

73 20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"DESARROLLO Y CARACTERIZACION DEL SOPORTE
CATALITICO TITANATO DE ALUMINIO,
SINTETIZADO POR LA RUTA SOL-GEL"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RUFINO NAVA MENDOZA



MEXICO. D F.

1990

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

INTRODUCCION

CAPITULO I ANTECEDENTES GENERALES DEL TITANATO DE ALUMINIO

- 1.1.- Importancia del titanato de aluminio como soporte catalítico.....5
- 1.2.- Titanato de aluminio.....5
- 1.3.- Estructura cristalina.....6
- 1.4.- El sistema titania-alúmina.....7

CAPITULO II METODOS DE PREPARACION

- 2.1.- Preparación química del titanato de aluminio.....11
 - 2.1.1.- Preparación del titanato de aluminio a partir de precursores organometálicos.....12
 - 2.1.2.- Preparación del titanato de aluminio a partir de la formación de un aerosol.....14
 - 2.1.3.- Preparación del titanato de aluminio mediante la evaporación del solvente.....15
 - 2.1.4.- Preparación del catalizador de titania-alúmina a partir de los sulfatos de Ti y Al.....15
 - 2.1.5.- Preparación del soporte catalítico de titania-alúmina a partir de gamma-alúmina y $TiCl_4$ (gaseoso).....16
- 2.2.- Preparación del titanato de aluminio por el método convencional.....16

CAPITULO III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Preparación de la solución de los alcóxidos metálicos.....	20
3.2.- Hidrólisis.....	20
3.3.- Polimerización.....	21
3.4.- Secado.....	21
3.5.- Calcinado.....	21

CAPITULO IV CARACTERIZACION DEL PRODUCTO OBTENIDO

4.1.- Grado de cristalinidad.....	26
4.2.- Area superficial.....	26
4.3.- Acidez superficial.....	27
4.4.- Morfología superficial.....	27

CAPITULO V RESULTADOS Y SU DISCUSION

5.1.- Grado de cristalinidad.....	44
5.2.- Area superficial.....	46
5.3.- Acidez superficial.....	48
5.4.- Morfología superficial.....	49

CONCLUSIONES

Conclusiones generales

BIBLIOGRAFIA

DESARROLLO Y CARACTERIZACION DEL SOPORTE CATALITICO TITANATO DE ALUMINIO, SINTETIZADO POR LA RUTA SOL-GEL.

En este proceso, materiales líquidos precursores (isopropóxidos de aluminio y titanio) son hidrolizados para formar un sol, que se polimeriza en un gel (hidróxidos de los metales) que se calcina para obtener titanato de aluminio (titalum). El titanato de aluminio se obtuvo en tres medios diferentes: alcalino, ácido y neutro.

Posteriormente se realizó su caracterización, la cual consistió en la determinación de tipo de fase y grado de cristalinidad por DR-X, área superficial por adsorción de nitrógeno, acidez superficial por el método potenciométrico y morfología superficial por microscopía óptica.

=====INTRODUCCION

PROCESO DE SINTESIS SOL-GEL

IMPORTANCIA Y

APLICACIONES

=====

1.- INTRODUCCION

El proceso Sol-Gel es actualmente una técnica bajo investigación, aplicable a la preparación de una amplia variedad de materiales policristalinos y amorfos utilizados en cerámicos de alta tecnología, ópticos, electrónicos y más recientemente en aplicaciones catalíticas (1,2,3,4,5,6).

Este proceso, que básicamente es una técnica húmeda, consiste de las siguientes etapas (1,2,3,4,5,7,8):

- a) preparación de la solución de los alcóxidos metálicos.
- b) hidrólisis.
- c) polimerización.
- d) secado.
- e) calcinado.

Las ventajas de este proceso sobre las preparaciones tradicionales (reacciones en estado sólido) son: alta pureza, homogeneidad, control de macro y micro estructuras, y temperaturas bajas de procesamiento (1,2,3,4,5,7,8).

Estas propiedades de homogeneidad y control de macro y micro estructuras son particularmente importantes, ya que nos permite obtener, tanto en materiales conocidos como en nuevos materiales, propiedades, acaso no obtenidas por otros métodos (1,2,3).

El proceso Sol-Gel tiene la particularidad de formar geles altamente porosos (hasta del 90%), lo que, en aplicaciones catalíticas, esta naturaleza porosa, es ventajoso, ya que proporciona una área superficial mayor.

Un problema que se presenta en este método es el rompimiento de las paredes de los poros (cracking) debido a los esfuerzos generados durante el secado de los geles. La generación de esfuerzos en el secado es una función del tamaño de poro y de la rapidez de evaporación del líquido en el poro (1,2,3).

En este proceso, si dos compuestos metálicos son usados, se obtiene un óxido binario; con tres, un óxido ternario, las posibilidades son entonces infinitas.

Una buena cantidad de productos utilizados con diferentes objetivos mecánico, óptico, eléctrico, cerámico y catalítico, derivan del proceso Sol-Gel (1,2,3,4,5,6,7).

Una lista tentativa de tales productos es la siguiente:

Mecánico: SiO₂ (vástagos y tubos); ZrO₂, TiO₂, RuO₂-TiO₂ (membranas de ultrafiltración); SiO₂ (protección).

Óptico: SiC/SiO₂, SiC/Al₂O₃ (fibras ópticas); In₂O₃-SnO₂ (reflector); Na₂O-B₂O₃-SiO₂ (antirreflector).

Eléctrico: In₂O₃-SnO₂, SnO₂-CdO (conductor electrónico); PbTiO₃, BaTiO₃, KTaO₃ (ferroeléctrico); gamma-Al₂O₃ (conductor iónico).

Cerámico: SiO₂, LiO-SiO₂, Na₂O-B₂O₃-SiO₂, LiO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ (vidrios).

Catalítico: BaTiO₃, TiO₂, SrTiO (fotocatalizador); SiO₂, TiO₂, SrTiO, Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃/Na₂O (soporte catalítico).

La extensa disponibilidad de soportes apropiados permite el uso de catalizadores metálicos soportados requeridos en la variedad de procesos industriales. Las propiedades físicas del soporte pueden ser aprovechadas para propósitos catalíticos (9).

El área superficial del soporte es una característica importante, ya que con una área superficial alta se logra una alta dispersión de las partículas metálicas (del catalizador), lo que típicamente tiene un efecto positivo sobre la actividad del catalizador (6,10,11,12).

La acidez del sólido es también una característica importante pues los centros ácidos son sitios activos en muchos procesos importantes (13) tales como deshidratación de alcoholes (14,15), isomerización de alquenos (16,17), ciclohidrogenación de α -alquilfenoles (18), cracking (15,19) y reactivo de Beckmann (20,21,22) entre otros.

Algunos óxidos metálicos binarios tales como SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-MgO y Al₂O₃-Bi₂O₃ son conocidos por mostrar propiedades ácidas y han sido ampliamente usados como catalizadores. Combinaciones tales como TiO₂-ZnO, TiO₂-ZrO₂ y ZnO-Bi₂O₃ recientemente se les ha encontrado propiedades ácidas y actividad catalítica (23).

CAPITULO I ANTECEDENTES GENERALES DEL TITANATO DE ALUMINIO

- 1.1.- Importancia del titanato de aluminio como soporte catalítico.....5**
- 1.2.- Titanato de aluminio.....5**
- 1.3.- Estructura cristalina.....6**
- 1.4.- El sistema titania-alúmina.....7**

I.- ANTECEDENTES GENERALES DEL TITANATO DE ALUMINIO.

1.1.- IMPORTANCIA DEL TITANATO DE ALUMINIO (TITALUM) COMO SOPORTE CATALITICO.

El interés por el titanato de aluminio radica en su importancia como soporte catalítico para catalizadores de hidrot ratamiento, específicamente de hidrocracking, cuyos catalizadores presentan alta acidez (24).

Se ha encontrado que los catalizadores de hidrot ratamiento soportados sobre titanía son más activos que los que se soportan sobre alúmina, que es el soporte tradicionalmente usado (25). Por otro lado, se ha encontrado que la acidez del soporte tiene cierta influencia en la actividad del catalizador, de tal forma que al incrementar ésta con flúor o cloro en titanía o alúmina, se obtienen catalizadores más activos (26).

Por estas razones resulta interesante sintetizar soportes mixtos a los cuales se les pueda modificar la acidez, al variar la proporción titanía-alúmina. Además, este tipo de soportes permitirán obtener áreas superficiales grandes y acidez controlada, lo que permitirá conformar los catalizadores de hidrot ratamiento de acuerdo al tipo de crudo petrolero que se va a procesar.

1.2.- TITANATO DE ALUMINIO.

El titanato de aluminio es mejor conocido como un material de alta temperatura de fusión y bajo coeficiente de expansión térmica, de ahí su gran interés comercial (27,28,29). En un principio, su aplicación para usos comerciales fue limitado, debido principalmente a su muy bajo esfuerzo mecánico. La significativa anisotropía de la expansión térmica de este material, cuando los granos son más grandes que un tamaño crítico, causa excesivo cracking intragranular y dilatación durante el enfriamiento después del calcinado, el cual da como resultado un coeficiente de expansión térmica bajo pero también un bajo esfuerzo mecánico (27,30,31,32).

Recientemente el interés por este compuesto ha tenido un resurgimiento debido a grandes mejoras en el control de la microestructura unido a las excelentes propiedades térmicas. Se le ha encontrado un número de aplicaciones comerciales como son en manufacturas de motores europeos, como abertura agotadora en máquinas de petróleo y diesel. Se le utiliza también como agotador múltiple de inserción, en coronas de pistón, en líneas de turbocargas, y en filtros de metal fundido (27,30).

Adicionalmente encuentra aplicación en las industrias metalúrgicas no ferrosas. Con las mejoras en estos problemas prácticos ha permitido explotación industrial del material en polvo siendo disponibles comercialmente en Europa y Japón.

Recientemente el desarrollo del titanato de aluminio ha recibido mucha atención para aplicaciones como soporte catalítico, para lo cual se requiere de alta resistencia al shock térmico, pero no necesariamente altos esfuerzos. Debido a que la expansión térmica de materiales con rompimiento de las paredes de los microporos (microcracking) depende del tamaño de grano, optimizando éste resulta ser un importante parámetro para estas aplicaciones (30).

Foger y Anderson (33) han reportado recientemente el uso del $TiO_2-Al_2O_3$ como soporte catalítico para el catalizador de iridio en la reacción de cracking de n-butano (a metano, etano y propano) y del 2,2-dimetilpropano (a metano, etano, propano e isobutano), con buenos resultados de actividad, selectividad y estabilidad.

Rodenas y Col. (34) emplearon al $TiO_2-Al_2O_3$ como catalizador en la isomerización de 1-buteno y en la deshidratación de 2-butanol con excelentes resultados de actividad y selectividad.

1.3.- ESTRUCTURA CRISTALINA.

Austin y Schwartz (35) demostraron que el titanato de aluminio cristaliza con unidad de celda ortorrómbica centrada en la extremidad, en el grupo espacial $Cmcm$ (usando unidad de celda centrada en fase-C).

Apartir de difracción de rayos-X los valores calculados para los parámetros red son: $a=355.7$ pm, $b=943.6$ pm, $c=964.8$ pm. La estructura de la unidad de celda fue más tarde confirmada por Morosin y Lynch (27,32).

Austin y Schwartz también establecieron que el titanato de aluminio es uno de los materiales que son isomorfos con la forma mineral pseudobrookita (Fe_2TiO_5), con pequeños cambios en posiciones atómicas. Estos materiales han sido descritos por la composición general (32) M_2TiO_5 (siendo M2 Fe, Ti, Ga o Al) o MTi_2O_5 (siendo M2+ Mg, Ti, Fe o Co). La estructura cristalina de este grupo de materiales es ahora descrito como tipo pseudobrookita.

La fig.1 muestra la estructura pseudobrookite del titanato de aluminio, sacado a partir del trabajo de Morosin y Lynch (32). Los círculos sólidos presentan iones situados a la mitad del plano, y las líneas punteadas representan ligaduras al nivel de la mitad del plano y las líneas dobles muestran aristas compartidas.

El arreglo consiste de cadenas dobles de cada octaédro unidos por aristas compartidas, en los ejes a y b (de acuerdo a Morosin y Lynch). Los iones metálicos ocupan el centro de los trapezoides creados por la distorsión del octaédro; esta distorsión también resulta en dos sitios de iones metálicos distintos, designados M1 y M2 en la fig.1 Morosin y Lynch no observaron sitio preferente para el ión M^{3+} . Por lo que, establecieron el desorden de los iones de Al^{3+} y Ti^{4+} alrededor de los dos sitios de los iones metálicos.

1.4.-EL SISTEMA TITANIA-ALUMINA.

El estudio más reciente del diagrama de fases sobre el sistema titania-alúmina fue llevado a cabo por Goldberg (36) en 1968. Goldberg utilizó polvos producidos ya sea por óxidos mezclados o por la coprecipitación de los cloruros combinados, para establecer el diagrama de fases mostrado en la fig.2.

Este diagrama describe un sistema el cuál consiste de alúmina, titania y el producto de reacción, titanato de aluminio; así como de las mezclas de titania/alúmina, titania/titanato de aluminio y alúmina/titanato de aluminio. El diagrama presenta un punto eutéctico a una composición de 28% en mol de Al_2O_3 a una temperatura de $1700^\circ C$ y una composición de titanato de aluminio a 58% en mol de Al_2O_3 el cuál fué estable alrededor de $1200^\circ C$.

El diagrama de fases usado como referencia durante este estudio fué el producido por Goldberg.

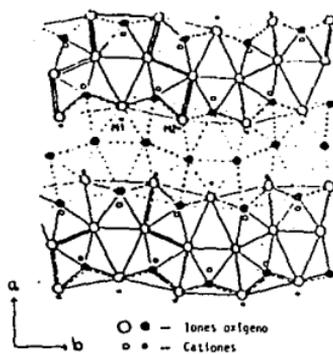
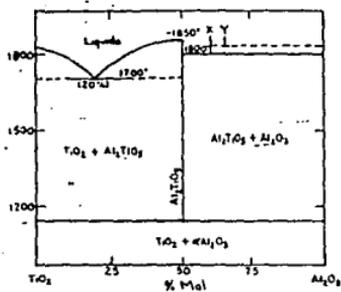


FIG.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TITANATO DE ALUMINIO

FIG.2. DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA Al₂O₃-TiO₂.

CAPITULO II METODOS DE PREPARACION

2.1.- Preparación química del titanato de aluminio.....	11
2.1.1.- Preparación del titanato de aluminio a partir de precursores organometálicos.....	12
2.1.2.- Preparación del titanato de aluminio a partir de la formación de un aerosol.....	14
2.1.3.- Preparación del titanato de aluminio mediante la evaporación del solvente.....	15
2.1.4.- Preparación del catalizador de titania-alúmina a partir de los sulfatos de Ti y Al.....	15
2.1.5.- Preparación del soporte catalítico de titania-alúmina a partir de gamma-alúmina y TiCl ₄ (gaseoso).....	16
2.2.- Preparación del titanato de aluminio por el método convencional.....	16

II.- METODOS DE PREPARACION.

Los dos métodos de preparación presentados aquí son: el método convencional y el químico. A este último pertenece el proceso Sol-Gel, el cual es ampliamente descrito.

2.1.- PREPARACION QUIMICA DEL TITANATO DE ALUMINIO.

Los beneficios que pueden ser obtenidos por el uso de una ruta de procesamiento químico controlado son bien reconocidos (37), especialmente para sistemas multicomponentes.

Morgan (38) ha sugerido que el uso de la química en la fabricación de cerámica puede evitar tres grandes problemas: difusión, impurezas y aglomeración.

Los polvos finos preparados químicamente permiten la formación de poros menos largos o corta distancia de difusión y mayor homogeneidad. Los precursores químicos usados pueden ser fácilmente refinados para incrementar la pureza, y un control cuidadoso en la eliminación del solvente lleva a la producción de aglomerados que pueden ser molidos .

Sin embargo, las rutas de preparación química generalmente involucran métodos más complejos que el del procesamiento convencional cerámico, requiriendo además un mayor nivel de habilidad para alcanzar los beneficios de esta ruta (39).

El procesamiento químico de polvos cerámicos está todavía en una clara etapa de desarrollo. Uhimann y Col. (37) han puesto énfasis en que una gran parte del conocimiento de las reacciones y mecanismos que toman son esenciales para la subsecuente explotación comercial.

Las rutas químicas en la preparación del titanato de aluminio expuestas a continuación , son todas ellas técnicas de solución.

2.1.1.- PREPARACION DEL TITANATO DE ALUMINIO A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETALICOS.

Morrow y Col. (40) reportaron la preparación de un precipitado ultrafino basado en el titanato de aluminio. Los isopropóxidos de titanio y aluminio en solución de benceno, fueron coprecipitados por adición de agua desmineralizada gota a gota. El precipitado fue calcinado a 800°C para producir las fases de los óxidos. Estos fueron calcinados de 1450-1600 °C para producir el titanato de aluminio.

Yamaguchi y Col. (41) prepararon el titanato de aluminio también a partir de los isopropóxidos, los cuales fueron mezclados en la relación molar $Al^{3+} : Ti^{4+}$ de 2:1 para obtener la relación estequiométrica del titanato de aluminio. La solución de los alcóxidos mezclados fueron adicionados a una solución acuosa de hidróxido de amonio agitada a una temperatura constante. La temperatura fue entonces incrementada lentamente a 70°C.

El precipitado producido en esta etapa fue lavado con agua caliente y secado a vacío a 60 °C. El polvo preparado es amorfo y permanece así hasta una temperatura de 750°C, punto en el cual se observó la cristalización de titanato anatasa por DR-X. La alúmina observada a cristalizar (por DR-X), alfa alúmina se observó a 935°C. La fase del titanato de aluminio no fue observada por DR-X abajo de 1300°C.

Brugger y Mocellin (42) prepararon cuatro polvos de titanato-alúmina con diferentes morfologías para permitir un estudio del efecto que este parámetro podría tener sobre las reacciones subsecuentes de formación de titanato de aluminio. Dos procedimientos de fabricación involucran la cohidrólisis de una solución de alcóxidos mezclados usando etóxido de titanio y cualquiera de los dos isobutoóxido de aluminio o sec-butoóxido de aluminio.

En las otras dos rutas se requirió de la hidrólisis controlada del alcóxido simple apropiado para recubrir a cualquiera de las dos partículas dispersadas de alfa-alúmina o de TiO_2 .

Todos los polvos fueron esparcidos (secado pulverizado) produciendo aglomerados redondos formados a partir de cristallitos muy pequeños.

El comportamiento individual de estos polvos durante estudios de DTA resultó ser completamente diferente. Los dos polvos coprecipitados mostraron comportamiento similar y solamente las fases de titania rutilo y alfa-alúmina fueron observadas. El último cristalizó a $950^\circ C$, unos $200^\circ C$ abajo de la temperatura de transición usual. Los dos polvos recubiertos tuvieron más altas temperaturas de cristalización de la alfa-alúmina, por encima de $200^\circ C$, esto debido a un posible efecto inducido por la presencia de rutilo.

Finalmente la fase del titanato de aluminio no fue observada por debajo de $1300^\circ C$.

Okamura, Barringer y Bowen (43) han recientemente reportado la preparación de un polvo de titanato de aluminio de tamaño uniforme.

Esto fue realizado por la correcta hidrólisis controlada de solución de isopropóxido de titanio dispersado en un sol de alúmina, la cual produjo un polvo de partículas de alúmina recubiertas con fase titania amorfa, teniendo una distribución de tamaño estrecho.

La alúmina comercial fue cuidadosamente clasificada usando un proceso de separación centrífugo continuo, el cual proporcionó la distribución de tamaño estrecho requerido. La alúmina seca fue entonces ultrasónicamente dispersada en isopropanol; agua, con cinco veces la concentración molar de la alúmina, fue agregada con agitación a manera de saturar parcialmente la superficie de las partículas de alúmina y favorecer la cohidrólisis. La hidrólisis fue llevada a cabo en cuatro etapas por separado, adicionando un cuarto de una solución de isopropóxido de titanio $0.12 M$ y un cuarto de una solución de agua $2.4 M$, ambos en isopropanol, en cada etapa.

Este proceso retuvo la distribución de tamaño de partícula estrecho del polvo de alúmina original e impidió la excesiva floculación de las partículas recubiertas.

Los comprimidos fueron subsecuentemente preparados por vaciado centrifugo y, secados en aire, después fueron calcinados a 450 °C para remover material orgánico no deseado. El calcinado fue llevado a cabo usando una rapidez de calentamiento de 50 °C/min.

Después se realizó el calcinado a 1350 °C por 30 minutos resultando un material fino de alta densidad de titanato de aluminio. La fase de titanato de aluminio no fue observada por debajo de 1300 °C en estos polvos usando DR-X. Los beneficios que pueden ser obtenidos por preparación de polvos en este proceso son innegables. Sin embargo, la utilidad de este método para la producción de cantidades razonables de polvo con propiedades reproducibles resultan ser cuestionables.

Wagnier y Col. (44) prepararon el titanato de aluminio a partir del tetrabutylortotitanato $\langle \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 \rangle$ y sec-butóxido de aluminio $\langle \text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \rangle$. Los derivados orgánicos metálicos fueron disueltos en 2-butanol y refluados a 100 °C por una hora bajo nitrógeno. La hidrólisis es llevada a cabo a una temperatura constante ya sea por aire húmedo o usando una solución acuosa de ácido acético. La solución orgánica fue vertida sobre una placa de vidrio y rápidamente secada a temperatura constante. Así el gel (xerogel) obtenido consiste de un polvo amorfo.

Para obtener un material monolítico, la calcinación es llevada a cabo con un prensado caliente del polvo a vacío con una plancha de grafito.

2.1.2.- PREPARACION DEL TITANATO DE ALUMINIO A PARTIR DE LA FORMACION DE UN AEROSOL.

Gani y McPherson (45) demostraron con gran éxito el, uso de un plasma de argón-oxígeno de alta frecuencia para oxidar mezclas de Al_2Br_6 y TiCl_4 para producir polvos de tamaño submicrón de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Los polvos fueron formados por la condensación de una niebla de gotas de líquido, o aerosol, en un sistema de enfriamiento de gas. La fase de titanato de aluminio fue observada, a partir de los experimentos de DTA, entre 1340-1450 °C. La formación del titanato de aluminio fue acompañada por un rápido incremento en el tamaño de partícula.

Ingebretsen, Matijevic y Parth (46) han estudiado la reacción de aerosoles para producir mezclas coloidales uniformes en sistemas de óxidos multicomponentes. El método usado involucra la producción de aerosoles a partir de etóxido de titanio y sec-butóxido de aluminio los cuales fueron mezclados e hidrolizados bajo, una corriente de vapor de agua en un gas acarreador de helio. Todo esto fue llevado a cabo como un proceso continuo dentro de un aparato sellado el cual permitió un control repetitivo de la cantidad de polvo durante el proceso. Resultando en la formación de los hidróxidos de aluminio y titanio los cuales fueron calcinados para producir un tamaño único, esférico y partículas submicrón de $Al_2O_3-TiO_2$ homogéneamente mezclados. Sin embargo ninguna información fue presentada sobre el subsecuente comportamiento y propiedades de estos polvos.

2.1.3.- PREPARACION DEL TITANATO DE ALUMINIO MEDIANTE LA EVAPORACION DEL SOLVENTE.

Kato y Col. (47) han preparado un polvo por la evaporación directa del solvente a partir de soluciones acuosas de sulfatos de aluminio y titanio mezclados. Calcinando este polvo a $800^\circ C$ resultó una mezcla altamente reactiva de gamma-alúmina/titania anatasa la cual fue calcinada a $1280^\circ C$ por un minuto. Esto fue conseguido usando una alta rapidez de calentamiento y templando en aire. Calcinando por tiempos más largos resultó en un decremento en la densidad causado por el microcracking. Calcinando a más bajas rapidez de calentamiento ($5^\circ C/min.$) se produjo una reducción en la síntesis del titanato de aluminio. Esto fue relacionado a la posible transformación de la gamma-alúmina y anatasa a los menos reactivos alfa-alúmina y rutilo, respectivamente.

2.1.4.- PREPARACION DEL CATALIZADOR DE TITANIA-ALUMINA A PARTIR DE LOS SULFATOS DE ALUMINIO Y TITANIO.

Rodenas y Col. (34) prepararon el catalizador de titanio-alúmina mediante la coprecipitación de una solución de $Ti(SO_4)_2$ y $Al_2(SO_4)_3$. La hidrólisis se efectuó con una solución acuosa de hidróxido de amonio. El precipitado fue filtrado, lavado con agua desionizada caliente y secado a $100^\circ C$.

Posteriormente realizaron la calcinación del polvo a una sola temperatura de 500°C. Por lo que ellos, no llegaron a la obtención de la fase titanato de aluminio. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que el material obtenido es contaminado con iones sulfato SO₄²⁻, lo que modificaría significativamente el resultado de acidez superficial fundamentalmente.

2.1.5.- PREPARACION DEL SOPORTE CATALITICO DE TITANIA-ALUMINA A PARTIR DE GAMMA-ALUMINA Y TiCl₄ GASEOSO.

Foger y Anderson (33), reportaron la preparación del soporte catalítico titania-alúmina mediante la reacción de gamma-alúmina (Merck, 120 m²/g) con TiCl₄ gaseoso. Una corriente de nitrógeno saturado con TiCl₄ es pasada sobre la gamma-alúmina (la cual es tratada previamente con un flujo de nitrógeno a 197°C por 2 horas) por periodos de 4 a 15 horas. Nitrógeno húmedo fue pasado sobre la muestra a 197°C para descomponer el TiCl₄ adsorbido y posteriormente la muestra fue calcinada a 507°C en corriente de oxígeno.

A 507°C no se llega a la formación de la fase titanato de aluminio. Sin embargo, este procedimiento tiene el inconveniente de contaminar el producto con iones Cl⁻, lo que modificaría significativamente la acidez superficial del soporte.

2.2.- PREPARACION DEL TITANATO DE ALUMINIO POR EL METODO TRADICIONAL CERAMICO.

Los procesos de preparación convencional consisten de reacciones en estado sólido de reactivos hechos polvos muy finos a altas temperaturas.

El titanato de aluminio es ordinariamente preparado a partir de la mezcla estequiométrica de polvos de titania y alúmina (43).

Estos métodos, sin embargo, no ofrecen una mezcla homogénea de los polvos a escala microscópica, y no permiten el control de la distribución del tamaño de partícula y su forma (43).

Un control adecuado en la composición química específica del polvo y tamaño de partícula nos llevarían a obtener un mejor material cerámico.

Freudenberg y Mocellin (48,49) reportaron la preparación de un polvo fino de pequeñas partículas de titanato de aluminio y con moderada pureza, por reacción directa de polvos de alfa-alúmina y rutilo.

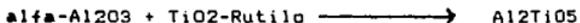
El tamaño de partícula y su análisis químico de los polvos se reportan en las referencias mencionadas.

Una mezcla equimolecular de ambos polvos fue llevado a cabo mediante el molido de estos en agua utilizando un molino de bolas durante 10 horas.

El polvo seco fue presionado uniaxialmente a 250 MPa para formar cilindros de 10mm de diámetro con una altura de 10mm. Los pellets (comprimidos) fueron suspendidos por medio de un alambre de Pt/Rh en un horno vertical, y calcinados a una temperatura ligeramente superior a los 1300°C.

El calcinado fue realizado en una atmósfera oxidante, a una presión de 0.1 MPa (1atm.) de oxígeno.

La reacción es la siguiente :



Ohya Nakagama (50) han preparado un polvo de titanato de aluminio, por reacción directa de corundum y rutilo .

Cantidades equimoleculares de polvo fino de corundum (99.99% puro, 0.5 μ m de tamaño de partícula) y rutilo (99.99%, 0.2 μ m) fueron mezclados en un molino de bolas de alúmina.

Una solución en 5% en peso de nitrato de magnesio como MgO fue adicionado a la mezcla. Después del secado, fue calcinado a 1500°C por una hora y después fue molido en un molino de alúmina con bolas de circonia por 24 horas.

El polvo molido fue isostáticamente comprimido a 98MPa y así fue calcinado a 1500°C por dos horas.

Por lo tanto, teniendo en conocimiento los diferentes procesos de preparación anteriormente mencionadas, en el presente trabajo de investigación se escogió el proceso Sol-Gel (ruta de procesamiento químico) como un primer trabajo en la preparación del titanato de aluminio a partir de los isopropóxidos de aluminio y titanio.

Porque la técnica de este proceso, especialmente a partir de los isopropóxidos y además teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es la preparación del titanato de aluminio como, soporte catalítico, resulta ser sencilla, fácilmente reproducible y nos conduce a la obtención de un material de alta pureza.

Los demás procesos químicos involucran técnicas más complicadas como son: secado por eschado, clasificación centrífuga de partículas, dispersado ultrasónico, comprimidos por vaciado centrífugo, reflujos, atmósferas controladas (nitrógeno), plasma de argón-oxígeno de alta frecuencia, entre otros.

Por otro lado, el método tradicional cerámico, como ya se mencionó anteriormente, no ofrece una mezcla homogénea de los polvos a escala microscópica, lo que se traduce en la obtención de un material de baja pureza y con alta temperatura de formación. Además, como se verá más adelante, se observará claramente las desventajas de este método en comparación al proceso Sol-Gel.

CAPITULO III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Preparación de la solución de los alcoholes metálicos.....	20
3.2.- Hidrólisis.....	20
3.3.- Polimerización.....	21
3.4.- Secado.....	21
3.5.- Calcinado.....	21

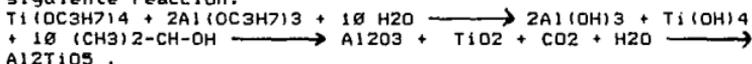
III.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe detalladamente el proceso de síntesis Sol-Gel, el cual se utilizó en nuestro laboratorio para la síntesis del titanato de aluminio, a partir de los isopropóxidos de aluminio y de titanio, de acuerdo a la fig.3.

Vamos a comenzar la explicación de este procedimiento primeramente con la preparación de la solución de los isopropóxidos.

3.1.- PREPARACION DE LA SOLUCION DE LOS ALCOXIDOS METALICOS.

Se preparó la solución de los alcóxidos metálicos a partir del isopropóxido de aluminio (IPA marca Aldrich) e isopropóxido de titanio (IPT marca Aldrich), ambos químicamente puros, de la siguiente manera: el IPA fue disuelto en alcohol n-propílico (en el cual, el IPA presenta alta disolución; aunque también se analizaron otros alcoholes como el etanol, isopropanol y mezclas de etanol-n-propílico con malos resultados) a condiciones ambientales. Cuando el IPA se disolvió se agregó el IPT, formando una mezcla de los isopropóxidos en cantidades estequiométricas, es decir, en la relación molar $Al^{3+} : Ti^{4+}$ de 2:1 para proporcionar la relación estequiométrica del titanato de aluminio, según la siguiente reacción:



3.2.- HIDROLISIS.

Al agregar agua desmineralizada gota a gota se forma el sol de los hidróxidos correspondientes (dispersión coloidal en un medio continuo). Para la preparación en medio alcalino, el agua fue agregada como una solución de hidróxido de amonio (pH de 11-12), en la preparación en medio ácido como una solución de ácido nítrico (pH de 2-3) y para el medio neutro agua pura (pH de 7).

La cantidad de agua en los tres medios de preparación estuvo presente en exceso en comparación a la cantidad estequiométrica que es de 0.434 mL/1.0 g IPA y 0.7 mL/1.0 mL IPT.

3.3.- POLIMERIZACION.

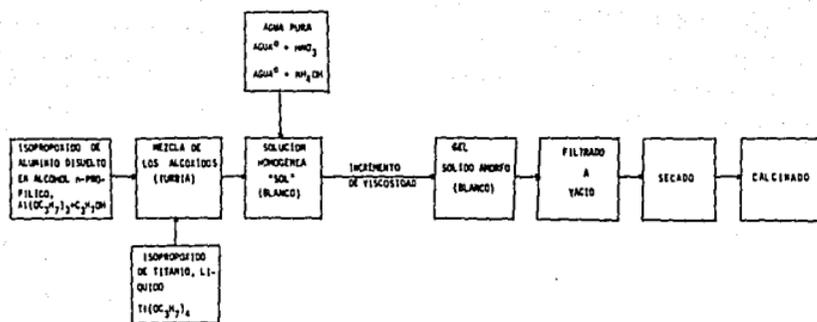
Los geles de los hidróxidos se forman por la unión sucesiva de los soles, formando cadenas (polimerización) las cuales se hinchan, esto es posible debido a una alta concentración de los soles. Las condiciones de preparación de los geles son mostrados en la tabla I.

3.4.- SECADO.

El precipitado gelatinoso se filtra, se lava repetidas veces con agua destilada caliente (cinco veces con 150 mL en cada caso y para todas las preparaciones) y se seca a vacío y temperatura ambiente. Posteriormente fue secado en aire a 100°C en una estufa de convección.

3.5.- CALCINADO.

Antes de realizar el calcinado de los geles secos, éstos fueron triturados en un mortero de ágata. El calcinado se realizó en una atmósfera de aire y con una rapidez de calentamiento de 2°C/min. hasta 400°C, lo cual permite la eliminación de agua y sustancias orgánicas. A partir de los 400°C la rapidez fue de 10°C/min. hasta llegar a 1300°C, que es la temperatura a la cual se garantiza la formación del titanato de aluminio, según fig.3A.

FIG. 3 PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE Al_2TiO_6

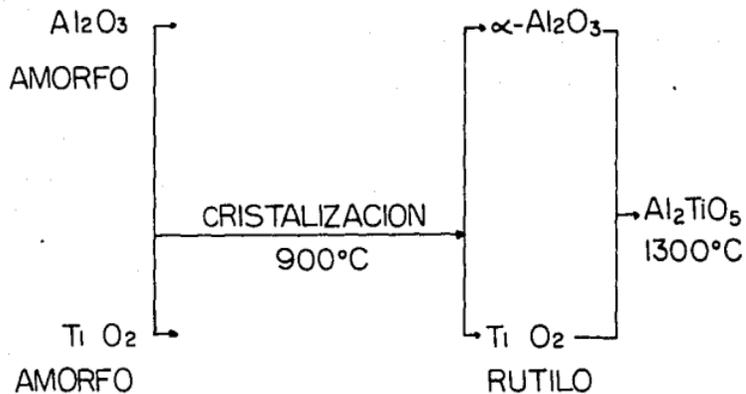


FIG. 3A REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS CAMBIOS DE FASE QUE OCURRE DURANTE LA FORMACION DEL Al_2TiO_5

TABLA I CONDICIONES DE PREPARACION DE LOS GELES
(CANTIDADES ESTEQUIOMETRICAS)

	M E D I O		
	NEUTRO	ACIDO	ALCALINO
pH	7	2-3	11-12
IPA, (g)	1.61	1.61	1.61
IPT, (mL)	1.0	1.0	1.0
AGUA, (mL)	20	10	20
ALCOHOL n-PROPI- LICO, (mL)	150	150	150
CANTIDAD DE PRODUC- TO OBTENIDO, (g)	0.79	0.87	0.80

CAPITULO IV CARACTERIZACION DEL PRODUCTO OBTENIDO

4.1.- Grado de cristalinidad.....	26
4.2.- Area superficial.....	26
4.3.- Acidez superficial.....	27
4.4.- Morfologia superficial.....	27

IV.- CARACTERIZACION DEL PRODUCTO OBTENIDO.

Los polvos obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1100 y 1300°C) fueron dispuestos a su caracterización, la cual consistió en la determinación de tipo de fase y grado de cristalinidad por DR-X, acidez superficial por el método potenciométrico (SI), área superficial por adsorción de nitrógeno y morfología por microscopia óptica.

4.1.- GRADO DE CRISTALINIDAD.

La identificación del producto y su grado de cristalinidad fue llevado a cabo por Análisis de Difracción de Rayos-X Philips con filtro de Fe y radiación de $\text{CuK} (\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$ con una rapidez de giro de $2^\circ/\text{min.}$ entre $2\theta = 10 - 80$.

Los difractogramas de los productos obtenidos se muestran en la fig.4 y como propósito de comparación se anexan las figs. 5, 7 y 8, las que corresponden al del titanato de aluminio preparado por el proceso convencional, así como a la alúmina y a la titania preparadas ambas por el proceso Sol-Gel respectivamente.

Los difractogramas de los productos preparados a 1100 y 1300 C en los tres medios, son mostrados en la fig.6.

4.2.- AREA SUPERFICIAL.

El análisis en la medición del área superficial fue llevado a cabo en un equipo PulseChemisorb 2700 (Micromeritics) y los resultados obtenidos se muestran en las tablas II y IIA.

Como propósito de comparación se anexan algunos resultados de área superficial en las tablas II y IIA, que corresponden a los precursores del titanato de aluminio (Al_2O_3 y TiO_2) preparados por el proceso Sol-Gel, así como de los óxidos mezclados mecánicamente, preparados por el proceso clásico.

La fig. 9 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial.

4.3.- ACIDEZ SUPERFICIAL.

La acidez superficial de los soportes fue determinada por el método de titulación potenciométrica desarrollado por Rubi Cid y Gina Pecchi (51). Mediante este método se determinó la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA).

La fig. 10 muestra la curva típica de valoración. Inicialmente a 0.2 g de sólido calcinado a 600°C en 50 mL de acetonitrilo se le agregan 0.2 mL de n-butilamina (NBTA) 0.025 M y se dejan agitando por tres horas. A continuación la suspensión se titula con NBTA 0.025 M agregando 0.2 mL cada 2 minutos, utilizando un electrodo combinado de Ag/AgCl/vidrio y un pH-metro digital philips.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas III y IIIA. Las figs. 11 y 12 muestran la variación de la MFA y del NTSA con la temperatura de calcinación.

Como propósito de comparación se anexan algunos resultados de acidez superficial (MFA y NTSA) en las tablas III y IIIA, que corresponden a los precursores del titanato de aluminio (Al₂O₃ y TiO₂) preparados por el proceso Sol-Gel, así como de los óxidos mezclados mecánicamente preparados por el proceso clásico.

4.4.- MORFOLOGIA SUPERFICIAL.

El análisis morfológico superficial de los soportes se determinó con un microscopio óptico de polarización, modelo BHSP, marca Olympus; con un sistema fotomicrográfico integrado modelo PM-10AK, con cámara Olympus de 35mm.

Esta caracterización se realizó con el objeto de analizar la génesis morfológica superficial de los sólidos con la temperatura de calcinación.

Las fotomicrografías obtenidas son mostradas en la fig. 13.

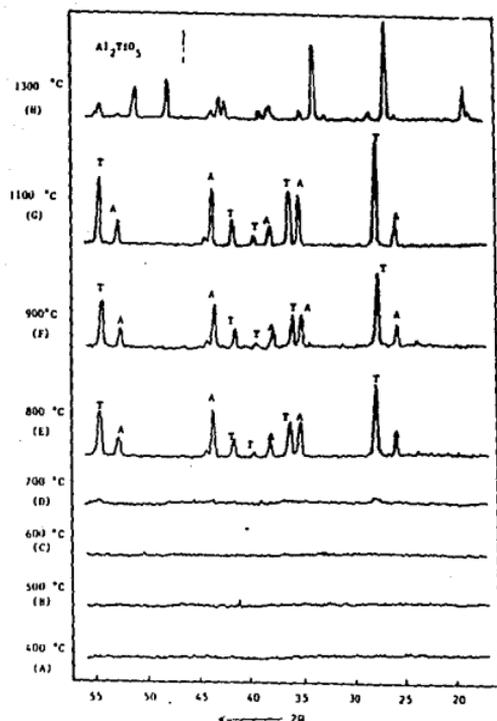


FIG. 4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X QUE MUESTRAN LOS CAMBIOS DE FASES QUE OCURREN DURANTE LA FORMACIÓN DEL TITALUM CON LA TEMPERATURA
 A = Al_2O_3 T = TiO_2

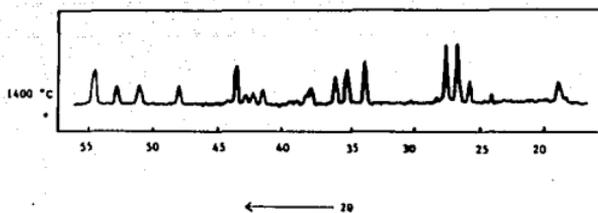


FIG. 5 DIFRACTOGRAMA DEL TITANATO DE ALUMINIO OBTENIDO POR EL PROCESO CONVENCIONAL.

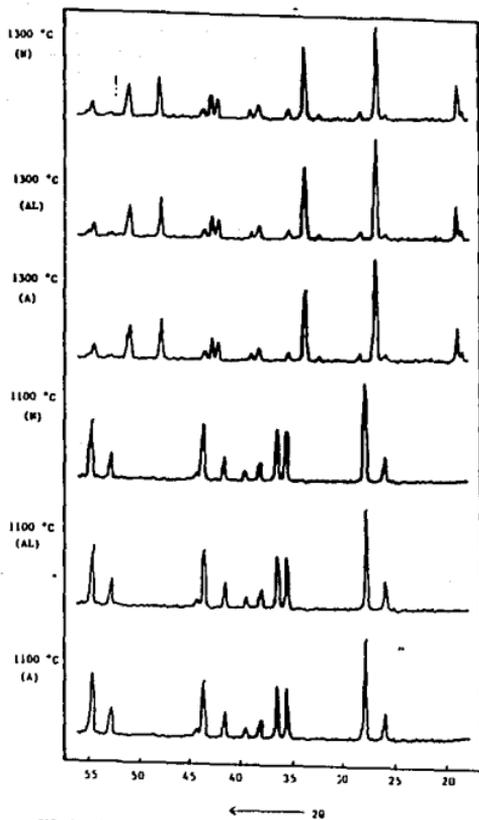


FIG. 6. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS CALCEADOS A 1100 °C Y 1300 °C; PREPARADOS EN 1/5 TRES MEDIOS, ACIDO (A) ALCALINO (AL) Y NEUTRO (N)

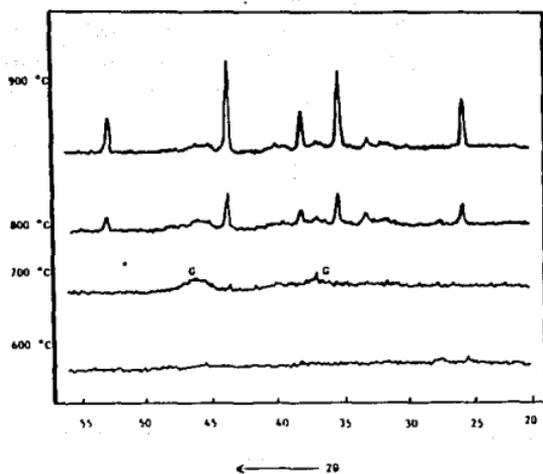


FIG. 7. DIFRACTOGRAMAS DE CRISTALIZACION DE LA ALUMINA CON LA TEMPERATURA

G = GAMMA-ALUMINA

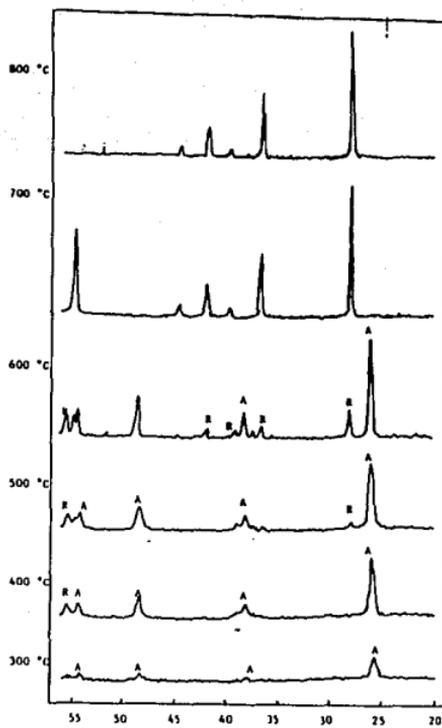


FIG. 8. DIFRACTOGRAMAS DE CRISTALIZACION DE LA TITANIA CON LA

TEMPERATURA

A = ANATASA

R = RUTILO

TABLA II AREAS SUPERFICIALES DE LOS SOPORTES CATALITICOS

! COMPUESTO	! METODO DE	! TEMPERATURA DE	! AREA SU-
!	! PREPARACION	! CALCINACION	! PERFICIAL!
!	!	! (°C)	! (m ² / g)!
! TITALUM	! CLASICO	! 1400	! 20
! TITALUM	! SOL-GEL	! 1300	! 164
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 1100	! 196
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 900	! 282
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 800	! 294
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 700	! 312
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 600	! 327
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 500	! 357
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 400	! 442
! TITANIA	! SOL-GEL	! 400	! 119
! ALUMINA	! SOL-GEL	! 400	! 242
! TITANIA (RUTILO)	! SOL-GEL	! 700	! 80
! ALFA-ALUMINA	! SOL-GEL	! 900	! 186
! ALUMINA-TITANIA	! CLASICO	! 600	! 198
! ALUMINA-TITANIA-	! CLASICO	! 1300	! 33
! TITALUM	!	!	!

TABLA IIA AREAS SUPERFICIALES DE LOS SOPORTES CATALITICOS
PREPARADOS POR EL PROCESO SOL-GEL.

! COMPUESTO	! TEMPERATURA DE ! CALCINACION, (°C) !	! AREA SUPERFICIAL		
		! (m ² / g)		
		! ALCALINO	NEUTRO	! ACIDO !
! TITALUM	! 1300	! 164	165	! 164 !
! ALUMINA-TITANIA	! 1100	! 196	196	! 198 !
! ALUMINA-TITANIA	! 900	! 282	283	! 285 !
! ALUMINA-TITANIA	! 800	! 294	294	! 297 !
! ALUMINA-TITANIA	! 700	! 312	314	! 317 !
! ALUMINA-TITANIA	! 600	! 327	327	! 331 !
! ALUMINA-TITANIA	! 500	! 357	358	! 363 !
! ALUMINA-TITANIA	! 400	! 442	445	! 452 !
! TITANIA	! 400	! 119	118	! 119 !
! ALUMINA	! 400	! 242	242	! 244 !
! TITANIA (RUTILO) !	! 700	! 80	77	! 81 !
! ALFA-ALUMINA	! 900	! 186	186	! 187 !

VARIACION DEL AREA SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION

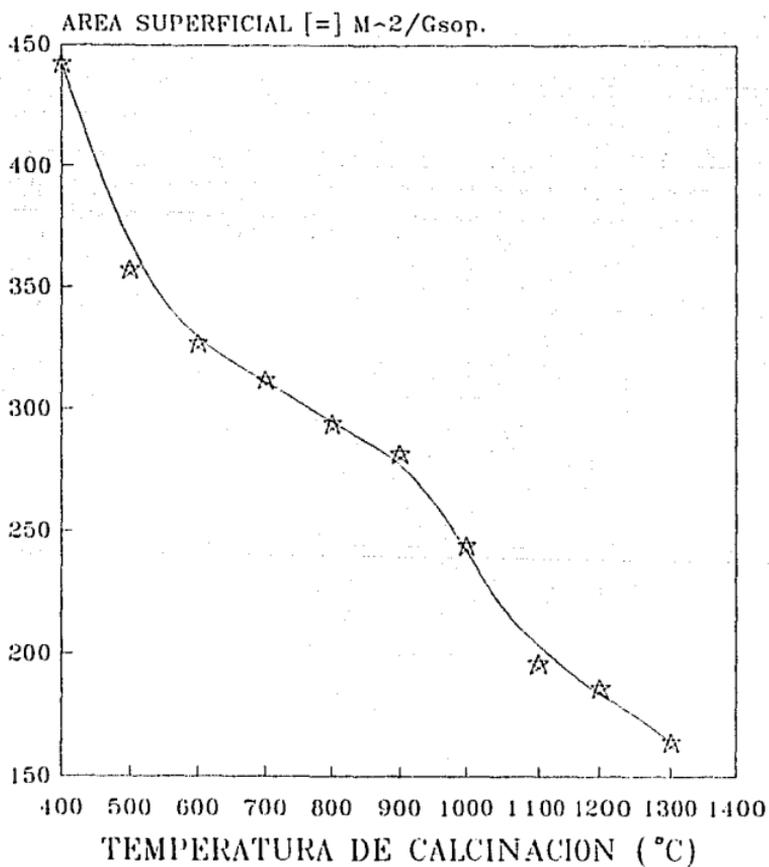


FIGURA 9

TABLA III ACIDEZ SUPERFICIAL DE LOS SOPORTES CATALITICOS

! COMPUESTO	! METODO DE PREPARACION	! TEMPERATURA DE CALCINACION, (°C)	! NFA (mV)	! NTSA (meq/g)
! TITALUM	! CLASICO	! 1400	! -59	! 3.59
! TITALUM	! SOL-GEL	! 1400	! -37	! 3.75
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 1300	! -37	! 3.75
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 1100	! -36	! 3.59
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 900	! -33	! 3.43
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 800	! -33	! 3.75
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 700	! 20	! 3.75
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 600	! 38	! 3.75
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 500	! 29	! 4.06
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 400	! 16	! 4.06
! ALUMINA-TITANIA	! SOL-GEL	! 300	! 17	! 4.06
! TITANIA	! SOL-GEL	! 400	! -78	! 3.12
! ALUMINA	! SOL-GEL	! 400	! -67	! 3.38
! TITANIA(RUTILO)	! SOL-GEL	! 700	! -118	! 2.18
! ALFA-ALUMINA	! SOL-GEL	! 900	! -98	! 2.34
! ALUMINA-TITANIA	! CLASICO	! 600	! -40	! 3.51
! ALUMINA-TITANIA	! CLASICO	! 1300	! -57	! 3.59
! -TITALUM	!	!	!	!

TABLA IIIA ACIDEZ SUPERFICIAL DE LOS SOPORTES CATALITICOS PREPARADOS POR EL PROCESO SOL-GEL.

! COMPUESTO	! TEMPERATURA DE !	! MFA, (mV) !	! NTSA, (meq/g) !
!	! CALCINACION !	! ALC-ACID-NEU !	! ALC-ACID-NEU !
!	! (°C) !	! !	! * !
! TITALUM	! 1300	! -37 -38 -36 !	! 3.75 !
! ALUMINA-TITANIA	! 1100	! -36 -37 -35 !	! 3.59 !
! ALUMINA-TITANIA	! 900	! -33 -33 -31 !	! 3.43 !
! ALUMINA-TITANIA	! 800	! -08 -08 -06 !	! 3.75 !
! ALUMINA-TITANIA	! 700	! 20 20 21 !	! 3.75 !
! ALUMINA-TITANIA	! 600	! 38 38 40 !	! 3.75 !
! ALUMINA-TITANIA	! 500	! 29 30 31 !	! 4.06 !
! ALUMINA-TITANIA	! 400	! 16 17 18 !	! 4.06 !
! TITANIA	! 400	! -88 -88 -87 !	! 2.81 !
! ALUMINA	! 400	! -72 -71 -71 !	! 2.96 !
! TITANIA (RUTILO)	! 700	! -118 -118 -119 !	! 2.18 !
! ALFA-ALUMINA	! 900	! -98 -98 -97 !	! 2.34 !

* Se obtuvo el mismo valor de NTSA en los tres medios.

CURVA DE TITULACION DE LA
ALUMINA-TITANIA CALCINADA A 600 °C

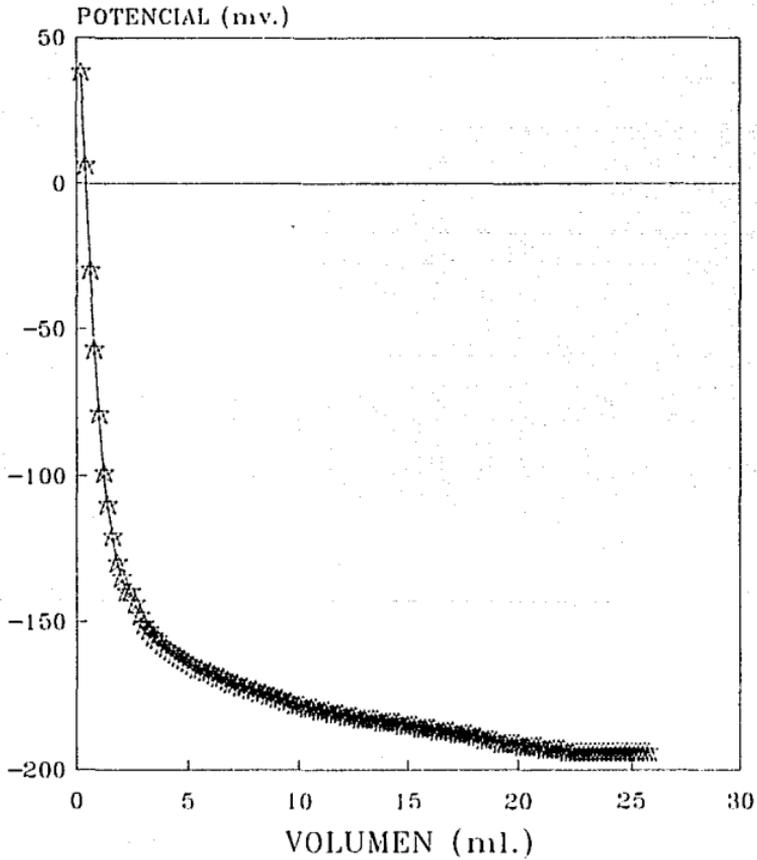


FIGURA 10

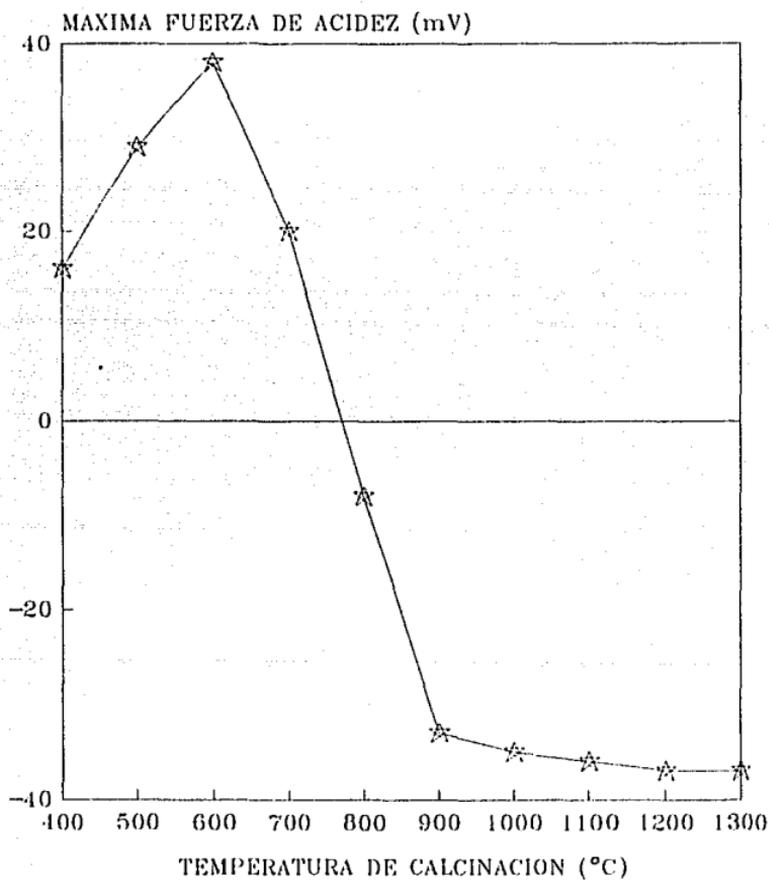
VARIACION DE LA MAXIMA FUERZA DE
ACIDEZ CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION

FIG.11

VARIACION DEL NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION

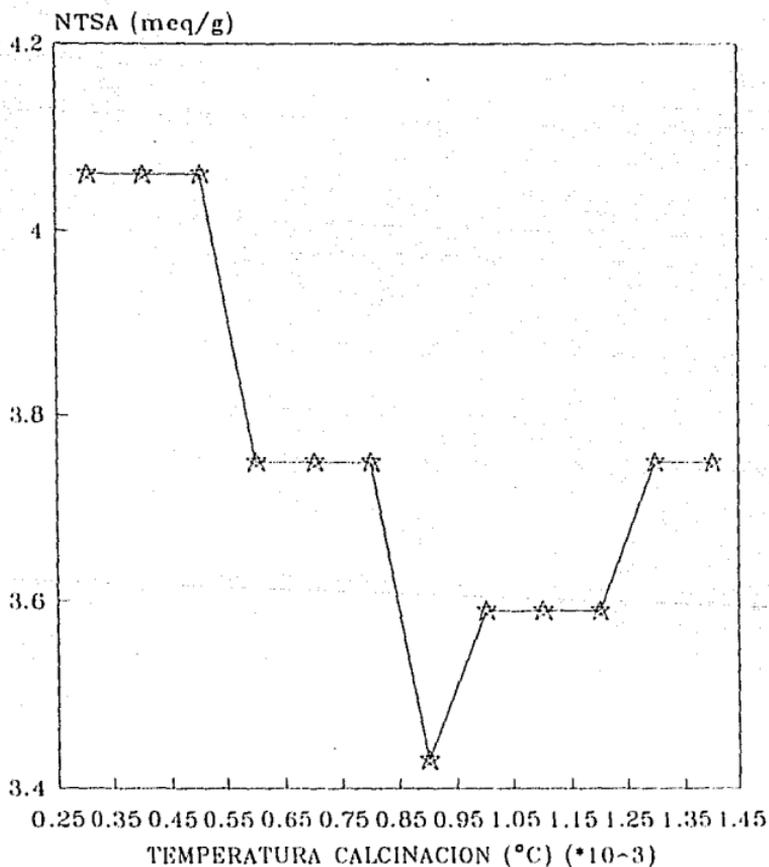


Figura 12

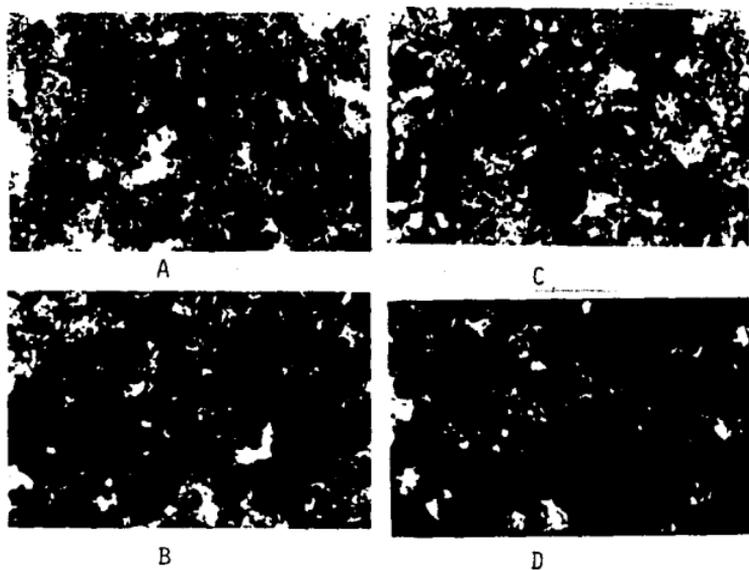


FIG.13. FOTOMICROGRAFIAS QUE MUESTRAN LA VARIACION EN LA MORFOLOGIA SUPERFICIAL DE LOS SOPORTES CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

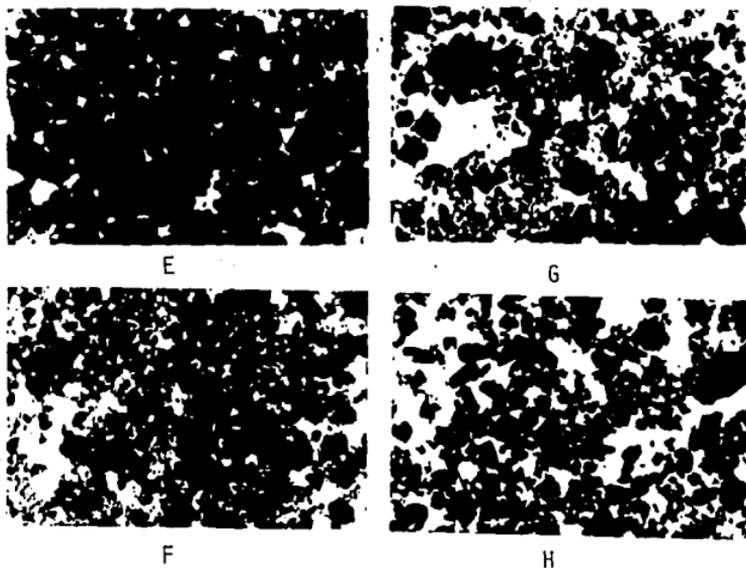


FIG.13. FOTOMICROGRAFIAS QUE MUESTRAN LA VARIACION EN LA MORFOLOGIA SUPERFICIAL DE LOS SOPORTES CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

CAPITULO V RESULTADOS Y SU DISCUSION

5.1.- Grado de cristalinidad.....	44
5.2.- Area superficial.....	46
5.3.- Acidez superficial.....	48
5.4.- Morfologia superficial.....	49

V.- RESULTADOS Y SU DISCUSION.

5.1.- GRADO DE CRISTALINIDAD.

Los difractogramas de los geles calcinados a 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1100 y 1300°C se muestran en la fig. 4. Los difractogramas A, B y C para el producto calcinado a 400, 500 y 600°C respectivamente muestran la existencia de especies amorfas no caracterizables por esta técnica. A 700°C (D) se evidencian indicios de una cristalización incipiente de titanía-rutilo y alfa-alúmina. La fig. 4E en la que se muestra el producto calcinado a 800°C muestra que la aparición de picos a distancias interplanares de 3.22, 2.47, 2.17, 2.03, 1.68 y 1.62 característicos de titanía-rutilo y a las distancias interplanares de 3.45, 2.53, 2.36, 2.07 y 1.75 característicos de la alfa-alúmina, lo que indica el inicio de la cristalización de las especies presentes.

El patrón de la gamma-alúmina y el de titanía-anatasa no se detectaron a ninguna de estas temperaturas.

A 900°C (fig. 4F) la cristalización de especies es claramente evidente encontrándose en el difractograma los picos característicos de alfa-alúmina y titanía-rutilo. En la fig. 4G que muestra el difractograma del producto calcinado a 1100°C es similar al obtenido cuando se calcina a 900°C.

Finalmente, cuando el producto se calcina a 1300°C se obtienen ya indicios claros de la formación del titanato de aluminio al aparecer los picos característicos en las distancias interplanares de 4.76, 4.64, 3.33, 3.13, 2.63, 2.34, 2.30, 2.13, 2.11, 1.89, 1.78, 1.68, 1.60, 1.55 y 1.54 tal como lo muestra la fig. 4H.

La fig. 4H no muestra ya indicios de los picos característicos de Al_2O_3 y TiO_2 .

Los difractogramas de la fig. 4 muestran pues el proceso de formación del titanato de aluminio durante la calcinación progresiva de la muestra preparada por el proceso Sol-Gel.

En la fig. 5 se muestra la presencia del titanato de aluminio obtenido por el proceso convencional a una temperatura de calcinación de 1400°C . Si se compara este difractograma con el obtenido mediante el proceso Sol-Gel (fig. 4H) se observa que utilizando el proceso convencional no se logra una interacción completa para producir el titanato de aluminio pues aparecen aún a 1400°C en el difractograma picos característicos de alúmina y titania.

Resulta claro pues que el proceso Sol-Gel promueve la producción del titanato de aluminio de alta pureza.

El interés de mostrar los difractogramas de los productos calcinados a 1100 y 1300°C preparados en medio ácido, alcalino y neutro en la fig. 6, es el de exhibir que no existe ninguna diferencia significativa entre los difractogramas de los productos preparados en los tres medios.

Con objeto de analizar los cambios sufridos por los precursores del titanato de aluminio de manera independiente se realizaron experimentos de calcinación progresiva de alúmina y titania producidos por el proceso Sol-Gel.

Los difractogramas de la fig. 7 muestran que a 600°C se presenta una alúmina amorfa no caracterizable. A 700°C se empiezan a evidenciar pequeños picos que corresponden a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De 800°C en adelante los picos que aparecen y que indican cristalinidad corresponden al patrón de alfa- Al_2O_3 . La cristalinidad se ve aumentada al incrementar la temperatura.

Este patrón de cambio gradual de γ -alúmina amorfa a alfa-alúmina cristalina es consistente con la baja área superficial que se presenta más adelante.

Con respecto al óxido de titanio, los difractogramas de la fig. 8 muestran el patrón de cristalización de la titania con la temperatura.

A 300°C (A) se empiezan a mostrar pequeños picos que indican indicios de una cristalización incipiente de TiO_2 -anatasa. El difractograma a 400°C (B) indica el inicio de la cristalización de TiO_2 -anatasa.

En la fig. 8C se observa que a 500°C se obtiene ya un óxido de titanio que fundamentalmente es anatasa con pequeñas evidencias de rutilo pobremente cristalizado.

Al incrementar la temperatura a 600°C (fig. 8D) se incrementa la cristalización tanto de rutilo como de anatasa.

A 700°C (fig. 8E) que es la temperatura reportada de la transición de anatasa a rutilo (52) se observa solamente rutilo confirmando los datos reportados. Al incrementar la temperatura a 800°C (fig. 8F) solamente se observa una mejor cristalización de la fase rutilo. En este difractograma no aparece ningún indicio de la fase anatasa cristalizada.

De la misma manera, este patrón de cambio gradual de titanía-anatasa amorfa a titanía-rutilo cristalina es consistente con la baja área superficial.

5.2.- AREA SUPERFICIAL.

Los resultados de las tablas II y IIA muestran que al incrementar la temperatura de calcinación el área superficial de los óxidos mezclados se decrementa. Este decremento es consistente con los cambios estructurales de los óxidos simples.

La fig. 9 muestra la variación del área superficial del producto producido por el proceso Sol-Gel con la temperatura.

En esta figura se pueden apreciar tres zonas diferentes de disminución del área superficial.

Una primera zona entre 400 y 500°C en la que el área superficial disminuye rápidamente con la temperatura. En esta zona, los difractogramas muestran sólidos amorfos. Sin embargo, se sabe que a 500°C se obtiene la formación de gamma-alúmina.

Una segunda zona de disminución menor del área superficial con la temperatura se presenta entre 500 y 700°C.

Una tercera zona se presenta entre 900 y 1300°C.

Es interesante hacer notar que el punto de 900°C coincide con cambios bruscos en las curvas de máxima fuerza de acidez y número total de sitios ácidos. Es probable pues que a esta temperatura se de un cambio en la estructura del sólido.

Los resultados de área superficial para los óxidos simples preparados por el proceso Sol-Gel muestran que a 400°C la alúmina presenta mayor área superficial que la titania. Lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura (23,33). Al incrementar la temperatura a 700°C en el caso de la titania, el área superficial disminuye notablemente, lo mismo sucede con la alúmina al incrementar la temperatura a 900°C .

Estos resultados se deben al cambio en la estructura cristalina de los sólidos, pues mientras la titania cambia de anatasa a rutilo, la alúmina lo hace de gamma-alúmina (amorfa) a alfa-alúmina.

Sin embargo, el área superficial de los óxidos simples está por debajo a la de los óxidos binarios preparados ambos por el proceso Sol-Gel y comparados a una misma temperatura.

Los óxidos mezclados preparados por el método convencional a 600 y 1300°C presentan menor área superficial que los óxidos binarios preparados por el proceso Sol-Gel comparados a las temperaturas de calcinación mencionadas.

Estos resultados indican que los óxidos binarios preparados por el proceso Sol-Gel, no son simplemente una mezcla mecánica de TiO_2 y Al_2O_3 .

5.3.- ACIDEZ SUPERFICIAL.

Las tablas III y IIIA y las figuras 11 y 12 muestran las variaciones del número total de sitios ácidos y la máxima fuerza de acidez con la temperatura de calcinación. Con respecto a la fig. 12 donde se muestra la variación de la máxima fuerza de acidez se ve que al inicio entre 400 y 600 C hay un incremento de esta. Es posible que esto se deba a la deshidratación de las especies para formar gamma-alúmina y óxido de titanio ya sea en forma amorfa o cristalizada, o a la aparición de sitios de alta acidez promovidos por la formación de sitios de baja densidad electrónica durante el proceso de deshidratación.

A partir de 600°C se hace evidente la disminución del área superficial de la alúmina y además, las especies se reestructuran con la consecuente disminución de los sitios de baja densidad electrónica al formarse los enlaces metal-oxígeno. Sin embargo, esto último aún no lo podemos aseverar.

A 900°C hay variaciones importantes en las curvas de máxima fuerza de acidez como en la de número total de sitios ácidos que coinciden como ya se dijo con una variación en el patrón de disminución de área superficial.

La fig. 12 muestra la variación del número total de sitios ácidos con la temperatura de calcinación, en la que se pueden apreciar dos zonas diferentes.

Una primera zona de disminución hasta 900°C, la que puede deberse a la reestructuración de las especies y una segunda zona de incremento en la que las especies empiezan a interaccionar para iniciar la formación del titanato de aluminio, logrando de esta manera un ligero incremento en el número de sitios Ácidos.

Estos resultados sugieren que a partir de 900°C las especies empiezan a interaccionar para iniciar la formación del titanato de aluminio, con pequeñas variaciones en el tipo de sitios con respecto a acidez pero logrando un pequeño incremento en el número de ellos.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

49

Los resultados de acidez superficial (MFA y NTSA) para los óxidos simples preparados por el proceso Sol-Gel muestran que a 400°C la alúmina presenta mayor acidez superficial que la titania. Lo que está de acuerdo con los resultados reportados en la literatura (23,33) y que es bien sabido por el simple hecho de que los átomos de Al por sí mismos presentan mayor acidez que los de Ti.

Al incrementar la temperatura a 700°C en el caso de la titania, la acidez superficial se decrementa, lo mismo sucede para la alúmina al incrementar la temperatura a 900°C.

Es posible que estos resultados se deban a la aparición de sitios de alta acidez promovidos por la formación de sitios de baja densidad electrónica durante el proceso de deshidratación de los óxidos simples.

Sin embargo, la acidez superficial de los óxidos simples está por debajo de la de los óxidos binarios comparados a una misma temperatura.

Los óxidos mezclados preparados, por el método convencional a 600 y 1300°C presentan menor acidez superficial que de los óxidos binarios derivados del proceso Sol-Gel comparados a las temperaturas de calcinación mencionadas.

Estos resultados indican que los óxidos binarios preparados por el proceso Sol-Gel, no son simplemente una mezcla mecánica de TiO₂ y Al₂O₃; estos resultados coinciden con los obtenidos por Shibata y Col. (23) y con los de Rodenas y Col. (34).

5.4.-MORFOLOGIA SUPERFICIAL.

Las fotomicrografías de los geles calcinados a 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1100 y 1300°C se muestran en la fig. 13 (A, B, C, D, E, F, G, H).

Las fotomicrografías A, B, C y D para el producto calcinado a 400, 500, 600 y 700°C muestran grandes aglomerados de partículas muy finas con alta homogeneidad en tamaño.

A 800 °C (fig.13E) se observan pequeños aglomerados de partículas con tamaño ligeramente más grandes que de las temperaturas inferiores, además con menor homogeneidad en tamaño.

En las fotomicrografías F y G para el producto calcinado a 900 y 1100°C ya casi no se observan aglomerados y el tamaño de partícula es grande con mayor variación en tamaño .

Finalmente, la fotomicrografía del titanato de aluminio (1300°C) no muestra ya formación de aglomerados . El tamaño de partícula es grande y con marcada variación .

Las fotomicrografías de la fig. 13 muestran el proceso de crecimiento de partícula y pérdida de homogeneidad durante la calcinación progresiva de la muestra.

Este patrón de cambio gradual en tamaño de partícula y homogeneidad de gel-amorfo a gel-cristalino es consistente también con el patrón de disminución de Área superficial.

CONCLUSIONES**Conclusiones generales**

CONCLUSIONES.

El titanato de aluminio en la estructura cristalina ortorrómbica se obtuvo con alta pureza y menor temperatura de calcinación en comparación con el método convencional.

La caracterización por DR-X muestra claramente el proceso de formación del titanato de aluminio durante la calcinación progresiva de los geles preparados por el proceso Sol-Gel; la cual indica que la reacción de formación se lleva a cabo mediante la reacción de adición entre el rutilo y la alfa-alúmina, a la temperatura de 1300°C.

Esta técnica de análisis por DR-X indica que no existe ninguna diferencia estructural significativa entre los productos preparados en los tres medios (alcalino, ácido y neutro).

La variación de disminución del área superficial de los productos (óxidos mezclados y titanato de aluminio) con el incremento en la temperatura de calcinación presenta tres zonas diferentes de disminución, las que presumiblemente corresponden a cambios estructurales de los sólidos.

Los óxidos mezclados obtenidos a bajas temperaturas presentan los valores más altos de áreas superficiales.

El comportamiento de la máxima fuerza de acidez con la temperatura de calcinación muestra también tres zonas diferentes; la primera con un incremento de la máxima fuerza de acidez debido posiblemente a la deshidratación de las especies presentes o a la aparición de sitios de alta acidez promovidos por la formación de sitios de baja densidad electrónica durante el proceso de deshidratación. Una segunda zona de marcada disminución de la máxima fuerza de acidez y una tercera zona de ligera disminución, las cuales coinciden con una variación en el patrón de disminución de área superficial. Esto puede deberse a la reestructuración de las especies que trae como consecuencia la disminución de los sitios de baja densidad electrónica al formarse los enlaces metal-oxígeno.

Con base en los resultados obtenidos de la máxima fuerza de acidez y del número total de sitios ácidos se sugiere que a partir de 900 °C las especies empiezan a interaccionar para iniciar la formación del titanato de aluminio, con pequeñas variaciones en el tipo de sitios en cuanto a acidez pero logrando un ligero incremento en el número de ellos.

Los óxidos mezclados obtenidos a bajas temperaturas presentan los valores más altos de máxima fuerza de acidez y de número total de sitios ácidos.

El titanato de aluminio presenta valores más altos de máxima fuerza de acidez y de número total de sitios ácidos en comparación a la de los óxidos simples, pero presenta menor área superficial que la alúmina, lo que sugiere la formación de nuevos sitios ácidos durante el proceso de producción del titanato de aluminio.

Los óxidos mezclados obtenidos a bajas temperaturas presentan grandes aglomerados de partículas muy finas con alta homogeneidad en tamaño.

La caracterización por microscopia óptica muestra claramente el proceso de crecimiento de partícula y disminución en homogeneidad en cuanto a al tamaño durante la calcinación progresiva de la muestra, lo que es consistente con el patrón de disminución de área superficial.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ULRICH, D.R., CHEMTECH., APRIL, 242, 1988.
- 2.- HENCH, L.L.; ULRICH, D.R. ULTRASTRUCTURE PROCESSING OF CERAMICS, GLASSES, AND COMPOSITES; WILEY: NEW YORK, 1984
PAG. 5 .
- 3.- FLORY, P.J. IN SCIENCE OF CERAMIC CHEMICAL PROCESSING ; HENCH, L.L.; ULRICH, D.R., EDS.; WILEY: NEW YORK, 1986
PAGS. 415-17.
- 4.- BLUM, J.B. AND GURKOVICH , S.R., J. MATER. SCI., 20,
4479, 1985.
- 5.- DEKLEVA, T.W., HAYES, J.M., CROSS, L.E. AND GEOFFROY,
G.L., J. AM. CERAM. SOC., 71, C-280, 1988.
- 6.- EHRBURGER, P. AND WALKER, P.L., J. CATAL., 55, 63, 1978.
- 7.- SAKKA, S., AM. CERAM. SOC. BULL., 64, 1463, 1985.
- 8 - ULRICH, D.R., J. NON-CRYST. SOLIDS., 100, 174, 1988.
- 9.- SCHUBERT, U., EGGER, C., ROSE, K. AND ALT, C., J. MOL.
CATAL., 11, 313, 1981.
- 10- FACCHIN, G., GOTTARDI, V. AND NAVAIZIO, G., J. NON-CRYST.
SOLIDS., 63, 273, 1984.
- 11- CARTURAN, G., COCCO, G., SCHIFFINI, L. AND STRUKUL, G.,
J. CATAL., 65, 359, 1980.
- 12.-ANDERSON, J.R., ESTRUCTURE OF METALLIC CATALYST.
ACADEMIC PRESS., LONDON, 1975.
- 13.-TAMARU, K., DYNAMIC HETEROGENEOUS CATALYST. ACADEMIC
PRESS., LONDON, 1978.

- 14.-CAMPELO, J.M., GARCIA, A., LUNA, D. AND MARINAS, J.M., AFINIDAD, 39, 61, 1982.
- 15.-CAMPELO, J.M., GARCIA, A., LUNA, D., MARINAS, J.M. AND MORENO, M.S., J. COLLOID. INTERFACE SCI., 118, 98, 1987.
- 16.-ARAMENDIA, M.A., CAMPELO, J.M., ESTEBAN, S., JIMENEZ, C., SINISTERRA, J.V. AND MARINAS, J.M., REV. INST. MEX. PET., 12, 61, 1980.
- 17.-CAMPELO, J.M., MARINAS, J.M. AND PEREZ-OSSORIO, R., AN. QUIM., 74, 86, 1978.
- 18.-ESTEBAN, S., MARINAS, J.M., MARTINEZ-ALCAZAR, M.P., MARTINEZ, M. AND RODRIGUEZ, A., AN. QUIM. SER., C80 70, 1984.
- 19.-CAMPELO, J.M. AND MARINAS, J.M., AFINIDAD, 38, 333, 1981.
- 20.-COSTA, A., BERGA, A., DEYA, P., SINISTERRA, J.V. AND MARINAS, J.M., AN. QUIM. SER., C77, 342, 1981.
- 21.- ESTEBAN, S. AND MARINAS, J.M., AFINIDAD, 38, 19, 1981.
- 22.- COSTA, A., DEYA, P., SINISTERRA, J.V. AND MARINAS, J.M., CANAD. J. CHEM., 58, 1266, 1980.
- 23.-SHIBATA, K., KIYOURA, T., KITAGAWA, J. SUMIYOSHI, T. AND TANABE, K., BULL. CHEM. SOC. JAPAN, 46, 2985, 1973.
- 24.-MANN, R.S., SAMBI, I.S. AND KHULBE, K.C., IND. ENG. CHEM. RES., 27, 1788, 1988.
- 25.-RAMIREZ, J., DIAZ, G., VRINAT, M., FUENTES, S., LACROIX, M., AND BREYSSE, M., APP. CATAL., 52, 211 1989.

- 26.-RAMIREZ, J., CUEVAS, R., LOPEZ AGUDO, A., MENDIOROZ, S., AND FIERRO, J.L.G., APP. CATAL., 57, 223, 1990.
- 27.-THOMAS, H.A., STEVENS, R., BR. CERAM. TRANS. J., 88, 144, 1989.
- 28.-KATO, E., DAIMON, K. AND TAKAHASHI, J., J. AM. CERAM. SOC., 63, 355, 1980.
- 29.-ISHITSUKA, M., SATO, T., ENDO, T. AND SHIMADA, M., J. AM. CERAM. SOC., 70, 69, 1987.
- 30.-PARKER, J.F. AND RICE, R.W., J. AM. CERAM. SOC., 72, 2364, 1989.
- 31.-HORI, S. AND KURITA, R., INT. J. HIGH TECHNOLOGY CERAMICS., 1, 59, 1985.
- 32.-MOROSIN, B. AND LYNCH, R.W., ACTA. CRYST., B28, 1040, 1972.
- 33.-RODENAS, E., YAMAGUCHI, T., HATTORI, H., AND TANABE, K., J. CATAL., 69, 434, 1981.
- 34.-FOGER, K., AND ANDERSON, J.R., APP. CATAL., 23, 139, 1986.
- 35.-AUSTIN, A. E. AND SCHWARTZ, C.M., ACTA CRYST., 6, 12, 1953.
- 36.-GOLDBERG, D., REV. INT. HAUTES TEMPER. ET. REFRACT., 5, 181, 1968.
- 37.-UHLMANN, D.R., ZELINSKI, B.J. AND WNEK, G.E., MAT. RES. SOC. SYMP. PROC., 32, ^BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY^, ED. C.J. BRINKER, D.E. CLARK AND D.R. ULRICH, p.59, 1984.
- 38.- MORGAM, P.E.D., IBIT. p.213.

- 39.-SUYAMA, Y. AND KATO, A., J. CERAM. SOC. JAPAN, 88, 212, 1978.
- 40.-LAZLO, F., J. IRON AND STEEL INST., 148, 137, 1943.
- 41.-YAMAGUCHI, O., HITOSHI, T. AND SHIMIZU, K., SCIENCE AND ENGINEERING REVIEW OF DOSHISHA UNIVERSITY, 22, 26, 1981.
- 42.-BRUGGER, P.A. AND MOCELLIN, A., J. MATER. SCI., 21, 4431, 1986.
- 43.-OKAMURA, H., BARRINGER, E.A. AND BOWEN, H.K., J. AM. CERAM. SOC., 69, C22, 1986.
- 44.-WOIGNIER, T., LESPADE, P., PHALIPPOU, J. AND ROGIER, R. J. NON-CRYST. SOLIDS., 100, 325, 1988.
- 45.-GANI, M.S.J. AND McPHERSON, R., J. MATER. SCI., 15, 1915, 1980.
- 46.-INGEBRETHSEN, B.J., MATIJEVIC, E. AND PARTCH, R.E., J. COLLOID. AND INTERFACE SCIENCE, 95, 228, 1983.
- 47.-KATO, E., DAIMON, K., TAKAHASHI, J., KATO, R. AND HAMANO, K., REPORT OF THE RESEARCH LABORATORY OF ENGINEERING MATERIALS, TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No.9, 75, 1984.
- 48.-FREUDENBERG, B. AND MOCELLIN, A., J. AM. CERAM. SOC., 70, 33, 1987.
- 49.-FREUDENBERG, B. AND MOCELLIN, A., J. AM. CERAM. SOC., 71, 22, 1988.
- 50.-OHYA, Y. AND NAKAGAMA, Z., J. AM. CERAM. SOC., 71, C232, 1988.
- 51.-CID, R. AND PECCHI, G., APPL. CATAL., 14, 15, 1985.
- 52.-MATSUDA, S., AND KATO, A., APP. CATAL., 8, 149, 1983.