

23



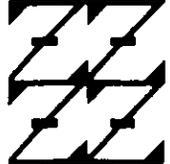
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE ALUMINAS MODIFICADAS CON TITANIA (AMATAS) COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES DE HIDROCONVERSION DE RESIDUALES DEL PETROLEO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
EULALIA MORALES PACHECO

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO VIBRADO ES
DE NUESTRA REFLEXION

DIRECTOR: DR. ESTEBAN LOPEZ SALINAS

MEXICO, D. F.

2000

278653



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/006/2000

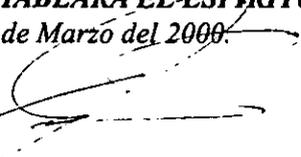
ALUMNA: MORALES PACHECO EULALIA
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente: I.Q. Salvador Gallegos Ramales
Vocal: Dr. Esteban López Salinas
Secretario: M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente: I.Q. Angel Gómez González
Suplente: M. en C. Pablo Eduardo Valero Tejeda

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 24 de Marzo del 2000.


ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFÉ DE LA CARRERA

DEDICATORIA

A DIOS

Por haberme permitido subir un escalón mas en mi vida profesional

A MI MADRE

Lucia Pacheco San Roman (+)

Gracias por motivarme a que me siguiera superando, aunque ya no estas con migo sé que esto te hubiera dado tranquilidad.

A MI PADRE

Anastasio Morales López.

Por todo el apoyo incondicional en lo largo de mi trayectoria profesional y personal.

A MIS HERMANOS

Que con su ejemplo y ayuda han permitido a mi superación.

A MIS AMIGOS

Por compartir muchos momentos, por su paciencia y ayuda.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Esteban López Salinas

*Director de esta tesis, a quien agradezco su apoyo ilimitado, paciencia,
además de haberme brindado la oportunidad de trabajar con él.*

Al Dr. Takuji Itoh, Ph. D.

Por permitirme haber formado parte de su equipo de trabajo

A los sinodales

Por su paciencia en la lectura de este trabajo, así como por sus valiosos comentarios.

Al M.C. Tomas Beltran Oviedo, M.C. Blanca Medellín Rivera

Por su apoyo en la realización de esta tesis.

A todo el personal encargado de las pruebas de laboratorio

Por su valiosa colaboración.

Al Instituto Mexicano del Petróleo

Por abrirme sus puertas en la elaboración de esta tesis.

INDICE

	Pag.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO I GENERALIDADES	8
1.1. Definición y función de un catalizador.	8
1.1.1 Clasificación de los catalizadores	9
1.1.2 Función del soporte en el catalizador	10
1.2. Alúmina como catalizador y portador de catalizadores.	11
1.2.1 Gel de Alúmina	12
1.2.2 Propiedades superficiales.	13
1.3. Propiedades de la titania como soporte.	14
1.4. Alúmina-Titania como catalizador y portador de catalizadores.	15
CAPITULO II SECCIÓN EXPERIMENTAL	18
2.1. Desarrollo experimental	31
2.1.1 Método de Coprecipitación.	32
2.1.2 Método por Depositación.	32
2.1.3 Filtración.	32
2.1.4 Secado.	33

	Pag.
2.1.5 Amasado.	33
2.1.6 Extrusión.	33
2.1.7 Calcinación.	34
2.1.8 Impregnación de metales activos (Ni, Mo)	34
2.2. Técnicas de caracterización.	35
2.2.1 Determinación de propiedades texturales.	35
2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).	36
2.2.3 Distribución de tamaño de partícula por dispersión de Luz láser.	37
2.2.4 Termodesorción programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	37
2.2.5 Termodesorción programada de CO ₂ (TDP-CO ₂)	38
2.2.6 Termorreducción programada de H ₂ (TRP-H ₂)	39
2.2.7 Espectroscopia de infrarrojo utilizando adsorción de CO ₂	40
2.2.8 Resistencia mecánica	41
2.2.9 Evaluación de la actividad catalítica	42

CAPITULO III ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Método de depositación.	45
3.1.1 Determinación de propiedades estructurales	45
3.1.2. Termodesorción programada de CO ₂ (TDP-CO ₂)	49
3.1.3. Distribución de tamaño de poro	59
3.1.4. Tamaño de Partícula	62
3.2. Método de coprecipitación	65
3.2.1 Determinación de propiedades estructurales	65
3.2.2 Termodesorción programada de CO ₂ (TDP-CO ₂).	69
3.2.3 Termorreducción programada de H ₂ (TRP-H ₂).	72
3.2.4 Espectroscopia de infrarrojo utilizando adsorción de CO ₂	76

	Pag.
3.2.5 Distribución de tamaño de poro.	79
3.2.6. Tamaño de Particula	82
3.3 Hidroconversión de residuo de vacío utilizando las AMATAs como soportes de catalizadores	86
 CAPITULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	 90
 CAPITULO V BIBLIOGRAFIA	 94

INDICE DE FIGURAS

Figura	Titulo	Pag.
1.1.	Secuencia de transformaciones de trihidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de aluminio, en función de la temperatura de calcinación.	11
1.2	Obtención de la titania.	14
2.1 – 2.10	Diagramas representativos para la obtención de AMATAs.	19
2.11	Diagrama de adecuación de soportes para su extrusión.	29
2.12	Diagrama de incorporación de metales.	30
3.1.1 – 3.1.5	Patrones de difracción de rayos x por el método de depositación.	46
3.1.6	Patrones típicos de desorción de-CO ₂ .	50
3.1.7	Efecto de los periodos de añejamiento sobre las propiedades básicas de las amatas.	52
3.1.8	Efecto del método de preparación sobre la capacidad de adsorción de CO ₂	54
3.1.9	Efecto del contenido de TiO ₂ sobre la capacidad de adsorción de CO ₂	55
3.1.10	Perfil de desorción de CO ₂ de las muestras AMATAs reducidas	57
3.1.11	Comparación de los perfiles de desorción de CO ₂ .	58

Figura	Título	Pag.
3.1.12 - 3.1.14	Distribución de tamaño de poro por el método de depositación	60
3.1.15 – 3.1.18	Tamaño de partícula por el método de depositación.	63
3.2.1 – 3.2.5	Patrones de difracción de rayos x por el método de coprecipitación	65
3.2.6	Perfil de desorción de CO ₂ de las muestras AMATAs reducidas, por el método de coprecipitación.	71
3.2.7	Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada	73
3.2.8	Efecto de la basicidad relacionada con el procedimiento de calcinación y reducción de las AMATAs.	74
3.2.9	Desorción de CO ₂ de las AMATAs con 3 y 6 % de TiO ₂	75
3.2.10 - 3.2.11	Espectroscopia de infrarrojo utilizando adsorción de CO ₂ .	77
3.2.12 - 3.2.14	Esquemas de distribución de tamaño de poro por el método de Coprecipitación.	80
3.2.15 – 3.2.18	Tamaño de partícula por el método de coprecipitación.	83

INDICE DE TABLAS

Tabla	Titulo	Pag.
1.1.	Clasificación de los catalizadores de acuerdo a su fase activa.	9
2.1.	Parámetros más importantes en el estudio de soportes.	43
3.1.1.	Determinación de basicidad por TPD - CO ₂ .	51
3.1.2.	Determinación de basicidad por TPD-CO ₂ previa reducción de las muestras con H ₂ durante 2 horas.	56
3.2.1.	Determinación de basicidad por TDP de CO ₂ por el método de Coprecipitación.	69
3.2.2.	Determinación de basicidad por TPD - CO ₂ previa reducción de las muestras con H ₂ durante 2 horas por el método de coprecipitación	70
3.3.	Resultados generales de las diferentes caracterizaciones de AMATAs.	85
3.4.	Comportamiento de los catalizadores soportados en AMATAs en la hidroconversión de un residuo de vacío.	88

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es obtener catalizadores más eficientes, es decir que resistan por mas tiempo, así como mayores concentraciones de vanadio presente en la alimentación con lo cual se afectan las propiedades básicas del soporte como son la basicidad, porosidad, acidez y propiedades mecánicas.

En este estudio los soportes de un catalizador se preparan con alúmina y titania agregando este ultimo en diferentes proporciones para que se produzcan mayores cantidades de fracciones ligeras en el proceso H-OIL, sin alterar sustancialmente las condiciones de operación, por el método de depositación (en el cual la titania se encuentra distribuida sobre la superficie de la alúmina) y por el método de coprecipitación (la titania se encuentra encapsulada entre la estructura de la alúmina debido a que se encuentra presente desde el inicio del precipitado), variando el tiempo de añejamiento y número de oscilaciones de pH (de ácido a básico)

En él capítulo uno se mencionan brevemente algunas de las características de las materias primas que se utilizan en la preparación de los soportes de catalizadores

En el capítulo dos se describe la forma en que se llevo a cabo la experimentación desde la preparación del gel de alumina-titania hasta los métodos de caracterización empleados para su estudio.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos en forma de gráficos, su estructura química, así como los comentarios particulares de cada análisis.

Finalmente se establecen las conclusiones de los resultados obtenidos en el presente trabajo y la bibliografía empleada.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El petróleo es una mezcla compuesta principalmente de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno o metales pesados en su estructura. Se distinguen tres tipos principales de crudo extraídos de los yacimientos que se encuentran en México; el crudo istmo, el maya y el olmeca.

El crudo tipo maya es el más abundante en el país (aproximadamente el 65 por ciento del total extraído), siendo el que se procesa y comercializa en mayor grado. Sin embargo éste presenta un problema que repercute en su refinación; el problema radica en que el crudo Maya tiene una viscosidad muy elevada que dificulta su extracción y su procesamiento, además de tener un contenido muy elevado de azufre y metales pesados, como vanadio y níquel. Estas características disminuyen la calidad de los productos que se pueden obtener a partir de este. Los metales antes citados, al igual que otras impurezas, se encuentran enmascarados en estructuras complejas conocidas como micelas asfálticas o simplemente, como asfaltenos; están hechos de una gran cantidad de láminas de compuestos poliaromáticos, las cuales se colocan una sobre otra y forman una partícula de alrededor de 20 Å. Más de dos partículas unidas se aglomeran para formar micelas de alrededor de 50 Å. Para incrementar la conversión de los asfaltenos a fracciones ligeras, el tamaño de poro del soporte de alúmina debe adecuarse para acomodar estas macromoléculas. En relación con esto, se pretende incrementar las propiedades ácido-básicas, porosas y mecánicas de las alúminas mediante la adición de titania, el método de variación de pH es efectivo para generar poros grandes en la alúmina y consiste en mezclar alternadamente soluciones ácidas y alcalinas de sales de alúmina. Las propiedades químicas de la superficie de los poros grandes de alúmina pueden modificarse con pequeñas cantidades de titania (TiO_2) (< 20 % peso) lo cual puede generar sitios de óxido reducción y/o ácido/base, respectivamente. Estas estructuras de alto peso molecular se encuentran incluidas como productos asociados a la extracción del petróleo crudo y se concentran por su mismo peso molecular, en los residuos del primer fraccionamiento del crudo.

Esto se refleja en la gran cantidad de combustóleo de baja calidad y poder calorífico que produce el país, a lo cual debe agregarse la baja proporción de gas asociado que contiene.

Para producir fracciones más ligeras y más limpias se emplea el proceso H-OIL. En el cual se llevan a cabo una serie de reacciones complejas, debido a la inmensa variedad de moléculas presentes, que involucran principalmente reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodemetalización (HDM), Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidrogenación (HYD).

El principio de su operación se basa en el tipo de reactor que emplea, llamado reactor de lecho ebullente. De 1963 a la fecha han sido instaladas seis unidades H-OIL en el mundo, incluyendo una en la Refinería Antonio Amor en Salamanca, México, siendo sus licenciadores la Texaco Development Corp. y la HRI Inc. ⁽¹⁶⁾

Por medio de este proceso se obtiene gas LP, gasolina, kerosena, diesel y gasóleos. Las fracciones destilables se someten a hidrot ratamiento junto con las fracciones de destilación primaria para eliminar azufre y otros contaminantes (Nitrógeno y metales).

El volumen de gasóleo producido por medio del proceso H-OIL es considerable y ésta fracción al igual que el gasóleo pesado primario y el gasóleo de vacío sirven de carga a la planta de desintegración catalítica para la producción de gasolina.

El proceso H-OIL emplea catalizadores elaborados a base de Cobalto y Molibdeno o Niquel y Molibdeno, soportados en Gamma Alúmina con propiedades mecánicas tales que soporten elevadas presiones y resistencia a la atricción, debido a que son sometidos a condiciones severas de retromezclado, presión y temperatura en el interior de los reactores. Una de las desventajas de los catalizadores actuales es su baja resistencia al vanadio presente en la alimentación. El vanadio envenena los sitios activos del catalizador e indirectamente ayuda a transformar el soporte alfa-alúmina (γ - Al_2O_3) en compuestos tales como trisulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ que tienen propiedades indeseables como soporte, baja área superficial y acidez muy elevada

Tales condiciones hacen que se produzcan grandes cantidades de catalizadores desactivados que no solo constituyen una amenaza ambiental (por los altos contenidos de vanadio), sino que también repercuten en altas tasas de reposición de catalizador fresco. Por tal motivo, se pretende elaborar catalizadores más eficientes, que resistan por más tiempo o bien mayores concentraciones de vanadio, sin perder su actividad. Tal modificación implica un nuevo diseño del catalizador para que se produzcan mayores cantidades de fracciones ligeras en el proceso H-OIL, sin alterar sustancialmente las condiciones de operación. En este estudio se propone alterar las propiedades ácidas del soporte alfa-alúmina (γ - Al_2O_3) mediante la adición de una determinada cantidad de titanio (TiO_2) en la etapa de preparación de la alúmina, así como generar una serie de AMATAs con diferente volumen y distribución de poro mediante la variación de las condiciones de preparación, en particular del pH. La adición de la titania a la alúmina deberá efectuarse en forma tal que su dispersión sea uniforme. Por otro lado y teniendo en cuenta que se espera encontrar un buen prototipo, se deberán utilizar materias primas de bajo costo que permitan a la industria fabricante de catalizadores tener posibilidades de producirlo. Aunado a esto, se sabe que con la variación del pH desde ácido hasta alcalino en forma alternada de una suspensión de alúmina, es posible cambiar el diámetro promedio de poro así como su distribución. Derivado de estos hallazgos se propone adecuar tal método para las AMATAs (aluminas modificadas con titania) y así lograr una serie de soportes con diferentes propiedades texturales. El tamaño de poro y su distribución relativa tienen un efecto doble sobre los productos de reacción: Por un lado mejorar la selectividad hacia fracciones de interés y por el otro disminuir la difusión hacia la región intracristalina de los dañinos compuestos de vanadio.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. GENERALIDADES

1.1. DEFINICIÓN Y FUNCIÓN DE UN CATALIZADOR.

Un catalizador es una sustancia química que puede cambiar la velocidad de una reacción química o modificar la selectividad de la reacción hacia un producto determinado, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto. De acuerdo con la teoría del compuesto intermediario, puede interpretarse que el catalizador forma un complejo con algunos de los reactantes, que altera la energía libre de activación de la transformación y promueve mecanismos de reacción, que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar al catalizador en un estado tal, que éste pueda seguir influyendo de la misma forma en la reacción. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador radica en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos.

En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar o disminuir la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

La velocidad de una reacción química, generalmente puede considerarse como el producto de una constante k por una función de las concentraciones de reactantes y productos. La constante k varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siguiendo el modelo de Arrhenius ($k = A \exp E / RT$), donde A es una constante y E es la energía de activación del proceso. La introducción de un catalizador adecuado en el sistema debe afectar favorablemente los valores correspondientes a E y A , y por tanto, aumentar la velocidad de la reacción. Frecuentemente, la función catalítica se concreta en una variación de los valores de selectividad de un proceso ⁽¹⁾

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En general puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador es el fundamento de un diseño correcto del mismo. Tanto la actividad como la selectividad y en parte la vida del catalizador dependerá de forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada. Por este motivo, los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres. Esta clasificación identifica a los componentes del primer grupo como metales y semiconductores que, en general, dan lugar durante el proceso catalítico a la formación de especies de tipo radical. Los aislantes, integrados en el segundo grupo, originan especies de tipo iónico. A continuación se presenta la tabla 1.1 que clasifica los catalizadores más utilizados en la industria petrolera de acuerdo a su fase activa⁽¹⁾.

TABLA 1.1 Clasificación de catalizadores de acuerdo a su fase activa

Tipo de fase activa	Proceso		Ejemplo
Metales	Hidrogenación Combustión total Oxidación	Deshidrogenación Metanación	Ni, Pd, Pt, Ag
Oxidos metálicos Semiconductores	Oxidación Deshidrociclación Desproporción de Olefinas	Deshidrogenación Hidrodealquilación Polimerización Hidrogenación	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas	Hidrodesulfuración	Oxicloración	Sn, Cl ₂ Cu
Oxidos metálicos Aislantes (ácidos y bases)	Deshidratación Desintegración catalitica	Isomerización Alquilación Hidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Bifuncionales	Reformación		Pt / Al ₂ O ₃

1.1.2. FUNCIÓN DEL SOPORTE EN EL CATALIZADOR.

Un soporte o portador es un material sobre el cual se deposita una fina capa de metales, estabilizadores o aditivos. El soporte puede dotar al catalizador depositado sobre él, con ciertas propiedades (estado de oxidación, valencia) y exhibir la capacidad de absorber reactantes y/o especies atómicas disociadas por los agentes catalíticos depositados⁽²⁾.

Las aluminas son sustancias cuyos elementos constitutivos son básicamente aluminio y oxígeno, a los cuales se les ha dado el nombre de "óxidos de aluminio", aún cuando estos compuestos frecuentemente contienen una gran cantidad de otros componentes tales como H₂O, óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, etc. Para poder hacer una distinción entre todos estos óxidos de aluminio, se han acordado utilizar letras del alfabeto griego como prefijos tales como $\alpha, \beta, \gamma, \theta$, etc., indicando con ello que estos compuestos pueden tener un contenido de agua variable. La forma de preparación del soporte influye considerablemente sobre la actividad del catalizador, ya que representa un centro activo que promueve reacciones y que además, puede ser afectado por la temperatura de operación debido a que las alúminas cambian su forma alotrópica transformándose a otras formas cristalinas, denominadas comúnmente alúminas de transición. Estas son utilizadas como soportes catalíticos debido a sus propiedades como área específica relativamente alta, considerable porosidad y estabilidad térmica. El soporte de alúmina es obtenido por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones de aluminio (Al⁺³). La primera precipitación es un gel, después este precipitado es filtrado, lavado y secado. La operación final de la preparación, consiste en un calentamiento a temperaturas cercanas a 600°C. Durante esta operación, la alúmina pasa por varios periodos de hidratación, formando varios y distintos componentes.⁽³⁾

A continuación se presenta la Figura 1.1 que muestra la secuencia de deshidratación de los diversos precursores de la alfa alúmina⁽¹⁾.

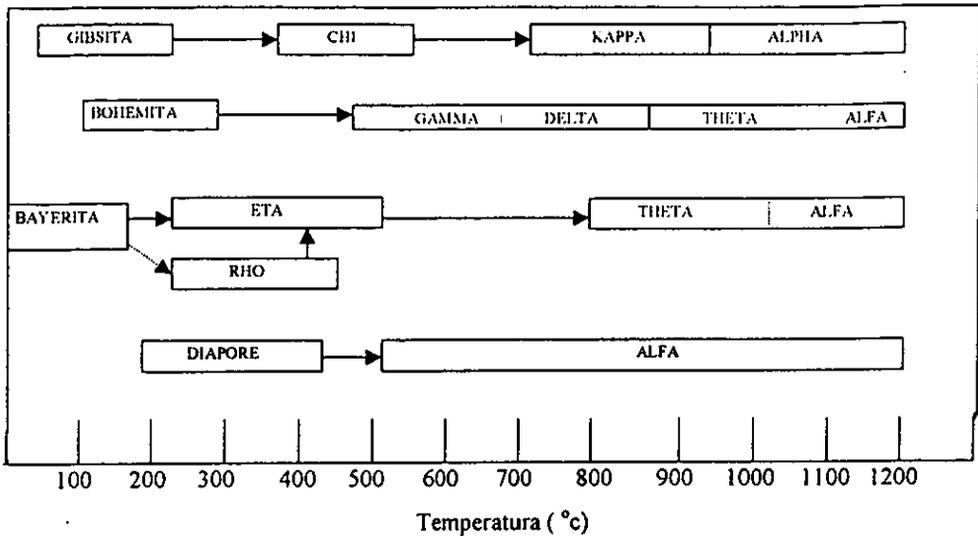


Figura 1.1 Secuencia de transformaciones de trihidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de aluminio, en función de la temperatura de calcinación.

1.2. ALÚMINA COMO CATALIZADOR Y PORTADOR DE CATALIZADORES.

Las aluminas tienen usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, debiéndose ello a su estructura porosa superior, que tiene relación con la actividad del catalizador, la selectividad y vida del mismo. La alúmina porosa puede obtenerse por la deshidratación de la pseudo bohemita.

Durante la gelación, secado y calcinación se controla su estructura de poro, en la preparación de un soporte de alúmina. Se han propuesto varios métodos para controlar el tamaño de partícula de la pseudo-bohemita, como la selección de la materia prima y las condiciones de gelación. Se aplica el añejamiento de la pseudo-bohemita, para controlar el tamaño de la distribución y el crecimiento. Otros métodos incluyen la sustitución de agua entre las partículas con un solvente orgánico que tiene una tensión superficial más baja, tal como el alcohol, para

controlar el modo como ellas son agregadas, o utilizando los intersticios formados por la calcinación de un gel de pseudo-boehmita, en el cual se ha mezclado un polímero orgánico soluble en agua.

La temperatura de calcinación también se controla para obtener una estructura de poro deseada. El método más óptimo para obtener aluminas con mayor volumen de poro o mayor diámetro de poro, y una distribución de poros bien definida, consiste en la oscilación del pH, es decir llevar una solución del lado ácido al lado básico. La importancia de la distribución de poros se refleja en el área, volumen y tamaño de poros que cada soporte presenta en los cuales se llevan a cabo las reacciones.

Las aluminas obtenidas por éste método fueron preparadas bajo las mismas condiciones de operación, excepto por la frecuencia en la oscilación de pH, y mostraron un incremento en el volumen de poros de 0.54-1.49 ml/g, con un incremento en el diámetro de poro modal⁽³⁾.

1.2.1. GEL DE ALÚMINA

Se obtiene agregando hidróxido de amonio u otro álcali a una solución de alguna sal como el cloruro de aluminio. El precipitado es muy voluminoso y tiene forma coloidal, No contiene más de 10% de alúmina y el resto es agua. Es la más reactiva de las aluminas hidratadas y se combina con ácidos y con álcalis. Por desecación se convierte en un material vítreo y duro. Las condiciones de precipitación y secamiento, en particular la temperatura, determinan las fases que se forman. El calentamiento favorece la formación del monohidrato. El gel seco activado por el calor presenta gran superficie y es útil como adsorbente y catalizador o portador de catalizadores⁽⁴⁾.

1.2.2. PROPIEDADES SUPERFICIALES.

Propiedades texturales

Las propiedades texturales de la alúmina como área superficial, tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma de poros y volumen de poro tienen que ver con la temperatura a la que cada fase se forma, el área superficial y la porosidad disminuyen a medida que aumenta la

temperatura de formación, por ejemplo el área superficial de la alfa alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (baja temperatura) es de $500\text{ m}^2/\text{gr}$ en comparación con la gama alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es de $2\text{ m}^2/\text{gr}$. El área superficial aumenta a medida que se incrementa la porosidad, pero la resistencia mecánica disminuye.

El origen y la naturaleza de los poros en las aluminas de transición, son función de la fase y cristalinidad de los hidróxidos, y se generan durante los procesos de secado y calcinación. El tamaño y la forma de las partículas y la manera en que se aglomeran, afectan la porosidad. Partículas con una irregularidad de forma se aglomeran dejando una considerable fracción de espacios vacíos (poros). Pero, si están presentes partículas pequeñas, estas se acomodan en los espacios vacíos, reduciendo la porosidad. Si solamente existen partículas pequeñas, formaran un empaquetamiento compacto.

Los factores más importantes en el control de la porosidad son; la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño y forma, su grado de aglomeración y la estructura de los aglomerados.

El grado de porosidad de las aluminas depende de los poros pequeños ($< 50\text{ nm}$, microporos-mesoporos) y los poros grandes ($> 50\text{nm}$, macroporos). El control de poros pequeños esta relacionado con el control del tamaño de partícula (aglomerado) y su forma. Esto esta directamente relacionado con el método y condiciones de síntesis, y en algunos casos el uso de aditivos que promuevan un tamaño y una forma más homogénea de los poros.

La ausencia o presencia de poros grandes en extrudados, puede tener un gran efecto sobre la transferencia de masa en los sistemas, y sobre la resistencia mecánica. El volumen de

macroporos esta dictado por las especificaciones de la resistencia mecánica. El control de volumen y tamaño de poros se logra durante la formación de los extrudados.

1.3. PROPIEDADES DE LA TITANIA COMO SOPORTE.

La titania es un componente importante de varios catalizadores y es ampliamente utilizada no solo como soporte de catalizador, sino también como catalizador mismo⁽⁵⁾.

Presenta tres tipos de estructuras cristalinas, anatasa, brookita y rutilo. La anatasa se obtiene calcinando los ácidos titánicos de 300-600°C, transformándose en rutilo a 700°C, lo cual conduce a la incrustación y al decremento drástico en el área superficial. En la Figura 1.2 se muestra el diagrama para la obtención de titania⁽⁶⁾.

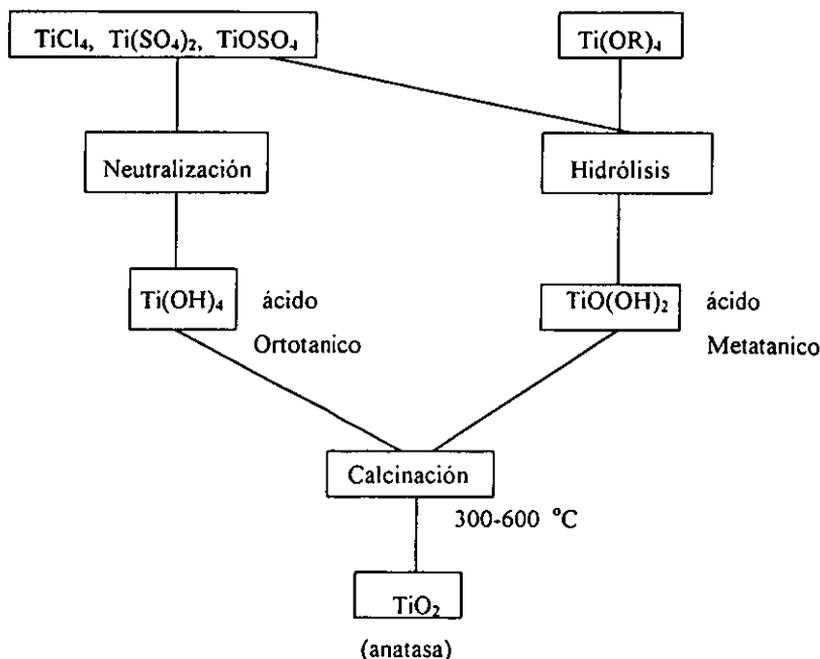


Figura 1.2 Secuencia para la obtención de la titania

En la estructura de la anatasa el ion titanio (Ti^{4+}) esta coordinado octaedricamente, con leve distorsión por 6 iones oxígeno (O^{2-}), sus distancias son 1.91 y 1.95 Å. El ion oxígeno (O^{2-}) esta tridiagonalmente coordinado a 3 iones titanio (Ti).

El área superficial de la titania (TiO_2) como soporte calcinado a $500^{\circ}C$ se encuentra entre $50-120 m^2 /g$. Comparada con soportes de alúmina (Al_2O_3) y silicio (SiO_2) se a encontrado que la titania (TiO_2) presenta menor área, así como menor estabilidad térmica y mayor facilidad de reducción.

El titanio es fácilmente reducido a un estado de valencia bajo, por ejemplo los iones de titanio pueden tomar varios estados de valencia. El estado de valencia de un componente catalítico depositado sobre titania (TiO_2) puede ser modificado por interacción con un ion de titanio (Ti), el cual puede contribuir a la adsorción o conversión de los reactantes.

Los catalizadores basados en titania (TiO_2) se han utilizado comercialmente en los procesos de control de contaminación del aire, en el campo de la investigación básica debido a la interacción metal-soporte⁽⁶⁾.

1.4. ALUMINA – TITANIA COMO CATALIZADOR Y PORTADOR DE CATALIZADORES.

En la búsqueda de catalizadores de hidrotratamiento con mayor reactividad, se han evaluado soportes alternativos a la alfa alúmina ($\gamma-Al_2O_3$); la titania ha mostrado ser un buen candidato, pero presenta la desventaja de desarrollar áreas superficiales muy bajas en comparación con la alfa alúmina ($\gamma-Al_2O_3$). Por lo que, con la idea de aprovechar las propiedades tanto de la alúmina como de la titania, se combinan ambos sistemas.

Denominamos fases de transición del sistema titania-alúmina ($TiO_2 -Al_2O_3$), a aquellas formas o fases ya sea microcristalinas o cristalinas obtenidas por calcinación de los hidróxidos

mixtos de aluminio y titania, hasta antes de que se formen las fases termodinámicamente estables, alfa alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y titania (TiO_2 -rutiló).

El primer tipo de compuesto del sistema titania-alúmina (TiO_2 - Al_2O_3) son los compositos (él termino composito esta referido al recubrimiento de las particulas de un oxido o hidróxido con una solución precursora de un segundo oxido), los cuales al ser calcinados por encima de 500°C se obtiene la forma espinela desordenada de la alfa alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la titania (TiO_2) cristaliza en anatasa. La temperatura de cristalización de la anatasa disminuye a medida que aumenta en contenido de titanio (TiO_2), un efecto similar se observa para la transformación anatasa-rutilo. Este comportamiento es debido a que las variaciones de la energía superficial modifican la energía total de formación del sistema durante la transformación de fase. En cuanto a la transformación de alfa-gama alúmina ($\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a medida que aumenta el contenido de alúmina aumenta la temperatura de nucleica de la gama alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Para aprovechar las propiedades de la titania (TiO_2) como soporte, muchos investigadores han tratado varios métodos de preparación para modificar la alfa alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con titania (TiO_2), tales como grafting, impregnación, y precipitación, encontrando que el recubrimiento de la superficie de la alúmina depende del método empleado en la preparación de los soportes, ya que por el método de precipitación la cobertura de titania fue menor al 50% de la monocapa, por el método grafting y de impregnación se puede obtener una distribución homogénea casi perfecta, además que la técnica de TPD indica que los sitios ácidos de la alúmina modificada por la titania experimenta una fuerte influencia solamente en la muestra preparada por la técnica de grafting.

El método de coprecipitación es un método químico, que parte de un precursor inorgánico, específicamente la sal del metal, al reaccionar con el agua se hidroliza, el hidróxido metálico insoluble precipita al incrementar el pH mediante la adición controlada de una solución básica de hidróxido de amonio. El hidrogel formado se lava y se seca y posteriormente se calcina.

CAPITULO II

SECCION EXPERIMENTAL

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presentan las técnicas y procedimientos experimentales mediante los cuales se prepararon y caracterizaron los soportes de catalizadores. Los métodos empleados fueron Coprecipitación y Depositación: El primero se lleva a cabo al reaccionar la solución de Aluminato de Sodio (pH alcalino), con el Sulfato de Aluminio (pH ácido). Se lleva a cabo una neutralización, debido a que se efectúa una reacción de precipitación formándose agua, llevando el prefijo Co porque produce una precipitación entre dos elementos metálicos.

La depositación consiste en incorporar una solución de sulfato de titanio acuoso ($\text{TiO}(\text{SO}_4) \times \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) ó oxisulfato de titanio ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) al precipitado obtenido mediante la primera reacción (Gel de Alúmina). En la mayoría de los casos las aluminas se prepararon siguiendo lo más exacto posible el método de oscilación de pH. En las Figuras 2.1.a a 2.10. se muestran los esquemas detallados de preparación.

El papel que juega el soporte es de suma importancia ya que el comportamiento catalítico depende del tipo de óxido que se emplea como soporte. Este determinará las propiedades mecánicas de los catalizadores, tales como la resistencia a la atrición y trituración. La figura 2.11 muestra el método para extrusión de soportes y la figura 2.12 muestra el método para incorporación de metales.

Los soportes para catalizadores comerciales de hidrotratamiento generalmente presentan un componente ácido y un binder (alúmina). Ambos cuentan con funciones físicas y catalíticas. Estos definen el tamaño de partícula del catalizador, así como las propiedades físico-mecánicas de estas partículas (densidad, resistencia a la atrición, abrasión y trituración). Esta porosidad controla la difusión del residuo o carga pesada a hidrotratar y el producto de las moléculas en las partículas del catalizador. Y por otro lado, la acidez define la función desintegradora del catalizador.

La producción de un soporte para catalizadores de hidrotratamiento con propiedades físicas y químicas bien definidas es de vital importancia para los procesos de manufactura.

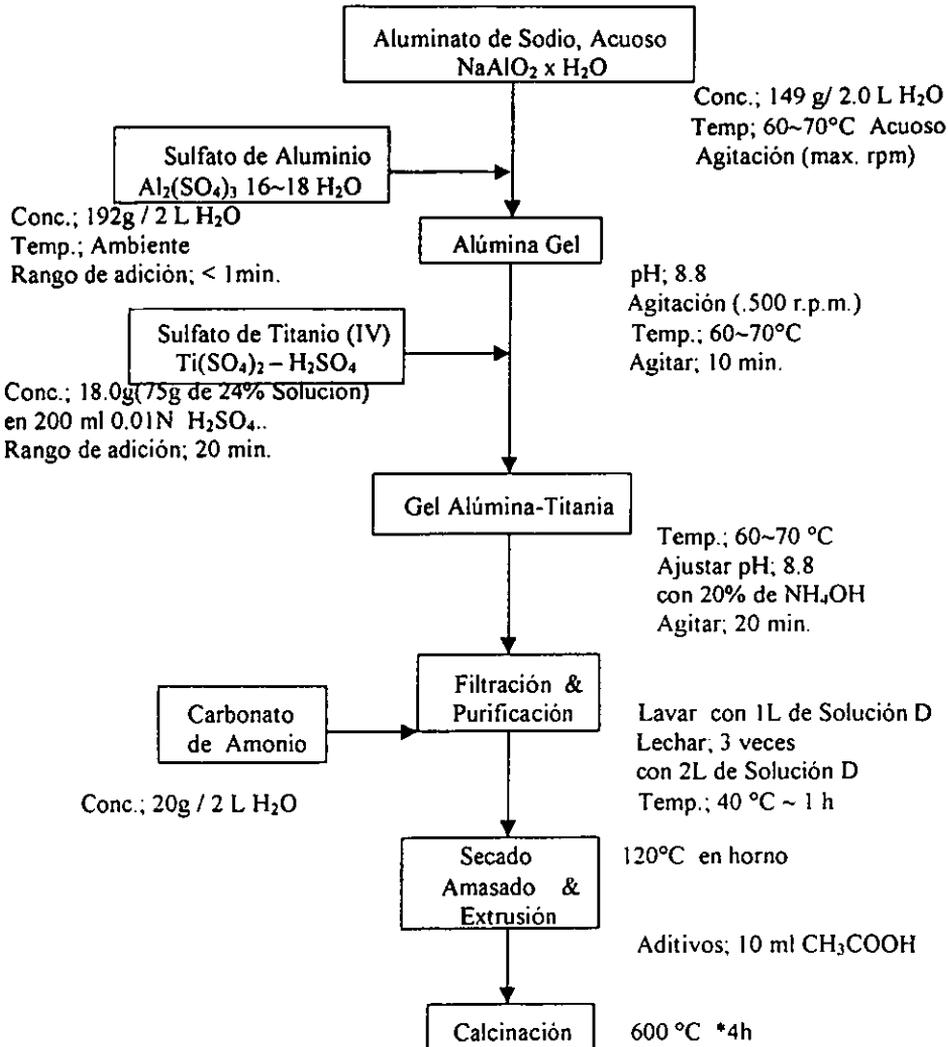


Figura 2.1. Diagrama representativo para la obtención de AMATAs (6T1d01pH8.8) por el método de depositación, sin variación de pH.

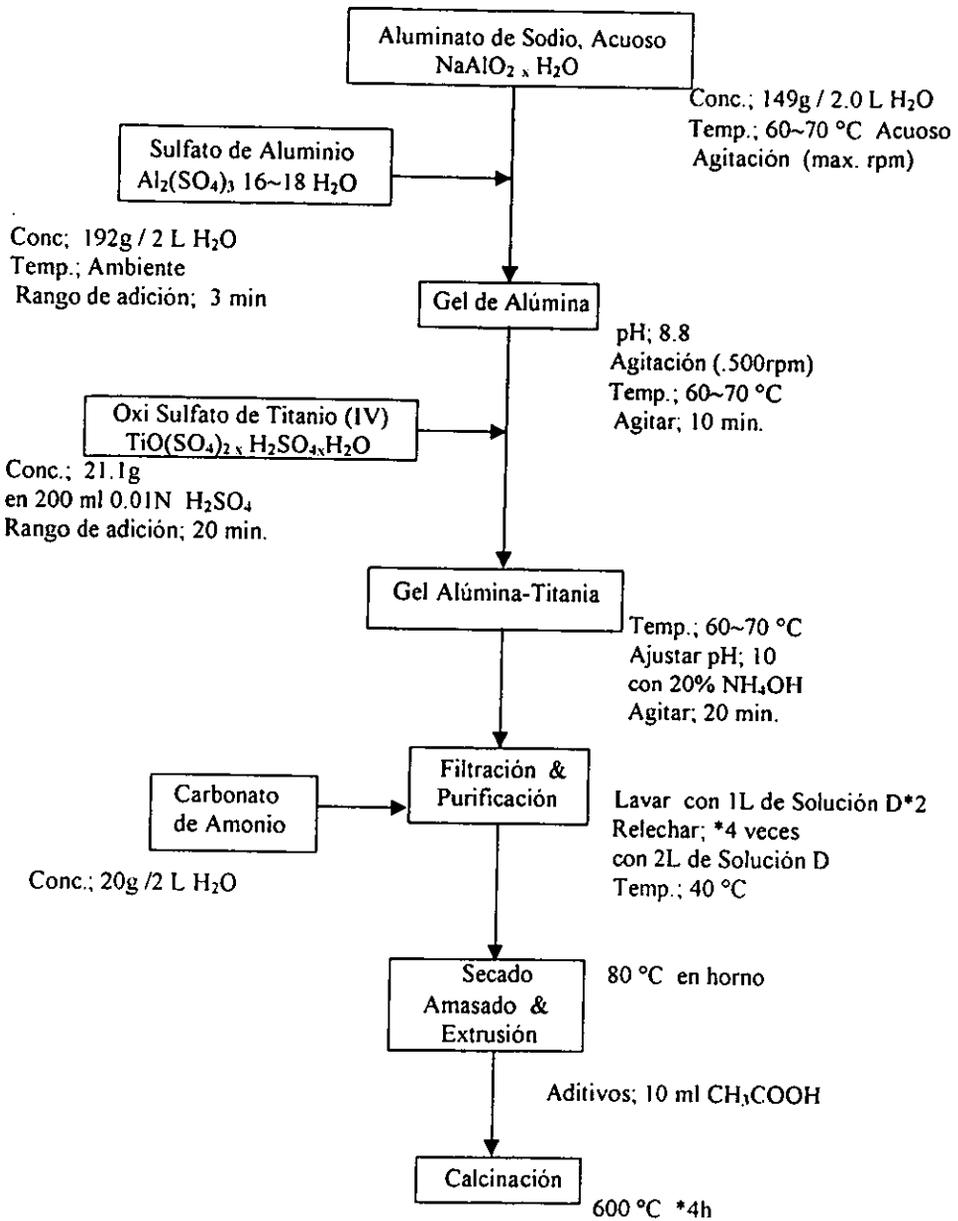


Figura 2.2. Diagrama representativo para preparar AMATA (6T2d09pH8.8) por el método de deposición con variación de pH.

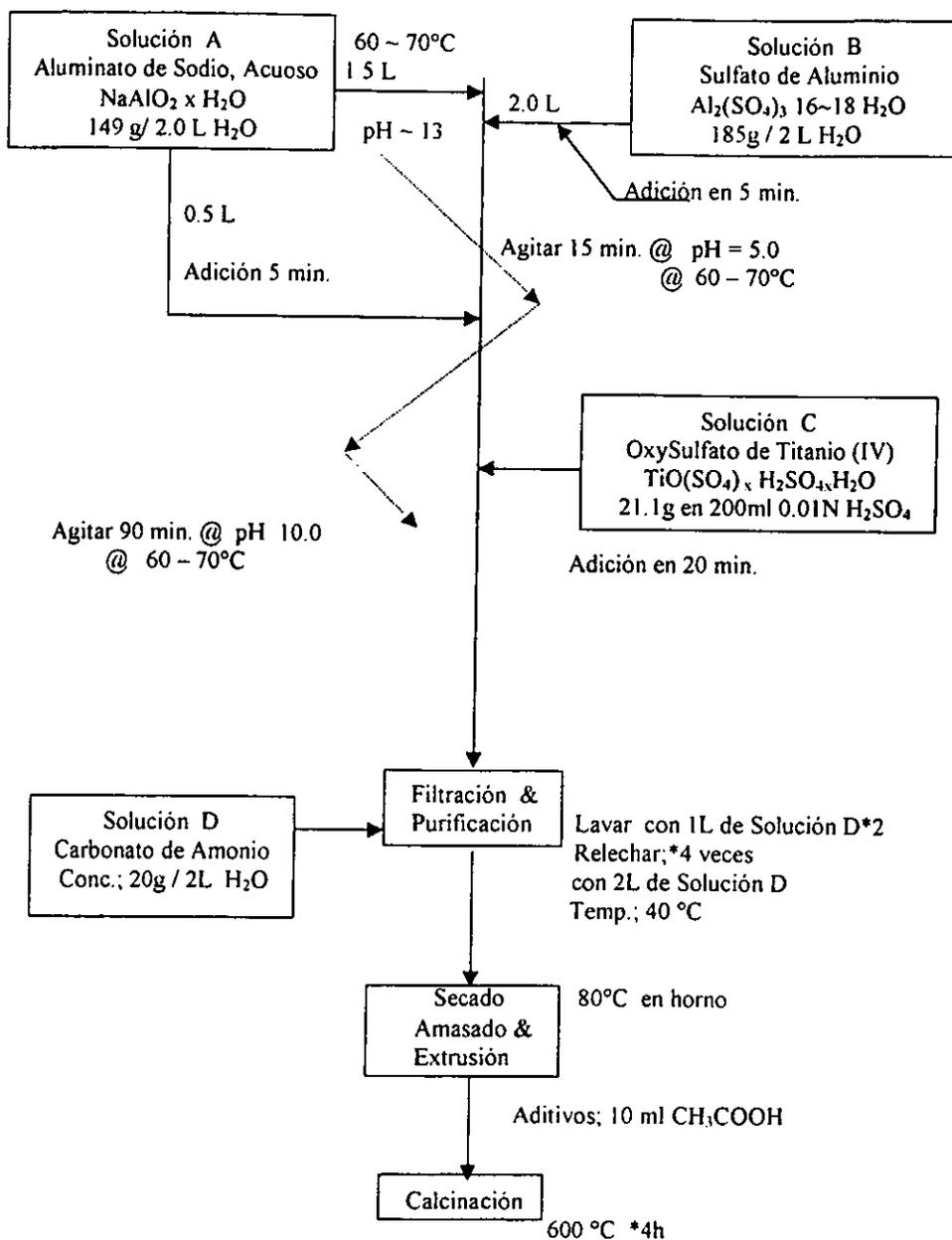


Figura 2.3. Diagrama representativo para la obtención de AMATA (9T2d14Sw1) con una oscilación de pH por el método de deposición.

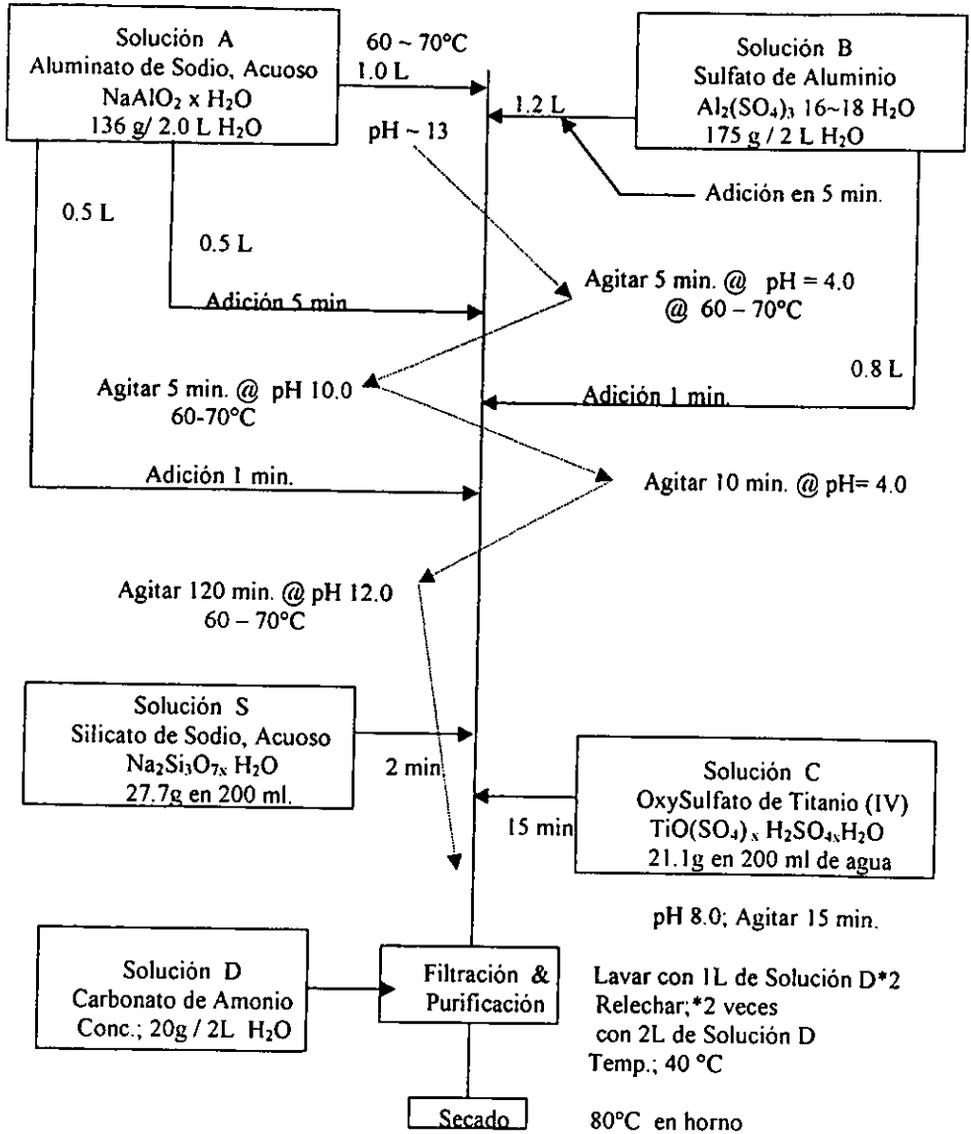


Figura 2.4. Diagrama representativo para la obtención de AMATAs (6T8Sd-21) con 2 variaciones de pH, método de deposición.

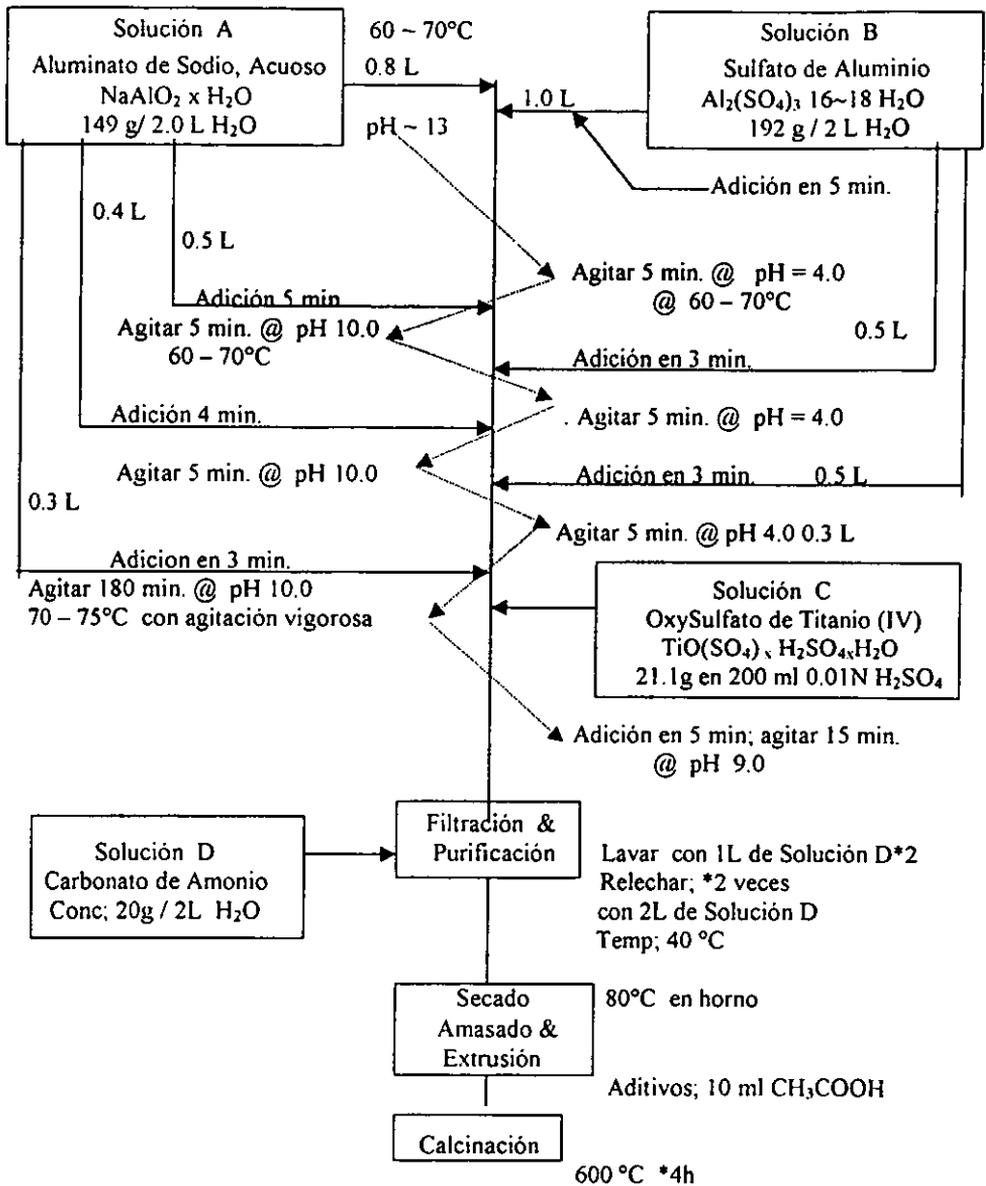


Figura 2.5. Diagrama representativo para la obtención de AMATA (6T2d24Sw3) por el método de deposición, con 3 variaciones de pH.

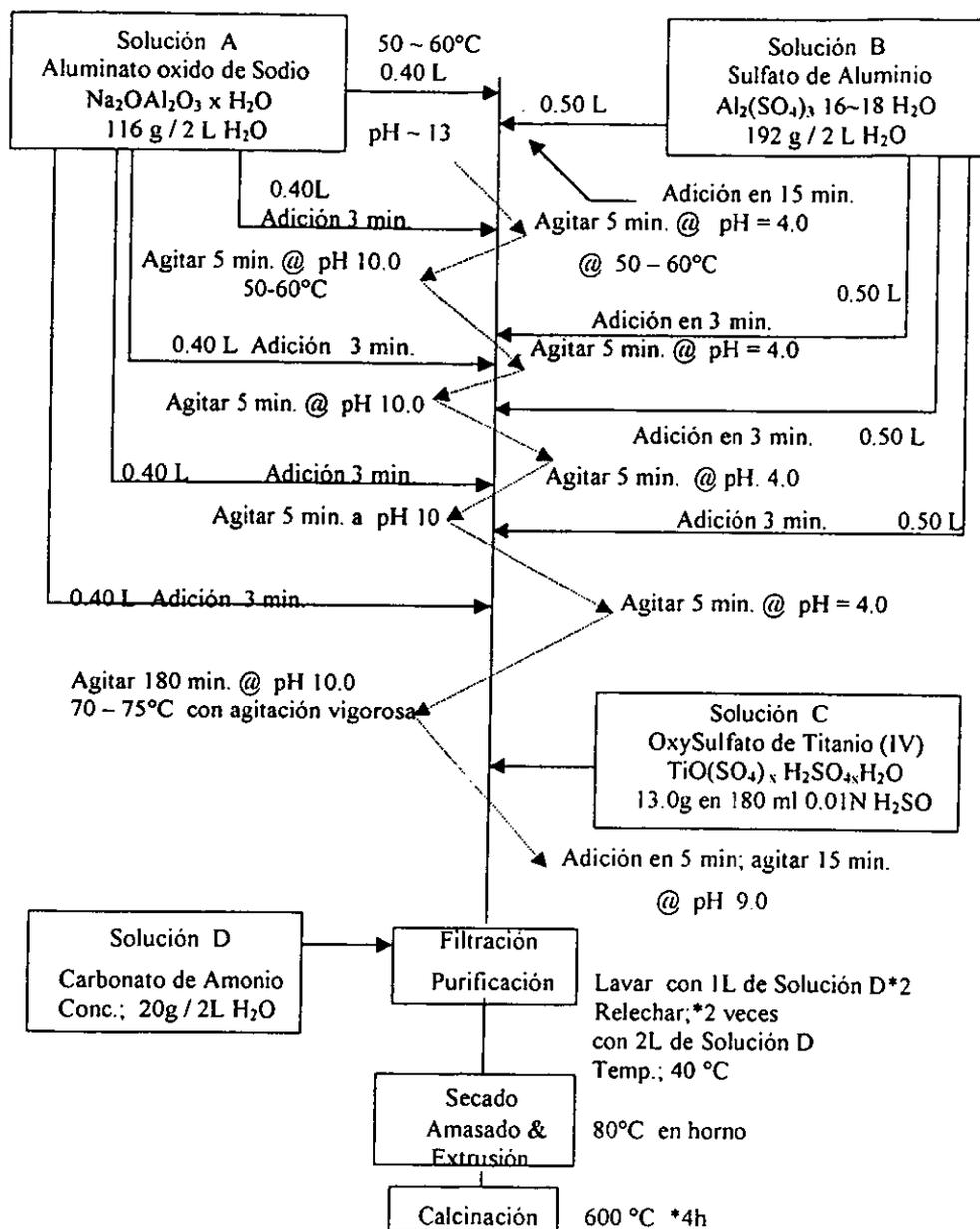


Figura 2.6. Diagrama representativo para la obtención de AMATA (6T2d-28Sw4) por el método de deposición, con 4 Variaciones de pH.

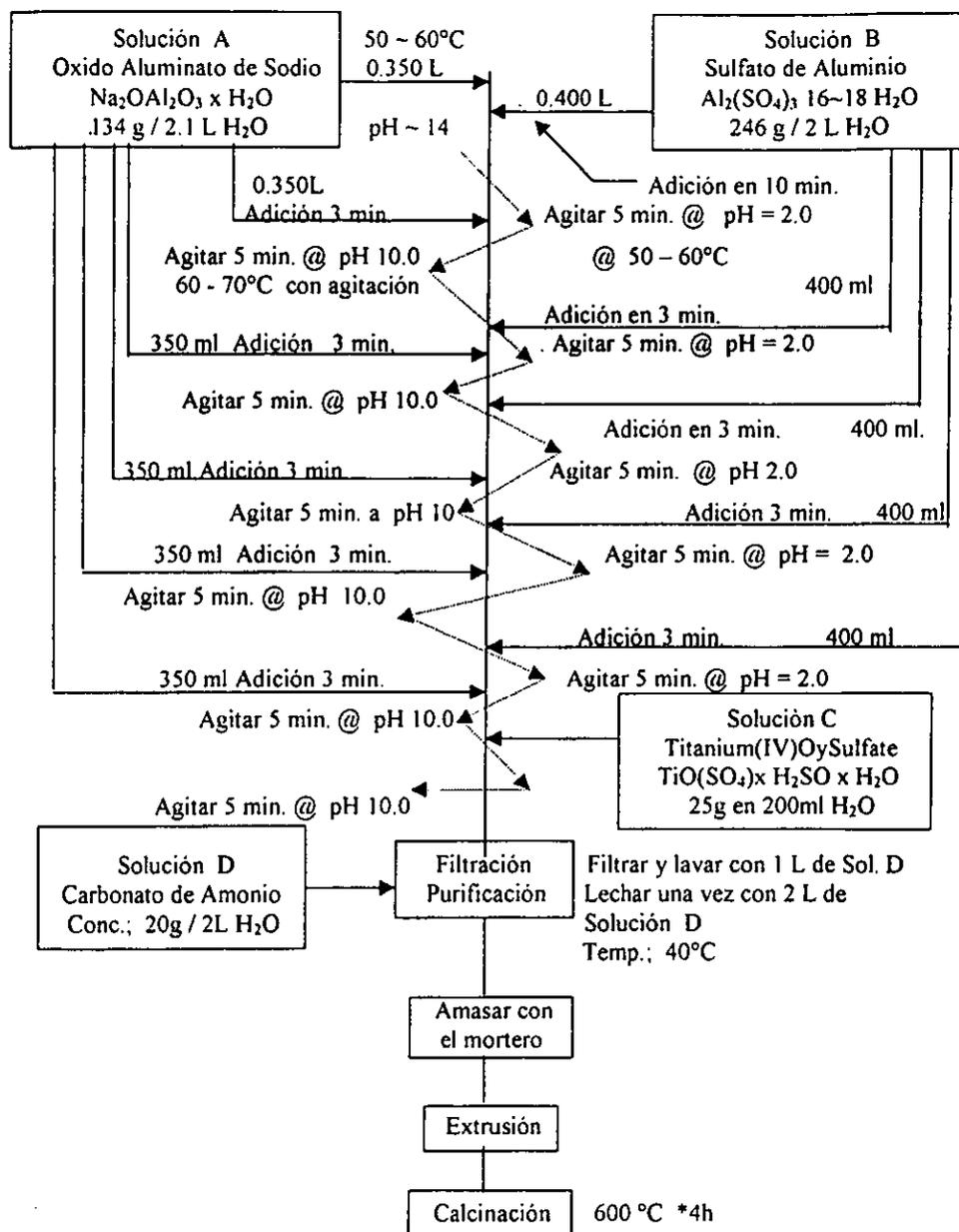


Figura 2.7. Diagrama representativo para preparar AMATA (6T2010-32Sw5) por el método de deposición con 5 variaciones de pH.

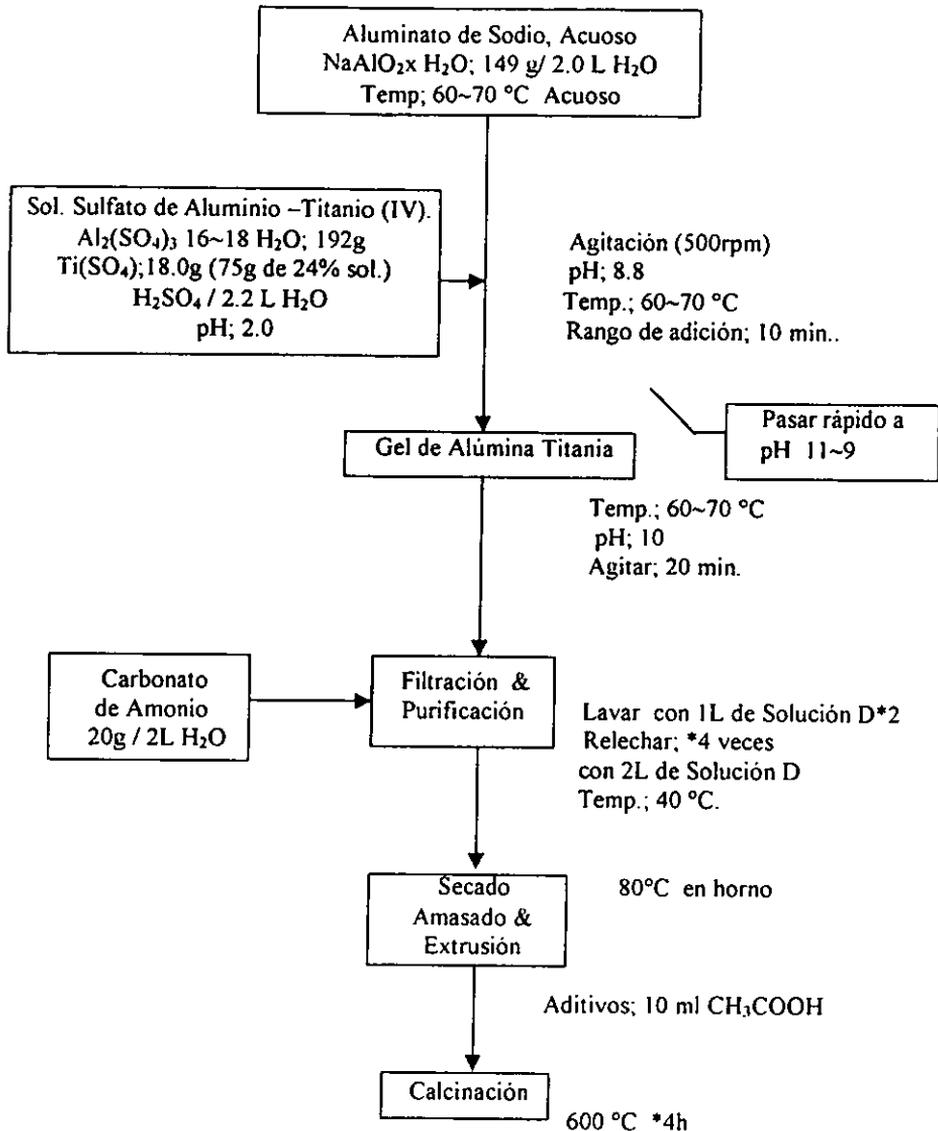


Figura 2.8. Diagrama representativo para obtener AMATA (6T2p09pH8.8) por el método de Coprecipitación, sin variación de pH.

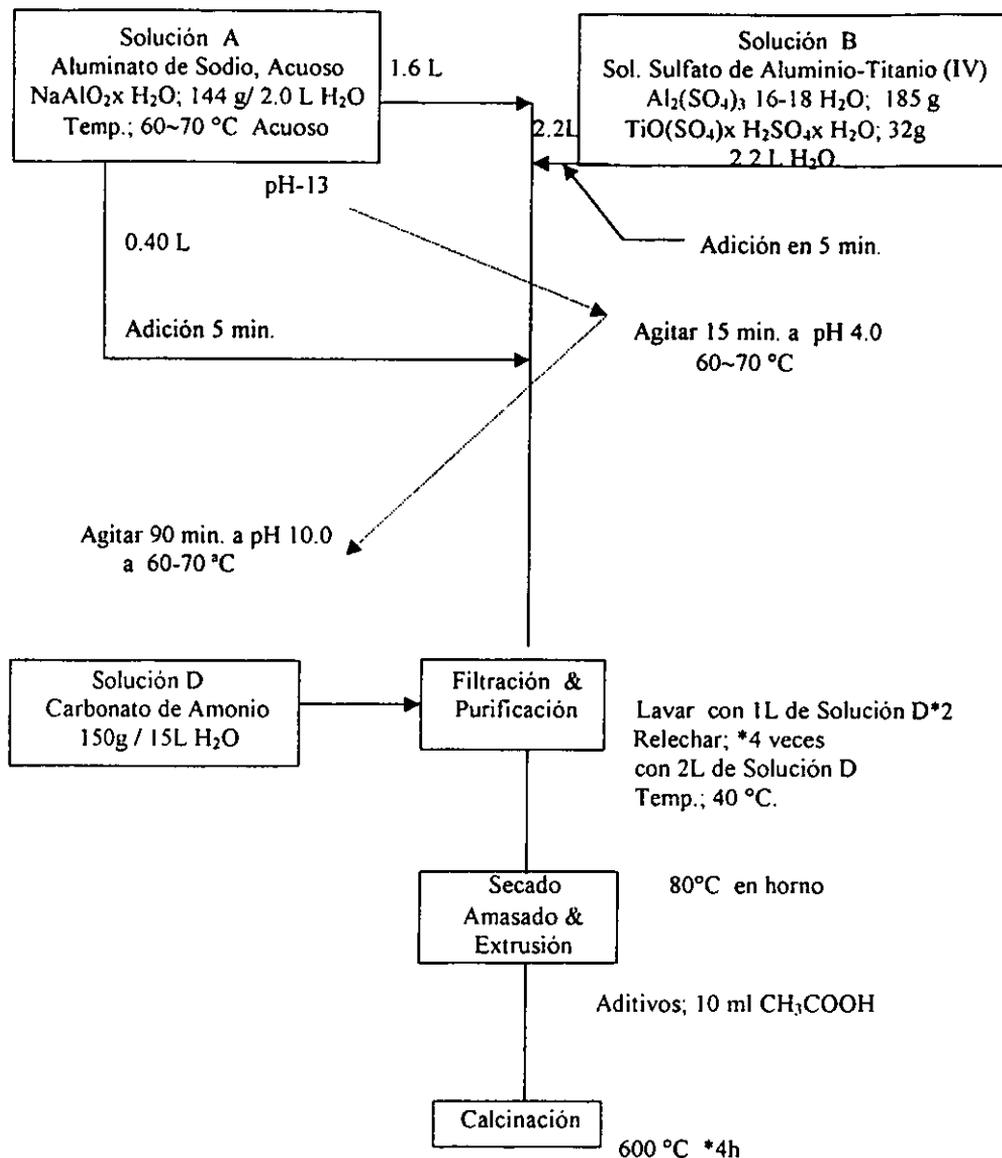


Figura 2.9. Diagrama representativo para obtener AMATA (9T2p-13Sw1) por el método de Coprecipitación, con una variación de pH.

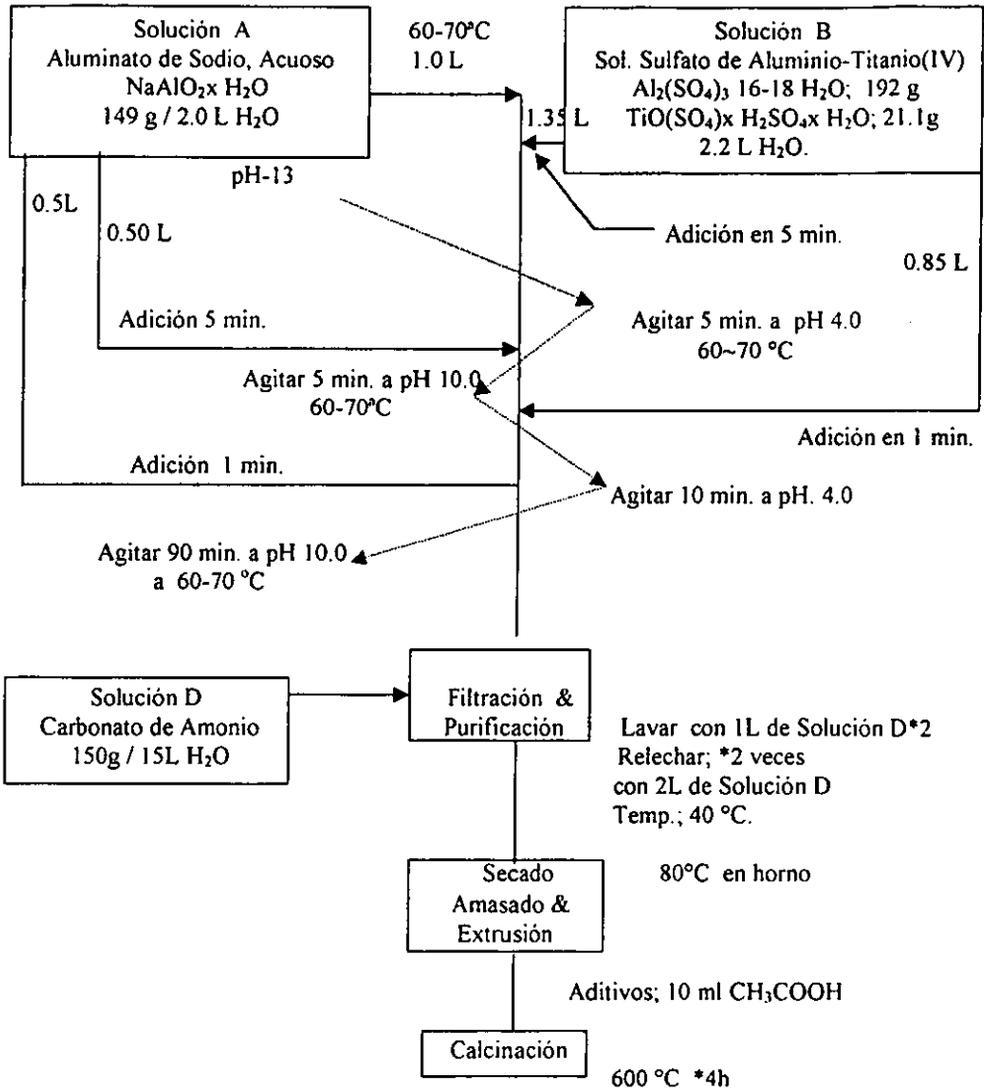


Figura 2.10. Diagrama representativo para obtener AMATA (6T2p17Sw2) por el método de Coprecipitación, con 2 variaciones de pH.

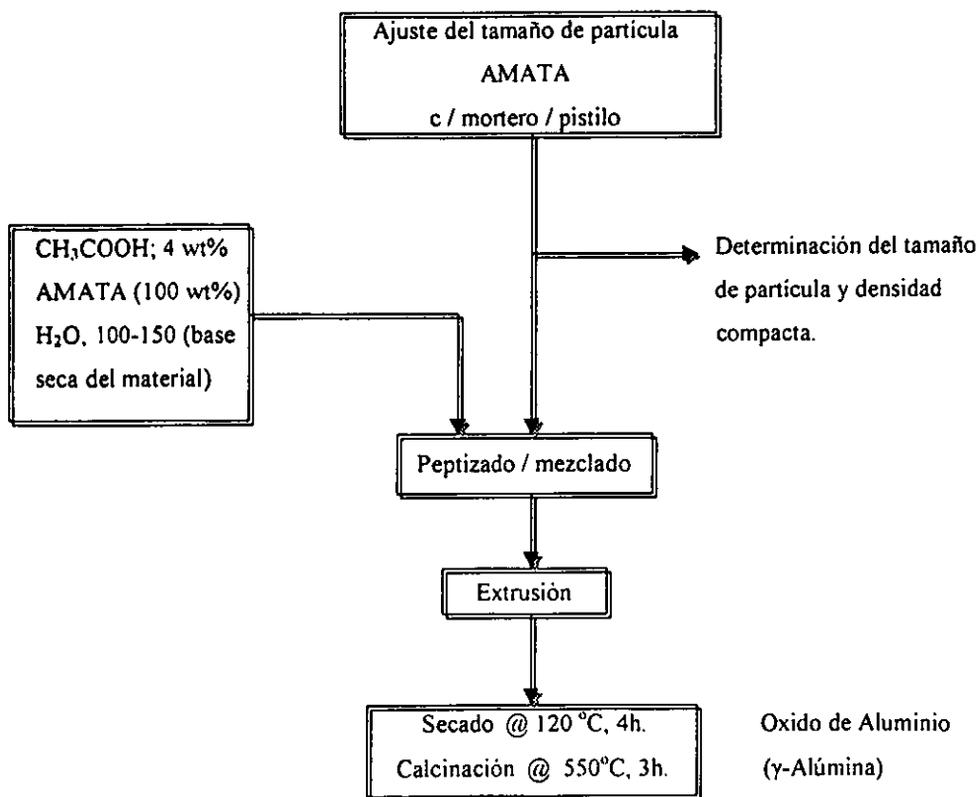


Figura 2.11. Diagrama de adecuación de soportes para su extrusión

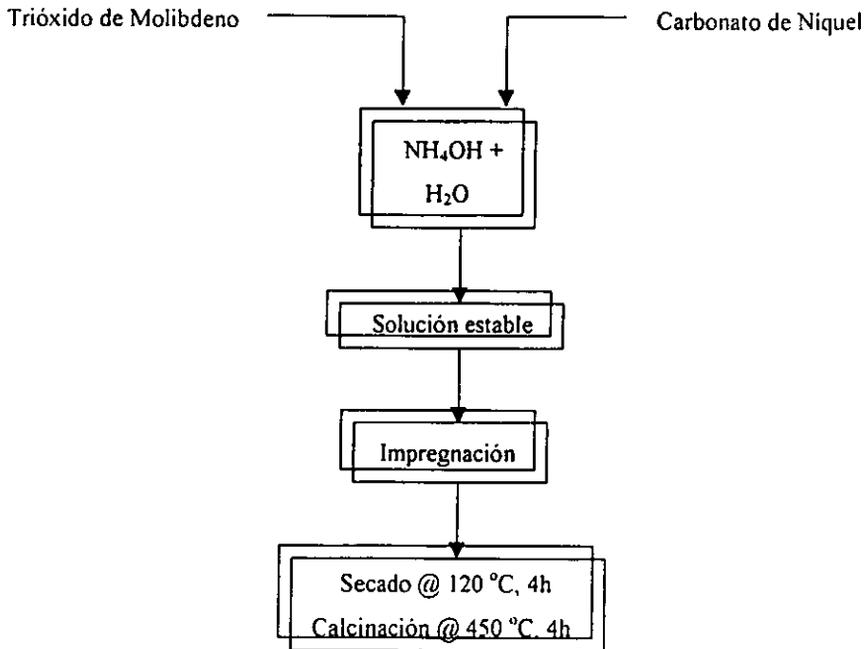


Figura 2.12. Diagrama de incorporación de metales

2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental se realizo para obtener el comportamiento de las propiedades ácido-básicas, porosas y mecánicas de la alúmina, al adicionarle titanía.

Los métodos más comunes para la síntesis de sales son: coprecipitación, depositación y sol gel, entre otros. El método de coprecipitación se basa en la formación de un precipitado por medio de dos sales y la depositación consiste como su nombre lo indica, depositar una sal en una solución; ambos métodos fueron considerados los más factibles para la obtención de alúmina-titanía debido a que no existen sustancias ajenas al sistema que inhiban los productos requeridos.

Solución de Aluminato de Sodio (Solución A).

En 2L de agua desionizada a temperatura de 70 - 80 °C se agrega aluminato de sodio hidratado ($\text{NaAlO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), hasta disolver con agitación constante, tomando el pH_{A_0} .

Solución de Sulfato de Aluminio (Solución B).

A 192g de Sulfato de Aluminio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se disuelven en 2L de agua desionizada a temperatura ambiente Se mide el pH_{B_0} .

Solución de Sulfato de Titanio (Solución C).

En 200 ml. de solución de ácido sulfúrico 0.01N se le agrega 18g de Sulfato de Titanio $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4$ acuoso. Se mide el pH_{C_0} .

Solución de Carbonato de Amonio (Solución D)

Se disuelve en 1L de agua desmineralizada 10 g de Carbonato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Se mide el pH_D .

Solución de Ácido Nítrico HNO_3 2N

63.31 ml de ácido nítrico HNO_3 concentrado (70.8 %) son aforados a 1 L con agua desmineralizada.

Solución de Hidróxido de Sodio 1 N

40 g de Hidróxido de Sodio 2 N en pellet son aforados en un matraz a 1 L con agua desionizada.

2.1.1. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.

En un recipiente cilindrico de acero inoxidable se coloca la solución de aluminato de sodio manteniendo la temperatura entre 60-70 ° C. Incorporándose la solución de sulfato de aluminio y sulfato de titanio previamente mezcladas por medio de una bureta en un intervalo de adición de 30 min. Con una agitación de 500 r.p.m. El pH de la lechada se ajusta a 8.8 utilizando ácido nítrico o hidróxido de sodio 2N manteniendo una agitación constante durante 20 min. Posteriormente se filtra y se realizan los lavados con la solución de carbonato de amonio.

2.1.2. MÉTODO POR DEPOSITACIÓN.

En un recipiente cilindrico de acero inoxidable se coloca la solución de aluminato de sodio manteniendo la temperatura entre 60-70 ° C. Se adiciona la solución de sulfato de aluminio por medio de una bureta en un intervalo de 1min. Con una agitación de 500 r.p.m. El pH de la lechada se ajusta a 8.8 utilizando ácido nítrico o hidróxido de sodio 2N manteniendo una agitación constante durante 10 min. Posteriormente durante 20 min., se adiciona la solución de sulfato de titanio y se agita durante 20 min. manteniendo constante el pH a 8.8, se filtra y se realizan los lavados con la solución de carbonato de amonio.

2.1.3. FILTRACIÓN.

Para filtrar la lechada y formar la pasta se utiliza un filtro - embudo Buchner con un aspirador, o una unidad filtrante provista de una bomba de vacío. La pasta filtrada se lava al lechar nuevamente éste en la solución de Carbonato de Amonio, manteniendo la agitación constante a 500 r.p.m., y filtrando otra vez. Se lava la pasta con la solución de Carbonato de

amonio. Los procedimientos de lavado y filtrado se repiten de 2 a 5 veces, hasta que se alcance el nivel de pureza deseado, eliminando la cantidad desulfatos (SO_4) y sodios (Na_2O), la cual se puede observar en la tabla 3.3 (pag. 82).

La rapidez de filtración depende de las condiciones de filtración utilizadas, el espesor de la pasta, debe ser tan delgado como sea posible, no debe exceder los 30 mm. Y debe haber una gran área de filtración.

2.1.4. SECADO

Se utilizó un horno de laboratorio a una temperatura de 120 °C. El secado no debe ser tan rápido porque se puede endurecer el sólido. Las condiciones de secado deben de ser graduales, ya que el tamaño de partícula afecta en gran manera las propiedades reológicas de las Alúminas en la extrusión, y en la estructura de poro y las propiedades mecánicas de los extrudados. Se desea que el diámetro de partícula sea de alrededor de 18-47 μm para una mejor extrusión.

2.1.5. AMASADO

El amasado es un paso importante para obtener una extrusión fina, y por tanto, un producto satisfactorio. El tamaño de partícula que se describe arriba puede ajustarse (algunas veces se requiere de molienda) y se pueden adicionar aditivos (agentes peptizantes) como ácido acético (CH_3COOH) - 10 ml - o ácido nítrico (HNO_3) - 2 ml - durante este paso. El contenido de humedad es crítico y debe determinarse experimentalmente para obtener una extrusión adecuada. Se puede utilizar un secador de aire para ajustar el contenido de humedad.

2.1.6. EXTRUSIÓN

Se utilizó un extrusor Brabender Modelo 170 para obtener una pasta extruida de alrededor de 0.9 mm de diámetro para un estudio preliminar. Se utiliza una canasta de golpeteo que tiene un

diámetro de 1.0 mm. También la presión aplicada debe ser baja, porque después de la calcinación el diámetro de las muestras granuladas puede encogerse, ya que el volumen de macroporos decrece, para volverse de 0.9 mm o menos; en el caso de que se controle apropiadamente el tamaño de partícula, el agente peptizante y el contenido de agua, debe esperarse un incremento en la resistencia mecánica.

2.1.7. CALCINACIÓN.

Los extrudados se calcinan en una mufla por 4 horas a una temperatura de 600°C con el paso de una corriente de aire, para remover mas eficientemente la humedad.

2.1.8. IMPREGNACION DE METALES ACTIVOS (NI, MO).

Una vez realizada la calcinación, los soportes son impregnados con los metales activos níquel (Ni) y molibdeno (Mo). Para ello se prepara una solución de 2.37 %p de níquel(Ni) y 8.81 %p molibdeno(Mo) en hidroxido de amonio(NH_4OH) + H_2O en relación 3:1, con la cual se procede a la impregnación del soporte con una cantidad de la solución que sea la óptima para su completa impregnación, calculada mediante la previa determinación de su factor de porosidad (cantidad de liquido adsorbido por el soporte). La cantidad de sales a utilizar se determinó de acuerdo al volumen de impregnación de cada soporte a impregnar, de forma que todos los poros del soporte quedarán completamente cubiertos por la solución salina. La técnica utilizada en la impregnación fue por esparado, ya que por medio de esta tecnica se presenta una mejor distribución de los metales incorporándose en los poros del soporte.

La calcinación de los catalizadores se realiza a velocidades de 5, 1 °C /min , con temperaturas de 300 - 550 °C y temperatura ambiente., durante 15min., 3 hr.,

Se mide la densidad compacta y se envían a planta piloto para su evaluación catalítica. También son sometidos a los mismos métodos de caracterización que los soportes, además de medir el contenido de molibdeno (Mo) y níquel (Ni).

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.2.1.- DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES.

Es característico en los catalizadores presentar una estructura microporosa de notable complejidad que puede llegar a tener en algunos casos, una superficie interna superior a los 1000 m^2g^{-1} . Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Cuanto más pequeña es una partícula, más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que 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 con relación al área interna de contacto. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y, por lo tanto, se verán en principio favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica y la del producto hacia el exterior.

Lo primero se logra haciendo accesibles los centros activos del catalizador, es decir, ubicándolos en la superficie del material catalítico. La eficiencia del proceso catalítico aumentará al incrementarse el número de centros activos por gramo de catalizador y por lo tanto, resultará mayor el área expuesta por gramo de sólido catalítico. La obtención de velocidades de transformación catalítica, útiles desde un punto de vista industrial, requiere de la existencia de interfaces gas-catalizador o líquido-catalizador muy extensas dentro de los reactores.

La medida del área específica 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 está basada en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método BET. Este método BET se basa en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido sea mayor que

en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido; dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción. Un requisito importante para poder realizar el estudio del área específica es que se genere una adsorción física, ya que la interacción débil entre el sólido y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Mediante las isótermas de adsorción, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

Las áreas superficiales específicas y el diámetro promedio de poro de los sólidos examinados en este estudio fueron obtenidos en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2405 por medio de la adsorción de nitrógeno a -196°C , a cargo del M. en C. Armando Vázquez Rodríguez, de la línea de investigación de técnicas de caracterización, en el edificio Ex IBP, laboratorio 227.

2.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).

El proceso de difracción puede visualizarse como una refracción de los rayos-X provocada por los planos cristalográficos (hkl), los cuales están separados una distancia d_{hkl} . Con el fin de poder calcular el ángulo formado entre los haz de luz difractados y el plano cristalográfico o conocer la distancia interplanar, Bragg W. L. propuso la siguiente relación:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

Donde λ es la longitud de onda, n el orden del haz difractado, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar.

El diagrama de difracción de rayos-X de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo de su arreglo atómico. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se comparan con las tarjetas clasificadas del "Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS)" el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

Todos los difractogramas de rayos-X se registraron con un aparato Siemens D 500 adaptado con monocromador de haz secundario para radiación $K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha 2}$ se elimina por

medio del "software" diffrac3.0), a cargo de Victor Manuel Melendez Ayala, en el edificio ExIBP cubiculo 114.

2.2.3- DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN DE LUZ LASER.

El tamaño de partícula secundario de las AMATAs previamente secas ó calcinadas se determinó en un equipo HORIBA LA-500, a cargo de la Química Cecilia Arzate S. en el edificio de refinación. Para la medición se dispersó una cantidad dada de la muestra en una solución acuosa 0.05% Hexametáfosfato de sodio con ultrasonido y agitación. Los límites de detección del equipo en tamaño de partícula son: 0.1 ~ 200 μm .

2.2.4.- TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE NH_3 (TPD- NH_3).

Cuando una base gaseosa es adsorbida sobre un sitio fuertemente ácido es más estable que una base adsorbida sobre un sitio ácido débil, lo que ocasiona que sea más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida en los sitios ácidos; aquellos sitios débiles donde se lleva a cabo la fisisorción son evacuados preferentemente. Las mediciones cuantitativas de la cantidad de base desorbida en función de las temperaturas de desorción nos proporcionan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas de las superficies de los sólidos.

Un registro de la concentración del material desorbido, es una función del tiempo en el curso de la desorción térmica, el cual puede ser presentado como un perfil de desorción o también como un termograma de desorción. El espectro generalmente consiste en uno o más picos. La posición del pico máximo (T max.) da información concerniente a la fuerza de los sitios ácidos (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva esta relacionada con el número de sitios ácidos (acidez extrínseca).

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en cantidad equimolar, para formar interacciones sobre la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido en particular. Así, después de saturar la superficie de un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco se desorberán cuando se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles las soltarán a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$), los de fuerza media a temperatura media ($200 \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$) y los fuertes a altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Las moléculas de amoníaco desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica.

El análisis por termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃) en este estudio se llevó a cabo para todas las muestras como se describe a continuación. Primeramente se pretrató 100 mg de muestra durante 1h a la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y con flujo de helio. Después de esto, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Una vez purgada la muestra, se satura con amoníaco mediante un flujo de $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de 20% de amoníaco (NH₃) en helio (He) durante 30 min. A continuación, una corriente de helio (He) fluye a través de la muestra para eliminar el exceso de amoníaco gaseoso y débilmente adsorbido a 25°C durante 30 min. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoníaco de la muestra mediante el incremento lineal de la temperatura ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), lo cual constituye en sí el análisis de TDP. Este análisis de termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃) se llevó a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado a cargo de la Dr María Elena Llanos Serrano, ubicado en el laboratorio 140 del edificio Ex IBP.

2.2.5.-TERMODESORCION PROGRAMADA (TDP-CO₂)

La termodesorción programada es una técnica de análisis que determina la densidad de sitios de superficie, número de sitios catalíticos expuestos, fuerza de sitios, heterogeneidad de superficie y cinética de absorción – desorción.

El estudio de TDP puede realizarse con la adsorción de algunas moléculas gaseosas. Primeramente la muestra se calcina a la temperatura a la cual se desea realizar el análisis como límite máximo, esto se lleva a cabo en presencia de una corriente gaseosa de algún inerte, simultáneamente la temperatura se incrementa a razón de 10 K min^{-1} , permaneciendo así durante 1 h.

Durante la adsorción la superficie disponible de la muestra se satura con un adsorbato (quimisorbido). Esto se logra haciendo fluir el gas de tratamiento, bióxido de carbono (CO_2), sobre la muestra a la temperatura de calcinación durante 60 min.

Una vez concluida la etapa de adsorción, una corriente gaseosa de argón (Ar), que funciona como gas de arrastre, fluye sobre la muestra para eliminar cualquier molécula gaseosa débilmente adsorbida o fisisorbida a 303 °K durante 30 min.

Durante la desorción el gas inerte de arrastre fluye nuevamente sobre la muestra mientras la temperatura se incrementa linealmente a razón de 10 °K min^{-1} , con la finalidad de eliminar las moléculas gaseosas quimisorbidas de los sitios básicos

El proceso de TDP nos proporciona de forma directa la cantidad de CO_2 adsorbido por el material, sin embargo, también es posible obtener el porcentaje de dispersión.

El equipo empleado para los análisis de TRP Y TDP fue un equipo automático de termodesorción programada modelo AMI-3 de Altamira Instruments, a cargo de la Dr. María Elena Llanos Serrano, ubicado en el laboratorio 140 del edificio Ex IBP.

2.2.6.-TERMORREDUCCION PROGRAMADA (TRP- H_2)

La reducción a temperatura programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente a catalizadores con cierto contenido metálico permitiendo conocer el grado y dificultad de reducción de los sitios metálicos en cuestión. Para llevar a cabo el análisis, primeramente las muestras reciben un pretratamiento, el cual consiste en hacer pasar

continuamente sobre el material un flujo de Argón ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), incrementándose la temperatura del lecho a razón de $10 \text{ }^\circ\text{K min}^{-1}$ hasta la temperatura a la cual fue calcinado el material. Posteriormente, el flujo de Argón se sustituye por una mezcla gaseosa al 10 % de hidrogeno (H_2) en Argón, fluyendo durante 60 min. Después de esto, nuevamente el flujo se sustituye por Argón disminuyendo la temperatura hasta $303 \text{ }^\circ\text{K}$, en este momento se inicia el análisis de TRP activando un detector de conductividad térmica (DCT), en presencia de la corriente gaseosa al 10 % de Hidrogeno en Argón, mientras que la temperatura del material se incrementa a razón de $10 \text{ }^\circ\text{K min}^{-1}$ hasta la temperatura de calcinación del material. La muestra permanece en estas condiciones durante 20 min. El DCT monitorea y registra los cambios en la concentración de Hidrogeno de la mezcla gaseosa, de tal forma que nos permite conocer el consumo de Hidrogeno por gramo de material.

Durante el proceso de TRP tiene lugar una disminución de los estados de oxidación de los cationes metálicos al adsorber moléculas de Hidrogeno, este proceso de reducción cesa cuando todos los cationes metálicos han sido reducidos. Sin embargo, el metal reducido es capaz de adsorber y desorber algunas moléculas de Hidrogeno del medio gaseoso.

El método de termoreducción programada de hidrogeno (TRP- H_2) nos proporciona algunos datos sobre la muestra en estudio, como el consumo de Hidrogeno, el porcentaje de reducción y además la temperatura a la cual se lleva a cabo la reducción.

El equipo empleado para los análisis de TRP-Hidrogeno fue un equipo automático de termodesorción programada modelo AMI-3 de Altamira Instruments, a cargo de la Dr María Elena Llanos Serrano, ubicado en el laboratorio 140 del edificio Ex IBP.

2.2.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO UTILIZANDO ADSORCION DE CO_2

Se preparan muestras autosoportadas aplicando una presión de 6 Ton por pg^2 , el peso de la pastilla obtenida es de 12.15 mg. , con un diámetro de 3 mm.

Las pastillas se colocan en una celda de vidrio pairack equipada con un sistema de calentamiento y un sistema de vacío, llevándose a cabo una activación insitu, a una temperatura de 400 °C, posteriormente la muestra se baja a temperatura ambiente con vacío, pasando una corriente de dióxido de carbono (CO₂) Ultraaltapureza a una presión de 30 militorr, la cual es absorbida por la muestra dejándose en equilibrio 20 min., extrayéndose el exceso con vacío. La desorción se realiza en el intervalo de 100-300 °C, llevadas a cabo por el Dr. Juan Navarrete Saldaña en el edificio de ExIBP Laboratorio 118.

2.2.8. RESISTENCIA MECÁNICA.

Este método determina el promedio de resistencia a la compresión que tiene el soporte o catalizador antes de sufrir alguna fractura. Lo que se mide en estas pruebas es la resistencia de los soportes a una fuerza de compresión, la cuál se realizó con un método que es aplicable a formas regulares de soportes, como churros y esferas; la materia granular y otras formas irregulares son excluidas. La resistencia a la fractura se realiza en los soportes a lo largo de su eje y también en el sentido del diámetro. El rango de medición al que se somete esta entre 0 y 50 lbf (0 a 220 N). El objetivo primordial de este método es proporcionar información acerca de la habilidad de la forma de soporte para retener su integridad física durante su uso.

El cálculo de la resistencia mecánica promedio del soporte se realiza después de haber medido la longitud y su resistencia a la compresión (en nuestro caso el rango de longitud de las muestras tomadas fue entre 3 y 6 mm). Una vez teniendo estos datos para diez partículas de la misma muestra se procede a realizar el siguiente calculo:

$$\Sigma R = \Sigma(X/L)\Pi(\text{lbf/mm}) = \Sigma R/N$$

Donde:

X = Resistencia a la compresión antes de haber sufrido alguna fractura (lbf)

L = Longitud de la partícula (mm)

ΣR = Resistencia a la compresión por unidad de longitud (lbf/mm)

N = Número de partículas sometidas a prueba

Π = Resistencia mecánica promedio de la muestra (lbf/mm)

Para determinar esta propiedad de los soportes se usó un equipo Precise Rheorobot modelo KA-300PB de KYOWA SEIKO Co. Ltd. Ubicado en el edificio Ex IBP

2.2.9.- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La evaluación catalítica permite verificar la capacidad de los catalizadores antes de ser usados en plantas industriales. Una comparación de las características principales de estos como son: actividad, selectividad y estabilidad, permite evaluarlos en condiciones operacionales similares a las de los procesos industriales, esto consecuentemente, favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

La actividad catalítica se determinó en una unidad de cuatro autoclaves de acero inoxidable de 100 cm³ c/u en régimen intermitente. En todas las pruebas se operó a 420 °C y 220 Kg cm⁻² (se utilizan estas condiciones de operación ya que son las mismas utilizadas en el proceso H-OIL) (presión total después de alimentar hidrógeno) con 6 g de catalizador en forma de extruidos. La sulfhidración de los catalizadores se llevó a cabo a 280 °C durante 30 min. *in situ* utilizando el mismo residuo de vacío que se utilizó como carga de reacción. La carga consistió de un residuo de vacío (85%) y de extracto de aceite lubricante (15 %). El residuo de vacío tuvo las siguientes características: 7.16 °API, 4.5 %p de azufre, 0.43 %p de nitrógeno, 209 ppm de Vanadio, 18.0 %p de Carbón Conradson y 5.6 %p de asfaltenos (insolubles en n-heptano). La conversión se calculó considerando la fracción >538 °C (61.3 %p). Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de destilación simulada mediante el método HT-750. Los sedimentos se determinaron mediante el método IP/375.

La tabla 2.1 Muestra las variaciones de pH, tiempos de añejamiento, tiempo total de síntesis así como el contenido de titania (TiO₂) nominal para las diferentes muestras de AMATAs.

TABLA 2.1 Parámetros más importantes en el estudio de soportes

Método de preparación	Clave de Muestras	PH ácido	PH Básico	Frecuencia de oscilación	Tiempo de Añejamiento	Tiempo total de síntesis	Observaciones	% P de TiO ₂ Nominal
Deposición	6T1d-01pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	51 min		67
Coprecipitación	6T1p-02pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	27 min.		65
Deposición	6T2d-03pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	51 min.		56
Coprecipitación	6T2p-04pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	22 min.		56
Deposición	2T2d-05pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	68 min.		18
Deposición	4T2d-06pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	51 min.		42
Deposición	6T1d-07pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	53 min.		75
Deposición	6T1d-08pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	30 min.	R.F = 1.64kg/mm	72
Deposición	6T2d-09pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	53 min.	R.F=1.69kg/mm	69
Deposición	6T2d-10pH8.8	N.R	8.8	N.R	20 min.	30 min.	R.F=1.02Kg/mm	64
Opresipitación	6T2p-11Sw1	4.0	10	1	90 min.	111 min.	R.F.=1.46Kg/mm	77
Deposición	6T2d-12Sw1	5.0	10	1	90 min.	135 min.	R.F=0.89Kg/mm	79
Coprecipitación	9T2p-13Sw1	4.0	10	1	90 min.	114 min.	R.F=0.77Kg/mm	83
Deposición	9T2d-14Sw1	5.0	10	1	90 min.	135 min.		81
Coprecipitación	3T2p-15Sw1	4.0	10	1	90 min.	115 min.	R.F=0.64Kg/mm	42
Deposición	3T2d-16Sw1	5.0	10	1	90 min.	135 min.	R.F=1.12Kg/mm	45
Coprecipitación	6T2p-17Sw2	4.0	10	2	90 min.	122 min.		55
Deposición	6T2d-18Sw2	4.0	10	2	90 min.	132 min.		69
Deposición	6T2d-19Sw2	4.0	10	2	5 min.	57 min.		73
Deposición	6T2d-20Sw2	4.0	10	2	120 min	172 min.		55
Deposición	6T8Sd-21Sw2	4.0	10	1				48
		4.0	12	1	120 min.	84 min.		
Coprecipitación	6T8Sd-22Sw2	4.0	10	1				70
		4.0	12	1	120 min.	152 min.		
Deposición	6T2d-23Sw2	4.0	10	2	180 min.	222 min.		58
Deposición	6T2d-24Sw3	4.0	10	3	180 min.	148 min.		60
Deposición	6T2d-25Sw3	4.0	10	3	180 min.	253 min.		60
Deposición	6T2d-26Sw3	4.0	10	3	180 min.	263 min.		62
Deposición	6T2d-27Sw3	4.0	10	3	180 min.	163 min.		61
Deposición	6T2d-28Sw4	4.0	10	4	180 min.	246 min.		68
Deposición	100A-29Sw5	2.0	10	5	5 min.	89 min.		00
Deposición	9T2d-31Sw5	2.0	10	5	5 min.	87 min.		92
Deposición	9T2d-32Sw5	2.0	10	5	5 min.	112 min.		68

NOTA

N.R = No realizada., R:F = Resistencia a la fractura.

Descripción de la clave : 2, 3, 4, 6 y 9 es la cantidad de titanio en la muestra. El número uno indica que se trabajó con sulfato de titanio y el número dos que se utilizó oxisulfato de titanio, la letra d y p nos determina que es el método de deposición y coprecipitación. Sw nos dice el número de oscilaciones llevadas a cabo.

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS

3. ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de las técnicas de caracterización por Rayos x (XRD), Termodesorción programada (TDP), Texturas y Tamaño de partícula.

Al comparar los diferentes métodos de preparación para AMATAs. Obtenemos mejores resultados por el método de depositación debido a que la titania se encuentra mejor distribuida sobre la superficie de la alúmina, en el caso del método de coprecipitación la sal de titanio se encuentra presente en la formación del precipitado desde el inicio dando por resultado que la titania se encuentra encapsulada entre la estructura de la alúmina, lo cual no permite una libre interacción en los diferentes métodos de caracterización

3.1 MÉTODO DE DEPOSITACIÓN

3.1.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

En la determinación de propiedades estructurales diferenciamos las fases cristalinas que se forman con respecto al sistema alúmina - titania como se observa en la Figura. 3.1.1 se comparan los patrones de difracción de rayos x de las muestras secas a 120⁰C con diferentes variaciones de pH y mismo contenido de TiO₂, presentando todas fase Boehmita, solo las muestras 6T2d28Sw4 y 6T201032Sw5 presentan fase Bayerita (debido a que cuando los tiempos de añejamiento son largos la boehmita se transforma en bayerita). Cuando las AMATA se calcinan a 550⁰C presentan estructura gamma alúmina (γ -Al₂O₃) así como la fase cristalografica de la titania anatasa Figura 3.1.2.

Las Figuras 3.1.3. y 3.1.4. presentan los patrones de difracción, donde sé varia el tiempo de añejamiento, obteniéndose fase Boehmita secas a 120⁰C y fase anatasa, gamma alúmina (γ -Al₂O₃), calcinadas a 550⁰C.

En la Figura 3.1.5. Se muestran los patrones de difracción de rayos x, variando el contenido de TiO_2 (3 y 6 % P). Las dos curvas inferiores pertenecen a las AMATA después del proceso de secado a 120°C , presentando el patrón típico de Boehmita. Cuando estas AMATA se calcinan a 550°C se transforman a una estructura típica de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

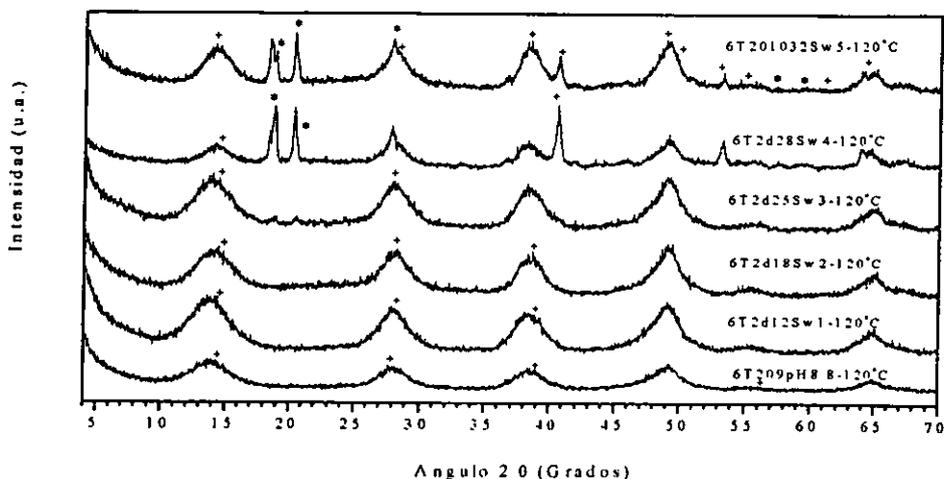


Figura 3.1.1. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidos por el método de deposición, presentan fase boehmita (+) y bayerita (*).

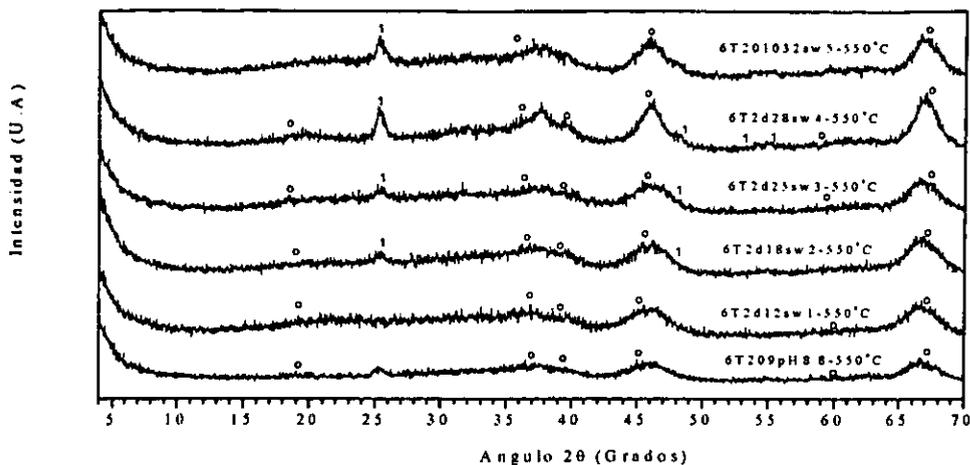


Figura 3.1.2. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidos por el método de deposición, presentan fase anatasa (1) y óxido de aluminio(o).

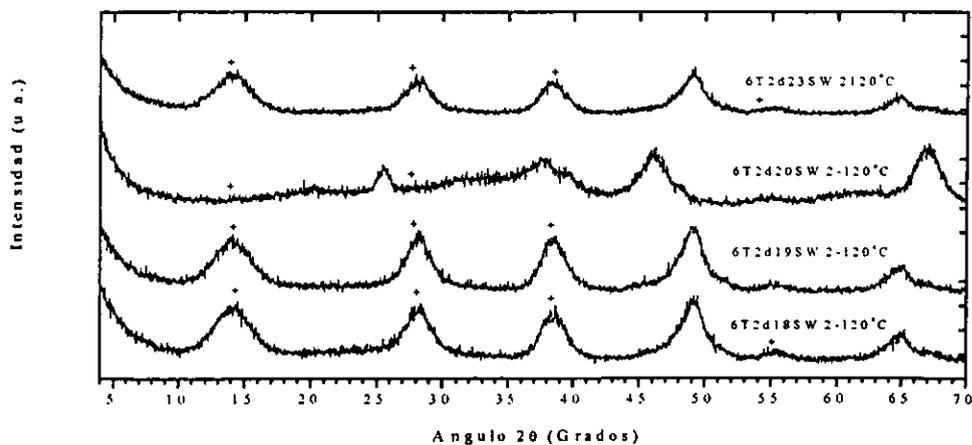


Figura 3.1.3. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidos por el método de deposición, presentan fase boehmita (+).

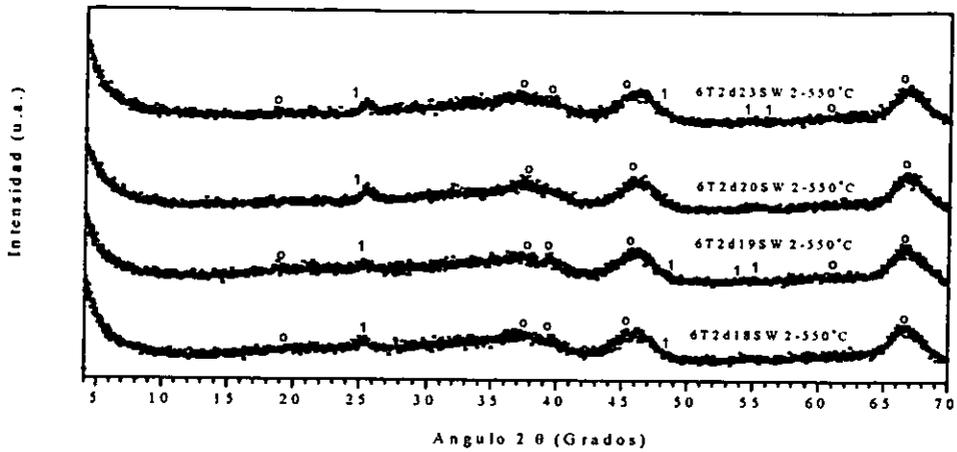


Figura 3.1.4. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidos por el método de deposición, presentan fase anatasa(1) y óxido de aluminio(0).

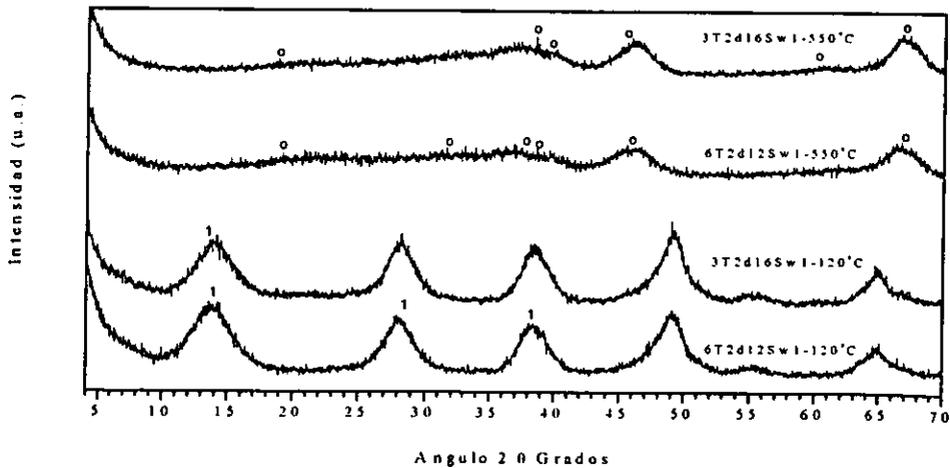


Figura 3.1.5. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidas por el método de deposición, presentan fase boehmita (1) y óxido de aluminio (0).

3.1.2. TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE CO₂ (TDP-CO₂)

En este estudio la basicidad se define como la cantidad total de CO₂ (mol) adsorbido por unidad de peso de catalizador (g). Esta técnica (descrita en la sección experimental) se utilizó con el propósito de observar cambios en las propiedades básicas relacionadas con la incorporación de TiO₂ en la alúmina. En la Figura 3.1.6 se muestra los patrones de TDP de CO₂ para algunas AMATAs preparadas por depositación, con contenidos indicados de TiO₂. En términos generales, la mayoría de las curvas están constituidas por dos picos de desorción: El primer pico que aparece por debajo de 200 ° C y el segundo, muy ancho que se extiende desde 220 hasta 400 °C. El primer pico se debe a la interacción del CO₂ con los sitios básicos débiles y el segundo esta asociado a interacciones de fuerza media. Se debe de recordar que entre mas fuerte es la interacción entre el CO₂ y el sitio básico en cuestión, se necesitará mas temperatura (energía) para desprender al adsorbato. Ninguno de los materiales presentó picos de desorción superiores a 400 °C lo que indica la ausencia de basicidad fuerte. El segundo pico antes mencionado que exhiben una curva ancha de desorción refleja la heterogeneidad de los sitios básicos medios sobre la superficie. Por otro lado, se esperaría que al aumentar el contenido de TiO₂ aumentará la basicidad, sin embargo esto no fue evidente. Estos resultados indican que otros factores como las variaciones de pH pueden tener un efecto aun no comprendido. En el capítulo siguiente se demostrará que el método de depositación genera mas sitios básicos que el de coprecipitación.

En la Tabla 3.1.1. se puede observar la basicidad total de cada una de las muestras, obtenida por la integración del área bajo la curva, obteniendose tres tipos diferentes de sitios básicos de diferente fuerza, la cual está relacionada con la temperatura de desorción. Para establecer una comparación se presentan las capacidades de adsorción de CO₂ de la Alúmina, la Titania y un óxido mixto 90% Alúmina-10% Titania-Sol-Gel.

Se puede observar en la Figura 3.1.7 que las AMATAs que se sintetizan con periodos mayores de añejamiento (90 min) presentan una población casi nula de sitios básicos medianos. Por otro lado, cuando se usan tiempos de añejamiento menores (5 min), la cantidad de sitios básicos tanto débiles como medianos, es considerablemente mayor. Esto puede deberse a que un mayor tiempo de añejamiento genera tamaños de partícula mayores.

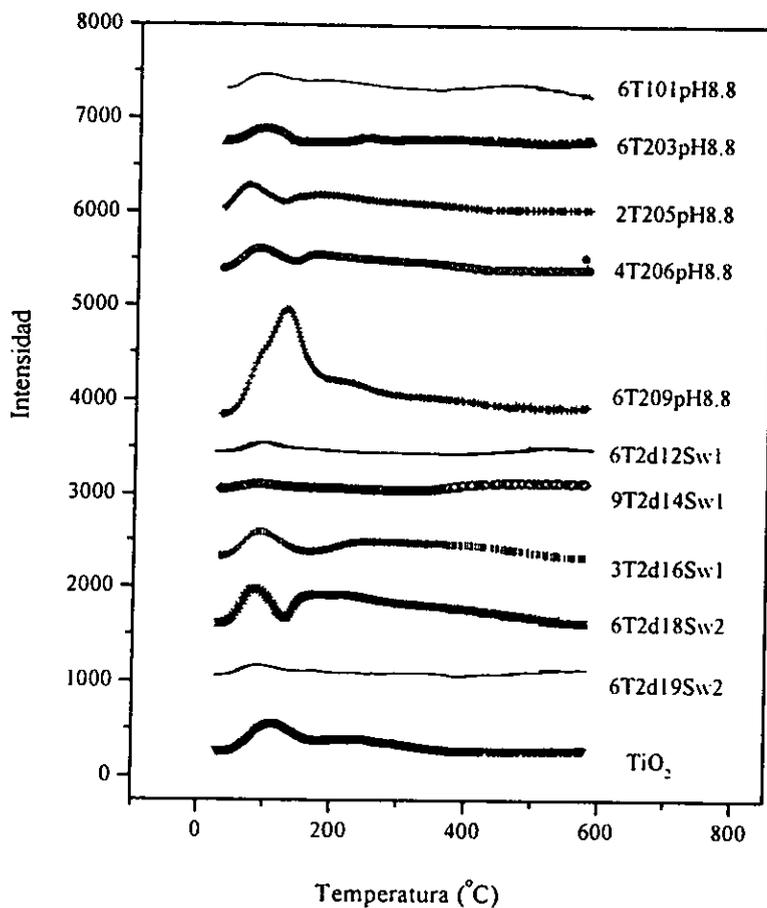


Figura 3.1.6. Perfil de desorción de bióxido de carbono de las muestras AMATA's.

TABLA 3.1.1.

DETERMINACION DE BASICIDAD POR TPD DE CO₂

MUESTRA	BASICIDAD		
	[μmol de CO ₂ absorbido por gramo de catalizador]		
	TOTAL	PARCIAL	
		DEBIL	INTERMEDIA
Al ₂ O ₃	116	27	89
90Al ₂ O ₃ -10TiO ₂ SG	97	17	80
TiO ₂	98	17	81
A6T2-d19Sw2	41	8	33
A6T2-d18Sw2	140	22	118
A3T2-d16Sw1	84	24	60
A9T2-d14Sw1	52	9	43
A6T2-d12Sw1	38	6	32
A6T2-09pH8.8	211	114	97
A4T2-06pH8.8	57	17	40
A2T2-05pH8.8	55	16	39
A6T2-03pH8.8	24	13	11
A6T1-01pH8.8	54	24	30

NOTA:

A = Antes de la reducción
 2, 3, 4, 6 y 9 por ciento de titanio.
 T = Titania
 d = Método de deposición.
 Sw = Número de oscilaciones.

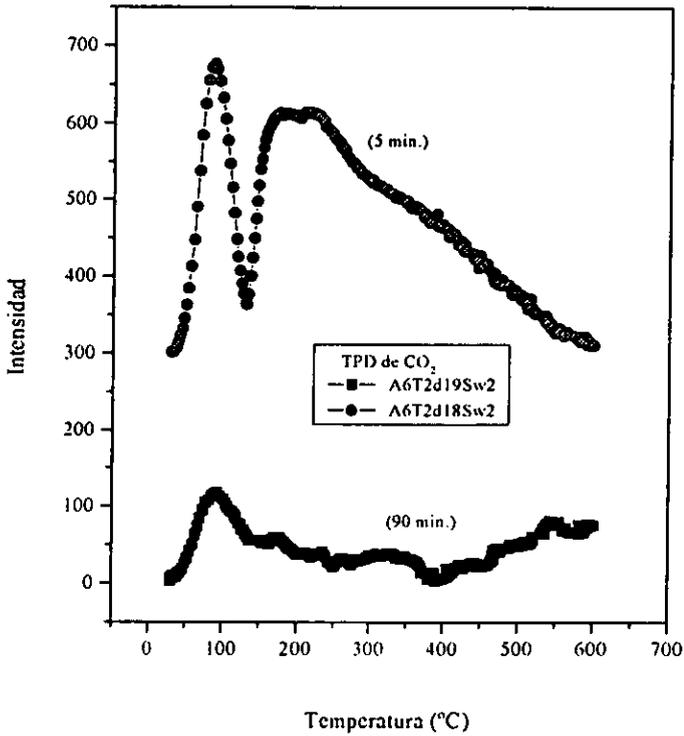


Figura 3.1.7. Efecto de los periodos de añejamiento sobre las propiedades básicas de la AMATA con 6%TiO₂ sintetizada por deposición haciendo 2 variaciones de pH.

En la Figura 3.1.8 las muestras realizadas sin variación de pH presentan menor adsorción de CO₂. A medida que se sintetizan con incrementos en la variación de pH aumenta la adsorción de CO₂.

En la Figura 3.1.9 se presentan los perfiles de TDP-CO₂ de tres AMATAs con diferentes contenidos de Titania y una TiO₂ comercial. Los resultados indican que la mayor basicidad se logra con 6 % peso de TiO₂, para disminuir con contenidos de 9 % peso de titania (TiO₂).

Los valores de basicidad parciales obtenidos mediante la deconvolución de la curva de TDP se presentan en la Tabla 3.1.1. Los perfiles de desorción de bióxido de carbono obtenidos para cada una de las muestras se presentan en la Figura 3.1.6.

Con el propósito de estudiar el efecto de la reducción (de valencia) sobre las AMATAs (la única especie reducible a las condiciones del estudio es la TiO₂), se determinaron los valores de basicidad antes y después de la reducción. Esto es, cuando la titania (TiO₂) se encuentra en un estado máximo y mínimo de oxidación (a las condiciones de este estudio). Para esto, se efectuó una reducción con Hidrogeno de 2 horas a 550°C previa a la adsorción de CO₂ en cada una de las muestras. Los resultados de adsorción y los valores de basicidad parcial se presentan en la Tabla 3.1.2. En la misma Tabla se presenta el efecto sobre la basicidad total y se observa un incremento de la capacidad de adsorción del CO₂ al reducir las muestras relacionado con un cambio en el estado de oxidación de los cationes Ti⁺⁴ a Ti⁺³, el cual presenta propiedades básicas mayores (este efecto se describe con mas detalle en la sección 3.2).

En la Figura 3.1.10 se presentan los perfiles de adsorción de CO₂ de todas las muestras reducidas (previamente calcinadas).

En la Figura 3.1.11 se observa el cambio en el perfil de adsorción del CO₂ en las muestras reducidas en comparación con las muestras sin reducir sobre la Alúmina, Titania, y óxido mixto 90% Alúmina - 10% Titania-Sol Gel. Presentando un área mayor bajo la curva las muestras reducidas.

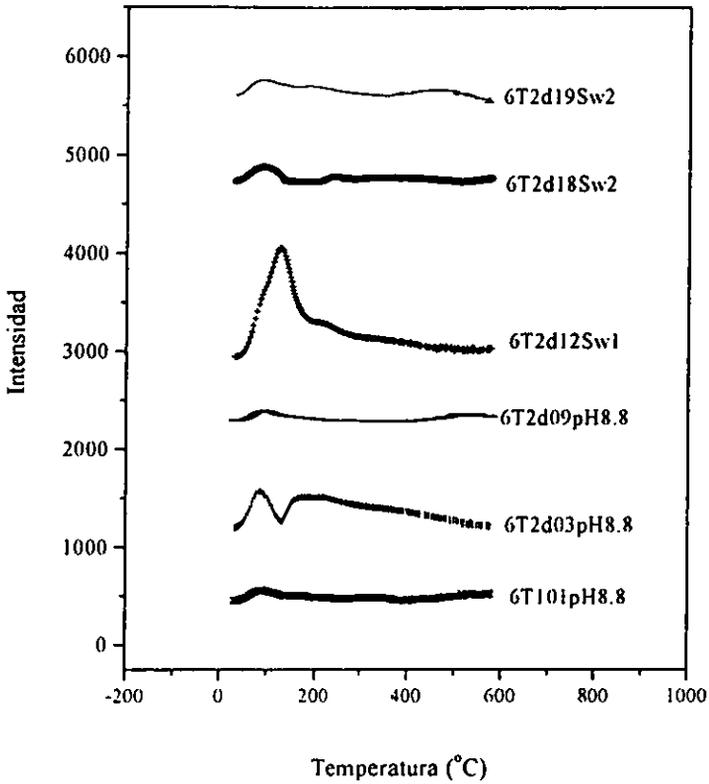


Figura 3.1.8. Efecto del método de preparación sobre la capacidad de adsorción de CO₂ en las muestras con 6%TiO₂.

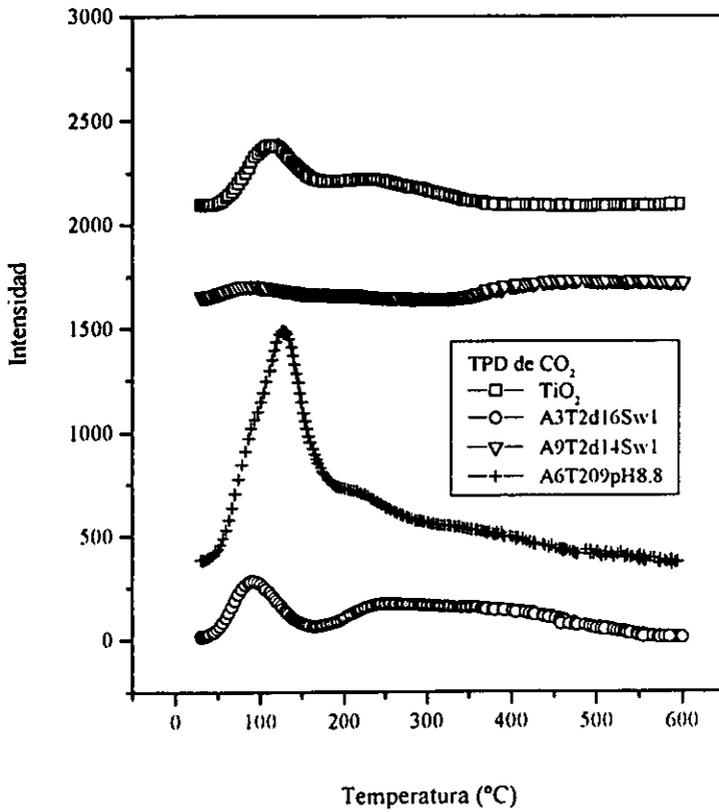


Figura 3.1.9. Efecto del contenido de TiO₂ sobre la capacidad de adsorción de CO₂ en las muestras preparadas por deposición

TABLA 3.1.2.

DETERMINACION DE BASICIDAD POR TPD DE CO₂ PREVIA REDUCCION DE LAS MUESTRAS CON H₂ DURANTE 2 HORAS.

MUESTRA	BASICIDAD [μmol de CO ₂ adsorbido por gramo de catalizador]			
	Efecto específico sobre la basicidad total	TOTAL	PARCIAL	
			DEBIL	INTERMEDIA
Al ₂ O ₃ RED		100	35	65
90Al ₂ O ₃ 10TiO ₂ SGRED	-16	126	14	112
RTiO ₂	-42	56	24	32
R6T2-d19Sw2	34	75	4	71
R6T2-d18Sw2	46	186	29	157
R3T2-d16Sw1	68	152	42	110
R9T2-d14Sw1	69	121	15	106
R6T2-d12Sw1	14	52	8	44
R6T2-09Ph8.8	-157	54	8	46
R2T2-05Ph8.8	182	238	118	120

NOTA:

R = Después de la reducción.

2, 3, 6 y 9 Por ciento en peso de titania.

d = Método de depositación.

Sw = Oscilación de pH.

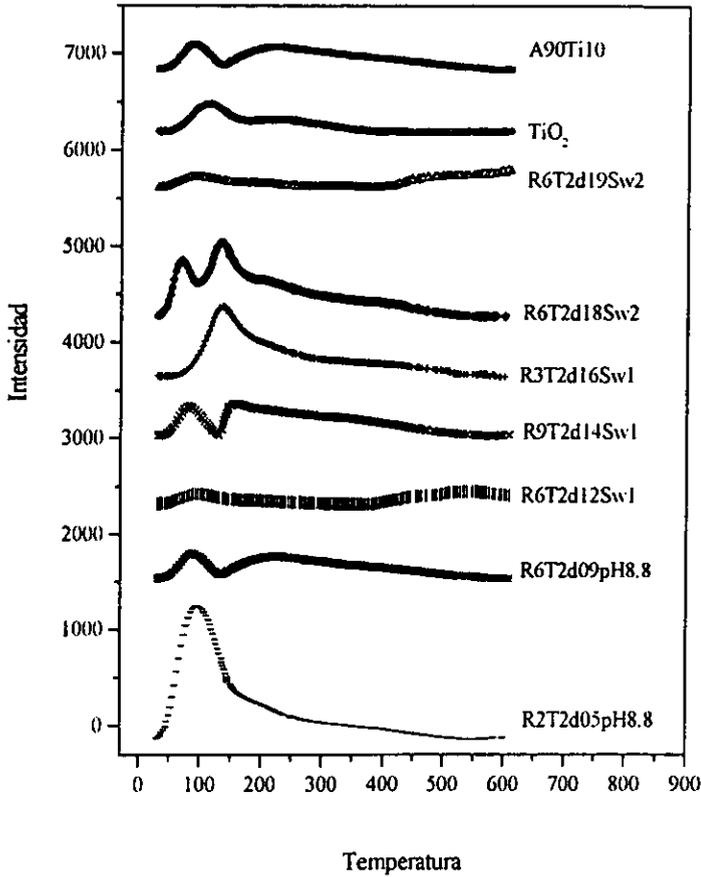


Figura 3.1.10. Perfil de desorción de bióxido de carbono de las Muestras AMATA's reducidas.

NOTA:

A90Ti10 = 90% de alúmina, 10% titania; TiO₂= Titania; R = Reducción; 2, 3, 6 y 9 = % peso de titania
 T = Titania; 2= Se utilizo Oxisulfato de titanio; d = Método de depositación; Sw = Número de oscilaciones.

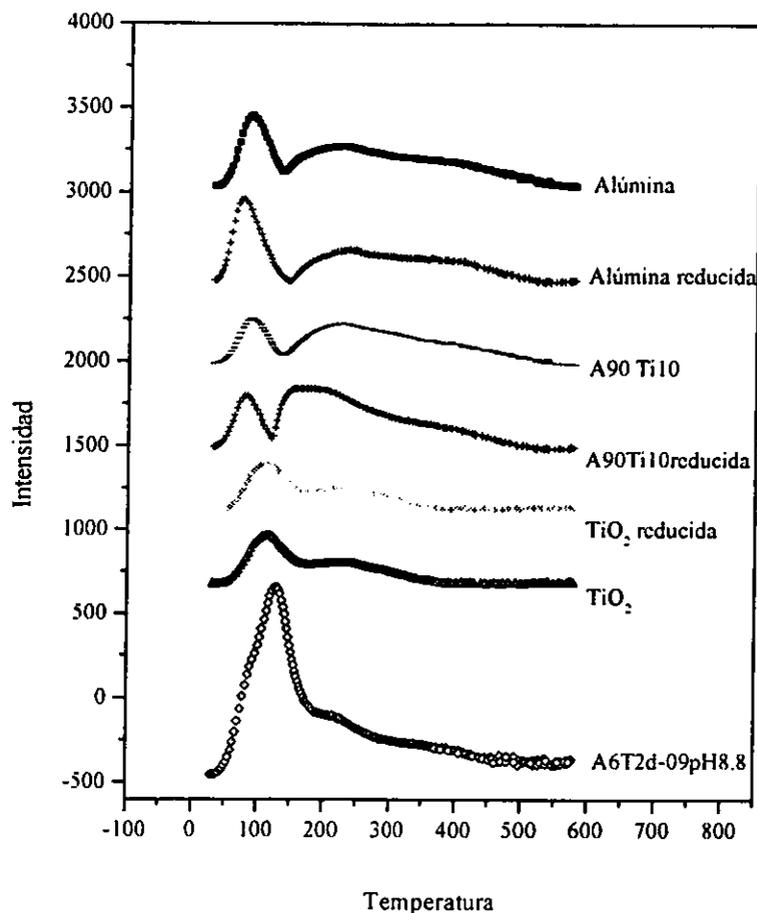


Figura 3.1.11. Comparación entre los perfiles de desorción de CO₂ de las muestras Alúmina, TiO₂, 90% Alúmina - 10% Titania-Sol-Gel y 6T2d09pH8.8 antes y después de reducir.

NOTA:

A90Ti10: 90% de alúmina y 10% titania

TiO₂ reducida: Titania reducida

A6T2d09 pH8.8: A = antes de la reducción. 6% de titania. 2 que se utilizó oxisulfato de titanio. 09 = número de control a un pH de 8.8.

3.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

En la Figura 3.1.12. Se muestra el efecto de variación de pH en la distribución del diámetro de poro por el método de depositación. Las curvas de distribución, se deben de comparar con el caso-base de una AMATA obtenida a pH cte. = 8.8 (6T2d-09pH8.8). Es claro que en las distribuciones de poros, un aumento en la frecuencia de oscilación trae consigo un aumento en la cantidad de poros mayores a 90 Å, aunque la mayor población de poros se mantiene situada entre 60 y 70 Å. Cabe mencionar que la muestra que se obtuvo después de cinco oscilaciones (6T201032SW5) presenta una distribución de poros muy dispersa probablemente como consecuencia de la aparición de Bayerita (ver resultados de Rayos X). Se sabe que cuando los tiempos de añejamiento son largos la boehmita se transforma en bayerita.

Otro parámetro que influye en la distribución de poros es el tiempo de añejamiento. Esto es, el tiempo que permanece la lechada (después del procedimiento de depositación) a pH constante. En la Figura 3.1.13. se observan cuatro distribuciones de poro de AMATA, variando el tiempo de añejamiento con 6 % peso TiO₂ utilizando dos oscilaciones de pH: 4-10. En la mayoría de las curvas, cuya distribución es poco uniforme, se observan pocos cambios con el tiempo de añejamiento. Adicionalmente la población mayor de poros solo se incrementa en alrededor de 10 Å (añejadas a 90-180 min.), en comparación con la AMATA añejada a 5 min.

En la Figura 3.1.14. Se muestra el efecto en la distribución del tamaño de poro de dos AMATAs, variando el contenido de TiO₂ (3 y 9 % peso), con una sola oscilación entre pH: 5-10, obteniendo un mayor volumen de poro en la AMATA con 3 % TiO₂ y una mayor cantidad de poros mayores de 90 Å. Sin embargo la AMATA con 9 % peso TiO₂ muestra una distribución mas uniforme.

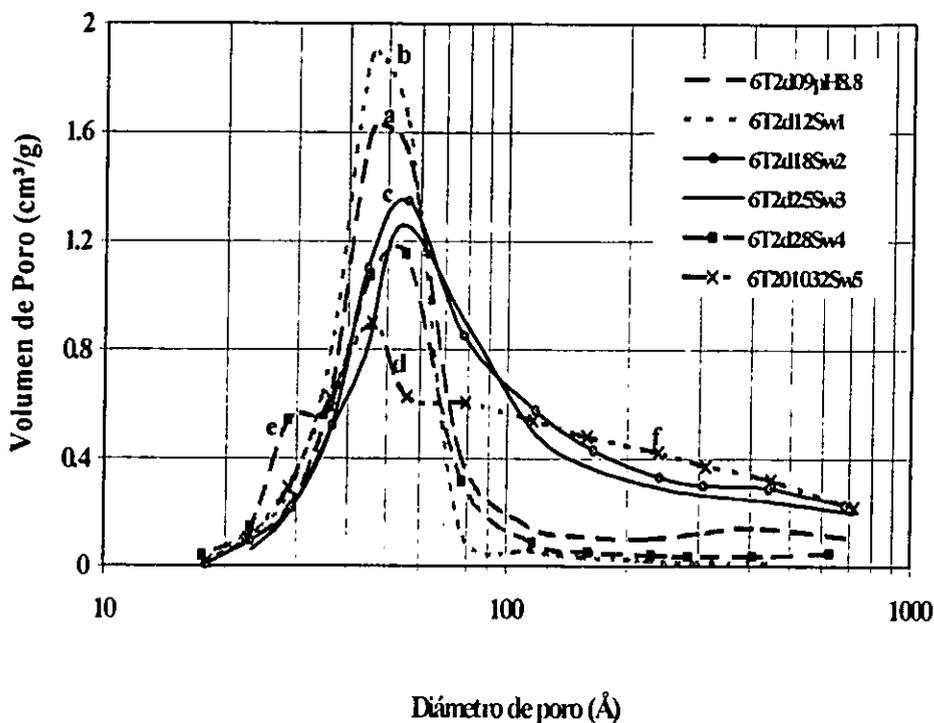


Figura 3.1.12. Distribución de tamaño de poro de AMATA con 6 % peso de TiO₂, obtenidas por el método de deposición con variación de pH.
 a) pH: 8,8-10, b) 1 Sw pH 5-10, c) 2 Sw pH: 4-10, d) 3 Sw pH: 4-10,
 e) 4 Sw pH: 4-10 f) 5 Sw pH 2-10

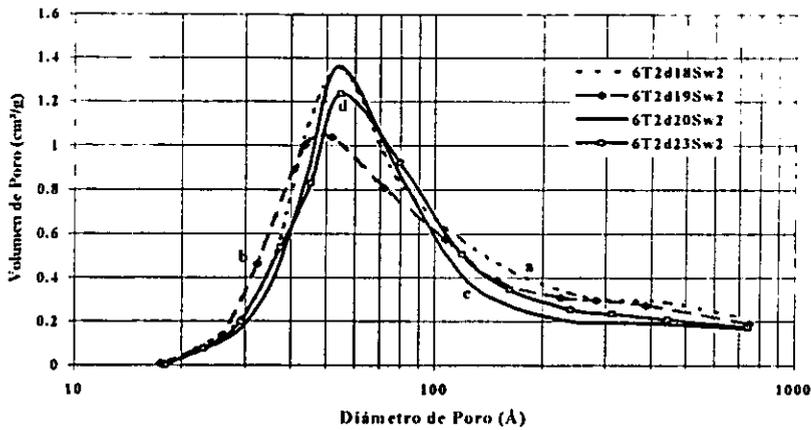


Figura 3.1.13. Efecto del tiempo de añejamiento en la distribución del tamaño de poro con 6 w% de TiO₂ AMATA, obtenidas por el método de depositación (dos variaciones de pH:4-10). a) 90 min. b) 5 min. c) 120 min. d) 180 min.

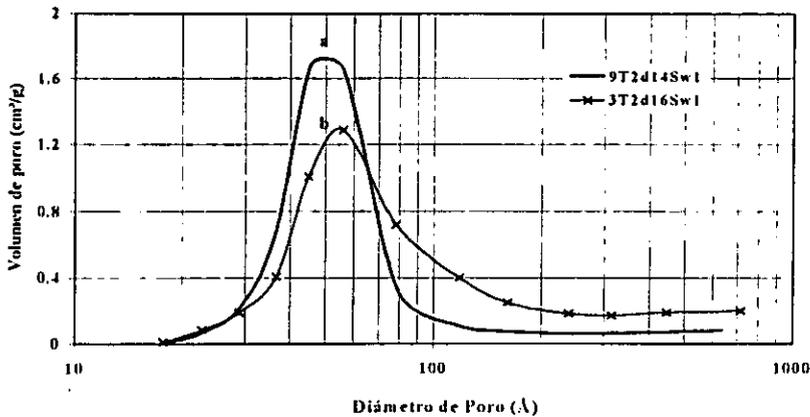


Figura 3.1.14. Efecto del contenido de TiO₂ en la distribución del tamaño de poro de AMATA, obtenidas por el método de (pH:5-10). a) 9 % peso, b) 3 % peso

3.1.4 TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Muchos de los parámetros de preparación de aluminas, y en nuestro estudio, también de AMATAs, tienen un efecto importante sobre el tamaño y distribución de partícula. Tales parámetros son principalmente: pH, temperatura de precipitación y tiempo de añejamiento, entre otros. El tamaño de partícula y su distribución es importante para las propiedades reológicas de las AMATAs. Como ya se explicó en la sección experimental, las AMATAs tienen que transformarse en extruidos de un determinado tamaño para su utilización final como catalizadores. Para poder formar un buen extruido es necesario, en términos generales, tamaños de partícula pequeños ya que esta condición permite una óptima peptización entre el polvo (AMATAs), el solvente (agua) y el agente peptizante (Acido acético), para formar una pasta con consistencia adecuada.

En las Figuras 3.1.15 y 3.1.16 podemos observar la distribución de tamaño de partícula de las muestras obtenidas con variación de pH y 6 % peso de TiO_2 , obtenidas por el método de depositación, deshidratadas a $120^\circ C$ y calcinadas a $550^\circ C$, respectivamente. Al comparar las figuras antes mencionadas, se observa que la temperatura a la cual se secó y calcinó la muestra no tiene un efecto importante sobre la distribución de tamaño de partícula. En las Figuras 3.1.15 y 3.1.16 también se observa que la distribución de partícula predominantemente alrededor de $90 \mu m$ corresponde a AMATAs cuyos tiempos de añejamiento fueron largos (2-3 h. para 6T2d20Sw2 y 6T2d23Sw2, ver sección experimental). Por otro lado, las AMATAs que se obtuvieron con tiempos de añejamiento de 15 min. (6T2d218Sw2 y 6T2d19Sw2S) muestran tamaños de partícula predominantemente mas pequeños ($10- 20 \mu m$). Estos resultados indican que si se quiere obtener tamaños de partícula pequeños, se tienen que utilizar tiempos de añejamiento o tiempos totales de preparación lo mas cortos posible.

En las Figura 3.1.17 y 3.1.18 se muestran los tamaños de partícula de las AMATAs con diferente contenido de TiO_2 y misma variación de pH: 5-10, a $120^\circ C$ de secado y $550^\circ C$ de calcinación, respectivamente. Todas las AMATAs muestran una población de tamaños de partícula predominantemente alrededor de $80 \mu m$, aunque en la AMATA con 3 % TiO_2 la población predominante se encuentra alrededor de $50 \mu m$.

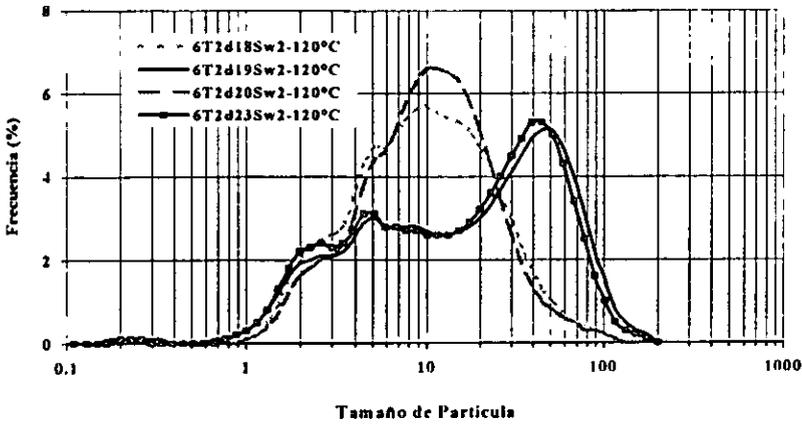


Figura 3.1.15 Tamaño de partícula de AMATA, por el método de deposición, variando el pH, con el mismo contenido de TiO_2 deshidratadas a $120^\circ C$.

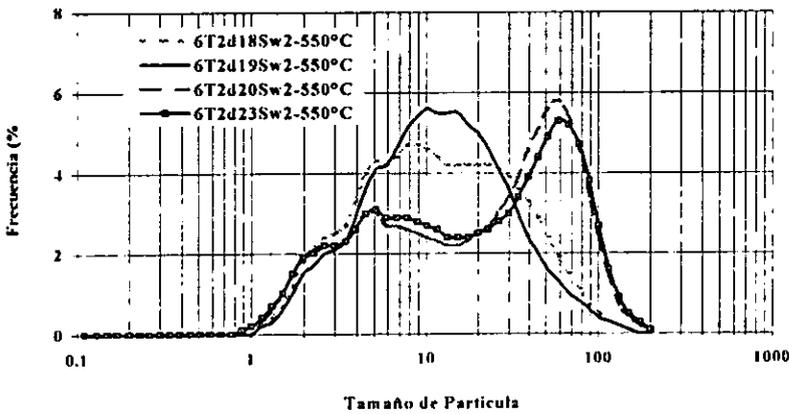


Figura 3.1.16 Tamaño de partícula de AMATA, por el método de deposición, Variando el pH, con el mismo contenido de TiO_2 , calcinadas a $550^\circ C$.

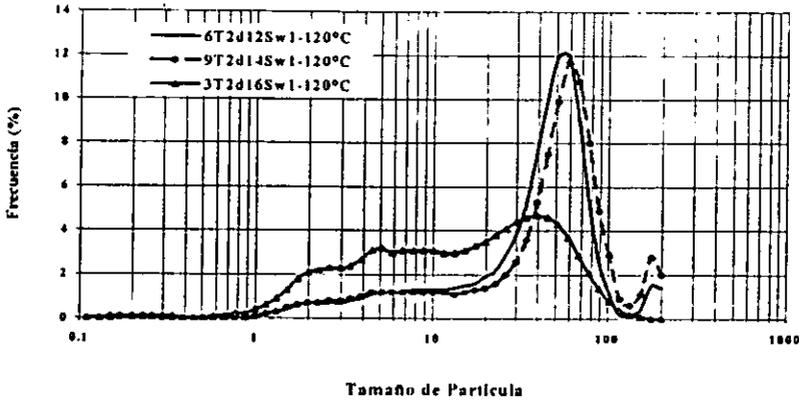


Figura 3.1.17. Tamaño de partícula de AMATA, obtenida por el método de deposición con diferente contenido de TiO_2 , y una variación de pH de 5-10.

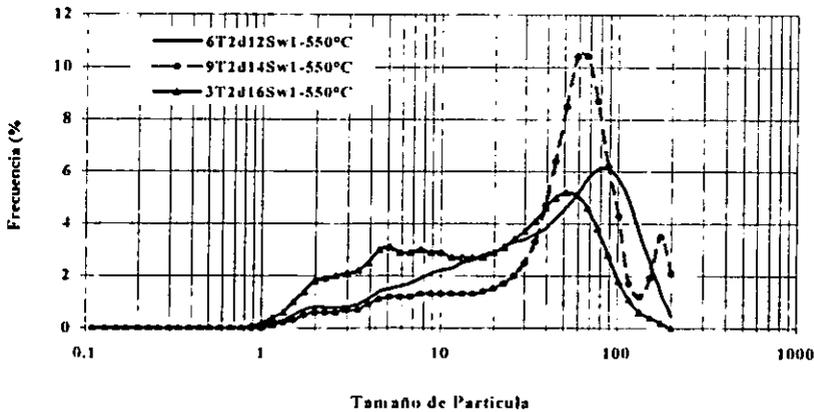


Figura 3.1.18. Tamaño de partícula de AMATA, obtenida por el método de deposición con una variación de pH de 5-10, variando el contenido de TiO_2 .

3.2 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.

3.2.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

En la Figura 3.2.1 Se observan los patrones de difracción de AMATA, con variación de pH, con el mismo contenido de TiO_2 ; secas a $120^\circ C$ presentan fase boehmita y fase bayerita, calcinadas a $550^\circ C$ presentan fase anatasa y estructura de óxido de aluminio (Figura 3.2.2). Así mismo cuando se varía el contenido de TiO_2 en 3, 6 y 9 %w, con la misma oscilación de pH, presentan fase boehmita secas a $120^\circ C$ Figura 3.2.3, y calcinadas a $550^\circ C$ presentan estructura de óxido de aluminio (Fig. 3.2.4).

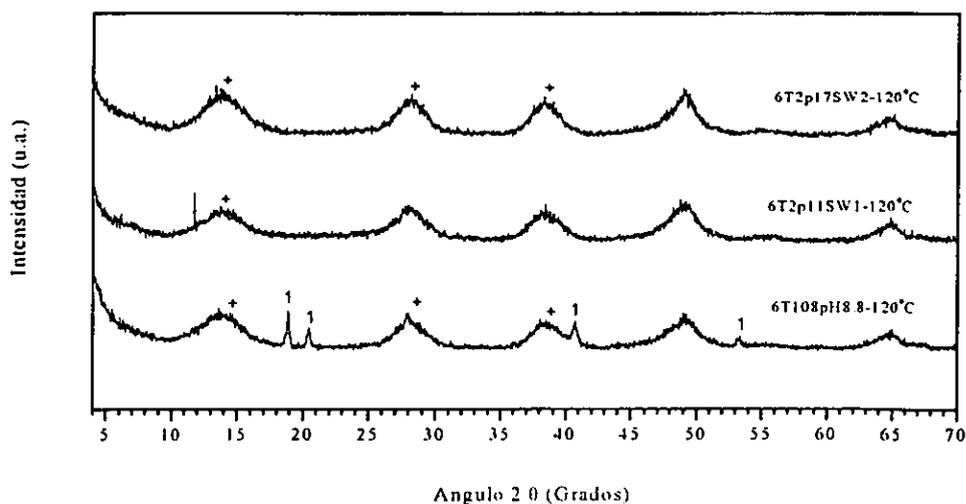


Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos x de AMATAs, obtenidas por el método de coprecipitación, presentan fase boehmita(+) y fase bayerita(1).

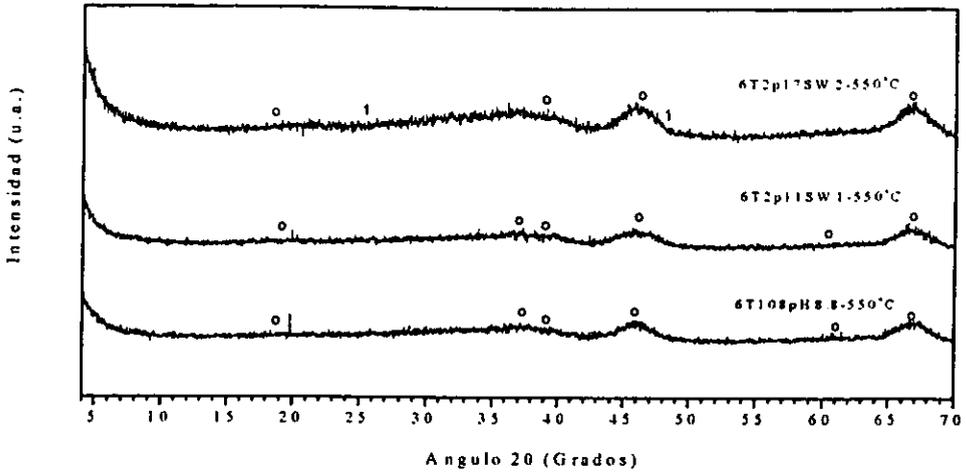


Figura 3.2.2. Patrones de difracción de rayos x de AMATA, obtenidas por el método de coprecipitación, presentan fase anatasa(1) y óxido de aluminio(0).

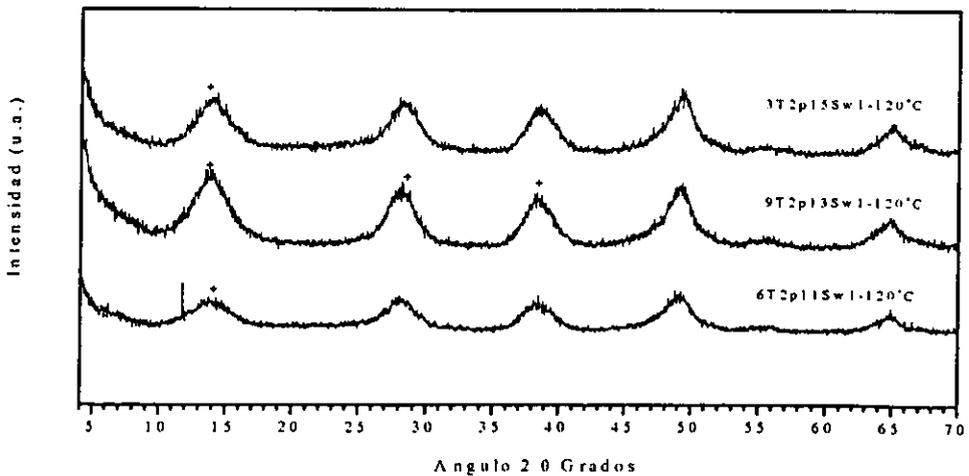


Figura 3.2.3. Patrones de difracción de rayos x de AMATAs, obtenidas por el método de coprecipitación, presentan fase boehmita (+).

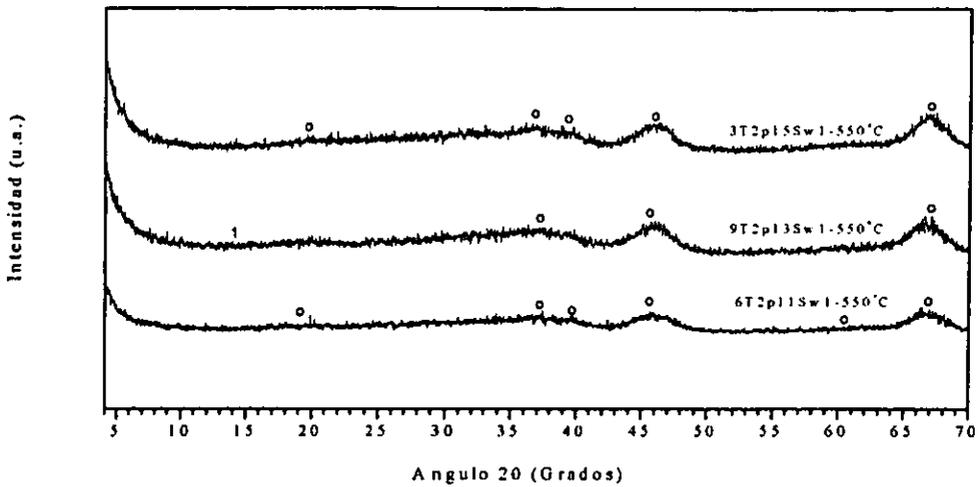


Figura 3.2.4. Patrones de difracción de rayos x de AMATAs, obtenidas por el método de coprecipitación, presentan fase boehmita (1) y óxido de aluminio (0).

Variando el tiempo de añejamiento, con el mismo contenido de TiO_2 y diferente procedimiento de preparación se obtiene fase boehmita secas a 120°C , las cuales corresponden a las dos curvas inferiores y fase anatasa y óxido de aluminio calcinadas a 550°C que pertenecen a las dos curvas superiores en la Figura 3.2.5.

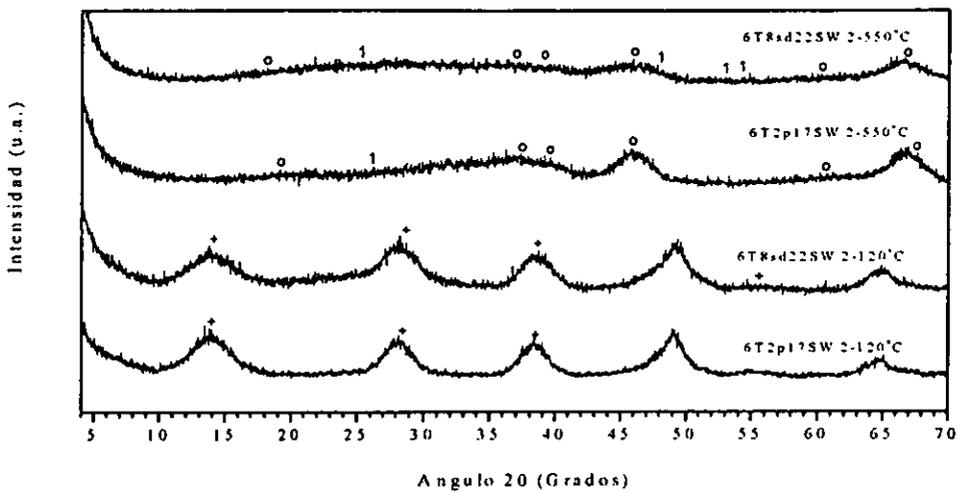


Figura 3.2.5. Patrones de difracción de rayos x de AMATAs, obtenidas por el método de coprecipitación, a 120°C presentan fase boehmita (+), a 550°C presentan fase anatasa(1) y óxido de aluminio(0).

3.2.2 TERMODESORCIÓN PROGRAMADA (TDP-CO₂).

En la Tabla 3.2.1 se presenta el efecto específico sobre la basicidad total de cada una de las muestras, obtenida por la integración del área bajo la curva presentando dos tipos de sitios básicos de diferente fuerza, la cual está relacionada con la temperatura de desorción. Presentando también las capacidades de adsorción de CO₂ de la Alúmina, la Titania y un óxido mixto 90%Alúmina-10%Titania-Sol-Gel con el objetivo de establecer una comparación.

Los materiales obtenidos por precipitación presentan valores por debajo y mayores que la Alúmina, dependiendo de la variación de pH y de los periodos de añejamiento.

Posteriormente se efectuó una reducción de 2 horas a 550°C previa a la adsorción de CO₂ en cada una de las muestras. Los resultados de adsorción y las basicidades parciales se presentan en la Tabla 3.2.2.

Se observa en la Figura 3.2.6 las muestras reducidas de los perfiles de adsorción de CO₂.

TABLA 3.2.1

DETERMINACION DE BASICIDAD POR TDP DE CO₂

MUESTRA	BASICIDAD		
	[μmol de CO ₂ adsorbido por gramo de catalizador]		
	TOTAL	PARCIAL	
		DEBIL	INTERMEDIA
Al ₂ O ₃	116	27	89
90Al ₂ O ₃ -10TiO ₂ SG	97	17	80
TiO ₂	98	17	81
A3T2p-15Sw1	16	7	9
A9T2p-13Sw1	109	15	94
A6T2p-11Sw1	144	14	130
A6T2d-10pH8.8	121	23	98
A6T1d-08pH8.8	127	24	103
A6T2p-04pH8.8	28	16	12
A6T1p-02pH8.8	65	24	41

TABLA 3.2.2

DETERMINACION DE BASICIDAD POR TPD DE CO₂ PREVIA REDUCCION DE LAS MUESTRAS CON H₂ DURANTE 2 HORAS.

MUESTRA	BASICIDAD [μmol de CO ₂ adsorbido por gramo de catalizador]			
	Efecto específico sobre la basicidad total	TOTAL	PARCIAL	
			DEBIL	INTERMEDIA
Al ₂ O ₃ RED		100	35	65
90Al ₂ O ₃ -10TiO ₂ SGRED	-16	126	14	112
RTiO ₂	-42	56	24	32
R3T2p-15Sw1	35	53	14	39
R9T2p-13Sw1	65	174	55	119
R6T2p-11Sw1	-12	132	32	100
R6T2d-10pH8.8	57	178	18	160
R6T1d-08pH8.8	93	220	76	144

NOTA.

R: Reducción; 3, 6 y 9 = % de titania; T = Titania; 1 = Se utilizo sulfato de titanio; 2 = se utilizo oxisulfato de titanio; d = Método de depositación; p = Método de coprecipitación; Sw = Número de oscilaciones.

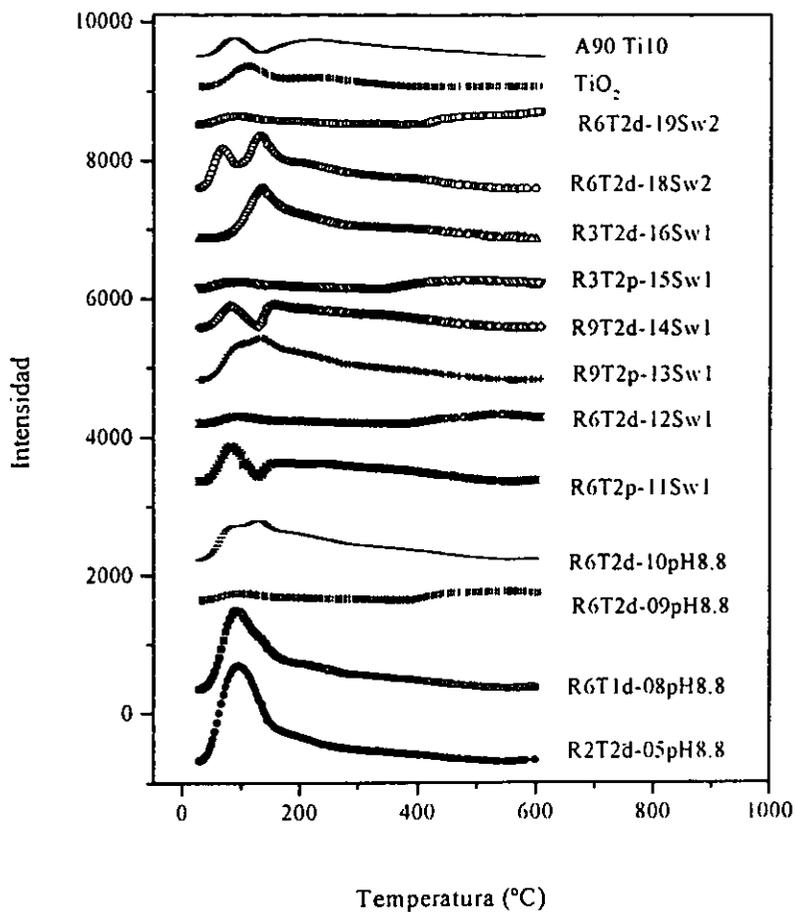


Figura 3.2.6. Perfil de desorción de bióxido de carbono de las muestras (AMATA's) reducidas

NOTA:

A90Ti10 = 90% de alúmina y 10% titanio; R = Reducción: 2, 3, 6 y 9 = % de titanio;
 T = Titania: 2 = se utilizó oxisulfato de titanio; Sw = Número de oscilaciones.

3.2.3. TERMOREDUCCIÓN PROGRAMADA (TRP-H₂)

Debido a que en las AMATAs la única especie reducible a temperaturas menores a 800 ° C es la TiO₂, en los análisis de TRP se examinará a que temperatura se reduce la titanía (TiO₂) y cual es la cantidad de Hidrogeno que se consume para pasar a estados de oxidación más bajos (p. ej. Ti⁺⁴ Z Ti⁺³ Z Ti⁺² Z etc.). En la figura 3.2.7 se muestran los perfiles del hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada, utilizando 5 AMATAs y gamma-alúmina (γ-Al₂O₃) (como material de referencia). Es evidente que el material de referencia, la gamma-alúmina(γ-Al₂O₃) no presenta consumo de hidrógeno significativo. Por otro lado, se observa claramente que entre mayor es la cantidad de titanio (TiO₂) (0, 2, 6 y 9 % peso) aumenta el consumo de hidrógeno (área bajo la curva), debido a la presencia de la titanía (TiO₂). Al comparar los diferentes métodos de preparación para AMATAs con el mismo contenido de titanía (TiO₂) se observa que el consumo de hidrógeno es mayor para las muestras obtenidas por el método de depositación que por el de coprecipitación. Esto último indica que la titanía se encuentra mejor distribuida sobre la superficie de la alúmina cuando se incorpora a través del método de depositación en lugar del de coprecipitación. Esto último esta relacionado con el hecho de que en este último método parte de la titanía se encuentra encapsulada entre la estructura de la alúmina y no está expuesta al hidrógeno.

Cabe mencionar que las AMATAs con 9 % de titanía muestran temperaturas de reducción considerablemente diferentes a aquellas con 2 y 6 % peso de titanía. Estos resultados parecen indicar que a medida que se incrementa la cantidad de titanio (TiO₂) las reacciones de reducción son diferentes, por lo tanto las especies de titanio (TiO₂) pueden ser diferentes o estar en diferentes ambientes químicos.

En la Figura 3.2.8. se presenta el efecto en la basicidad relacionada con el procedimiento de calcinación y reducción de las AMATAs (ver sección experimental). Para estos experimentos se eligieron dos AMATAs con 9 % peso de titanía, obtenidas por el método de coprecipitación y depositación y se compararon con una gamma-alúmina (γ-Al₂O₃) y una mezcla de 90%Al₂O₃-10%TiO₂ (obtenida por el método Sol-Gel). En primer lugar se observa que la alfa alúmina no presenta ningún incremento en la absorción de bióxido de carbono (CO₂) (basicidad) después de

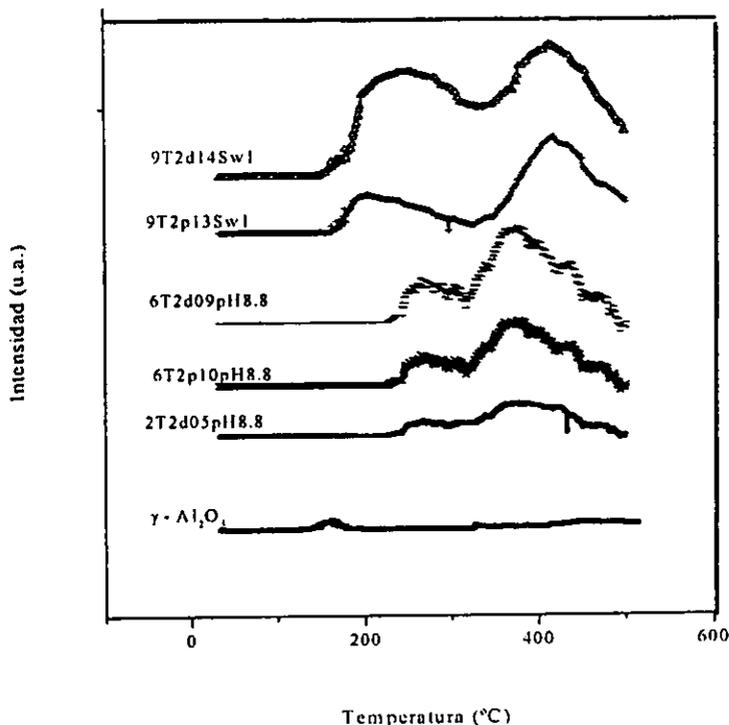


Figura 3.2.7. Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada.

ser reducida. En contraste, todas las AMATAs y la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10\%TiO}_2$ presentan un incremento de basicidad después de la reducción. Es claro que las AMATAs presentan un mayor incremento de basicidad (65 – 70 %) después de la reducción que la muestra obtenida vía Sol-gel. Esto sugiere que la titania está más dispersa cuando se utilizan los métodos de deposición y coprecipitación. Adicionalmente, existen diferencias considerables en los perfiles de desorción de dióxido de carbono (CO_2) de las AMATAs después de la reducción. Esto último sugiere la existencia de tipos de sitios básicos muy diferentes entre cada una de ellas (relacionados con el procedimiento diferente de preparación). Este comportamiento está en su mayor parte asociado a la generación de especies de titanio Ti^{3+} , durante el proceso de reducción. Por consiguiente, la superficie de

sitios básicos en la reducción de titanio (TiO_2) son especies insaturadas de oxígeno o especies de hidroxidos (OH^-) básicos. La acumulación de electrones sobre la superficie del cation titanio (Ti^{+3}), incrementa la densidad electrónica sobre la superficie de las especies de oxígeno adyacentes a los cationes titanio (Ti^{+3}), volviéndolos más básicos.

En la Figura 3.2.9 se muestran los perfiles de desorción de bióxido de carbono (CO_2) de dos pares de AMATAs (curvas inferiores con 3 % y superiores con 6 % TiO_2) obtenidas por los métodos de depositación y coprecipitación. En estas curvas se observa claramente como el método de depositación resulta en AMATAs cuya basicidad (cantidad de CO_2 adsorbida) es mayor que en aquellas obtenidas por el método de coprecipitación. Esto último nos indica de nuevo que el método de depositación genera una mayor dispersión de la titania que el método de coprecipitación por las razones antes expuestas.

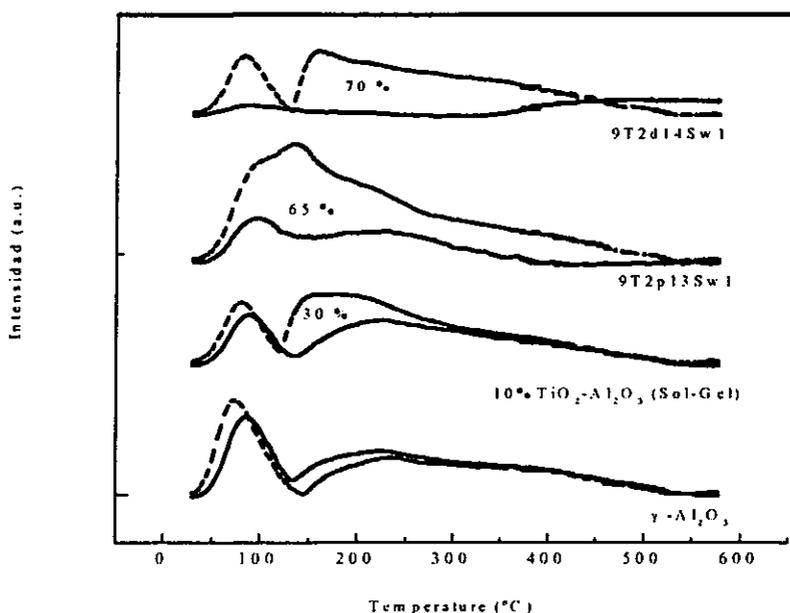


Figura 3.2.8. Efecto de la basicidad relacionada con el procedimiento de calcinación (---) y reducción (—) de las AMATAs.

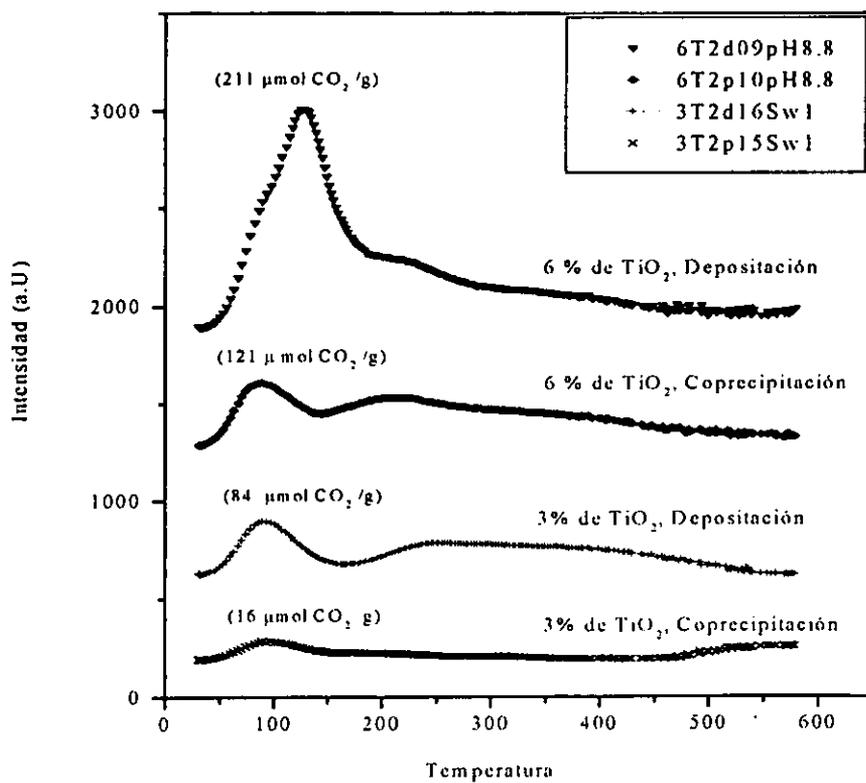


Figura 3.2.9. Desorción de CO₂ de dos pares de AMATAs con 3 y 6 % de TiO₂

3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO UTILIZANDO ADSORCIÓN DE CO₂

La espectroscopia del infrarojo nos ayuda a identificar los enlaces y la estructura de las AMATAs de forma mas detallada. En este caso se utilizó como molécula sonda al bióxido de carbono (CO₂). El CO₂ es una molécula con propiedades ácidas y por lo tanto se debe adsorber sobre los sitios básicos que se encuentren en las AMATAs. Si se recubre la superficie de los materiales con el CO₂ (u otra molécula sonda) es posible obtener información relacionada con la superficie de tal material. Ya que los soportes se utilizarán como catalizadores, lo importante de ellos es el estado de su superficie y no de su masa total. Esto último es debido a que el fenómeno catalítico es superficial. Entre las propiedades que se espera cambien al adicionar titanía (TiO₂) a la alúmina se encuentra la basicidad. En relación a esta propiedad se espera que el bióxido de carbono se adsorba, coordine o interactue con los sitios básicos y nos proporcione información sobre su naturaleza y estado. En la Figura 3.2.10 se muestran dos grupos de espectros en la región de vibración (modo estiramiento) de los grupos Hidroxilos (OH). En el grupo inferior de espectros, obtenidos después de calcinar la AMATA, y exponer el material a bióxido de carbono se observan cambios nulos entre ellos. Esto indica que la adsorción de bióxido de carbono (CO₂) no afecta los grupos hidroxilos (OH) remanentes después de la calcinación (ya que no existen cambios entre ellos). Sin embargo, cuando la muestra es sometida a un proceso de reducción (tres espectros superiores de la Figura 3.2.10) se observa la creación de nuevos grupos OH (comparar espectro (d) con el (a)). Esto indica que parte de los hidrógenos están reaccionando con los átomos de oxígeno de las AMATAs para formar los grupos OH. Cuando esta muestra (estado reducido) se expone al CO₂ se observa la generación de dos nuevas bandas de OHs (3611 y 3569 cm⁻¹, espectro (e)) asociadas muy probablemente al CO₂ interactuando con los grupos de OH nuevos. Cabe mencionar que tales bandas estan ausentes en los espectros de la AMATA calcinada (ver espectros (a-c)). Sin embargo la interacción del CO₂ con los grupos OHs a 3611 cm⁻¹ es débil ya que al evacuar a 120 ° C tal banda desaparece. Por otro lado, la banda a 3569 cm⁻¹ parece estar asociada a grupos OH diferentes que interactuan mas fuertemente con el CO₂, ya que tal banda es observable a 120 °C.

Para complementar los estudios de bióxido de carbono adsorbido sobre las AMATAs, también se registró el espectro de IR en la región donde absorbe el grupo carbonilo del CO₂. En la

Figura 3.2.11 se muestran dos pares de espectros: (a) y (b) corresponden a las muestras calcinadas (c) y (d) que corresponden a las muestras reducidas, después de la exposición al CO_2 , como se indica en la figura antes citada. Las bandas típicas correspondientes a la formación de carbonatos y bicarbonatos se indican en la Figura 3.2.11. Es claro que la AMATA reducida presenta una mayor intensidad de dichas bandas, en particular de los bicarbonatos, lo cual esta asociado a la formación de un mayor número de sitios básicos gracias al proceso de reducción (comparar espectros (d) y (b)).

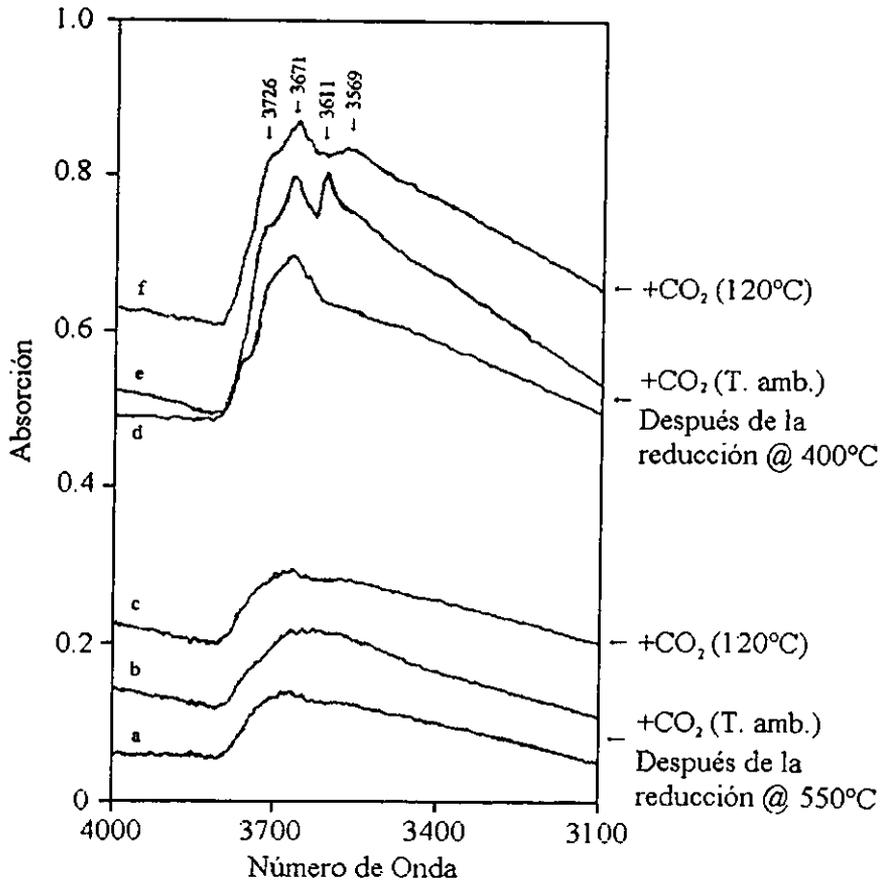


Figura 3.2.10 Efecto de reducción de AMATA con 9 % de TiO_2 en la región correspondiente a toda una envolvente de vibraciones tipo estiramiento ν_{OH}

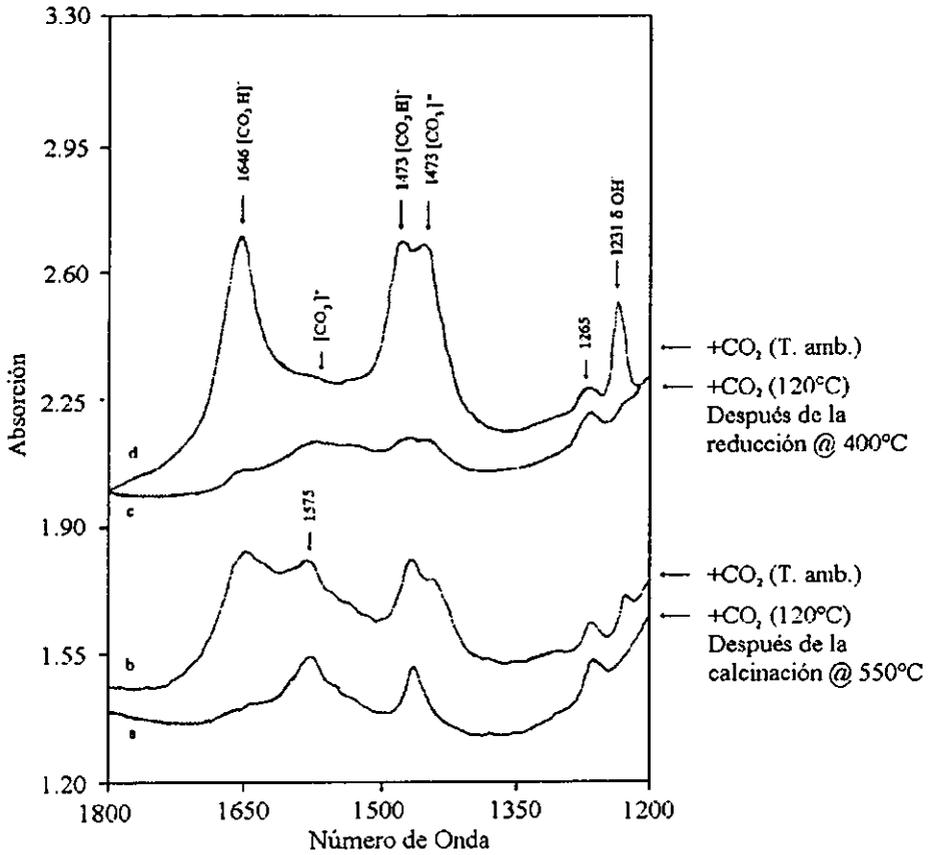


Figura 3.2.11 Efecto de reducción de AMATA con 9% de TiO_2 en la región correspondiente a toda una envoltura de vibraciones ν_{CO}

3.2.5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

En el caso del método de coprecipitación (ver sección experimental) la sal de Titanio se encuentra presente en la formación del precipitado desde el inicio. Por lo que en teoría, la titania que se forme estará distribuida homogéneamente en toda la partícula de boehmita. Esto es, no solo en su superficie (como lo es el caso del método de deposición) sino también en el seno de la partícula. Tal estado puede dar lugar a diferencias en la distribución de poros. En la Figura 3.2.12. se puede observar el efecto que tiene la variación de pH sobre la distribución de poros, con el mismo contenido de titania (6 % peso). La distribución (a) corresponde a una AMATA obtenida a pH constante de 8.8, en donde su población de tamaño de poros se encuentra centrada en 63 Å. La curva de distribución (b) corresponde a una AMATA con una oscilación de pH entre 4 y 10, que en comparación con (a) no se observa gran incremento en el tamaño de poros. Por otro lado, en la distribución (c) de una AMATA obtenida con dos oscilaciones de pH de 4 a 10 se observa un incremento en el tamaño de poros de mayor población en 73 Å, en comparación con las curvas (a) y (b). Sin embargo, esta distribución muestra una mayor dispersión de tamaño de poros (comparar anchos de picos).

De manera similar y con el propósito de estudiar el efecto de la cantidad de TiO_2 sobre el tamaño de poro, en la Figura 3.2.13. se muestran las distribuciones de tamaño de poro de AMATAs con diferentes contenidos de titania (TiO_2) 3, 6 y 9 % peso. Las AMATAs se obtuvieron utilizando la misma variación (una sola oscilación) de pH: 4-10. Como se puede observar en la Figura 3.2.13, no existen cambios considerables en la distribución de poros al aumentar la cantidad de titania (TiO_2), excepto ligeras diferencias en la población de poros superiores a 100 Å.

Con el objeto de desarrollar poros de mayor tamaño en las AMATAs, se decidió incorporar 8 % peso de silica (SiO_2) adicional a la titania (TiO_2), ya que en estudios anteriores de alúminas con silica se obtuvieron poros grandes al adicionar la SiO_2 . En la Figura 3.2.14 se observa el efecto que tiene la adición de SiO_2 a las AMATAs. En la curva (a) de la AMATA con silica (SiO_2) se observa la formación de una cantidad considerable de poros mayores de 100 Å. En comparación en la curva (b) de la AMATA (sin silica SiO_2) no existen poros mayores de 100 Å. Sin embargo en esta última la distribución de poros es mas uniforme.

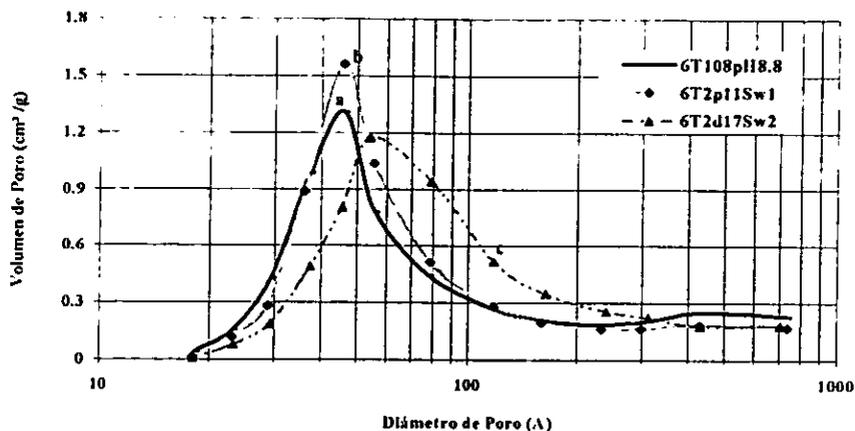


Figura 3.2.12. Distribución de tamaño de poro de AMATA con 6% peso de TiO_2 , Obtenida por el método de coprecipitación, con variación de pH a) pH 8.8-10, b) 1Sw pH 4-10, C) 2Sw pH 4-10.

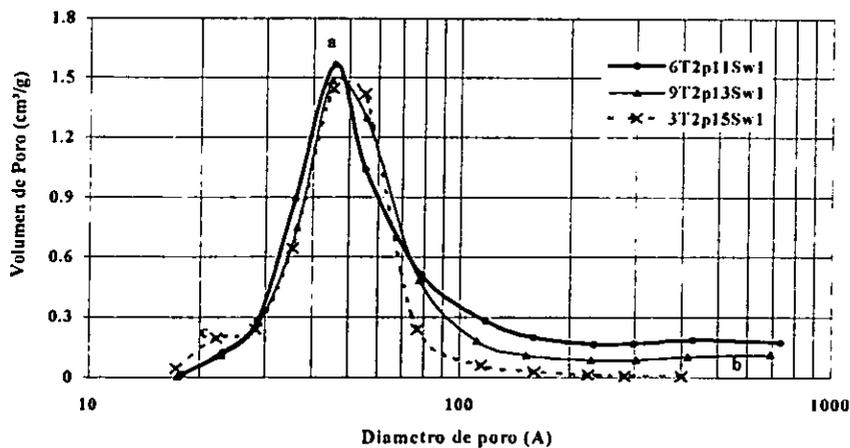


Figura 3.2.13. Efecto del contenido de TiO en la distribución del tamaño de poro de AMATA, obtenida por el método de coprecipitación (pH 4-10). a) 6 % peso, b) 9 % peso y c) 3 % peso.

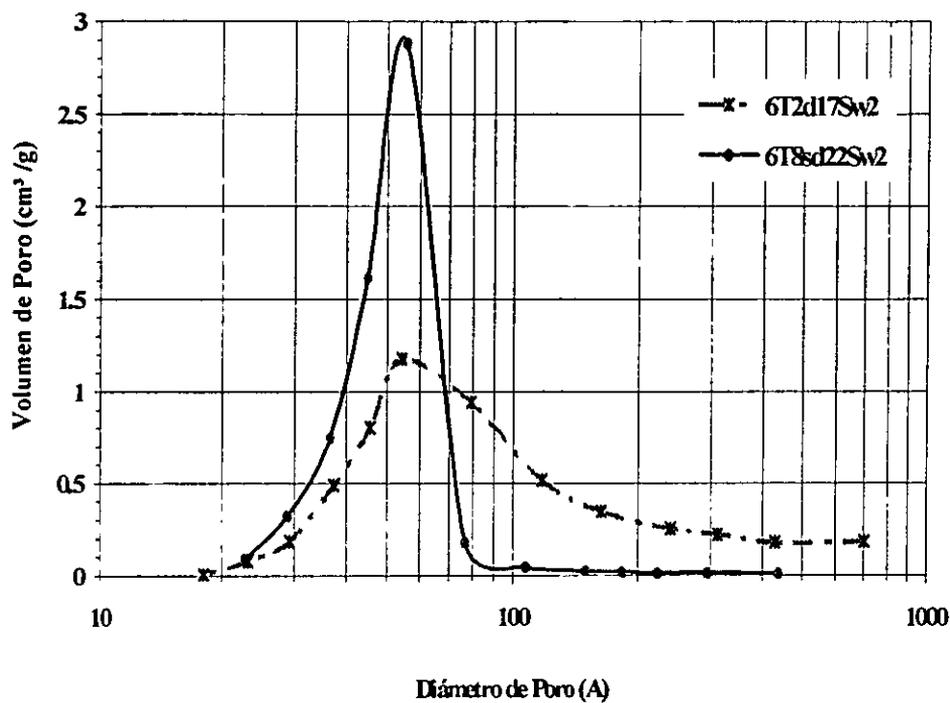


Figura 3.2.14. Efecto que tiene la adición de SiO_2 en la distribución del tamaño de poro de AMATAs con 6 % peso de TiO_2 , obtenida por el método de coprecipitación.

3.2.6 TAMAÑO DE PARTÍCULA.

En las Figuras 3.2.15 y 3.2.16 podemos observar la distribución de tamaño de partícula de las muestras obtenidas con variación de pH y 6 % peso de TiO_2 , aplicando el método de coprecipitación, deshidratadas a 120°C y calcinadas (estabilizar la estructura) a 550°C , respectivamente. Al comparar las figuras antes mencionadas se observa que la temperatura a la cual se secó y calcinó la muestra no tiene un efecto importante sobre la distribución de tamaño de partícula. Sin embargo las condiciones de preparación parecen influir en la distribución. Por ejemplo, la AMATA preparada con dos oscilaciones de pH (6T2p17Sw2) muestra una distribución centrada en alrededor de $10 \mu\text{m}$, mientras que las AMATAs que se prepararon ya sea con pH constante de 8.8 o una sola oscilación de pH, muestran una mayor población de partículas alrededor 90 y $100 \mu\text{m}$, respectivamente, aunque también presentan partículas con tamaños entre 5 y $20 \mu\text{m}$.

En las figuras 3.2.17 y 3.2.18, se presentan las distribuciones de partícula de tres AMATAs con diferentes contenidos de TiO_2 (3, 6, 9 % peso), a 120°C y 550°C , respectivamente. El contenido de TiO_2 parece tener un efecto sobre la población de partículas entre 2 y $20 \mu\text{m}$. Sin embargo, la población predominante en estas muestras corresponde a 90 - $100 \mu\text{m}$, independientemente del contenido de TiO_2 .

Los resultados generales de caracterización de las diferentes AMATAs se presentan en la Tabla 3.3.

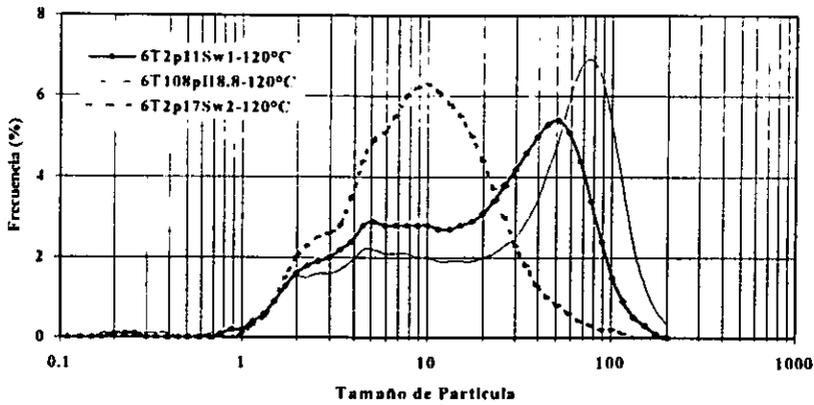


Figura 3.2.15 Tamaño de partícula de AMATA, preparadas por el método de coprecipitación, con variación de pH con 6 % peso deTiO, deshidratadas a 120°C

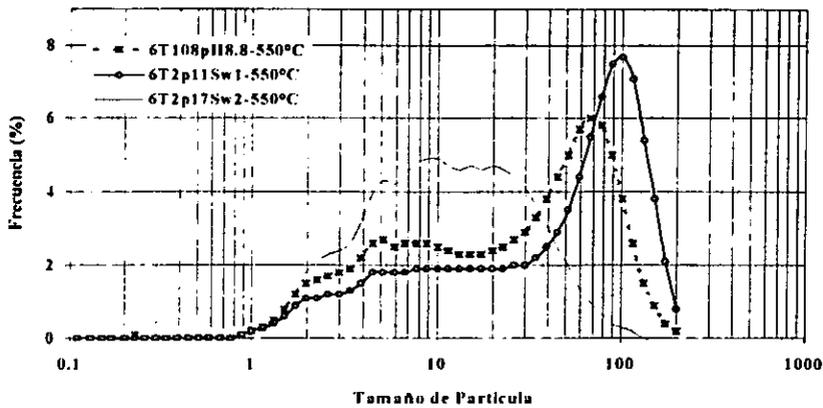


Figura 3.2.16 Tamaño de partícula de AMATA, preparadas por el método de coprecipitación, con variación de pH, calcinadas a 550°C

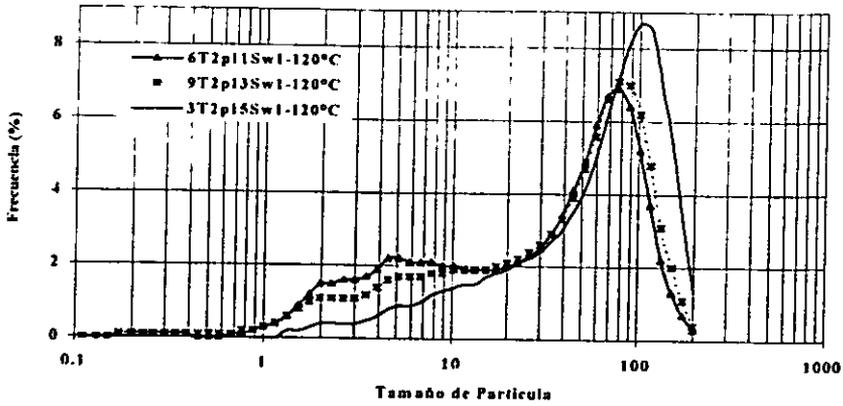


Figura 3.2.17 Tamaño de partícula de AMATA, con variación en el contenido de TiO₂ de 3, 6 y 9 % peso, con una oscilación de pH 4-10

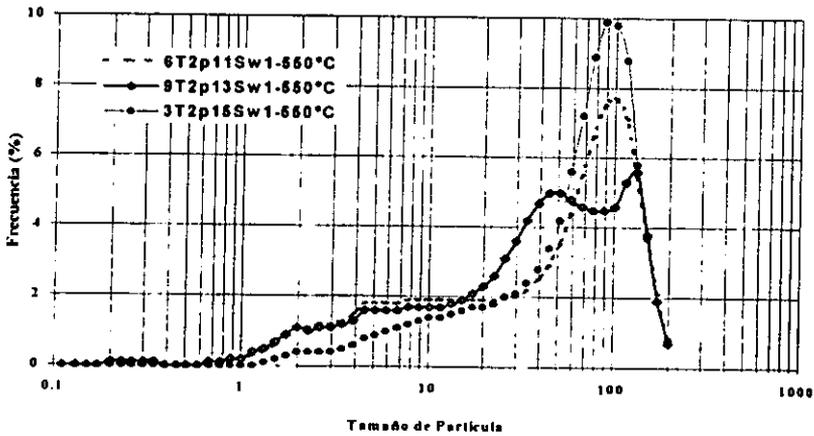


Figura 3.2.18 Tamaño de partícula de AMATA, obtenida por coprecipitación, con variación de pH de 4-10, a diferentes contenidos de TiO₂ 3, 6 y 9 % peso, calcinadas a 550°C

TABLA 3.3 Resultados generales de las diferentes caracterizaciones de AMATAs

Método de Preparación	Clave de Muestras	LOI				Área superficial BET, M ² /g	Vol. De Poros cc/g	Diam. Poro principal A	Diam de pico A	Tamaño de Partícula <120, µm	Tamaño de Partícula 550, µm
		base seca	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₄						
Referencia	100 ^o /V200	26	N.A.	0.02	N.A.	330	0.85	70	59	N.A.	N.A.
	100A/V450	28	N.A.	0.03	N.A.	276	0.66	72	73	N.A.	N.A.
Prueba Preliminar	6T1d01pH8.8	21	6.7	0.90	1.0	271	0.52	51	54	N.A.	N.A.
	6T1p02pH8.8	21	6.5	0.40	0.8	306	0.68	65	51	N.A.	N.A.
	6T2d03pH8.8	15	5.6	0.20	0.5	253	0.45	50	52	N.A.	N.A.
	6T2p04pH8.8	16	5.6	0.60	1.0	231	0.42	52	60	N.A.	N.A.
	2T2d05pH8.8	17	1.8	0.02	0.4	234	0.44	52	64	N.A.	N.A.
	4T2d06pH8.8	15	4.2	0.00	0.4	256	0.47	51	52	N.A.	N.A.
4 Lechadas	6T1d07pH8.8	19	7.5	0.02	0.01	253	0.46	45	42	54	57
	6T1d08pH8.8	21	7.2	0.04	0.16	276	0.68	63	45	20	28
	6T2d09pH8.8	18	6.9	0.06	0.01	263	0.61	58	45	51	57
	6T2d10pH8.8	18	6.4	0.03	0.01	273	0.63	58	41	23	37
Variaci1Sw10Agit	6T2p-11Sw1	16	7.7	0.01	0.01	284	0.69	62	47	36	53
1Sw10Agit.	6T2d-12Sw1	18	7.9	0.01	0.01	259	0.51	47	48	43	40
1Sw10Agit.	9T2p-13Sw1	25	8.3	0.02	0.02	254	0.60	56	49	43	39
1Sw10Agit.	9T2d-14Sw1	26	8.1	0.02	0.02	271	0.59	54	52	48	52
1Sw10Agit.	3T2p-15Sw1	22	4.2	0.04	0.06	229	0.47	45	53	67	67
1Sw10Agit.	3T2d-16Sw1	22	4.5	0.00	0.01	246	0.7	71	55	15	19
2Sw10Agit.	6T2p-17Sw2	22	5.5	0.46	0.02	271	0.74	73	59	9	11
Coprecipitación	6T2d-18Sw2	19	6.9	0.00	0.03	288	0.86	75	55	10	11
2Sw10Agit.	6T2d-19Sw2	20	7.3	0.00	0.11	271	0.77	73	50	10	11
2Sw	6T2d-20Sw2	24	5.5	0.01	0.02	259	0.73	71	55	18	20
2Sw12Agit.	6T8Sd-21Sw2	23	4.8	0.07	0.02	362	1.05	77	55	17	23
AMATA12Agit.	6T8Sd-22Sw2	22	7.0	0.20	0.00	337	0.68	49	N.A	165	59
AMATAS cpt	6T2d-23Sw2	25	5.8	0.25	0.04	273	0.77	74	54	17	23
2Sw10Agit.3H	6T2d-24Sw3	24	6.0	0.00	0.04	244	0.69	67	N.A	10	9
3Sw10Agit.3H	6T2d-25Sw3	23	6.0	0.01	0.048	269	0.79	75	N.A.	9	11
3Sw10Agit.3H	6T2d-26Sw3	25	6.2	0.07	0.026	256	0.76	74	N.A.	11	13
3Sw10Agit.3H	6T2d-27Sw3	27	6.1	0.02	0.004	262	0.74	71	N.A.	9.4	11
4Sw10Agit.3H	6T2d-28Sw4	22	6.8	0.08	0.009	233	0.47	48	N.A.	15	21
5Sw10Agit.3H	100A-29Sw5	21	0.0	0.09	0.093	235	0.78	85	N.A.	15	14
5Sw10Agit.3H	9T2d-31Sw5	22	9.2	0.08	0.054	229	0.66	73	N.A.	11	12
5Sw10Agit.3H	9T2d-32Sw5	22	6.8	0.07	0.051	242	0.77	81	N.A.	12	11

La composición está en base LOI @ 550 °C.

*Volumen de poro, Diámetro de poro promedio (PD. Av) y diámetro de pico, por medio del método de desorción BJH.

**Volumen de macroporos de 1000-4000^o diámetro y volumen de poros total mediante porosimetría de Hg. Después de la extrusión

N.A= No analizada

2, 3, 4, 6 y 9 es la cantidad de titanio en la muestra; d y p es el método utilizado deposición, coprecipitación.

Sw número de oscilaciones llevadas a cabo.

3.3 HIDROCONVERSIÓN DE RESIDUO DE VACÍO UTILIZANDO LAS AMATAs COMO SOPORTES DE CATALIZADORES.

La Tabla 3.4 muestra una comparación del desempeño de varios catalizadores utilizando AMATAs como soporte. Todos los catalizadores contienen la misma cantidad de especies metálicas (ver sección experimental) por lo que es posible una comparación entre ellos. El catalizador de referencia es un catalizador comercial utilizado actualmente en la planta H-Oil de la refinería Antonio Amor, en Salamanca. En términos generales la conversión se incrementa hasta un 67 % en el mejor caso. Por otro lado, la desintegración, o sea la cantidad de fracciones ligeras producidas, se incrementa hasta 11.8 % (en el mejor caso). El impacto que se presenta en la selectividad hacia las fracciones ligeras relacionado con la incorporación de TiO_2 y de la distribución de poros es la siguiente. La mayoría de los catalizadores a base de AMATAs presentan un mayor rendimiento a Diesel que el catalizador de referencia, en el mejor de los casos aumentó un 60 %. Sin embargo, las AMATAs con 9 % de TiO_2 (últimas dos columnas de la Tabla 3.4) no presentan un incremento en la fracción de Diesel en comparación a las AMATAs con 6 % TiO_2 . El rendimiento a querosina, también aumenta considerablemente con la incorporación de TiO_2 a la alúmina, sobre todo en los casos de 6 % TiO_2 .

Una de las propiedades mas importantes del catalizador que se desea mejorar, es su poder de remoción de azufre. Muchas de las moléculas de alto peso molecular que se concentran en el residuo de vacío contienen en su estructura átomos de azufre. Cuando estos hidrocarburos pasan a los procesos "corriente abajo" en su refinación y posteriormente a su distribución como combustibles, serán generadores de contaminación. Esto es, cuando los hidrocarburos que contienen azufre se queman como combustibles producen óxidos de azufre, SO_x , que una vez combinados con el agua en la atmósfera producen ácido sulfúrico ocasionando un bien conocido fenómeno de lluvia ácida. Es por estas razones que se desea disminuir el azufre de los residuales de vacío. En la Tabla 3.4 se puede observar que la mejor de las AMATAs dio como resultado una remoción de 90.3 % de azufre (HDS) . Pero en la mayoría de estos soportes la capacidad de (HDS) es menor que el catalizador comercial.

Otro de los heteroátomos que se encuentran enlazados en las estructuras de los hidrocarburos pesados (p. ej. Asfaltenos) es el nitrógeno. A pesar de que su contenido no es tan alto como el del azufre, también representan un riesgo para la contaminación atmosférica. Si estos hidrocarburos con nitrógeno se encuentran en las mezclas de combustibles, serán transformados a óxidos de nitrógeno contribuyendo no solo al fenómeno de la lluvia ácida, sino también a la formación de ozono urbano. En la Tabla 3.4 es claro que la adición de TiO_2 al soporte del catalizador incrementa la remoción de nitrógeno (HDN) . El mejor de los casos utilizando AMATAs es dos veces mayor que en el catalizador comercial.

El crudo Maya tiene una gran desventaja con respecto al crudo Istmo: su contenido de Vanadio es alrededor de 7.5 veces mayor que el del crudo Istmo. Esta característica indeseable trae consigo consecuencias en los catalizadores que transforman los hidrocarburos (en cualquiera de sus etapas de refinación). Esto es, el vanadio tiene un efecto de envenenamiento sobre los catalizadores. Dependiendo del tipo de proceso de que se trate el mecanismo de acción puede ser diferente, pero el efecto siempre será deprimente. En el caso particular del proceso H-Oil en cuya carga se concentran los compuestos de vanadio, este reacciona con la alúmina y después de mecanismos complejos la transforma en sulfato de aluminio. Este último no tiene las propiedades adecuadas como soporte. Consecuentemente, al mejorar el diseño de los catalizadores y/o soportes para el proceso H-Oil, se busca que el soporte tenga también propiedades de adsorción y de inmovilización de compuestos de vanadio. Se sabe que TiO_2 tiene propiedades de trampa y/o adsorción de compuestos de vanadio. De hecho en este estudio se espera aprovechar tales propiedades. En la Tabla 3.4 es clara la mejoría en la capacidad de remoción de vanadio (HDM) asociada a las AMATAs en comparación con el catalizador comercial. Cabe recordar que el catalizador comercial no contiene TiO_2 . En el mejor de los casos utilizando AMATAs, se observa un incremento de 48 % en HDM con respecto al catalizador comercial.

TABLA 3.4.

Comportamiento de los catalizadores soportados en AMATAs en la hidroconversión de un residuo de vacío (reporte dado por plantas piloto del instituto mexicano del petróleo).

Clave de AMATA	Ref. cat.	6T2Sw4-10	6T8S2Sw4-12	6T3Sw4-10	9T1Sw4-10	9T1Sw5-10
Desintegración %P	7.9	7.6	11.8	11.6	6.6	7.8
Conversión %P	49.7	51.3	67.1	63.4	50.5	54.2
Nafta	4.6	4.0	6.11	6.4	3.0	3.9
Kerosina	4.5	5.0	8.0	7.2	5.16	5.5
Diesel	13.8	14.9	22.1	19.1	18.1	18.9
Gasoleo	46.1	46.2	43.7	44.8	43.3	43.6
Residuo	30.9	29.9	20.2	22.4	30.4	28.1
HDS, %	84.9	78.4	90.3	72.3	73.7	72.7
HDN, %	31.7	58.3	63.6	50.1	58.6	56.3
HDM(V), %	54.3	77.0	80.5	N.A	69.4	75.2
Sedimentos, %P	1.7	0.8	1.7	3.0	0.9	1.9
Coque, %P	23.2	18.3	11.4	11.9	10.3	10.4

NOTA

Condiciones de operación a una temperatura de 420 °c y una presión de 220 Kg/cm². se analizan 6 gramos de catalizador. Los productos de reacción se analizan después de 30 min. Todos los catalizadores con 2.4 %p níquel y 8.8 %p molibdeno. HDS: Hidrodesulfuración (% S removido). HDN = Hidrodenitrogenación (% N removido); HDM: Hidrodemetalización (% V removido). N.A: No analizado.

Ref. Cat. = El catalizador de referencia es alúmina pura. 6T2Sw4-10 = Contiene 6 % de oxisulfato de titanio, con oscilaciones de 4-10; 6T8S2Sw4-12 = Contiene 6% de oxisulfato de titanio, 8% de silicato de sodio, con 2 oscilaciones de pH de 4-12; 6T3Sw4-10 = 6% de oxisulfato de titanio con 3 oscilaciones de pH de 4-10.

9T1Sw4-10 = 9% de oxisulfato de titanio, preparada por el método de deposición con 5 oscilaciones de pH 4-10.

9T1Sw5-10 = 9% de oxisulfato de titanio, preparada por el método de coprecipitación con 5 oscilaciones de pH 5-10.

Se utilizan estos catalizadores porque contienen las mejores condiciones como son mayor contenido de titania, mayor diámetro de poro y menor tamaño de partícula.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como pudimos observar en la determinación de las propiedades estructurales de las AMATAs por el método de depositación y/o coprecipitación, con las diferentes variaciones en la oscilación de pH, diferentes contenidos de titania y diferentes tiempos de añejamiento, se obtienen las mismas fases cristalinas en ambos métodos

En relación con la basicidad analizada por la técnica de termodesorción programada de bióxido de carbono se obtienen mayor cantidad de sitios básicos con menores tiempos de añejamiento así como con mayores oscilaciones de pH. Esto puede deberse a que un mayor tiempo de añejamiento genera tamaños de partícula mayores.

En el análisis de termoreducción programada con hidrogeno, al comparar los diferentes métodos de preparación se observa que el consumo de hidrogeno es mayor para las muestras obtenidas por el método de depositación en lugar del de coprecipitación, debido a que la titania se encuentra mejor distribuida sobre la superficie de la alúmina (método de depositación) que cuando se encuentra encapsulada entre la estructura de la alúmina y no esta expuesta al hidrogeno (método de coprecipitación).

En la espectroscopia de infrarrojo utilizando adsorción de bióxido de carbono, las AMATAs calcinadas no presentan cambios al adsorber bióxido de carbono. Esto indica que la adsorción de bióxido de carbono no afecta los grupos hidróxido remanentes después de la calcinación, ya que no existen cambios entre ellos. Sin embargo cuando la muestra es sometida a un proceso de reducción, se observa la creación de nuevos grupos hidroxilos. Esto indica que parte de los hidrógenos están reaccionando con los átomos de oxigeno de las AMATAs para formar los grupos OH.

Completando los estudios de bióxido de carbono absorbido sobre las AMATAs, presentando una mayor intensidad las bandas correspondientes a la formación de carbonatos en

particular de los bicarbonatos, lo cual esta asociado a la formación de un mayor numero de sitios básicos gracias al proceso de reducción.

Como se pudo observar en la distribución de tamaño de poro, presentan un mayor tamaño de poro las AMATAs que se realizan con incrementos en las oscilaciones de pH que aquellas que se varia el tiempo de añejamiento asi como el contenido de titania, realizadas por ambos métodos, ya que el tamaño de poro y su distribución relativa en los productos de reacción, mejoran la selectividad hacia fracciones de interés y disminuyen de difusión hacia la región intracristalina de los dañinos compuestos de vanadio.

En los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia mecánica en relación con el tamaño de partícula de las AMATAs, se concluye que a mayor tamaño de partícula menor resistencia a la fractura (ver tabla 2.1), debido a que dicho tamaño impide la compactación entre ellas, esto a su vez provoca la existencia de poros (espacios libres entre partículas), lo que permite la adsorción de humedad del medio ambiente debilitando al soporte.

El uso de las AMATAs como soportes catalíticos en la hidroconversión de un residuo de vacío en autoclaves a régimen intermitente y con condiciones cercanas a las del proceso H-OIL se obtuvieron los siguientes resultados.

Los catalizadores a base de AMATAs presentan un mayor rendimiento a diesel, querosina que el catalizador de referencia(alúmina pura)

La capacidad de remoción de azufre en las AMATAs, fue menor en comparación con el catalizador comercial. Mas no así la capacidad de remoción de nitrógeno que presento dos veces mas que el catalizador de referencia.

La relación que pudiera existir entre distribuciones de poros, cantidad y fuerza de sitios ácidos, interacción con especies activas impregnadas (Ni y Mo) y otras mas, con respecto a los resultados de actividad catalítica obtenidos es todavía tema de investigación.

De acuerdo al trabajo realizado se concluye que los catalizadores realizados por el método de depositación presenta mejores resultados debido a que la titania se encuentra distribuida sobre la superficie de la alúmina, en el caso del método de coprecipitación la sal de titanio se encuentra presente en la formación del precipitado desde en inicio dando por resultado que la titania se encuentra encapsulada entre la estructura de la alúmina, lo importante de los soportes que se utilizan como catalizadores es el estado de su superficie y no de su masa total, debido a que el fenómeno catalítico es superficial.

Este estudio muestra las ventajas potenciales del uso de AMATAs como soportes en el catalizador comercial del proceso H-OIL. Sin embargo se requieren evaluaciones más reales en planta piloto que indiquen la estabilidad catalítica a través del tiempo.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. Blanco A. J. y Linarte L. R., *Catálisis* Noviembre 1974
2. Tomas A. F, Aranguren G. A., *Caracterización de catalizadores Sólidos*, Marzo 1988.
3. Ono T., Ohguchi Y. and Togari O., in *Preparation of Catalysts III*, edited by Poncelet GG., Grange P. and Jacobs P: A., Elsevier Science, Amsterdam, 1983 631-641.
4. Othmer Kirk Encyclopedia of chemical technology. volume 5, 6.
5. Tanaka T, Kumagai H, Hattori H., Kudo M., and Hasegawa S., *J Catal.* 127 (1991) 221.
6. Matsuda S. and Kato A., *Titanium Oxide Based Catalysts*, Elsevier Science, Amsterdam, 1983, p 149.
7. Ramirez J., Ruiz-Ramirez L., Cedeno L. and Harle V., Vrinat M and Breyse M, *Appl. Catal* 93,(1993) 163.
8. Zhaobin W., Qin X and Xiexian G, *Appl. Catal*, 63, (1990) 305.
9. Menéndez M, *El Modelo Cinético de la desactivacion de Catalizadores*, Diciembre 1987.
10. D3766 ASTM *Definición de términos relacionados a catalizadores y catálisis*.
11. E 691 ASTM *Practica y conductas en estudios interlaboratorio para determinar la precisión de los métodos de prueba*.

12. D XXXX-96. D32.01.06 Draft#4. ASTM. Método de prueba estándar para la determinación de Acidez y Distribución de Fuerza Acida por Desorcion de amoniaco a Temperatura Programada.
13. Sarbak Z., Appl. Catal. 159, (1997) 147-157
14. Reardon J., Datye A. K, and Sault A. G., J Catal. 173, (1998) 145-156
15. Lecrenay E, Sakanisshi K, Mochida I, Today Catal. 39, (1997) 13-20
16. Eccles R. M., H-Oil-A Flexible Process for Maximum Distillate Yield From Vacuum Residues, Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 256-258
17. Chary Komandur V.R., Bhaskar Thallada, Kishan Gurrum and Vijayakumar Veeramachaneni, J Phys. (1998) 3936.
18. Morrison T.R., Boyd N. R. Química orgánica. Addison – Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990, p. 1279-1290
19. Wei Z.B., Yan Weihong et. al., Applied Catalysis; 167, 1998