soportes mixtos (coprecipitación de los precursores por el proceso sol-gel) y de los métodos de caracterización de los mismos: acidez superficial y área superficial.

#### 3.1. TÉCNICA SOL-GEL.

A continuación se describe paso a paso la técnica sol-gel para la síntesis de los soportes mixtos titania-alumina, a partir de isopropóxido de aluminio (IPA) e isopropóxido de titanio (IPT). Las cantidades de los precursores empleados son función de la relación molar (R) existente entre el óxido de aluminio y el de titanio. Se define entonces,

$$R = \text{ALUMINA} / \text{ALUMINA} + \text{TITANIA}$$

Con el fin de obtener un buen análisis de las propiedades en estudio, se prepararon 5 relaciones molares entre los óxidos mencionados: 0,0,2, 0,5, 0,7 y 1,0 (TABLA 3.1). Es importante hacer notar que la  $R=0$  corresponde a titania y la  $R=1,0$  es alumina. El procedimiento siguiente muestra la preparación por coprecipitación de los precursores (IPA e IPT) para un soporte mixto; el procedimiento se simplifica para  $R=0$  y para  $R=1,0$ , ya que no se utiliza IPA e IPT, respectivamente.

Cabe hacer notar que en estudios previos (65), en los que se efectuaron experimentos de calcinación programada de alumina y titania para la obtención de titanato de aluminio, la prueba de difracción de rayos X mostró que el proceso sol-gel conlleva a la producción de soportes de alta pureza.

### 3.1.1. Preparación de la Solución de Alcoóxidos Metálicos.

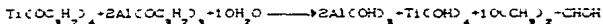
a). Moler rápidamente (para evitar que se hidrate), el IPA (densidad 1.035 gr/cc, peso molecular 204.28 gr/mol, 98 % pureza) a polvo fino, en un mortero común.

b). Pesar también rápidamente la cantidad necesaria de IPA molido, la cual estará en función de la relación molar R manejada y disolverlo inmediatamente en 150 ml. de alcohol n-propílico en un recipiente seco de plástico; se debe lograr disolución completa, la cual se alcanza aproximadamente en una hora con agitación rápida, para evitar que se hidrate.

c). Luego de que se obtiene la disolución de IPA en el alcohol, se agrega la cantidad requerida de IPT (densidad 0.955 gr/cc, peso molecular 284.26 g. mol, 97 % de pureza) que también es función de R, este deberá agregarse lentamente, gota a gota, con agitación rápida para alcanzar un buen mezclado de los isopropóxidos, durante 6 horas. De esta manera se obtiene la mezcla de los alcóóxidos correspondientes.

### 3.1.2. Hidrolisis.

d). Al término de las 6 horas de mezclado, agregar 20 ml. de agua acidulada con  $\text{HNO}_3$  concentrado (pH 1-2), gota a gota lentamente, para lograr toda la precipitación que cada gota pueda causar (formación de los soles), con una mediana agitación. Después de agregar toda el agua, disminuir la agitación, esto último para evitar grandes esfuerzos de corte a los que son sensibles los geles, durante 24 horas. La reacción verificada es:



### 3.1.3. Polimerización.

e). Al término de las 24 horas de agitación lenta, dejar reposar la solución durante 8 horas, esto para lograr la sedimentación del gel y tener una rápida filtración. La formación de los geles de los hidroxidos se obtiene por medio de la unión sucesiva de los soles, formando cadenas, las cuales se hinchan debido a una alta concentración de los soles.

### 3.1.4. Secado.

f). Finalizado el paso anterior, filtrar a vacío y a temperatura ambiente hasta secado total, empleando papel filtro Whatman N<sup>o</sup> 41 (para precipitados gelatinosos).

g). Lavar 5 veces con 150 ml. de agua destilada caliente (70 °C) realizando el lavado lentamente para evitar el rompimiento del papel, y posteriormente dejar que el gel se seque totalmente.

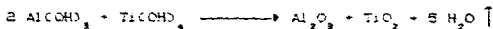
h). Moler a polvo fino y dividir la muestra en 3 porciones iguales, cada una de las cuales se pone en un crisol de porcelana.

i). Secar las 3 muestras en estufa de convección de aire a 100 °C (durante 24 horas).

### 3.1.5. Calcinado.

j). Calcinar los geles secos en distintas muflas y con una velocidad de calentamiento de 2 °C /min hasta 400 °C, lo cual permite la eliminación de agua y de sustancias orgánicas, y además evita el crecimiento de los granos. A partir de 400 °C, la velocidad se incrementa a 10 °C/min.

k). Una vez alcanzada la temperatura de calcinación, las muestras se dejan en las muflas a temperatura constante durante 24 horas. Cabe hacer notar que para el mejor análisis de las propiedades estudiadas, se manejarán 3 temperaturas de calcinación: 400, 500 y 700 °C, respectivamente; la reacción que se efectúa es:



l). Antes de sacar las muestras de las muflas, estas se apagan y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente.

m). Finalmente, sacar las muestras de las muflas, las cuales quedan listas para su caracterización, utilizando 0.15 g de la muestra en la prueba de acidez y 0.1 g en la prueba de area.

Se obtendrán, por lo tanto, 15 muestras de los soportes mixtos (cada una de las 5 muestras con distinta R se calcina a las 3 temperaturas empleadas).

### 3.1.8. Mezclas Mecánicas

Con el propósito de determinar la influencia del método de preparación sobre las propiedades de los soportes, se efectuó por otro lado la mezcla mecánica de los polvos de los óxidos simples (titania y alúmina), obtenidos previamente por la técnica sol-gel. Se utilizaron las muestras de R=1.0 (alúmina) y R=0.0 (titania), para la temperatura de calcinación de 500 °C.

#### 3.1.7. Ejemplo de Cálculo para R=0.7.

a). Proceso Sol-Gel:

Para 1 ml. de IPT,

$$(1 \text{ ml. IPT}) \cdot (0.955 \text{ g/cc}) \cdot (0.97) \cdot (1 \text{ mol} / 284.25 \text{ g}) = 3.258 \text{ mmol IPT}$$

$$3.258 \text{ mmol IPT} = 3.258 \text{ mmol de TiO}_2$$



Se sabe que para  $R=0.7$  se necesitan 7.6 mmol de  $Al_2O_3$ ; además, de la estequiometría de la reacción tenemos que.

$$7.6 \text{ mmol de } Al_2O_3 = 15.2 \text{ mmol de IPA, por lo que}$$

$$15.2 \text{ mmol IPA} = (204.25 \text{ g/mol}) / (0.98) = 3.17 \text{ g IPA}$$

En la Tabla 3.1 se muestran las cantidades usadas de los precursores para las otras relaciones molares y los gramos teóricos de producto obtenido.

b). Mezcla mecánica:

Partimos de las siguientes expresiones, donde A=alúmina, T=titania, g=gramos y PM=peso molecular:

$$R = (g_A / PM_A) / [(g_A / PM_A) + (g_T / PM_T)] \dots \dots \dots (1)$$

Para obtener 0.15 g del soporte mixto, tenemos:

$$g_A + g_T = 0.15 \dots \dots \dots (2)$$

entonces.

$$R = 0.7 = 80g_A / (80g_A + 102g_T) = 80g_A / (80g_A + [102(0.15 - g_A)])$$

Por lo tanto, la solución simultánea de (1) y (2) nos da,

$$g_A = 0.1122 \text{ y } g_T = 0.0378$$

Para las otras relaciones molares, los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

TABLA 3.1. Condiciones de preparación de los geles (Técnica Sol-Gel).

R	IPA (g)	IPT (ml)	PRODUCTO (g)
0.0	0.00	5.0	1.30
0.2	1.75	5.0	1.73
0.5	2.72	2.0	1.18
0.7	3.17	1.0	1.04
1.0	5.00	0.0	1.24

TABLA 3.2. Condiciones de preparación de los geles (Mezcla Mecánica)  
T=500 °C

R	$g_A$	$g_T$
0.2	0.0352	0.1138
0.5	0.0840	0.0660
0.7	0.1122	0.0378

### 3.2. CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES MIXTOS.

Se efectuarán 2 pruebas de caracterización de los polvos obtenidos: área superficial en un equipo Pulse Chemisorb 2700 (Micromeritics), y acidez superficial, medida por el método de titulación potenciométrica de Cid (65).

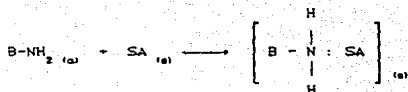
### 3.2.1. Acidez Superficial.

El sistema físico consiste de un sólido dispersado en un solvente no acuoso el cual se titula con una solución de una amina. El método empleado es el desarrollado por Rubi Cid y Gina Pecchi (86). Se emplea como solución valorante N-Butilamina (NBA), que es una amina primaria considerada como una base tanto de Lewis como de Bronsted, la cual se adsorbe sobre los sitios ácidos del soporte catalítico. La técnica es la siguiente:

- a). Se pesan 0.15 g de sólido calcinado.
- b). El sólido se mezcla con 50 ml. de acetonitrilo más 0.2 ml. de n-butilamina (NBA) 0.025 molar (en acetonitrilo como solvente) y se somete a agitación continua de 3 horas. Se emplea acetonitrilo ya que es un solvente polar que elimina el problema de adsorción irreversible de la NBA.
- c). Al finalizar la agitación, se hace la valoración de la suspensión con NBA 0.025 molar, adicionando 0.2 ml cada 2 min y empleando un electrodo indicador de vidrio y uno de Ag/AgCl como referencia.
- d). La valoración termina cuando el valor del potencial ya no cambia con la adición de más NBA.

Para la interpretación de los resultados obtenidos, se considera que el potencial inicial del electrodo indica la Máxima Fuerza de Acidez (MFA, mV) de los sitios superficiales, y que el intervalo en el que el potencial se mantiene constante indica el Número Total de Sitios Ácidos (NTSA, meq/g sólido).

El principio de la medición de la MFA, es basa en el equilibrio de adsorción de la NBA con el sólido:



donde,

B : N - Butil  
 a : acetonitrilo  
 s : sólido

debido a la pequeña cantidad de NBA agregada, ésta se adsorberá sobre los sitios ácidos (SA) más fuertes y en la medida de que la fuerza de éstos sea más grande, la cantidad de NBA en solución al equilibrio será más pequeña y el potencial de la solución será, por lo tanto, más alto. Al continuar agregando NBA, todos los SA serán neutralizados y el potencial de la solución será prácticamente constante, ya que la concentración de NBA en solución no se verá disminuida.

### 3.2.1.1. Cálculo de NTSA (meq/g sólido).

Consideramos que para la NBA, la molaridad es igual a la normalidad, por lo que:

$$NBA \ 0.025 \text{ molar} = NBA \ 0.025 \text{ normal}$$

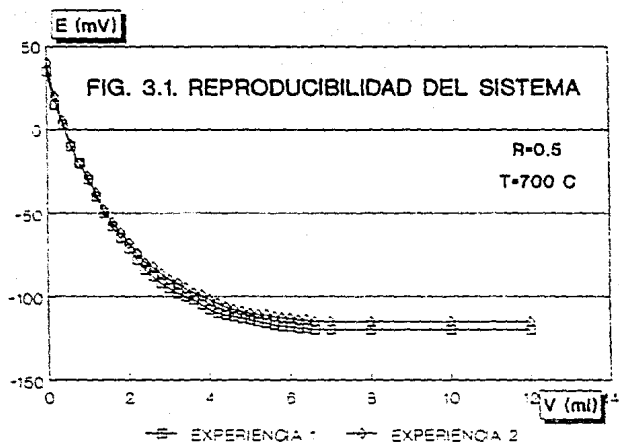
además, tenemos que en la valoración se emplean 0.15 gramos de sólido calcinado; entonces,

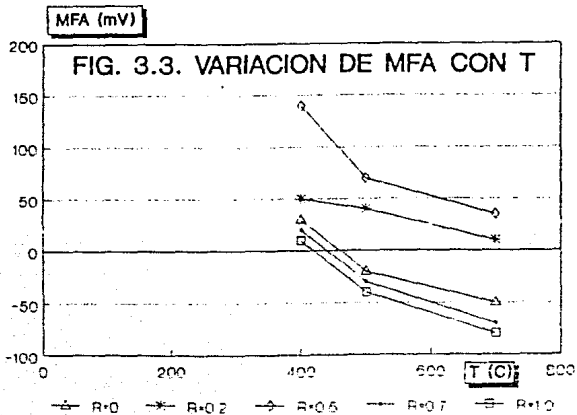
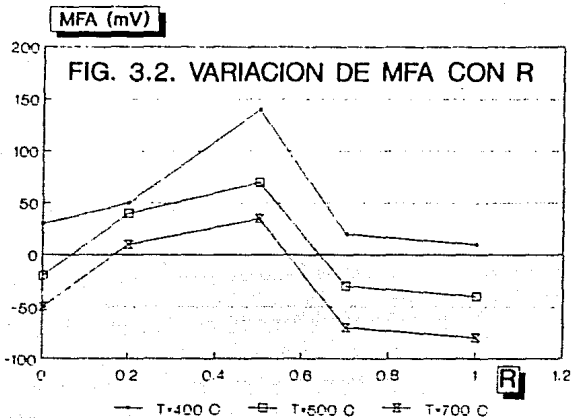
$$NTSA = (0.025 \text{ meq/ml}) / 0.15 \text{ g} \times (V) = 0.17 \times (V) [=] \text{ meq/g}$$

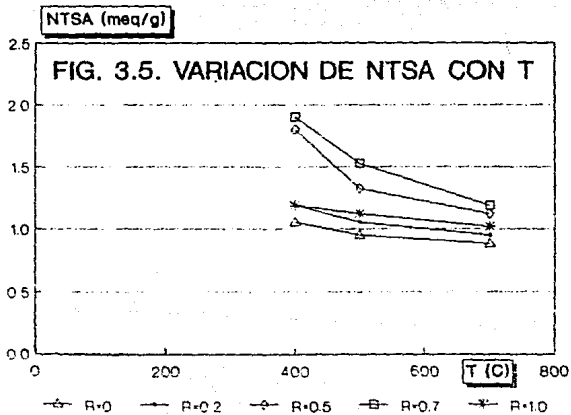
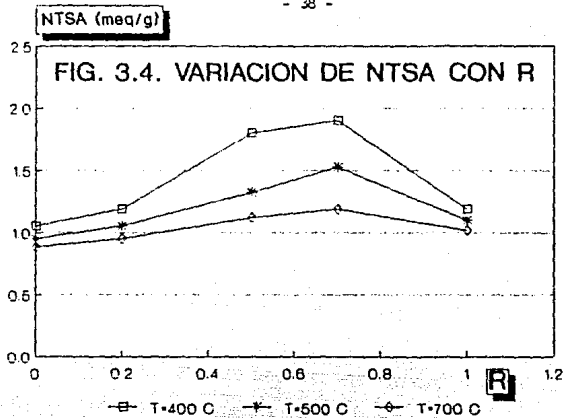
donde V es el volumen obtenido luego de que el potencial permanece constante.

La fig. 3.1 muestra la curva típica de valoración, donde se observa que la reproducibilidad del sistema es de  $\pm 5$  mV. En las figs. 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5, se muestran los resultados obtenidos para la acidez superficial (MFA y NTSA) de los soportes mixtos.

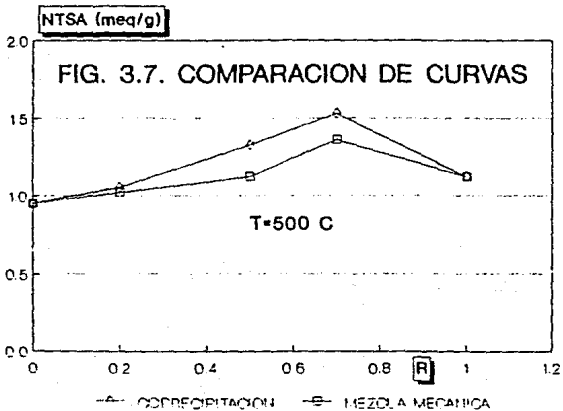
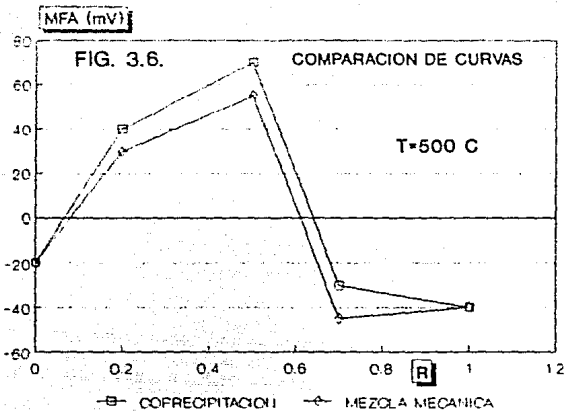
Las figs. 3.6 y 3.7 muestran las discrepancias en los resultados obtenidos para MFA y NTSA, para los soportes preparados por el método de coprecipitación y mediante la mezcla mecánica.











### 3.2.2. Area Superficial.

Se determinó el área superficial ( $S_g$ ) por medición de adsorción física en un equipo Micromeritis (Fig. 3) usando el Método Dinámico, basado en el modelo BET de análisis de datos, el cual tiene la ventaja de ser un método rápido, aunque da lugar a márgenes de error cercanos al 10 %.

Esta técnica se basa en un sistema de flujo continuo del adsorbato sobre la muestra sujeta al análisis y su funcionamiento es el siguiente:

Se hace pasar sobre la muestra una mezcla de helio y nitrógeno de concentración conocida (30 %  $N_2$ , 70 % He); la muestra es previamente desgasificada en presencia de un gas inerte, a 200° C. Se mide la conductividad térmica de la mezcla de una manera diferencial, por celdas colocadas antes y después de la muestra. Si la muestra se enfría en un baño de nitrógeno líquido, se adsorbe en ella cierta cantidad de nitrógeno; durante esta adsorción, la concentración de nitrógeno en el flujo de la celda de salida se ve disminuida, en comparación con la concentración de nitrógeno de la celda que se encuentra antes de la muestra. La diferencia en las concentraciones se indica por un pico el cual se registra en un graficador.

Después de la adsorción se restablece el equilibrio, y el baño refrigerante se retira, causando la desorción del nitrógeno adsorbido.

Posteriormente se lee directamente en el aparato el área de la muestra en  $m^2$ .

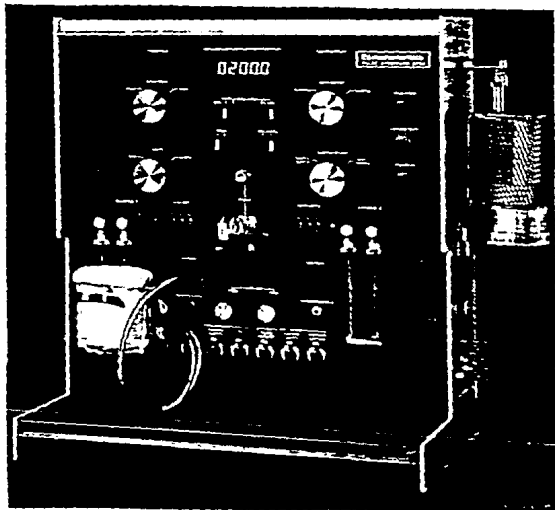
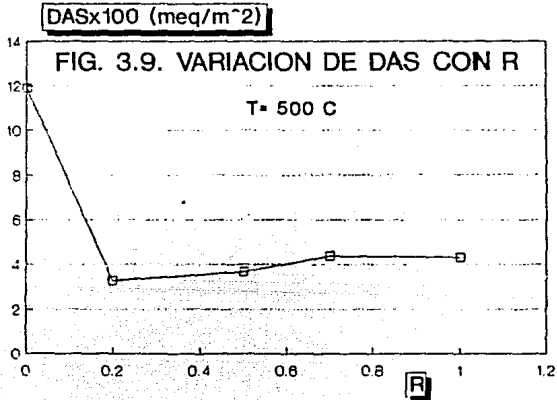
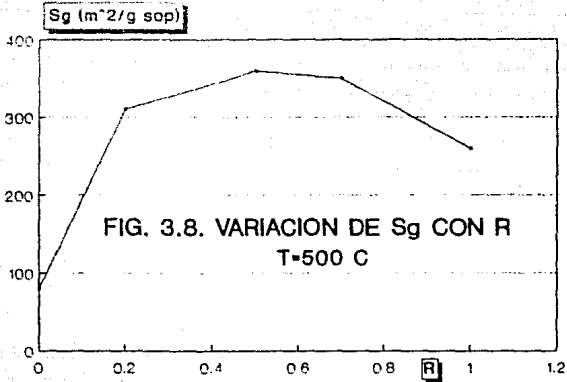
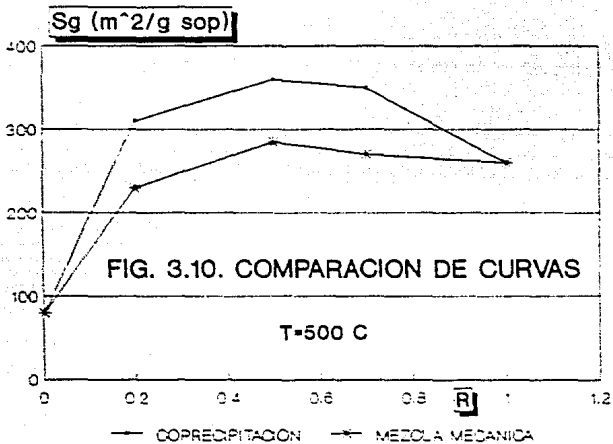


Fig. 3. Equipo Pulse Chemisorb 2700 (Micromeritics).

A continuación se presentan los valores obtenidos para las áreas superficiales ( $S_g$ 's) de los soportes mixtos calcinados a  $500^\circ\text{C}$ . y sus correspondientes valores de Densidad de Acidez Superficial (DAS) (figs. 3.8 y 3.9).

Por otra parte, la fig. 3.10 muestra los resultados de área superficial para las mezclas mecánicas y los obtenidos por el método de coprecipitación.





CAPITULO 4. DISCUSION DE RESULTADOS .....	45
4.1. Acidez Superficial .....	45
4.2. Area Superficial .....	45
4.3. Influencia del Método de Preparación .....	45

## CAPITULO 4. DISCUSION DE RESULTADOS.

### 4.1. ACIDEZ SUPERFICIAL.

La fig. 3.1 muestra la curva típica de valoración, en la que además se observa que la reproducibilidad del sistema es de  $\pm 5$  mV.

En las figuras 3.2 y 3.3, se muestra la variación de MFA con R y con la temperatura de calcinación, respectivamente. En ambas se ve que el valor de MFA disminuye con el incremento en la temperatura de calcinación, esto para los 5 valores de R, debido a la sinterización del soporte.

Con respecto a la fig. 3.2, se observa para las 3 isotermas que el valor de MFA para la titania es mayor que para la alumina; además, se ve que existe un valor máximo de MFA aprox. en  $R=0.5$  (condiciones estequiométricas). Notamos también que los valores de MFA de los óxidos binarios son mayores que los de los óxidos simples.

Las figs. 3.4 y 3.5 muestran la variación de NTSA con P y con la temperatura de calcinación; se observa en ambas que el valor de NTSA disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación. En la fig. 3.4 vemos por otro lado que para las 3 isotermas el valor de NTSA de la titania es menor que el de la alumina; también observamos que el NTSA máximo corresponde aprox. a  $R=0.7$ .

Los resultados de MFA indican que la titania es más ácida que la alumina, aunque el NTSA es mayor para la alumina. La acidez superficial se ve disminuida con la temperatura de calcinación, por lo que se deduce que los soportes con mayor acidez se obtienen a la menor temperatura de calcinación, pero por otro lado, se sabe de estudios previos (21) que la impregnación, tanto del catalizador como del promotor sobre el soporte se efectúan a  $500^{\circ}\text{C}$  que es, por lo tanto, la temperatura óptima de preparación de los soportes mixtos.

El hecho de que MFA y NTSA disminuyan con el incremento en la temperatura de calcinación se debe a la modificación de la estructura porosa de las especies.

#### 4.2. AREA SUPERFICIAL.

La fig. 3.8 muestra la variación del área superficial con R a la temperatura de calcinación de 500 ° C. Se observa que la titania presenta el menor valor de área, mientras que el soporte mixto de mayor área corresponde aprox. a R=0.5 (condiciones estequiométricas).

En la fig. 3.9 observamos la variación de la densidad de acidez superficial con R para la temperatura de calcinación de 500 ° C. Notamos que la DAS disminuye al aumentar R, y con una R de aprox. 0.2, empieza a ser casi constante.

A pesar de que la titania tiene los sitios ácidos más fuertes, el NTSA es bajo debido a que la comparación es por gramo de soporte. Al hacer la comparación por m<sup>2</sup>, se observa que la titania posee la máxima DAS, mientras que para los soportes mixtos y alumina, esta es prácticamente constante. Por lo tanto, el soporte mixto con mayor acidez y alta área superficial, correspondería a R=0.2, posiblemente para R=0.1; este valor de R implicaría obtener un área del orden de 200 m<sup>2</sup>/g, con lo que se duplicaría la acidez superficial.

#### 4.3. INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION

En las figs. 3.6 y 3.7, se muestra el efecto del método de preparación (coprecipitación o mezcla mecánica) sobre MFA y NTSA, a la temperatura de calcinación de 500 ° C. En ambas se observa que para todos los valores de R de las muestras obtenidas por coprecipitación, la MFA y el NTSA son mayores que los de las muestras mezcladas mecánicamente.

Por otro lado, los óxidos binarios obtenidos por coprecipitación tienen mayor área superficial en comparación con los mezclados mecánicamente (fig. 3.10). Estos resultados indican que los soportes mixtos preparados por coprecipitación no son simplemente una mezcla mecánica de titania y alumina, sino que existe una mejor interacción entre los óxidos o simplemente una mejor dispersión (mezcla más homogénea).



## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

El soporte mixto de R=0.5 presenta los sitios ácidos más fuertes, mientras que el de R=0.7 presenta la mayor acidez por gramo. Además, la mayor área superficial se obtiene para R=0.5.

La mayor acidez la presenta la titania, y es superior a la de los óxidos mixtos y alumina, pero debido a su baja área, el soporte ideal sería uno mixto de alta área superficial y considerable acidez (R=0.2).

Las mejores propiedades superficiales (acidez y área) para los soportes estudiados se obtienen a temperaturas de calcinación bajas, pero debido a que la impregnación del catalizador y del promotor se llevan a cabo a 500° C, esta es entonces la temperatura de calcinación ideal para la preparación de los soportes catalíticos.

Los soportes mixtos preparados por coprecipitación no son simplemente una mezcla mecánica de titania y alumina, sino que existe una mayor interacción o dispersión entre los óxidos. Estos soportes muestran diferentes características ácidas y superficiales, las cuales son deseables para realizar diferentes procesos de Hidrotratamiento.

Este estudio se deriva del trabajo inicial (SS) sobre la síntesis de soportes mixtos para catalizadores de Hidrodesulfuración. Los resultados obtenidos muestran la importancia de las características superficiales de dichos soportes.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- (1) Schubert, U. , et. al. *J. Mol. Catal.* 11, 313, 1981.
- (2) Ehrburger, P. , et. al. *J. Catal.* 55, 63, 1978.
- (3) Facchin, G. , et. al. *J. Non. Cryst. Solids.* 63, 273, 1984.
- (4) Carturan, G. , et. al. *J. Catal.* 55, 353, 1990.
- (5) Anderson, J. R. , et. al. *Estructure of Metallic Catalyst.* Acad. Press., London, 1975.
- (6) Tamaru, K. *Dynamic Heterogeneous Catalyst.* Acad. Press., London, 1975.
- (7) Campelo, J. M. , et. al. *Afinidad.* 39, 51, 1982.
- (8) Campelo, J. M. , et. al. *J. Colloid Interface Sci.* 118, 98, 1987.
- (9) Armendia, M. A. , et. al. *Rev. Inst. Mex. Pet.* 12, 61, 1980.
- (10) Campelo, J. M. , et. al. *An. Quim.* 74, 85, 1978.
- (11) Esteban, S. , et. al. *An. Quim. Ser.* 80, 70, 1984.
- (12) Campelo, J. M. , et. al. *Afinidad.* 39, 333, 1981.
- (13) Costa, A. , et. al. *An. Quim. Ser.* 77, 342, 1981.
- (14) Esteban, S. , et. al. *Afinidad.* 38, 19, 1981.

- (15) Costa, A. , et. al. *Canad. J. Chem.* 58, 1255, 1980.
- (16) Hernandez, J. *Catalytic Activity and Kinetic Studies for NDS of Thiophene*. Thesis Doctoral, Univ. de Bech, 1983.
- (17) Gates, B. C. , et. al. *Chem. of Catal. Proc.* Mc Graw Hill Book Co., New York, 1979.
- (18) Ramirez, J. , et. al. *Appl. Catal.* 53, 211, 1989.
- (19) Gary, J. H. , et. al. *Petroleum Refining Technology and Economics*. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1980.
- (20) Satterfield, Ch. N. *Heterogeneous Catalysts in Practice*. Ed. Mc Graw Hill Book Co., New York, 1990.
- (21) Lipsch, J. G. , et. al. *Atche J.* 15, 179, 1969.
- (22) Schust, C. A. , et. al. *Atche J.* 19, 417, 1973.
- (23) Voorhieve, R. J. H. , et. al. *J. Catal.* 23, 228, 1971.
- (24) Gobalos, et. al. *Bull. Soc. Chem. Belg.* 63, 687, 1984.
- (25) Prada, et. al. *5th. Int. Conf. Chem. Uses of Mo.*, New Castle, 1988.
- (26) Nag, et. al. *React. Kinet. Catal. Lett.* 27, 1, 125, 1985.
- (27) Yermakov, et. al. *Appl. Catal.* 18, 33, 1985.

- (28) Lacroix, et. al. *Appl. Catal.* 21, 73, 1986.
- (29) Kumar, R. , et. al. *J. Catal.* 95, 249, 1985.
- (30) Blanchard, et. al. *J. Catal.* 98, 229, 1986.
- (31) Ramirez, J. , et. al. *Appl. Catal.* 57, 223, 1990.
- (32) Goldberg, D. *Rev. Int. Hautes Temp. Et. Refract.* 5, 181, 1968.
- (33) Kueta, J. , et. al. *Appl. Catal.* 27, 21, 1985.
- (34) Mann, R. S. , et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1788, 1988.
- (35) Fogar, K. and Anderson, J. R. *Appl. Catal.* 23, 139, 1986.
- (36) Rodenas, E. , et. al. *J. Catal.* 69, 434, 1981.
- (37) Muralidhar, et. al. *J. Catal.* 85, 44, 1984.
- (38) Massoth, et. al. *J. Catal.* 85, 53, 1984.
- (39) Shimada, et. al. *J. Catal.* 110, 275, 1988.
- (40) Nishijima, et. al. *Polyhedron.* 5, 243, 1986.
- (41) Ramirez, J. , et. al. *Appl. Catal.* 52, 211, 1989.
- (42) Ramirez, J. , et. al. *Appl. Catal.* 57, 223, 1990.
- (43) Ramirez, J. , et. al. *Appl. Catal.* 52, 212, 1989.

- (44) Tanabe, K. *Solid Acids and Bases*. Acad. Press, New York, 1970.
- (45) Forni, L. *Catal. Review*. 8, 85, 1974.
- (46) Shibata, K. , et. al. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 46, 2985, 1973.
- (47) Hashimoto, K. , et. al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1792, 1988.
- (48) Benesi, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5490, 1956.
- (49) Shimada, H. , et. al. *J. Catal.* 110, 291, 1988.
- (50) Marinas, J. M. , et. al. *Aftinidad*. 39, 79, 1982.
- (51) Uhlmann, D. R. , et. al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32, "Better Ceramics through Chemistry". Ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich. 95, 1984.
- (52) Suyama, Y. , et. al. *J. Ceram. Soc. Jap.* 88, 212, 1978.
- (53) Brugger, P. A. and Moccilin, A. *J. Mater. Sci.* 21, 4431, 1986.
- (54) Gani, M. S. J. and Mc Pherson, R. *J. Mater. Sci.* 15, 1915, 1980.
- (55) Ingebrethsen, B. J., Matijevic, E. and Parth, R. E. *J. Colloid and Interface Science*. 95, 228, 1983.
- (56) Kato, E. , et. al. *Report of the Research Lab. of Eng. Mats.* Tokio Inst of Technology. 9, 75, 1984.
- (57) Adkins, H. and Watkins, S. H. *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2184, 1954.

- (58) Dislich, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 363, 1971.
- (59) Ulrich, D. R. *ChemTech*. April, 242-249, 1988.
- (60) Blum, J. B. , et. al. *J. Mater. Sci.* 20, 4479, 1985.
- (61) Deklava, T. W. , et. al. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 220, 1988.
- (62) Sakka, S. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64, 1463, 1985.
- (63) Ulrich, D. R. *J. Non-Cryst. Solids.* 100, 174, 1984.
- (64) Okamura, H. , et. al. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 22, 1986.
- (65) Nava, P. *Desarrollo y Caracterización del Soporte Catalítico Titanato de Aluminio, sintetizado por la ruta Sol-Gel.* Mexico, 1990.
- (66) Cid, R. and Pecchi, Gina. *Appl. Catal.* 18, 357, 1985.