



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

EFECTO DE LOS PRECURSORES METALICOS EN LA
SINTESIS DE ALUMINAS Y SILICO-ALUMINATOS POR
EL METODO SOL-GEL

T E S I S
Q U E P R E S E N T A :
M. en C. MARCOS MAY LOZANO
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE:
D O C T O R E N C I E N C I A S

DICIEMBRE 1999

A JEHOVA DIOS

SINODALES

PRESIDENTE

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

SECRETARIO

DR. MAXIMILIANO ASOMOZA PALACIOS

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DR. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

DR. MIGEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Reconozco la labor formativa de la **UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA** y las facilidades otorgadas durante el desarrollo del presente trabajo.

Hago patente mi reconocimiento al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por el apoyo económico y agradezco al **Instituto Mexicano del Petróleo**, el apoyo otorgado por medio de la beca **FIES**.

Agradezco profundamente a mi director de tesis doctoral al **Dr. Maximiliano Asomoza Palacios** por su ayuda incondicional.

Agradezco: Al **Dr. Ricardo Gómez Romero** porque su ayuda fue fundamental para el desarrollo de este proyecto. También quiero agradecer a la **Dra. Tessy López** por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Mi agradecimiento para el Dr. Juan Navarrete, por el apoyo a este estudio.

Agradezco al M. en C. Armando Vázquez y a la Dra. María Elena Llanos, por el apoyo desinteresado en el desarrollo de este trabajo.

Siempre recordaré a **mis amigos** de la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, IZTAPALAPA: Jesús Hernández, Horacio Sánchez, Víctor Hernandez, Francisco Tzompanzi, Obed Chimal, Marcial y Celso.

A mi **Madre (Imelda Lozano H.)** y a mi **Padre (Marcos May P.)**

Gracias, por que me han dado todo a cambio de nada, por que con solo recordarles, tuve la confianza para seguir adelante y por que me enseñaron que la familia es lo más importante.

A mis **hermanos**: Lorena, Lucy, Juana, Martha y Carlos.

Gracias por su apoyo, por que siempre han significado ayuda y comprensión.

Gracias a : Juan Carlos López, Pedro Orea, J. G. Pacheco, J. Escobar y Gustavo Pérez, por su amistad y apoyo.

INDICE

RESUMEN	1
1.- INTRODUCCION	2
GENERALIDADES	
2.1.- PROCESO SOL-GEL	4
2.2.- ALUMINAS	14
2.3.- SILICO-ALUMINATOS	25
TECNICAS EXPERIMENTALES	
3.1.- PROPIEDADES TEXTURALES	29
3.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	33
3.3.- ANALISIS TERMICO	35
3.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)	37
3.5.- ACIDEZ (ADSORCION DE PIRIDINA)	39
3.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	42
3.7.- ACTIVIDAD (DESHIDRATACION ALCOHOL ISOPROPILICO)	44
3.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	46
3.9.- DIFRACCION DE RAYOS X	48
4.1.- SINTESIS DE ALUMINAS	50
RESULTADOS	
4.2.1.- PROPIEDADES TEXTURALES	52
4.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	60
4.2.3.- ANALISIS TERMICO	65
4.2.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)	70
4.2.5.- ACIDEZ (ADSORCION DE PIRIDINA)	71
4.2.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	75
4.2.7.- ACTIVIDAD (DESHIDRATACION ALCOHOL ISOPROPILICO)	79
4.2.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	80
4.2.9.- DIFRACCION DE RAYOS X	84
4.2.10.- DISCUSION	93
5.1.- SINTESIS DE SILICO-ALUMINATOS	99
RESULTADOS	
5.2.1.- PROPIEDADES TEXTURALES	100
5.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	103
5.2.3.- ANALISIS TERMICO	106
5.2.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)	110
5.2.5.- ACIDEZ (ADSORCION DE PIRIDINA)	111
5.2.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	116
5.2.7.- ACTIVIDAD (DESHIDRATACION ALCOHOL ISOPROPILICO)	120
5.2.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	122
5.2.9.- DISCUSION	126
6.- CONCLUSIONES	133
7.- BIBLIOGRAFIA	

RESUMEN

El presente trabajo comprende la preparación, caracterización y evaluación catalítica de soportes catalíticos a partir de alúmina y de silico-aluminatos amorfos. El método de preparación fue la síntesis por el método sol-gel.

La síntesis se realizó con precursores metálicos diferentes: etóxido, secbutóxido e isopropóxido de aluminio.

El trabajo se realizó en dos partes:

1).- Se estudió el efecto del precursor de aluminio y el efecto de la cantidad de agua adicionada en la síntesis de silico-aluminatos.

2).- Se estudió el efecto del precursor de aluminio en la síntesis de alúminas.

Los materiales preparados se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno, termodesorción programada de amoníaco, adsorción de piridina, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, y actividad catalítica (deshidratación de isopropanol).

Resultados importantes:

Las propiedades Fisico-químicas de las alúminas sintetizadas con etóxido de aluminio, son diferentes a las que presentan las alúminas sintetizadas con isopropóxido y secbutóxido de aluminio.

El tamaño de los grupos alcoxi modifica las propiedades ácidas, catalíticas y estructurales de los sólidos sintetizados.

La presencia de aluminios en posición pentagonal dentro de los silico-aluminatos mejora su actividad catalítica. El contenido de agua modifica las propiedades físicas y químicas de los silico-aluminatos sintetizados.

Cuando la alúmina se sintetiza con la mezcla secbutóxido más etóxido de aluminio se genera una estructura heterogénea, que es responsable de una mejor actividad catalítica.

1.- INTRODUCCION

El método sol-gel ha sido estudiado extensamente en los últimos años, sin embargo aún quedan muchas incógnitas por resolver.

El efecto de los precursores durante la síntesis ha sido estudiado en forma limitada y las investigaciones se encuentran dirigidas al estudio de tetraetóxido de silicio.

En investigaciones recientes, el uso de alcóxidos de aluminio está relacionado a secbutóxido e isopropóxido de aluminio. Sin embargo, el etóxido de aluminio se ha empleado con poca frecuencia.

El estudio del efecto de los precursores y el contenido de agua en la síntesis de silico-aluminatos es muy complejo y en realidad pocos artículos presentan estudios de actividad catalítica, acidez y resonancia magnética nuclear.

El efecto de la presencia de aluminio en posición tetraédrica, octaédrica y pentagonal dentro de los sólidos ácidos no ha sido determinado completamente.

El incremento en la demanda de catalizadores (silico-aluminatos y alúminas) a nivel mundial, sugiere la necesidad de mejorar sus propiedades fisicoquímicas, así como sus métodos de síntesis (1-6).

El presente trabajo contribuye a entender el efecto de precursores en las propiedades estructurales y químicas de las alúminas y silico-aluminatos sintetizados, así como el efecto del agua en la síntesis de silico-aluminatos.

Los temas desarrollados se mencionan a continuación:

Resumen e Introducción.- Se describen el resumen e introducción.

Consideraciones Generales.- Son descritos el método sol-gel y generalidades de las alúminas y silico-aluminatos.

Métodos de caracterización.- Son descritas las técnicas de caracterización: fisisorción de nitrógeno, termodesorción programada de amoníaco, adsorción de piridina, microscopia electrónica, resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, actividad catalítica (deshidratación de 2-propanol) y difracción de rayos X.

Síntesis de sólidos.- Son expuestos en forma detallada los métodos de preparación empleados en la elaboración de soportes: alúminas y silico-aluminatos.

Resultados y discusiones.- Se presentan los resultados de la caracterización de los soportes y de la evaluación catalítica, así como la discusión de los mismos.

Conclusiones.- Contiene las conclusiones.

Bibliografía.- Contiene la bibliografía.

GENERALIDADES

2.1- EL METODO SOL-GEL

El método SOL-GEL, consiste en la generación de redes las cuales se encuentran formadas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química, que principia a partir de una solución homogénea (alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis) conocida como SOL, la cual involucra una solución coloidal. Esta es descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å.

Un coloide es una suspensión, en la cual, la fase dispersa está formada por partículas tan pequeñas (1-1000nm) que la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones están dominadas por fuerzas a corto alcance, tales como las de atracción de Van der Waals y las cargas eléctricas superficiales. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido y una emulsión es una suspensión de pequeñas gotas de un líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides se pueden usar para obtener polímeros o partículas, de los cuales se pueden derivar materiales cerámicos. Si un monómero contiene más de dos enlaces, entonces no existen límites en la formación de la molécula. Por otra parte, un gel es una sustancia con una estructura atómica sólida continua, contenida en una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. La característica del gel no es obviamente el tipo de enlace: los geles poliméricos son eslabonados covalentemente, los geles se forman por enlaces de cadena y algunos geles particulares por fuerza de Van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles como en sistemas particulares o permanentes como en sistemas poliméricos (7).

Características de los Soles, Geles, Hidrogeles y Flóculos.

El término "Gel ó Hidrogel", es una forma coagulada de "Sol" donde las partículas del sólido encapsulan moléculas de agua. Las partículas del Sol presentan una gran energía superficial. El sistema tiende a minimizar esta energía a través del crecimiento o aglomeración de las partículas.

Existen tres tipos de aglomerados:

- Geles o hidrogeles.
- Flóculos y
- Precipitados masivos.

Tanto los hidrogeles como los flóculos se producen a partir de "Sol" formados por micelas. Estas micelas se mantienen separadas debido a las cargas eléctricas localizadas sobre su superficie. Estas cargas crean fuerzas de repulsión que impiden la coagulación de las micelas para formar estructuras multimicelares. Un ejemplo típico ocurre en una solución coloidal de sílica donde las micelas pueden medir entre 5 y 100 nm. Estas se forman a través de reacciones químicas de hidrólisis y polimerización/condensación de los monómeros de ácido silícico. La adición de un ácido a una solución de silicato de sodio produce ácido silícico, el cual se polimeriza a través de la formación de enlaces de hidrógeno (8). Seguidamente, estas especies de silicio son policondensadas en una red tridimensional por formación de enlaces siloxano dando lugar a micelas de carga superficial negativa. Los hidrogeles son móviles y estos se forman a través de un proceso de reticulación tridimensional de las micelas. Dentro de la estructura reticular del hidrogel quedan encapsuladas moléculas de agua. El crecimiento de estas partículas se produce por colisión o coalescencia.

La superficie de una partícula puede estar cargada positivamente o negativamente dependiendo de las condiciones de pH. A pH bajos de la solución, la superficie de la partícula está cargada positivamente. Cuando se incrementa el pH progresivamente, la superficie comienza a ser menos positiva y finalmente se carga negativamente. Sin embargo, la carga efectiva sobre la superficie está parcialmente neutralizada por los contraiones en solución. Esto se origina cuando se añade una base a una solución ácida durante la precipitación o cuando se agregan electrolitos durante el

envejecimiento del gel. La carga efectiva situada alrededor de la partícula en movimiento se denomina potencial zeta el cual determina la velocidad de gelificación. Si las partículas están fuertemente cargadas, se produce repulsión entre ellas. Por el contrario, si las partículas están cargadas débilmente la colisión entre ellas dan a lugar al fenómeno de coalescencia. La velocidad de gelificación es rápida cuando el pH de la solución se aproxima al punto isoeléctrico, es decir el pH donde el potencial zeta es cero (9).

La floculación de un Sol se obtiene por reducción o neutralización de las cargas localizadas sobre las micelas. Este proceso se efectúa bajo influencia de las fuerzas de Van der Waals. Los aglomerados resultantes dan origen a flóculos los cuales precipitan. La floculación es un fenómeno rápido cuya velocidad es comparable a aquella observada para la formación de precipitados. Para un Sol dado, las variables más importantes que controlan la floculación son: la concentración de la solución, la naturaleza de los iones y el pH. Las características físicas de los flóculos dependen de la velocidad de floculación y de la dimensión de las micelas en la solución de partida. Por lo general, los flóculos son más densos que los hidrogeles. Sin embargo, en ambos casos, las partículas elementales de los sólidos presentan la misma dimensión de la micela inicial. Entonces, la superficie de un sólido puede ser predeterminada por la medida del tamaño de la micela original. Para modificar la superficie de un flóculo o de un hidrogel, es necesario hacer crecer el tamaño de las micelas o aglomerados durante el curso de las operaciones de envejecimiento o maduración.

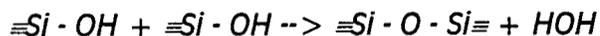
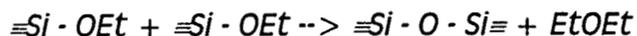
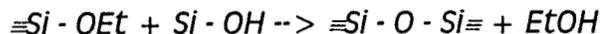
a).-Etapa de preparación del gel. Los reactivos (alcóxidos, ejemplo: tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$) se hidrolizan y condensan hasta formar el gel. Los alcóxidos están formados por un metal o metaloide rodeado por varios ligandos, los ligandos más comunes son los grupos alcoxi. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente. En la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcoxi ($\equiv Si - OEt$) y los grupos hidroxí ($\equiv Si - OH$) reaccionan para formar siloxanos ($\equiv Si - O - Si \equiv$), esta etapa determina la estructura de los geles y sus propiedades.

Las reacciones que se llevan a cabo son (10,11):

Hidrólisis



Condensación.



Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente y generalmente no se llega a la formación de ácido ortosilícico $[\text{Si(OH)}_4]$. Las reacciones son muy sensibles a los siguientes factores experimentales (12-17):

- a) Temperatura de reflujo.
- b) pH.
- c) Concentración de agua.
- d) Tipo de radical alquilo (R).
- e) Naturaleza del disolvente
- f) Tiempo de reacción.

El mecanismo que sigue a la reacción, es una sustitución nucleofílica (medio básico o neutro) o una sustitución electrofílica (medio ácido) tipo ($\text{S}_{\text{N}}2$), en donde el silicio es protonado rápidamente durante la primera etapa y, posteriormente, atacado por la molécula de agua, generando como subproducto el alcohol correspondiente, en este momento se forman los intermediarios etoxi ($\equiv\text{Si-OEt}$) e hidroxilo ($\equiv\text{Si-OH}$), los cuales después polimerizan.

La condensación es de gran importancia en la gelificación, ya que, dependiendo de las condiciones a las cuales se lleva la reacción, se puede obtener la precipitación y la formación del gel. Cuando se lleva a cabo la hidrólisis, se pueden formar oligómeros cíclicos, en donde un grupo hidroxilo se incorpora a la molécula, u oligómeros acíclicos con dos grupos hidroxilo dentro de la molécula, el camino que siga la reacción depende del factor *impedimento estérico*. Al llevarse a cabo la condensación, nuevamente

se tendrá un polímero cíclico o acíclico, dependiendo del intermediario con el cual reaccione.

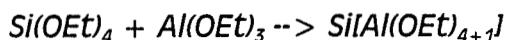
b).- Etapa de postgelación. Esta etapa se presenta después de que se ha formado el gel e incluye todos los fenómenos que ocurren durante el secado y la calcinación del gel: evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación con cambios estructurales y microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará posteriormente en un sólido poroso llamado Xerogel (18).

Reacciones con alcoholes.- Cuando los alcóxidos se disuelven disueltos en su alcohol correspondiente, se considera que el disolvente es un medio inerte y no interviene en el proceso químico; pero si son disueltos en alcoholes con diferente radical orgánico, el alcohol interactúa con el alcóxido y cambia sus propiedades originales. En el segundo caso, puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, llamado *reacción de alcoholólisis*, que se representa de la siguiente manera:



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholólisis son aprovechadas para lograr una mayor homogeneidad, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores.

Asociación molecular. Se considera como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes. Dislich propone que especies polinucleares se forman por:



La reacción entre alcóxidos de elementos con diferentes electronegatividades es posible cuando éstos son capaces de ampliar su número de coordinación y formar complejos.

Secado.

El secado se describe como la operación de eliminación de agua o solvente de los poros del sólido. Esta operación es crítica para hidrogeles que contienen hasta 90% en peso de agua. Durante la operación de secado debe mantenerse un control de la velocidad de evaporación de agua a fin de evitar una fuerte disminución del volumen poroso.

El secado se efectúa generalmente en el dominio de temperatura 30-150°C. En esta etapa se producen transformaciones físicas, químicas y mecánicas las cuales modifican profundamente la estructura del hidrogel. Las partículas constituyentes del gel se someten a fuertes tensiones capilares las cuales disminuyen con el incremento del diámetro de poro.

En ausencia de transformaciones hidrotérmicas, el volumen de las partículas permanece constante y la superficie del sólido cambia ligeramente durante la operación. Sin embargo, el volumen de poro disminuye, y dado que las dimensiones de los poros en el hidrogel o flóculos son pequeños, la densidad aumenta con la disminución del volumen de poro.

En la práctica, es posible reducir las fuerzas capilares y por lo tanto, reducir las modificaciones texturales del Xerogel. El tamaño de partícula en el hidrogel podría ser aumentado a través de la maduración o envejecimiento, o simplemente, reemplazando el agua por un líquido con menor tensión superficial (alcohol), a fin de que el volumen de poro del gel seco aumente. En ciertos casos, las fuerzas de repulsión producidos por los enlaces químicos y las cargas electrostáticas podrían prevalecer sobre las fuerzas producidas por la tensión superficial. Para algunos geles de silica-alúmina, se observa un incremento en el volumen de poro durante el secado.

Las variables operacionales que gobiernan el proceso de formación de los Aerogeles son: la temperatura, la presión parcial de agua, el tiempo de secado, el tamaño de las partículas del gel de partida, la naturaleza del solvente micelar. El control de la velocidad de evaporación es mucho más fácil en equipos de gran escala.

Ventajas del método Sol-Gel.

El método sol-gel es una nueva alternativa en la preparación de catalizadores o soportes metálicos. Algunas de las ventajas potenciales que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis son las siguientes:

1. Mayor homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos.
2. Mejor control microestructural de las partículas metálicas.
3. Areas específicas (BET) altas.
4. Mejor estabilidad térmica de los metales soportados.
5. Distribución de tamaño de poro bien definida.
6. Facilidad en la adición de elementos en los materiales.
7. Un excelente control en la hidroxilación del soporte.

Aplicaciones del proceso sol-gel.

Los alcóxidos comercialmente disponibles a precios relativamente bajos, son los que se utilizan en la industria como los alcóxidos de silicio, titanio, aluminio, magnesio, circonio, y sodio, los cuales tienen aplicación en muchos campos (19).

El proceso sol-gel se utiliza para la fabricación de un gran número de compuestos y para la obtención de fibras ópticas (20).

A pesar de las contracciones que sufre el sólido durante el secado y calcinación, los recubrimientos finos no se rompen si la preparación de la superficie es adecuada, y la película que forma el gel se contrae en la dirección del polímero y no transversalmente.

Otra de las aplicaciones es los recubrimientos antirreflejantes controlando el depósito de capas de silicatos y borosilicatos.

El desarrollo de nuevos óxidos cerámicos superconductores con una temperatura de transición de superconductividad, arriba de 90 °K crea una necesidad inmediata para el control de la ultrahomogeneidad en las cerámicas (21).

Por otra parte, otra de las aplicaciones es la síntesis de soportes para catálisis y catalizadores metálicos con alta área específica y propiedades catalíticas superiores a las que presentan catalizadores tradicionales, así como una alta resistencia a la autodesactivación del metal activo.

Efecto de la relación agua/alcóxido.

La gelación de alcóxidos está influenciada por muchos factores durante la síntesis, por ejemplo en el caso de TEOS (22):

- 1).- El tiempo de gelación es mayor cuando se utilizan concentraciones mayores de alcohol.
- 2).- El tiempo de hidrólisis es inversamente proporcional a la concentración de HCl.
- 3).- El tiempo de gelación a 50 ° C, es menor que cuando se utiliza una temperatura de 25° C.
- 4).- El tiempo de gelación es mayor con una menor concentración de NH₄OH.
- 5).- En presencia de NH₄OH, el tiempo de gelación es mayor cuando se tiene una menor concentración de agua.

En estudios sobre alcóxidos de Sílice, cuando se utiliza NH₄OH, el tiempo de gelación disminuye al aumentar cantidad de agua durante la síntesis (23,24). Por lo que es posible controlar el grado de hidrólisis mediante el uso de cantidades apropiadas de agua (25).

T. Kawaguchi y colaboradores (26) realizaron varios experimentos en los cuales mezclaron TEOS y agua y agitaron hasta obtener una emulsión, con un gel de partículas esféricas. Entonces lograron dispersar el TEOS en la solución y el TEOS que no logro hidrolizarse se precipitó en el fondo del matraz. Los resultados obtenidos por ellos, muestran que una relación H₂O/TEOS < 2 fue insuficiente para una hidrólisis completa. Cuando utilizaron una relación H₂O/TEOS = 4.5, no se observo precipitado, lo que significa que existió una hidrólisis completa.

La hidrólisis y condensación de alcóxidos lleva a la formación de oligómeros los cuales tienden a adquirir la mayor coordinación posible. La formación de los oligómeros puede ser controlado por la relación H₂O/alcóxido, en presencia de agua en exceso todos los grupos alcoxi forman polímeros tridimensionales (27).

En otros estudios de gelación de soluciones con tetrametoxisilano, en los cuales se utilizó diferentes cantidades de agua, mostraron que con el aumento en la cantidad de agua existe una disminución en el tamaño de partícula del gel (28).

En una reacción con una cantidad de agua menor que la estequiométrica, la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia se obtienen oligómeros lineales en lugar de ramificados. Cuando la relación $H_2O/alcóxido$ es mayor que la estequiometría, la hidrólisis es completa (27).

Con relaciones agua/alcóxido menores a las estequiométricas se obtienen poros con diámetros pequeños, mientras que a relaciones agua/alcóxido mayores que la estequiométrica se obtenían poros de diámetros mayores. También el área específica alcanza un máximo cuando la relación agua/alcóxido es cercana a la estequiométrica (27).

Efecto del precursor alcóxido.

Los alcóxidos pueden ser considerados como derivados de alcoholes o derivados de hidróxidos de metales o ácidos inorgánicos. Los alcóxidos muestran una gran variedad de propiedades físicas y a continuación se muestran algunos aspectos que deben tenerse en cuenta (29):

- 1).- La formación de oligómeros debido a la expansión de la coordinación del metal.
- 2).- El efecto electrónico de los grupos alquil sobre el átomo de oxígeno: esto puede ser modificado por la polaridad intrínseca de los enlaces M-O, a través de la donación o substracción de la carga electrónica.
- 3).- El porcentaje del carácter iónico de el enlace M-O debido a las diferencias electronegativas entre el oxígeno y el elemento M.

La reactividad química de los alcóxidos metálicos depende de la carga positiva del metal. Como regla general la electronegatividad de los átomos metálicos decrece y la reactividad química de los alcóxidos aumenta en la parte baja de la Tabla Periódica (27).

Aelion y colaboradores (30) investigaron las constantes de velocidad de hidrólisis de varios alcóxidos de Silicio y encontraron evidencias de que la velocidad de hidrólisis decrece con el aumento del tamaño de los grupos alcoxí. Lo anterior es debido probablemente a los efectos estéricos. También existen resultados semejantes de hidrólisis y polimerización de $Si(OR)_4$ (R = Me, Et, Bu) en los tiempos de gelación y propiedades de los geles (31).

C. Bradley y colaboradores (32), observaron el efecto del precursor durante el método de preparación. Cuando utilizaron n-propóxido de Titanio

obtuvieron un producto más cristalino que cuando utilizaron isopropóxido de Titanio (33).

En general parece que la velocidad de reacción de los alcóxidos de Titanio decrece con el tamaño de del grupo alcoxi, aumentando su reactividad en el siguiente orden: Terciarios < Secundarios < Normales.

Yoldas (34) estudió el efecto de los grupos alcoxi sobre la morfología final de los geles. El encontró que los alcóxidos que contienen diferentes grupos alcoxi, llevan a diferentes morfologías, tamaños de partícula y transformación de fases a diferentes temperaturas. Sin embargo, estos efectos son difíciles de correlacionar con los mecanismos de hidrólisis.

Yoldas (35), también estudio la hidrólisis de $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$ y $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ en exceso de agua, con agitación vigorosa y a dos diferente temperaturas. Los grupos $\text{AlO}(\text{OH})$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultaron como productos de la reacción. observó que el hidróxido que fue formado inicialmente fue muy inestable, existiendo en un estado menos condensado, presentando una conversión ligeramente mayor cuando se utilizó butóxido de aluminio.

Los alcóxidos contienen enlaces que deberían ser polares en vista de la fuerte naturaleza electronegativa del oxígeno (electronegatividad de 3.5 en la escala Pauling). Sin embargo, excepto por los metóxidos, la mayoría de los alcóxidos muestran un alto grado de volatilidad y solubilidad en disolventes orgánicos. Existen 2 factores, han sido postulados para explicar la atenuación de la polaridad del enlace metal-oxígeno, el efecto inductivo (el cual aumenta con la ramificación del grupo alcoxi) y la formación de oligómeros en el alcóxido (36).

El efecto del precursor de aluminio en silico-aluminatos ha sido poco estudiado (37). J. Wu y P.F. James (38) prepararon silico-aluminatos con TEOS y TMOS con secbutóxido de aluminio, encontraron que el efecto estérico es de gran importancia en la hidrólisis. El uso de grupos alcoxi complejos retardan la hidrólisis, pues los grupos alcoxi largos tienen un efecto negativo en la velocidad de hidrólisis. Ellos encontraron que los silico-aluminatos presentan una mayor homogeneidad cuando se utilizan alcóxidos con grupos alcoxi más cortos.

2.2.- ALUMINA

Dentro de los compuestos de uso más difundido en la catálisis, se encuentra el trióxido de aluminio (Al_2O_3) mejor conocido como alúmina.

La alúmina tiene la ventaja de que no se reduce con hidrógeno, tiene elevada área específica y temperatura de fusión alta.

Pines y Hang (89) establecieron que la alúmina activada muestra una acidez intrínseca, a la cual se le atribuye la actividad catalítica.

Las formas de alúmina con mayor actividad catalítica son la alúmina gamma y la alúmina eta. Los estudios (39) sobre el control de la estructura de la alúmina, muestran que la variación de la acidez es función del área superficial y del nivel en el contenido de grupos OH.

Las alúminas que están totalmente hidratadas contienen acidez tipo Brönsted y poca de tipo Lewis.

La actividad y acidez máxima de estos materiales se obtiene a temperaturas de calcinación intermedias (400-700 °C); en este intervalo existen cantidades balanceadas de sitios Brönsted y Lewis. Las alúminas requieren cierta cantidad agua en su estructura en forma de hidróxidos para ser más eficientes catalíticamente (89).

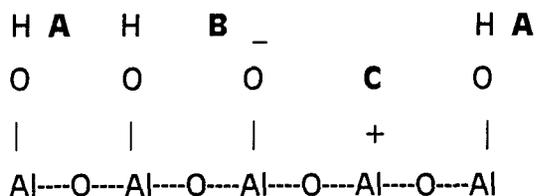
Estructura superficial:

Dependiendo de las condiciones de preparación, en la superficie de la alúmina estarán presentes otros componentes, por ejemplo óxido de fierro, sulfatos, óxido de sodio, etc. Se ha estudiado el efecto de este tipo de impurezas, por ejemplo; pequeñas cantidades de Na_2O disminuyen la actividad catalítica de la alúmina en la deshidratación de propanol.

La alúmina adsorbe agua, como iones OH^- o como moléculas de agua en la superficie. Cuando la alúmina se expone a vapor de agua a temperatura ambiente, esta adsorbe agua como moléculas no disociadas unidas por puentes de hidrógeno en la superficie. A presiones de vapor elevadas, se adsorbe agua en multicapas, pero esta agua puede separarse fácilmente secando a 120°C (59,40).

A altas temperaturas los iones OH^- son expulsados gradualmente como agua, pero de 800-1000 °C, todavía quedan iones OH.

Se puede esperar que la alúmina parcialmente deshidratada posea 3 tipos de sitios de adsorción: los iones aluminio que son sitios ácidos de Lewis de considerable fuerza, los iones óxido que son sitios básicos de Lewis débiles y los grupos hidroxilo con diferente densidad electrónica que son sitios ácidos de Brönsted, de cuya concentración dependen las propiedades catalíticas y adsorptivas de la alúmina (41,42). Estos sitios se muestran enseguida:



Siendo: **A** = Grupos hidroxilo superficiales

B = Ion óxido

C = Ion aluminio expuesto

La estructura de las alúminas

Los productos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son obtenidos por sobrecalentamiento de $\text{AlO}(\text{OH})$; donde n disminuye con la severidad de la calcinación (43).

Nomenclatura

En los últimos años se ha desarrollado intensamente el estudio de la alúmina; actualmente, con la ayuda de técnicas avanzadas, se han resuelto la mayor parte de las incógnitas que hasta hace poco se tenían. Una de ellas es la identificación de un gran número de formas cristalinas de la alúmina, a las que se distinguen por medio de letras griegas y de acuerdo a la clasificación que de ellas se ha hecho, basándose en la temperatura a la cual se obtienen a partir de los trihidróxidos.

A altas temperaturas (1100°C) se forma la alúmina alfa. Cuando la boehmita es mantenida a 40°C se convierte en bayerita, una forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Si este producto es calcinado, se forma el compuesto denominado alúmina eta. Al calcinarlo a una temperatura aún más alta produce el compuesto alúmina teta, que calentado a temperaturas que excedan los 1000°C , se convierte en alúmina alfa (Figura 2.2.1)(43).

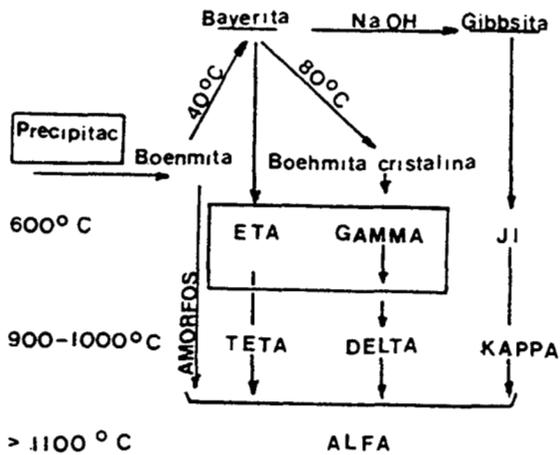


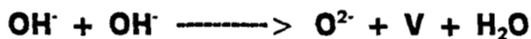
Figura 2.2.1.- Diferentes tipos de alúminas.

Cuando la bayerita es mantenida a 80°C puede ser convertida aparentemente en una forma mucho más cristalina de boehmita, denominada boehmita cristalina. Si este precipitado es calcinado después de ser filtrado y lavado, se convierte en alúmina gamma y alúmina delta, que son muy parecidas pero no idénticas a las alúminas eta y teta.

Si la bayerita es mantenida en NaOH acuoso, se forma la gibbsita. Esta es convertida en las alúminas ji y kappa, como formas deshidratadas. Los compuestos importantes para la catálisis son las alúminas eta y gamma, pues presentan: una elevada área específica, estabilidad a la temperatura y acidez de superficie susceptible a ser controlada (43).

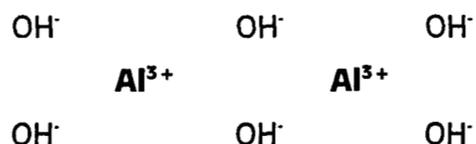
En general se puede afirmar que el área específica se incrementa con el decremento de la cristalinidad. La conservación de la red de oxígeno durante la deshidratación, sugiere que el desplazamiento catiónico en la red es el mecanismo más importante en la formación de los diferentes tipos de alúminas. Durante la difusión de iones aluminio a través de la red de Oxígeno, hay acomodamientos temporales de los iones aluminio, sin que estas formas pertenezcan a nuevos tipos de alúmina.

Las reacciones de deshidratación que convierten los hidróxidos hasta los óxidos pueden ser resumidas así:



Donde V, representa un espacio aniónico. Si 2 hidróxidos de la superficie interactúan entre ellos, el O^{2-} de uno y el espacio aniónico de la otra unidad llegan a ser parte de la estructura. La reacción resulta en la eliminación de H_2O del sólido (43).

La primera variación catalíticamente importante es la formación de la $AlO(OH)$ (boehmita). Esta reacción conduce a un cambio en la orientación de los iones Al^{3+} . Ello ocurre en filas paralelas, con filas de sitios vacíos octaédricos en medio de las filas de iones Al^{3+} . La orientación puede ser visualizada siguiendo la primera construcción infinita de cadenas, mostrada en el siguiente arreglo:



En la Figura 2.2.2; se muestran dos arreglos de estas cadenas y la representación de las cadenas juntas en forma tridimensional es mostrada en la Figura 2.2.3.

La estructura está formada por dobles cadenas paralelas una de la otra. El arreglo de los planos de aniones son ahora mezclados con O^{2-} y OH^- , y los iones Al^{3+} aparecen en filas paralelas a la cadena, todas las otras filas sobrantes están vacías.

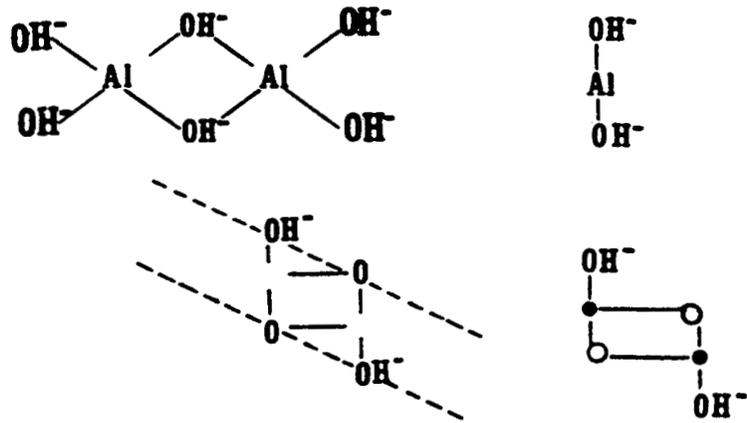


FIGURA 2.2.2.- Estructura de la boehmita: Relación entre la cadena doble en Al O(OH) y la cadena simple en Al (OH)_3 .

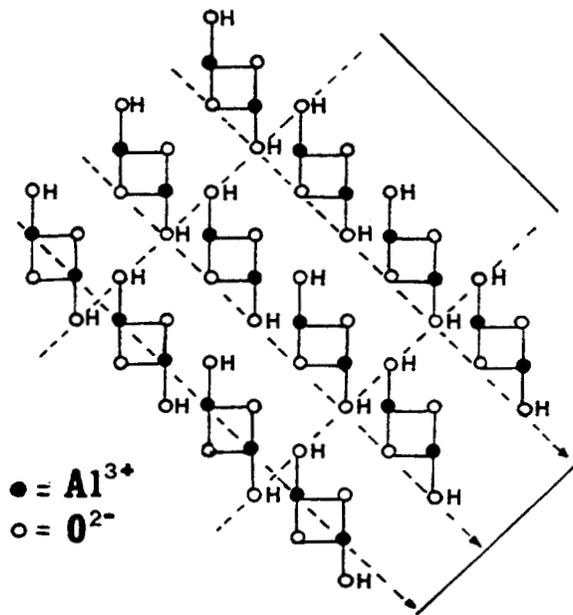


FIGURA 2.2.3.- Estructura de los cristales de boehmita: Arreglo de cadenas dobles, Al O(OH) .

Oxidos de Aluminio intermedios.- Durante la deshidratación ocurren 2 cambios importantes (44).

1).- El arreglo cambia de hexagonal a cúbico.

2).- La posición octaédrica interacciona con la tetraédrica y existe un alojamiento de cationes en la posición tetraédrica.

Los óxidos de aluminio son miembros de los óxidos binarios en el que el arreglo del oxígeno es del tipo cúbico, donde los cationes están situados de tal forma que uno de ellos prefiere la posición tetraédrica y el otro la posición octaédrica (45).

Estructura de las alúminas eta y gamma

Las fórmulas de las alúminas eta y gamma son conocidas formalmente como:



En las cuales algunos iones Al^{3+} presentan posición tetraédrica.

Los protones están localizados en la superficie como grupos OH. Uno de cada 8 iones O^{2-} está, por lo tanto, en la superficie como OH. Esto está de acuerdo con las áreas observadas en las alúminas eta y gamma ($\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$) y con sus estructuras que contienen una gran cantidad de agua atrapada (43).

Las distintas formas de alúmina hidratada, tal como la alúmina eta, tienen proporciones diferentes de iones Al^{3+} tetraédricos u octaédricos y diferentes simetrías de ocupación del Al^{3+} en las posiciones octaédricas y tetraédricas disponibles. Con lo que se conoce, es imposible el desarrollo de un modelo concluyente de las posiciones de ocupación de los cationes.

Se cree, generalmente, que la alúmina eta contiene relativamente más iones tetraédricos Al^{3+} que la alúmina gamma. Lippens (44) propuso los modelos de las alúminas eta y gamma, mostrados en la Figuras 2.2.4. y 2.2.5.

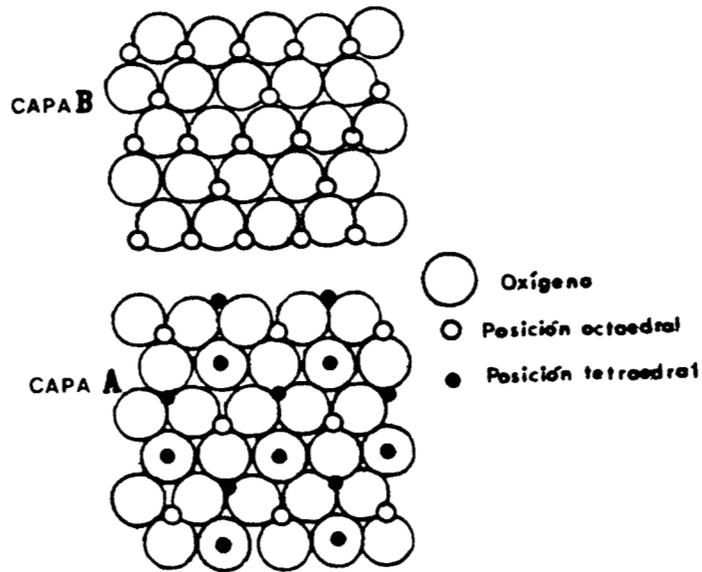


FIGURA 2.2.4.- Estructura de la alúmina eta, mostrando la posición octaédrica y tetraédrica del Al^{3+} .

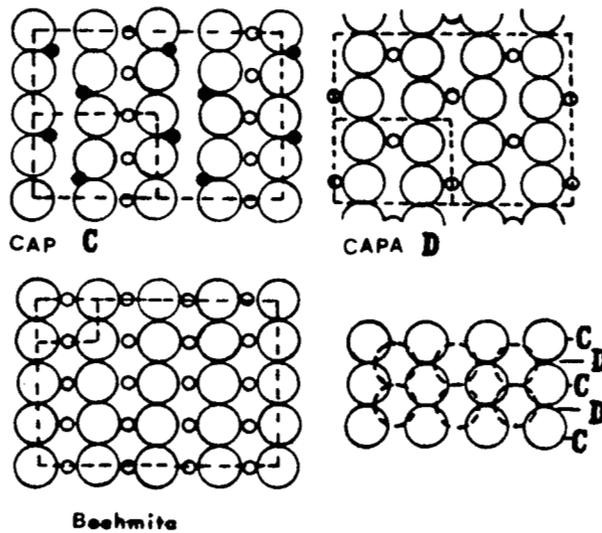


FIGURA 2.2.5.- Estructura de la alúmina gamma, mostrando la posición octaédrica y tetraédrica de Al^{3+} .

Las capas de oxígeno del arreglo de la alúmina eta, son mostrados en la Figura 2.2.4. La cual presenta 2 tipos de arreglos de los iones Al^{3+} , en el plano 111.

Un arreglo (la capa B) tiene iones Al^{3+} localizados únicamente en posiciones octaédricas (Figura 2.2.4.). El otro arreglo, (la capa A), es obtenido del arreglo anterior, pero transfiriendo dos tercios de los cationes desde la posición octaédrica a la posición tetraédrica. La estructura resultante es un apilamiento **A B A B...**

La estructura de la alúmina gamma, es visualizada más fácilmente si consideramos el plano 110 del cristal, el cual está orientado a un ángulo del plano 111. Nuevamente se tienen dos tipos de capas, denominadas como capas C y D (Figura 2.2.5.). La capa D tiene solamente iones Al^{3+} localizados octaédricamente y la capa C tiene sitios tanto tetraédricos como octaédricos. El apilamiento de la estructura es **C D C D...**

La característica estructural más importante de la alúmina en catálisis es su superficie y como la alúmina se encuentra en forma de laminado, es muy probable que sólo predomine un tipo de plano en su superficie.

De acuerdo con Lippens (44) la alúmina eta, presenta planos 111 y la alúmina gamma, presenta planos 110. Estas diferencias son de gran importancia en la aplicación de la alúmina en procesos catalíticos; la alúmina gamma, es la más adecuada para la hidrosulfuración catalítica, mientras que la alúmina eta, es la más apropiada para la reformación catalítica. Además, la alúmina eta es la más ácida de las dos, debido a su mayor densidad de Al^{3+} en la superficie en lugares tetraédricos.

Las alúminas teta y delta, son similares a las alúminas eta y gamma respectivamente, esto parece ser cierto para la alúmina delta, pero no para la teta, ya que ésta tiene una estructura similar a la estructura de la boehmita. Esto se explica considerando que los iones Al^{3+} se encuentran en doubles filas llenas, separadas por filas vacías de posiciones octaédricas.

Aplicaciones de la alúmina

Algunas de las principales características de la alúmina son: primero, que es anfotérica, es decir que puede actuar como un ácido en un medio básico o como base en un medio ácido; por ejemplo, en el aluminato de sodio la alúmina se encuentra en su forma aniónica y en el cloruro de aluminio se encuentra en forma catiónica. Segundo, la alúmina tiene punto de fusión alto, arriba de 2000°C, esta característica es importante para que se utilice como soporte catalítico. El punto de fusión alto la identifica como un óxido refractario, característica importante para poder eliminar partículas incrustadas en el material (45).

Otra característica de la alúmina es que, en la fase alfa-alúmina, es un material extremadamente duro, ocupando el segundo lugar en la escala de dureza, solo superada por el diamante, esto le permite ser estable a altas temperaturas, a altas presiones y ser muy resistente en condiciones abrasivas.

El estudio de las alúminas es de mucho interés en la industria química por ser un material de múltiples aplicaciones. Dentro de los usos más importantes de la alúmina en la industria, se encuentra la producción de compuestos como aluminio metálico, cerámicos, abrasivos, agentes lustrosos, refractarios, pigmentos, medicinales, etc. Por otro lado, también se usa como adsorbente, soporte catalítico y catalizador (114). El mercado de adsorbentes y soportes para catalizador representa una cantidad anual de miles de toneladas.

A continuación se mencionan algunos de los procesos en los que interviene la alúmina, ya sea como catalizador o como soporte(39, 46-48):

Dentro de las reacciones de hidratación, actúa como catalizador en:

Etileno.	----->	Etanol (300 - 400°C), (1 atm.). Acetaldehido (7 atm).
Buteno Penteno Hexeno	----->	A sus respectivos alcoholes (T = 300°C).
Acetileno	----->	Acetaldehido (160 - 250 °C). Acetona (400 - 450°C).
Eter dietílico.	----->	etanol (250 - 330°C).

Actúa como soporte en:

(CH ₂ = CHCH ₂)O	----->	CH = CHCH ₂ OH.
Oxido de etileno.	----->	etilen glicol.
2 cloro 2 buteno.	----->	metil etil cetona.

Dentro de las reacciones de oxidación podemos citar las siguientes:

Como soporte.	Benceno.	----->	anhidrido maleico.
Como soporte.	Benceno.	----->	fenol.
Como catalizador.	Naftaleno.	----->	Naftoquinona.
Como soporte.	α-metil naftaleno.	----->	anhidrido ftálico
Como catalizador.	Metil ciclopentano.	----->	anhidrido maleico.
Como catalizador.	Tetrahidro naftaleno.	----->	anhidrido maleico. Anhidrido ftálico.
Como catalizador.	furfural.	----->	anhidrido maleico.
Como soporte.	propileno.	----->	acroleina.

También podemos encontrar a la alúmina actuando como catalizador en el intercambio hidrógeno-deuterio, en la deshidratación de alcoholes, en el desintegración de cumeno, en las reacciones de isomerización, alquilación, desintegración catalítica, hidroreformado, etc; además de los procesos industriales en los cuales actúa como co-catalizador, siendo el caso de aluminio-silicatos, aluminio-molibdatos, etc (44,118).

2.3.- Silico-aluminatos

Los óxidos mixtos se preparan con el objetivo de obtener efectos sinérgicos, para producir un sólido con mejores propiedades a las de la combinación lineal de sus constituyentes (50). El aumento en la actividad y en la selectividad en los óxidos mixtos está determinado por la formación de defectos en superficie, y a la formación de centros ácidos Brønsted fuertes, debidos al efecto que ocurre cuando las estructuras tienden a mantener sus cargas balanceadas. Muchas investigaciones muestran que el mezclar dos óxidos origina que las propiedades ácido-base de los componentes se aproximen al que se encuentra en mayor concentración. Para explicar los aumentos de actividad se ha propuesto que la acidez se debe no solo a la fuerza si no también a la densidad de los sitios ácidos (51). El planteamiento anterior, nos indica que es posible variar la fuerza ácida (dentro de los parámetros dados por la regla del mezclado) pudiéndose cambiar la composición de superficie por efecto de las condiciones de preparación.

Tanabe y colaboradores (52) desarrollaron una hipótesis sobre como se genera la acidez de óxidos binarios, con esta hipótesis ellos predicen que los óxidos binarios muestran propiedades ácidas (Brønsted o Lewis). Mediante esta hipótesis se puede decir que la generación de acidez es debida a un exceso de carga negativa o positiva en la estructura de un óxido binario. El modelo está de acuerdo con los siguientes postulados:

- 1.-** El número de coordinación de un elemento positivo de un óxido metálico y de un óxido metálico presente se mantiene aun cuando se mezcle.
- 2.-** El número de coordinación de un elemento negativo (oxígeno o del componente principal del óxido) se mantiene para todos los oxígenos en el óxido binario.
- 3.-** Las propiedades fisicoquímicas de la sílice cambian, cuando en la red se encuentra presente el aluminio, formando los silico-aluminatos.
- 4.-** Los iones silicio y aluminio interactúan entre sí por que ambos muestran características semejantes, pues los dos pueden asumir una coordinación de 4 con el oxígeno y ambos tienen aproximadamente el mismo diámetro atómico. El ion aluminato $Al(OH)_4$ tiene una geometría semejante al $Si(OH)_4$, por lo que puede intercambiarse en la superficie de la sílice.

5.- Los silico-aluminatos amorfos tienen una elevada estabilidad térmica y elevada área específica, sin embargo su utilización ha disminuido debido a la selectividad hacia productos secundarios.

6.- Los silico-aluminatos son amorfos a temperaturas por abajo de los 550°C y presentan cristalinidad arriba de los 800°C.

7.- La actividad máxima de un silico-aluminato debería corresponder a una relación 1:1 de los componentes. Sin embargo esto no ocurre debido a la heterogeneidad de los métodos de preparación (51). Los silico-aluminatos que contienen un 30% de alúmina poseen una acidez y actividad máxima y una gran cantidad de átomos de aluminio tetracoordinado.

Thomas y Trambouze (51,53) proponen la existencia de una sustitución isomórfica de átomos de silicio tetravalente por átomos de aluminio equivalente y el exceso de carga negativa creado, es neutralizado por un protón, lo que le da al sólido la acidez de tipo Brønsted. Otras hipótesis proponen que las estructuras silicoaluminicas tienen una parte aniónica ácida (activa en catálisis) y otra catiónica (inactiva en catálisis).

Ryland y colaboradores (54) proponen que el aluminio tetracoordinado dentro de la red de sílice tiene sus oxígenos situados en los vértices de los tetraedros AlO_4 , que son muy móviles debido a las tensiones dentro del sólido. El aluminio puede perder un oxígeno que lo lleva a coordinación de 3 y a una acidez Lewis.

Los silico-aluminatos preparados por el método sol-gel son de gran interés, por que se consideran químicamente homogéneos, en relación con los silico-aluminatos preparados por métodos convencionales de preparación.

Los sitios activos ácidos en los cuales se inicia la formación del complejo activado ó estado de transición, pueden ser protones vinculados a la estructura, a través de oxígenos que sirven de puente a los sitios metálicos tetraédricos estructurales, denominados sitios T, en cuyo caso se les designa como sitios Brønsted $[T1-OH-T2]$. En silico-aluminatos si T1 es Al, T2 debe ser Silicio. Es decir, la estructura $T1-O-T2$ debe estar cargada negativamente para que puedan existir protones que hagan el balance de la carga estructural. Es decir, por cada átomo de Al estructural deberá existir un sitio Brønsted potencial (55). En coordinación tetraédrica normal, análoga a una hibridación sp^3 , el ángulo $T1-OH-T2$ se aproxima a 120°, la estructura es muy estable y el enlace O-H posee un carácter predominante covalente (protón de

baja labilidad). Al aumentar el ángulo T1- OH -T2 la inestabilidad de este fragmento se incrementa y el enlace O-H se hace más iónico (disminuye la energía de desprotonación). En silicoaluminatos, ello ocurre cuando aumenta la proporción relativa de Silicio en los sitios T, debido a que la distancia Si - O (1.61 Å) es menor que la distancia de enlace Al-O (1.74 Å). Por otra parte, la electronegatividad promedio de la estructura se incrementa al aumentar la proporción de Silicio, por ser este átomo más electronegativo que el Al (SSI = 2.84 y SAL = 2.22). Ello implica que la carga parcial positiva de los protones asociados a la estructura aumentará, incrementándose el carácter iónico del enlace OH y la labilidad de los sitios Brönsted, cuando se disminuye el contenido de átomos de Al. Experimentalmente, se observa por espectroscopia infrarroja un desplazamiento de la frecuencia de estiramiento del enlace O-H (alrededor de 1650 cm⁻¹) hacia valores menores en la medida en que se incrementa la relación Si/Al en silico-aluminatos. Si en las cercanías de un sitio Brönsted existiera un centro deficiente en electrones (sitio ácido Lewis), la densidad electrónica del enlace O-H se desplazaría por inducción hacia dicho centro, vía átomos de oxígeno estructural, haciendo aún más lábil el protón. Se dice entonces que se crea un sitio de actividad mejorada por el sinergismo Brönsted-Lewis, denominado también por algunos autores como sitio superácido.

La especie intermedia o estado de transición que se propone durante la transformación de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos es un carbocatión. La estabilidad de este intermediario, es decir, la facilidad con la que puede ser formado, dependerá de la mayor fuerza ácida del sitio activo (mayor labilidad del protón). Obviamente, mientras mayor sea la facilidad de formación del estado de transición, mayor cantidad de moléculas por unidad de tiempo se transformarán. Es decir, el sitio poseerá un mayor *turnover* (mayor actividad específica). No obstante, la actividad global (y la conversión), proporcional a la constante de velocidad dependerá, no solamente de la fuerza de los sitios (energía de activación) sino de su concentración (factor pre-exponencial en la ecuación tipo Arrhenius):

$$k = k_0 \exp [-E_a/rt]$$

La actividad de un catalizador depende tanto del número de sitios como de la fuerza de los mismos. Un catalizador generalmente posee sitios de diferente fuerza o actividad específica y para una completa evaluación debe obtenerse una distribución aproximada de los mismos. Con lo anterior,

se puede racionalizar las curvas tipo volcán, que se obtiene normalmente cuando se representa la actividad o un parámetro proporcional a ésta, como la conversión o la constante de velocidad, en función de la composición (por ejemplo, número de átomos Aluminio).

Inicialmente, al disminuir la concentración de átomos Al, aumenta la fuerza, parámetro dominante que hace aumentar la actividad. Luego, cuando la fuerza de los sitios alcanza su máximo, el factor predominante será la concentración de sitios, la cual disminuirá con el descenso del número de átomos de aluminio (50).

Los catalizadores de desintegración catalítica poseen como fase, silico-aluminatos. Al disminuir el número de átomos de aluminio, por debajo de su valor óptimo, se sacrifica un poco la actividad, pero se gana en selectividad hacia productos de mayor octanaje y productos líquidos. En la industria petrolera de refinación se dice que tales catalizadores *mejoran la selectividad a coque y gas* (se quiere decir lo contrario, es decir, conducen a menor coque y gases). La explicación clásica para entender el incremento en octanaje con una disminución de la concentración de sitios, se basa en el hecho de que las reacciones bimoleculares responsables de la formación de coque y desaparición de olefinas (por ejemplo, transferencia intermolecular de hidrógeno), se minimizan a baja concentración de sitios. Otra explicación alternativa ofrecida, se refiere al hecho de que al incrementarse la fuerza y hacerse más aislados los sitios activos, las reacciones de desintegración se favorecen con relación a las de transferencia de hidrógeno por poseer las primeras, mayor energía de activación. Ninguna de las dos explicaciones parece ser completamente satisfactoria, ya que el incremento del octanaje con la disminución de la concentración de sitios, es más rápido, cuando ya la fuerza ácida ha alcanzado su máximo y los sitios activos están completamente aislados. Una tercera explicación se basa en la disminución de la capacidad polarizante (aumento de la hidrofobicidad) de los silico-aluminatos, al disminuir la fracción de Al estructural. La adsorción de las olefinas, responsables del mayor octanaje, se vería desfavorecida en comparación con la de las parafinas en superficies más hidrofóbicas, por ser las olefinas moléculas más polares.

TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.1.- PROPIEDADES TEXTURALES

Adsorción física.

Aún cuando la adsorción física no tiene una gran relevancia directa en catálisis, es un instrumento necesario para caracterizar las superficies sólidas de los catalizadores heterogéneos, especialmente para la determinación de la superficie específica. La adsorción de un gas por la superficie de un sólido es el resultado de las fuerzas de atracción entre las moléculas individuales del gas y los átomos o iones de la superficie del sólido. La *adsorción física* es causada por las fuerzas intermoleculares de Van der Waals (las que existen entre las moléculas en el estado líquido), que incluyen la atracción electrostática en el caso de moléculas con momento dipolar permanente, la atracción dipolar inducida en moléculas fácilmente polarizables y las fuerzas de dispersión causadas por pequeñas fluctuaciones en la densidad electrónica (estas últimas son las responsables de la adsorción entre átomos y moléculas no polares). En la adsorción física la molécula adsorbida no sufre ninguna alteración y su fortaleza esta relacionada con las propiedades físicas de la especie que se adsorbe, dependiendo muy poco de la naturaleza química del sólido adsorbente. Así, la adsorción de gases nobles, nitrógeno, hidrógeno, etc., será débil y sólo detectable a baja temperatura, mientras que en el caso de benceno, agua, etc., la adsorción será mayor y observable a temperaturas superiores a la ambiente. Por el contrario, cuando la molécula que se adsorbe interacciona con la superficie del sólido en forma parecida a una reacción química, sufriendo cambios que pueden ser drásticos (disociación de moléculas en átomos, radicales o iones, transferencia o compartición de electrones con la superficie, etc.), el proceso se denomina *quimisorción* (56).

Por razones de tipo práctico la aplicación de la adsorción al estudio de la superficie específica y la porosidad de un sólido está limitada a sólidos que tienen un elevado grado de división o tienen un sistema poroso. Aunque un

sólido puede tener un sistema muy complejo de poros, en términos prácticos la IUPAC ha adoptado una clasificación según la cuál los poros con dimensiones inferiores a 15 Å son microporos, los poros con dimensiones entre 15 y 1000 Å son mesoporos y los mayores de 1000 Å son los macroporos. La base de la clasificación está en que cada intervalo de poros se corresponde con un efecto característico en la adsorción. En los microporos, el potencial de adsorción es mucho mayor que en poros mayores como consecuencia de la proximidad de las paredes del poro, y la cantidad adsorbida está exaltada. En los mesoporos se produce la condensación capilar, con su correspondiente ciclo de histéresis, y en los macroporos, dado su gran tamaño, la adsorción ocurre a casi la presión de saturación (57).

La relación cuantitativa entre la cantidad adsorbida en la superficie del sólido a una temperatura dada y su presión en la fase gaseosa es la isoterma de adsorción, la cual da por si misma información cualitativa sobre la superficie del sólido, puesto que cada intervalo de porosidad produce un efecto distinto en la isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción se clasifican en cinco tipos (I a V) de acuerdo con la IUPAC (57). Las isotermas tipo I (también llamada isotermas de Langmuir) es la que se encuentra en sólidos microporosos (zeolitas, carbones activados, etc.), cuando los microporos se llenan completamente con el gas en una forma parecida a la del líquido a bajas presiones relativas. Una vez llenos estos poros, la cantidad adsorbida no aumenta al aumentar la presión. El tipo II es el que suele corresponder a la adsorción física de gases en sólidos no porosos; a partir de la isoterma es posible calcular el volumen de la monocapa (cantidad de adsorbato que se puede acomodar en una sola capa molecular en la superficie de 1 g de sólido) y, por consiguiente, la superficie específica si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas. La ecuación de BET es la que se suele utilizar para obtener esta información a partir de la isoterma Tipo II. Las isotermas tipo III y V son de poco interés en catálisis, porque presentan una muy baja interacción entre la superficie del sólido y el gas que se adsorbe, en el tipo III los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato y en el tipo V existe una interacción potencial

adsorbato-adsorbente y se presenta en poros un poco mayores que los microporos, siendo sus análisis bastante complejo. La isoterma Tipo IV es de gran interés por corresponder a sólidos mesoporosos, de mucha aplicación en catálisis heterogénea (58-70). En la región de baja presión relativa la isoterma tipo IV presenta la misma forma que el tipo II, pero a presiones superiores experimenta un aumento en la cantidad adsorbida, el cual cesa a presiones cercanas a la de saturación. Cuando se realiza el proceso de desorción, la isoterma sigue un camino diferente al camino de la adsorción, de tal forma que la cantidad adsorbida es siempre mayor a lo largo de la isoterma de desorción para una presión relativa dada, formando así un ciclo de histéresis. La razón de este comportamiento es que la evaporación del líquido condensado en mesoporos no tiene lugar tan fácilmente como su condensación por capilaridad. El fenómeno se rige por la ecuación de Kelvin pudiéndose obtener el tipo del ciclo de histéresis y la determinación de la distribución del tamaño de los poros del sólido.

Es posible entender la forma de la isotermas de manera cualitativa, en base a principios físicos y a modelos del proceso adsorptivo. Como anteriormente se mencionó, la interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma, se realiza generalmente a través del ya citado método BET, ideado por Brunauer, Emmett y Teller (71), en el cual se supone que la adsorción física de muchas capas (multicapas) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a la fuerza responsable de la condensación de vapores; basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística.

Determinación del Área específica.

Una de las características texturales de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente factible de ser ocupada por el adsorbato; se le nombra área específica. Para calcular esta propiedad utilizando como adsorbato el Nitrógeno (a baja temperatura, -195.8 °C) y la técnica BET. El valor comúnmente aceptado para el área que ocupa la molécula de Nitrógeno es de (16.2 Å²). Sin embargo, cuando la muestra tiene un área específica pequeña (< 10 m² / g), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón en lugar de Nitrógeno; el área que ocupa el Kriptón es igual a (21.0 Å²).

Volumen de poro.

El volumen específico total del poro es el espacio total vacío del sólido por unidad de masa. Parte de este volumen puede estar totalmente rodeado por el sólido y es inaccesible para una reacción catalítica. En vista de ello, es frecuente que se utilice también una definición operacional; de esta manera el volumen específico total de poro es el espacio máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra dentro del sólido. En el caso de un polvo, esta definición incluye el volumen intersticio entre las partículas de polvo.

Distribución de diámetro de poro.

Se refiere al porcentaje que representan poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen penetrado contra la presión, y resulta de aumentar progresivamente la presión del líquido.

El diámetro promedio de poro y el área específica fueron determinadas en un equipo MICROMERITICS ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), automático, por medio de adsorción física de N₂, aplicando las técnicas ASTM-D3663 y ASTM-D4222 (57). Las muestras se desgasificaron en vacío a una temperatura de 350 ° C. La distribución del radio de poro se calculó a partir del método BJH. Las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isotermas de adsorción.

3.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La radiación infrarroja es una zona determinada del espectro electromagnético, basado en el movimiento ondulatorio, formado por un campo eléctrico oscilante, perpendicular a la dirección, de propagación y un campo magnético oscilante con la misma frecuencia y perpendicular al campo eléctrico.

La región del IR se subdivide en tres regiones, la del infrarrojo próximo o cercano la cual suele considerarse comprendida en el intervalo ($13350-4000\text{ cm}^{-1}$) la región del infrarrojo medio o fundamental, comprendida en el intervalo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), y la región del infrarrojo lejano que está en el intervalo ($400-20\text{ cm}^{-1}$) (72-75).

Una molécula no es una estructura rígida, los átomos que la forman oscilan o vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida o transmitida por una muestra, en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro de infrarrojo y esta íntimamente relacionada con las vibraciones moleculares. La región del espectro en que aparece una absorción se llama banda de absorción. La frecuencia de la banda, y la intensidad son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

El espectro de absorción en el infrarrojo de la mayoría de los compuestos, presenta una serie de bandas definidas de absorción que pueden correlacionarse con las vibraciones asimétricas de átomos y grupos atómicos. Las bandas en la región más baja de longitud de onda (de 2 a 10μ) se consideran debidas principalmente a las vibraciones de estiramiento y de encorvamiento de los enlaces individuales y así son características de las unidades estructurales diatómicas de los grupos funcionales. Las bandas en las regiones más alta de longitud de onda (de 7 a 15μ) parecen deberse a vibraciones más complejas de unidades poliatómicas y de la molécula conjunto.

Las vibraciones fundamentales son:

*Vibraciones de estiramiento o tensión (**stretching**).

Los átomos unidos oscilan de manera uniforme. La distancia entre los átomos varía pero el ángulo de enlace y eje del mismo permanecen constantes. Estas vibraciones pueden ser aisladas o acopladas estas últimas a su vez se subdividen en simétricas y asimétricas.

*Vibraciones de enroscamiento o torsión (**twisting**).

En este caso, la unidad estructural gira alrededor del enlace que une al resto de la molécula. Surgen cuando dos átomos, que no están unidos directamente, se acercan y se alejan entre sí.

*Vibraciones de plegamiento o deformación (**bending**).

Se caracteriza porque el ángulo entre dos enlaces varía en forma continua requiere de menor energía que las de estiramiento. Existen cuatro variaciones.

*Vibraciones de estiramiento o tambaleo (**waging**).

Se presenta cuando una unidad triatómica no lineal oscila en el plano de equilibrio formado por átomos y sus enlaces.

*Vibraciones de balanceo (**rocking**).

Se manifiesta cuando la unidad triatómica no lineal oscila fuera del plano de equilibrio.

Los sólidos obtenidos en el presente trabajo fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, por FTIR, en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000. Las muestras se prepararon en pastillas transparentes con KBr.

3.3.- ANALISIS TERMICO

Análisis Térmico (AT).

El análisis térmico se encuentra formado por un conjunto de técnicas instrumentales que fueron diseñadas para permitir la medición y detección de los cambios que ocurren en las propiedades físicas o químicas de un material en función de la temperatura. Los equipos utilizados en el análisis térmico son muy semejantes entre si y son independientes de la variable que se este midiendo (energía, masa, volumen, longitud, diferencia de temperaturas, etc.).

Análisis Termogravimétrico (TGA).

Este es un análisis muy importante que registra en forma continua la pérdida de masa de una muestra a medida que se aumenta la temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta valores mayores a 1000 °C (76-79).

Análisis Térmico Diferencial (DTA).

El análisis térmico diferencial (DTA), es la técnica de análisis térmico mas ampliamente difundida. La diferencia de temperatura., ΔT , entre los materiales de muestra y referencia se registra mientras ambas son sometidas al mismo programa de calentamiento.

La diferencia de temperatura, ΔT , entre la muestra a analizar y la sustancia de referencia (inerte) puede ser observadas cuando ocurren transiciones que involucran cambios energéticos, tales como: cambios de fase, cambios estructurales, transformaciones químicas, etc..

Cuando el ΔH es positivo (proceso endotérmico), la temperatura de la muestra es menor que la temperatura de la muestra de referencia. Si el ΔH es negativo (proceso exotérmico), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la temperatura de la referencia. La tabla 3.3, muestra los procesos exotérmicos y endotérmicos, así como la naturaleza del ΔH .

TABLA 3.3.1a.- Calores de reacción en fenómenos químicos en el DTA (79,135).

FENOMENO FISICO.	CALOR DE REACCION.	
	EXOTERMICO.	ENDOTERMICO.
TRANSICION CRISTALINA.	X	X
FUSION.	--	X
VAPORIZACION.	--	X
SUBLIMACION.	--	X
ADSORCION.	X	--
DESORCION.	--	X
ABSORCION.	--	X

TABLA 3.3.1b.- Calores de reacción en fenómenos físicos en DTA.

FENOMENO QUIMICO.	CALOR DE REACCION.	
	EXOTERMICO.	ENDOTERMICO.
QUIMISORCION.	X	--
DESOLVACION.	--	X
DESHIDRACION.	--	X
DESCOMPOSICION.	X	X
DEGRADACION OXIDATIVA.	X	--
OXIDACION EN ATM. GASEOSA.	X	--
REDUCCION EN ATM. REDUCTIVA.	--	X
REACCIONES REDOX.	X	X
REACCION ESTADO SOLIDO.	X	X

Los análisis DTA-TGA se obtuvieron en un equipo Shimadzu DT-30. Las muestras frescas se colocaron en portamuestras de Pt llevándose a cabo un barrido de temperatura ambiente hasta 1000°C en flujo de aire seco (10 ml/s) a una velocidad de 20°C/min.

3.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)

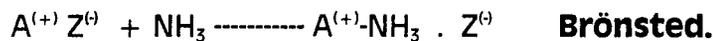
La desorción térmica programada de moléculas básicas de la superficie de los sólidos es un método muy usado para medir la acidez total de los sólidos. El análisis consiste de la adsorción de la molécula prueba en el sólido de interés, mientras se barre la superficie de la muestra con un flujo de gas inerte. Se utiliza un programa de calentamiento, mientras que un detector mide la cantidad de base desorbida durante el análisis.

La medición cuantitativa de la cantidad de bases desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas del material. La temperatura del pico de desorción esta relacionada a la fuerza de los sitios (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva indica la cantidad de sitios presentes (acidez extrínseca).

El amoniaco es la molécula prueba más usada en los experimentos, debido a sus características (base fuerte, tamaño pequeño, etc.) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes y débiles) y aún aquellos de alto impedimento estérico (80).

Los sitios ácidos de un catalizador pueden ser del tipo Brönsted o Lewis. En el caso en que se involucre la transferencia de un grupo electrofílico se habla de acidez tipo Brönsted, y cuando el sitio actúa como un grupo nucleofílico, se habla de acidez tipo Lewis.

En el siguiente esquema se muestra un modelo de reacción entre una superficie de un sólido catalítico ácido con una base (amoniaco).



Donde $A^{(+)} Z^{(-)}$ es una superficie con sitios ácidos de Brönsted y $A0$ es una superficie con sitios ácidos de Lewis.

Kubokawa determino la fuerza de los sitios acidos de la alúmina y silico-aluminatos por medio de desorción de amoniaco, encontrando resultados muy semejantes entre ellos (81). En estudios adicionales de adsorción de amoniaco sobre alúminas y silico-aluminatos, se ha estudiado el efecto de la relación Al/Si (82-88).

La fuerza con que el amoníaco se adsorbe en los sitios ácidos del sólido es directamente proporcional a la fuerza ácida de los centros. Si después de la adsorción, el sólido es sometido a un calentamiento gradual en presencia de una corriente de gas portador de alta conductividad térmica (H_2 , Ar, He), bajo una estricta programación de temperatura, el amoníaco se va desorbiendo a diferentes temperaturas en función de la fuerza con la cual fue adsorbido. Si el efluente se pasa por un detector de conductividad térmica, se obtiene un diagrama que nos da información sobre la distribución de la fuerza de los sitios ácidos. Esta técnica es la que comúnmente se conoce como **T.P.D.** (Temperature Programmed Desorption).

Todas las curvas tienen forma asimétrica con picos anchos, característicos de superficies energéticamente heterogéneas. Los picos que aparecen a temperaturas bajas (100-300 °C) corresponden a centros ácidos débiles, y los picos que aparecen a temperaturas altas (arriba de 400 °C) corresponden a centros ácidos fuertes (80).

La termodesorción de amoniaco se realizó en un equipo TPD/TPR 2900, marca Micromeritics, con detector de conductividad térmica, utilizando una mezcla calibrada de Helio/Amoniaco al 20% NH_3 (v/v) LINDE y como gas de arrastre Nitrógeno/Helio al 30% He (v/v)(UHP LINDE). Se usó un programa de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 500 °C.

3.5.- ACIDEZ (ADSORCIÓN DE PIRIDINA)

G. Pines y colaboradores (89), estudiaron los aspectos más importantes de la naturaleza química de la superficie de las alúminas. Estos autores reportaron que los sitios ácidos presentes en la superficie de las alúminas poseen una gran actividad catalítica, especialmente en las reacciones catalizadas por ácidos.

Por otra parte, encontraron que el calentamiento a altas temperaturas disminuye el número de sitios ácidos así como su fuerza ácida, debido a alteraciones en la estructura y textura provocada por las altas temperaturas de tratamiento. Además, estos autores midieron las actividades de diferentes catalizadores de alúmina en la isomerización de parafinas, comparándola con la acidez y distribución de fuerza ácida de dichos catalizadores.

La adsorción de piridina sobre alúmina fue sujeta a muchas investigaciones por Knözinger y Stliz (90-92). En sus estudios, ellos analizaron el efecto de la temperatura de calcinación.

E. P. Parry (93), estudió la forma de caracterizar los sitios ácidos de una serie de sólidos catalíticos por el método de adsorción de piridina, localizando y cuantificando así, los sitios ácidos por medio de espectros de infrarrojo. También identificó el tipo de sitios ácidos del tipo Brønsted y Lewis. Sus estudios fueron realizados sobre catalizadores de alúmina y silico-aluminatos.

La piridina es una base más débil que el amoníaco, pero es considerado como un indicador más selectivo en superficies ácidas. La piridina exhibe una alta afinidad en la formación de complejos y también es un aceptor activo de enlaces de hidrógeno (94).

En las alúminas se encontró que a temperaturas entre 100 y 300 ° C el incremento en la acidez y fuerza ácida era pequeño, mientras que a temperaturas de 500°C, el aumento de acidez fue considerable. El contenido de agua en la superficie de la alúmina existe de dos formas; primero como agua físicamente adsorbida y segundo como agua íntimamente ligada a la estructura de la red cristalina de la alúmina, cuya fuerza de adsorción se

incrementa por los enlaces químicos entre los átomos de aluminio y los grupos OH⁻ en la alúmina (95,96).

Existen métodos muy precisos (97), que permiten determinar con bastante precisión la distribución de sitios con relación a su fuerza y a su participación en una reacción particular. La desorción a temperatura programada de bases, tales como amoníaco o piridina, permite obtener curvas de distribución de sitios en función de la temperatura de desorción. A mayor temperatura de desorción, mayor fuerza ácida. Si el método anterior se combina con el análisis cuantitativo de las bandas IR en la región de la piridina (1450 y 1550 cm⁻¹ para la interacción L-piridina y B-piridina, respectivamente), se puede obtener información, no solamente de la distribución de sitios sino de la naturaleza de los mismos. Técnicas de envenenamiento controlado de sitios activos "*in situ*", durante la medición de la actividad catalítica, usando bases neutralizadoras de los sitios activos, tales como la misma piridina, permiten determinar con gran precisión y exactitud, el número y fuerza de los sitios que realmente participan en la reacción.

Los análisis realizados para la determinación de sitios ácidos Brönsted y/o Lewis, fueron hechos por adsorción-desorción de piridina en muestras calcinadas, sin usar KBr como aglutinante, el área fue aproximadamente de 1cm² y el peso es alrededor de 10 a 15 mg.

Las muestras preparadas son montadas en el equipo en un portamuestras de acero inoxidable y colocadas en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF₂ que se encuentra acoplada a una línea de vacío, el tratamiento fue *in situ*. A las muestras se les da un pretratamiento que es necesario para poder desorber el agua que hidrata los sólidos.

Tomando en cuenta que en condiciones de presión de 1X10⁻⁶ a 200°C el agua fisisorbida ha sido evacuada, mientras que el agua quimisorbida puede ser eyectada antes de los 400°C, en general, los tratamientos se llevan a cabo a 400°C y el tiempo de tratamiento depende de la evolución de la banda ancha e intensa observada a 3400 cm⁻¹, la cual al ser removida permite observar en el espectro IR los grupos OH estructurales del material. Después de haber hecho el tratamiento, la adsorción de piridina es llevada a cabo a

temperatura ambiente desde un saturador, por arrastre con N_2 , a razón de 2 litros por hora, durante 30 minutos. El exceso de N_2 es extraído, aplicando vacío durante 30 minutos y se efectúa la termodesorción hasta los $500^\circ C$ (la temperatura es incrementada linealmente cada $100^\circ C$). La región del espectro entre $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ (vibración del anillo aromático de la piridina) es analizada. La absorbancia integrada de las bandas es graficada contra la temperatura.

3.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los silico-aluminatos amorfos son materiales que poseen una alta área específica. Su acidez es un factor muy importante en la desintegración catalítica y esta es dependiente de la relación sílica/alúmina y del método de preparación.

Los estudios de **RMN** en sólidos han sido dirigidos al análisis de las estructuras y también han servido para caracterizar las superficies ácidas.

En años recientes, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), ha emergido como una poderosa herramienta complementaria a las técnicas de difracción, en la investigación de las estructuras de los sólidos. La combinación de la Resonancia Magnética Nuclear y los métodos de difracción llevan a obtener resultados muy exactos, debido a que se complementan entre sí. Al realizarse los análisis, estas dos técnicas proveen una descripción completa de la estructura.

La Resonancia Magnética Nuclear utiliza la interacción de los momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de radio frecuencia. En los experimentos los sólidos (cristalinos o amorfos) son colocados en un fuerte campo magnético externo. Los sólidos son irradiados con pulsos intensos de radio frecuencia, sobre un intervalo de frecuencia requerido para excitar un núcleo atómico específico y así pasar de un estado magnético fundamental a un estado magnético más alto. Cuando el núcleo regresa a su estado fundamental la muestra re-emite una señal de radio en la frecuencia de excitación, la cual es detectada por inducción electromagnética y por transformadas de fourier para producir una gráfica de intensidad contra frecuencia. El espectro obtenido identifica la presencia de átomos, que está relacionado con la concentración y es un indicador sensitivo de las propiedades químicas y estructurales

Existen muchos estudios de **RMN** de ^{29}Si y ^{27}Al en silico-aluminatos y alúminas (98-106). Actualmente las características generales de los espectros son bien conocidas y los resultados han sido revisados. En general, el espectro de ^{29}Si RMN contiene un máximo de 5 picos bien definidos. Los 5 picos corresponden a 5 posibles distribuciones Si (4Al), Si (3Al, 1Si), Si (2Al, 2Si), Si (1Al, 3Si) y Si (4Si).

Los isótopos que son investigados por **RMN**, tienen una abundancia natural de ^{29}Si (4.7 %) y ^{27}Al (100 %).

Al comparar la RMN con el análisis químico, la **RMN** es un método que tiene la ventaja que detecta en forma indirecta los átomos de aluminio de la estructura por su efecto en los átomos de Silicio.

El ^{27}Al MAS (Magic Angle Spin) RMN es una herramienta poderosa para caracterizar estructuras, siendo esta una de las pocas técnicas capaces de diferenciar entre las coordinaciones aluminio tetraédrica, octaédrica y pentagonal.

Los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN fueron analizados en un espectrometro Bruker de 300 MHz. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente tomando como estándares el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ para la alúmina y el tetrametilsilano para el silicato. Los espectros de ^{27}Al -RMN fueron obtenidos de muestras frescas y calcinadas a 500°C .

3.7.- ACTIVIDAD (DESHIDRATACION DE ISOPROPANOL)

M.W. Tamele en 1950 (107) estudió la actividad que presentan la alúmina y la sílica-alúmina empleadas como catalizadores en reacciones de desintegración catalítica, encontrando que la actividad presentada se debe a un gran número de sitios ácidos localizados en la superficie de estos catalizadores. En este estudio Tamele reportó que estos sitios ácidos responsables de la actividad, se forman en la activación de los catalizadores de alúmina y de sílica-alúmina, debido a la condensación de grupos OH de la superficie. La formación de un sitio ácido se explica por la tendencia del átomo de aluminio a adquirir un par de electrones al ser deshidratado el sólido. Al mismo tiempo encontró una relación lineal entre la actividad catalítica de la alúmina y la sílica-alúmina en la polimerización del propileno con el número de sitios ácidos en la superficie.

H. Knözinger (59) estudió la reacción de deshidratación de alcoholes usando como catalizador un trihidróxido de aluminio (bayerita) el cual expone a la superficie solamente grupos OH^- encontrando una inactividad total, debido a que estos grupos hidróxilo expuestos presentan solamente protones débiles que tienen un carácter ácido del tipo Brönsted. Posteriormente estudió este mismo tipo de reacción usando alúmina activa como catalizador, encontrando un efecto contrario al observado con la bayerita. La actividad reportada la asumió a la presencia de grupos aluminio incompletamente coordinados, los cuales presentan un carácter ácido del tipo Lewis.

En los últimos años, muchas investigaciones han girado alrededor a la actividad catalítica, principalmente en la deshidratación catalítica (74, 108-103).

Una manera práctica de comparar la fuerza ácida relativa de diversos catalizadores, es sometiéndolos a prueba con un conjunto de reacciones modelo de demanda creciente. La deshidratación de alcoholes o la isomerización de alquil aromáticos bisustituídos, como los xilenos, requieren sitios ácidos de mayor fuerza (demanda intermedia). La isomerización

esqueletal de n-olefinas e isomerización de n-parafinas, siguen en orden creciente de dificultad. Las reacciones de transferencia de hidrógeno, desintegración de alquil aromáticos y desintegración de n-alcanos de cadena corta como el n-hexano, necesitan sitios ácidos de mayor fuerza (114).

Relación entre acidez y actividad.-

En las soluciones químicas, el requerimiento principal para que exista actividad catalítica es que el sólido ácido, debe ser capaz de formar iones carbonio para reaccionar con un hidrocarburo. Los iones carbonio son intermediarios en algunas reacciones como desintegración, polimerización e isomerización.

Un sitio ácido puede ser tipo Brönsted el cual es un donador de un protón a un hidrocarburo insaturado, o tipo de Lewis el cual actúa como un aceptor de electrones. Existen varios métodos para medir acidez, pero no todos pueden distinguir entre los dos tipos de sitios y simplemente reportan la acidez total. Por ejemplo, cuando la estructura de la alúmina es calentada, el agua es desalojada y los sitios ácidos Brönsted son convertidos en sitios ácidos Lewis.

Es muy probable que los sitios ácidos Brönsted sean responsables de la actividad de catalizadores ácidos, pero es desconocido el papel relativo de los sitios ácidos Lewis, en las reacciones ácido-catalizadas.

Productos de la deshidratación de 2-propanol.-

El propileno y dipropil éter, son los principales productos de reacción además de agua y trazas de acetona. La formación de dipropil éter, muestra una pronunciada conducta contraria a la Ec. de Arrhenius y la velocidad decrece con el aumento de la temperatura, ya que se obtiene mediante una reacción bimolecular favorecida a bajas temperaturas y presiones, donde la cobertura de la superficie del reactante es mayor (114,115).

La actividad del los silico-aluminatos calcinados a 500 °C, fue determinada por medio de la reacción de deshidratación del alcohol isopropílico. La reacción fue realizada en un reactor a presión de 1 Atmósfera, a una temperatura de 150 °C y a una presión parcial del reactante de 22.4 torr.

3.9.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El término microscopio cubre un gran intervalo de instrumentos que se utilizan para ampliar imágenes usando lentes o luz ultravioleta. El término microscopio electrónico, no se refiere a un instrumento con diseño específico, está relacionado con una familia de instrumentos que permiten amplificar las imágenes usando lentes electrostáticos o electromagnéticos. Mediante este análisis se puede obtener imágenes con alta amplificación que son de gran utilidad.

Los dos microscopios electrónicos más importantes son, el de transmisión y el de reflexión. El microscopio de transmisión TEM (Transmission Electron Microscope), muestra la estructura interna del material estudiado, mientras que el microscopio de reflexión SEM (Scanning Electron Microscope) proporciona las características de la superficie del material.

La microscopía de barrido es un análisis que se utiliza cuando se requiere una evaluación rápida de un material. Esta técnica se utilizó con el objeto de observar la morfología y las irregularidades de la superficie, así como la forma y tamaño de los cristales que constituyen los sólidos estudiados (116-122).

Formación de imágenes en un SEM:

Los sistemas de microscopía pueden usarse para formar una imagen en distintos modos de operación; seleccionando un detector para cada caso.

- ◇ Reflexivo.
- ◇ transmisivo.
- ◇ absortivo.
- ◇ rayos - x.
- ◇ emisorio.
- ◇ cátodo - luminicencia.
- ◇ conductividad inducida por el haz.

Se debe enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra (aprox. 100 \AA^2), los electrones emitidos por la muestra son recolectado por el detector apropiado, en general estas son cajas de Faraday adaptadas a un

fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente hasta (10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por un generador de barrido que defleca tanto el haz incidente como el haz del TRC sincrónizadamente, de manera que a cada punto de área barrida de la muestra le corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

Las muestras se dispersaron en etanol mediante un baño ultrasónico durante media hora, se depositaron sobre un soporte y se recubrieron con una película de oro.

3.9.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Principio de la Difracción de los Rayos X (Ley de Bragg).

En el momento en el que un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal (a cierto ángulo θ), una parte se dispersa por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión. Los requisitos para la difracción son:

- 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben de estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

Método de polvo.

A diferencia del empleo de un solo cristal, el método de polvo utiliza un material policristalino formado por cristalitos que, en principio, consideramos distribuidos al azar en todas las orientaciones posibles. Este polvo cristalino se irradia monocromáticamente e indudablemente siempre habrá cristalitos en la posición adecuada para reflejar los rayos X al satisfacer la ecuación de Bragg. En realidad es como si un monocristal se rotase en todas las posiciones posibles.

El método de polvo fue ideado en 1916 por P. Debye y P. Scherrer. Es un método para el análisis estructural, de enorme utilidad en identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento a muy diversos agentes (123-130), ya que en muchos casos no se puede disponer de cristales lo suficientemente grandes para estudiarlos aisladamente.

Interpretación de los patrones de difracción.

La interpretación de una especie por su patrón de difracción de polvos se basa en la posición de los picos de difracción (en términos de θ ó 2θ) y sus intensidades relativas. La posición de los picos de difracción se determina por el espaciamiento entre un conjunto particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg. Esta distancia d se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y el ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y clase de centros de reflexión atómica que existe en cada conjunto de planos.

Existen tarjetas de identificación de sustancias (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) que contienen espaciamiento d e intensidades de líneas relativas para compuestos puros, se han compilado datos de casi 16,000 materiales cristalinos. Estas tarjetas están expuestas según el orden de los espaciamientos d para la línea más intensa; se sacan tarjetas de archivo basándose en el espaciamiento d que se encuentra dentro unos pocos decimos de angstrom del espaciamiento d de la línea más intensa (124).

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

El equipo empleado fue un difractómetro Siemens D500 con radiación monocromática de Cu $K\alpha$ y monocromador de grafito, controlado por un sistema DIFFRAC/AT, en un intervalo de 2θ de 4 a 64 grados, a una velocidad de 1 grado/min. Las muestras fueron pulverizadas y colocadas en un portamuestras de vidrio para su análisis.

Los espectros de difracción se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500. El material del ánodo del tubo es cobre. La radiación se seleccionó con un monocromador.

4.1.- SINTESIS DE ALUMINAS.

La síntesis de los materiales se hizo por el método sol-gel, este método permite poner en contacto los reactivos en un medio líquido. Las reacciones que se inducen en este medio son la hidrólisis, de los precursores y la condensación de las especies hidrolizadas. La etapa final de la reacción corresponde a la formación de un gel a partir de los precursores adicionados en solución.

Los geles se obtuvieron a partir de trisebutóxido (TSBA), triisopropóxido (TIPA), trietóxido de aluminio (TEA) y de mezclas estequiométricas de 2 alcóxidos. Como solventes se utilizaron los alcoholes: 2-butanol, isopropanol y etanol, en el caso de las mezclas de dos alcóxidos se utilizaron mezclas de los 2 alcoholes respectivos (Tabla 4.1). Las relaciones molares fueron: agua/alcóxido = 4 (para lograr una hidrólisis completa durante la reacción) y alcohol/alcóxido = 10 (para lograr una dispersión de los componentes en una forma óptima).

Se agregó el alcohol en un matraz de 3 bocas, se adicionó el alcóxido de aluminio y en el caso de las mezclas de alcóxidos, primero se añadió los alcoholes y después los alcóxidos. Los reactivos se mantuvieron en agitación constante durante 30 minutos, calentando simultáneamente la muestra hasta alcanzar 70° C. El sistema reaccionante se mantuvo durante 30 minutos en las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose una solución homogénea, posteriormente se agregó el volumen de agua, gota a gota durante 20 minutos. Al finalizar la gelación, la muestra se secó a 120° C durante 24 horas y posteriormente se calcinó a 500° C durante 4 hr.

TABLA 4.1.- Método de preparación de las alúminas.

MUESTRA	Componentes de la síntesis
A	TSBA + 2-Butanol
B	TIPA + Isopropanol
C	TEA + Etanol
AB	(TSBA + TIPA) + (2-Butanol + Isopropanol)
AC	(TSBA + TEA) + (2-Butanol + Etanol)
BC	(TIPA + TEA) + (Isopropanol + Etanol)

RESULTADOS

4.2.1.- PROPIEDADES TEXTURALES

En las alúminas preparados con un solo alcóxido, calcinadas a 500 °C la que presenta el área específica mayor, es la preparada con isopropóxido de aluminio y la que presenta el área específica menor, es la preparada con secbutóxido de aluminio. La alúmina que presenta el menor diámetro de poro fue la sintetizada con etóxido de aluminio, esto se debe a que contiene un grupo alcoxi más pequeño que el que contienen el isopropóxido y secbutóxido de aluminio.

En la tabla 4.2.1, se muestran las características texturales de las alúminas preparadas, calcinados a 500° C y a 750° C.

TABLA 4.2.1.- Resultados texturales y estructurales de las alúminas producidas.

MUESTRA	CALC. A 500° C		CALC. A 750° C	
	AREA (m ² /gr)	DIAM. PORO, Å	AREA (m ² /gr)	DIAM. PORO, Å
A	336	182	207	254
B	419	194	249	252
C	382	147	266	181
AB	318	221	253	261
AC	426	146	265	184
BC	440	144	295	194

Cuando la síntesis se hizo a partir de 2 alcóxidos, el área específica mayor la presenta la alúmina sintetizada con etóxido más secbutóxido de aluminio y la que presenta el área específica menor, es la preparada con isopropóxido más secbutóxido de aluminio.

Todas las alúminas sintetizadas muestran estabilidad, pues al ser calcinadas a 750°C , sus áreas específicas y sus diámetros de poro no cambian mucho al aumentar la temperatura. El diámetro de poro aumenta y el área específica disminuye por efecto de la temperatura, Tabla 4.2.1. Las alúminas resultantes muestran áreas específicas y diámetros de poros grandes. Algo importante, es que, cuando las alúminas fueron sintetizadas a partir de mezclas de 2 alcóxidos, sus áreas casi siempre son mayores que las obtenidas cuando la síntesis se realiza únicamente con un alcóxido. Las alúminas sintetizadas con la mezcla de 2 alcóxidos, en las que se utilizó etóxido de aluminio, presentan áreas mayores.

A continuación se muestran las distribuciones de diámetro de poro de las alúminas sintetizadas: Figura 4.2.1.1, Figura 4.2.1.2, Figura 4.2.1.3, Figura 4.2.1.4, Figura 4.2.1.5 y Figura 4.2.1.6.

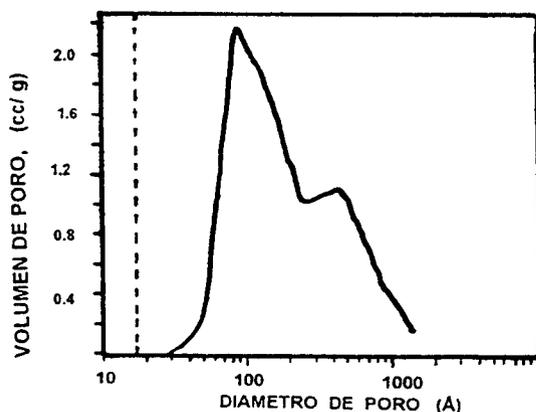


Figura 4.2.1.1.- Distribución de diámetro de poro de la muestra A.

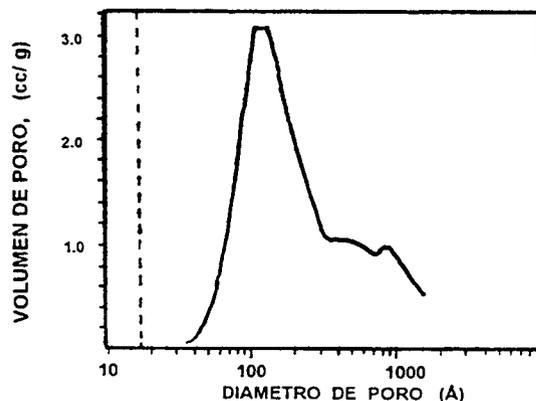


Figura 4.2.1.2.- Distribución de diámetro de poro de la muestra B.

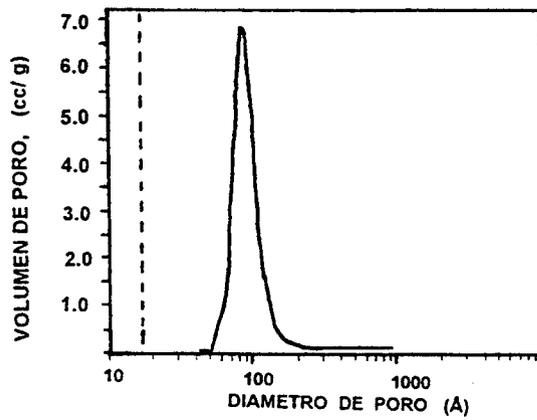


Figura 4.2.1.3.- Distribución de diámetro de poro de la muestra C.

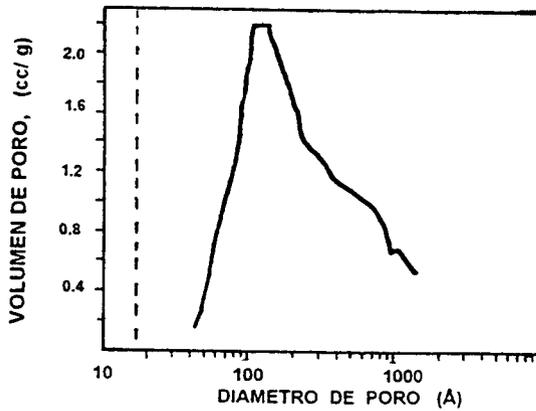


Figura 4.2.1.4.- Distribución de diámetro de poro de la muestra AB.

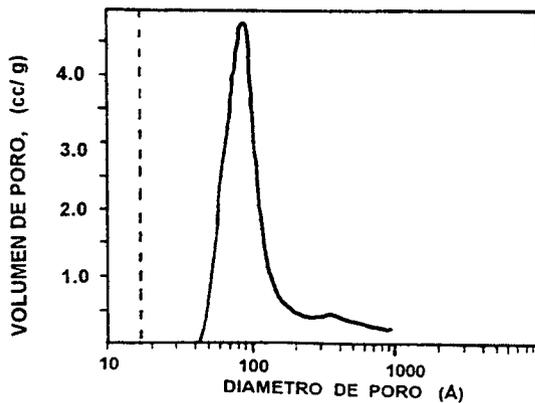


Figura 4.2.1.5.- Distribución de diámetro de poro de la muestra AC.

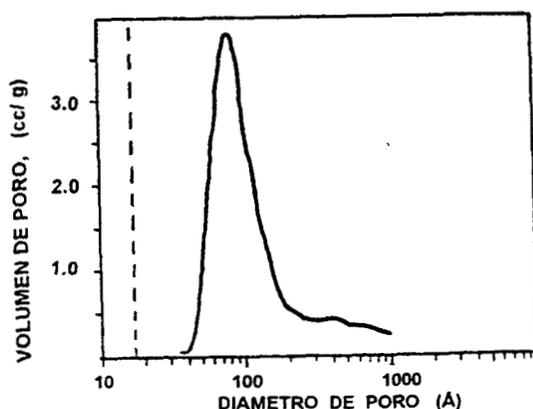


Figura 4.2.1.6.- Distribución de diámetro de poro de la muestra BC.

Las alúminas producidas a partir de secbutóxido(A) e isopropóxido de aluminio (B), presentan una distribución de diámetro de poro muy amplia tendiendo a una distribución bimodal, mientras que la distribución de diámetro de poro de la alúmina obtenida a partir de etóxido de aluminio (C), es unimodal y estrecha, Lo anterior está relacionado con el tamaño del grupo etoxi, grupos alcoxi pequeños y ramificados presentan distribuciones de diámetro de poro unimodales y estrechas, Figura 4.2.1.3. La alúmina producida a partir de la mezcla de secbutóxido e isopropóxido de aluminio (muestra AB), presenta una combinación de las distribución de diámetro de poro de las muestras A y B. Por otra parte, las dos alúminas producidas a partir de las mezclas que contienen etóxido de aluminio (muestras AC y BC), presentan una distribución de diámetro unimodal muy semejante entre sí, pero siguiendo el patrón mostrado por la alúmina producida a partir de el etóxido de aluminio (muestra C). Lo anterior, se puede explicar si consideramos que el etóxido de aluminio controla el mecanismo de las reacciones de gelación de la mezcla de los dos alcóxidos.

ISOTERMAS

Las figuras 4.2.1.7, 4.2.1.8, 4.2.1.9, 4.2.1.10, 4.2.1.11 y 4.2.1.12, presentan las isotermas adsorción-desorción de las alúminas preparadas, calcinadas a 500°C. Todas isotermas las alúminas sintetizadas muestran rasgos característicos con la isoterma de tipo IV. La parte inicial de la isoterma del

tipo IV (131), se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa y a presiones relativas mayores p/p_0 , el comportamiento se asocia a condensación capilar en materiales porosos.

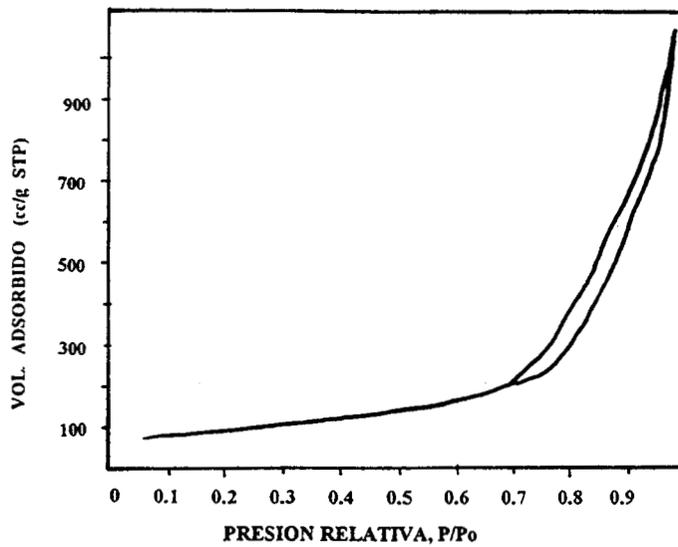


Figura 4.2.1.7.- Isotherma de la muestra A.

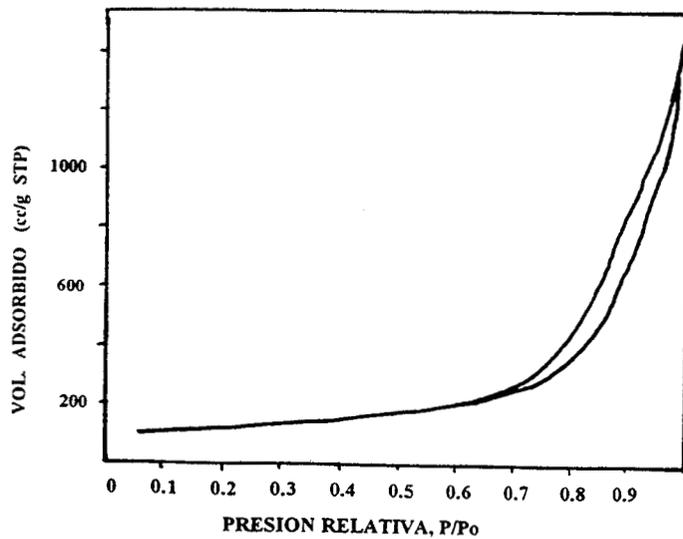


Figura 4.2.1.8.- Isotherma de la muestra B.

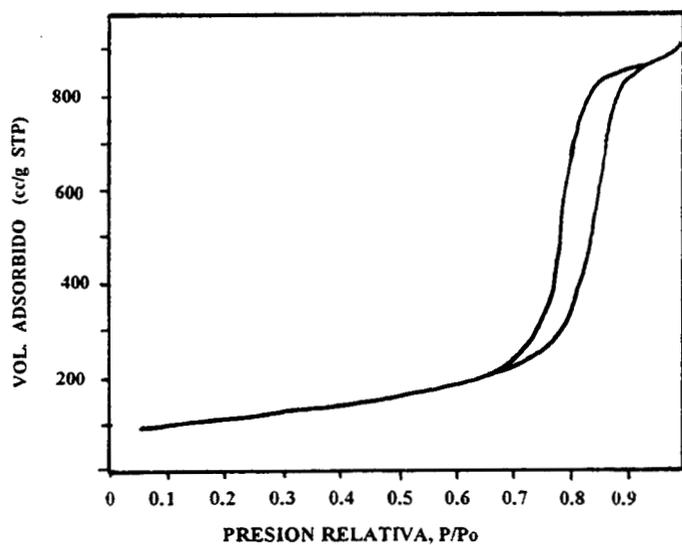


Figura 4.2.1.9.- Isotherma de la muestra C.

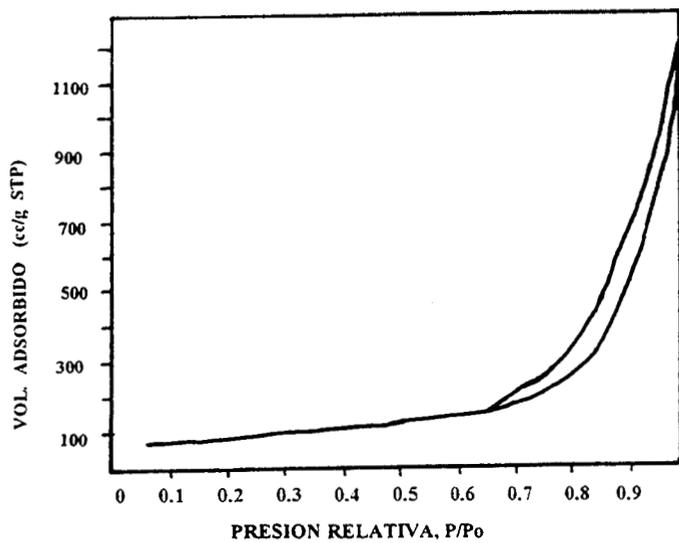


Figura 4.2.1.10.- Isotherma de la muestra AB.

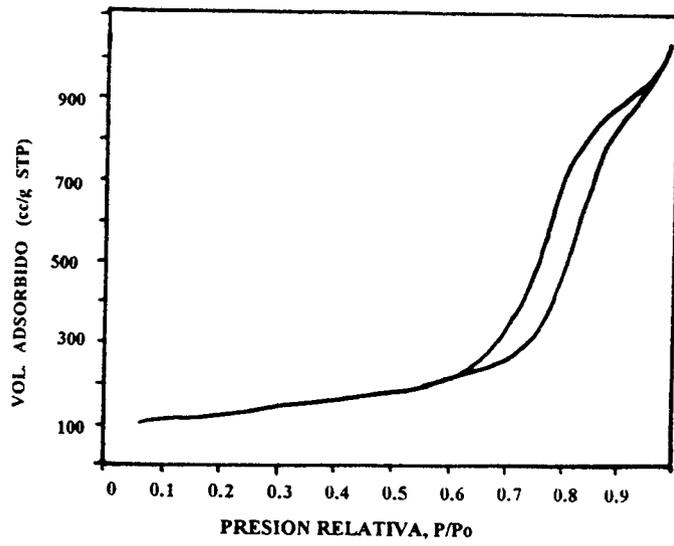


Figura 4.2.1.11.- Isotherma de la muestra AC.

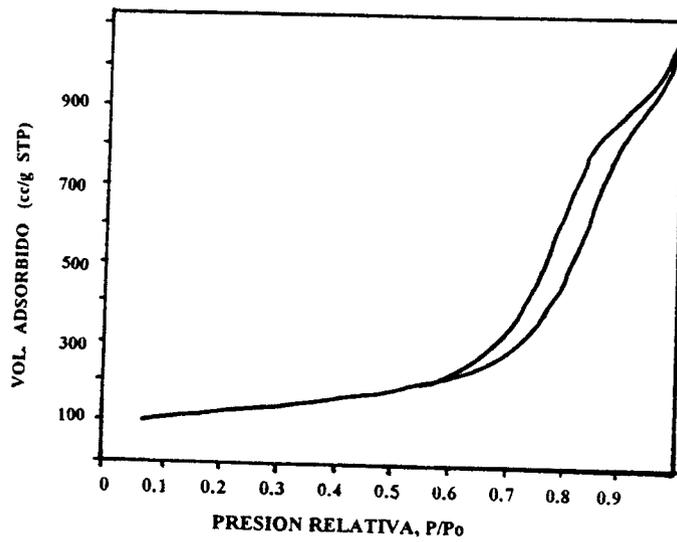


Figura 4.2.1.12.- Isotherma de la muestra BC.

Histéresis de adsorción

Las alúminas preparadas con secbutóxido (Figura 4.2.1.7.), isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.1.8) y la preparada con la mezcla secbutóxido más isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.1.10), muestran un ciclo de histéresis del tipo H3 (anteriormente tipo B). El ciclo del tipo H3, que no presenta una adsorción límite a p/p_0 alta, se encuentran en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas (131).

La alúmina preparada con etóxido de aluminio (Figura 4.2.1.9) presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 (anteriormente tipo A). Sus dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Este tipo de histéresis H1 se asocia con materiales porosos, que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas, aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poros. Lo anterior demuestra que la alúmina sintetizada a partir de etóxido de aluminio no presenta placas en su estructura, una característica no muy común en las aluminas.

En la muestra que se utilizó la mezcla etóxido más secbutóxido de aluminio (Figura 4.2.1.11) y en la que se utilizó la mezcla etóxido más isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.1.12) presentan un ciclo de histéresis que es un híbrido del tipo H1 y H3. Lo anterior se debe a la heterogeneidad de los grupos alcoxi presentes durante la síntesis.

4.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En las Figuras 4.2.2.1a y 4.2.2.2a, se observan los espectros infrarrojo, FTIR y sus segundas derivadas (tratamiento matemático de los espectros, que localiza los puntos de inflexión de una curva) de las alúminas preparadas en el intervalo de 1800 a 400 cm^{-1} .

En el intervalo de 1800 a 1000 cm^{-1} se pueden observar las vibraciones que corresponden principalmente a C-H residuales y vibraciones O-H y Al-OH (Tabla 4.2.2.1). En las Figuras.4.2.2.1a y 4.2.2.2a, se puede observar que las alúminas que fueron sintetizadas etóxido de aluminio (muestras C, AC y BC), presentan bandas más pronunciadas en el intervalo 1800 a 1000 cm^{-1} (1630,1580,1480,1080 cm^{-1}), que corresponden a un mayor contenido de grupos O-H (Tabla 4.2.2.1). Lo anterior se debe durante la utilización de etóxido de aluminio, la hidrólisis:

$\text{Al}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, es la reacción dominante, debido al menor efecto estérico.

Tabla 4.2.2.1.- Frecuencias de vibración de IR.

Frecuencia de banda (cm ⁻¹)	Pico Asignado
3600-3200	Pseudoboehmita y agua adsorbida (132)
3500-3200	Agua adsorbida (132,133)
3297, 3090	Al-OH (132,133)
3070	Pseudoboehmita (132)
2900	Vibración C-H (134)
2090	AlO-H (boehmita) (133)
1970	AlO-H (boehmita) (127)
1630	Agua libre, O-H (132,133)
1580	O-H Agua (133)
1480	O-H Agua (133)
1400	Grupos orgánicos (132), vibración C-O (134)
1340	O-H (boehmita) (133)
1260	O-H (boehmita) (133)
1157	AlO-H (boehmita) (133), vibración M-OR (134)
1080-1070	Al-OH (132)
1070	AlO-H Pseudoboehmita (132,127)
Abajo de 970	Al-O (132)
880	Grupos orgánicos (132)
820	Aluminio tetraédrico (132)
800	Aluminio octaédrico (AlO ₆) (123)
730	Aluminio tetraédrico (AlO ₄) (123)
618	Pseudoboehmita (132)
620	Aluminio octaédrico (AlO ₆) (132)
560	Aluminio octaédrico (AlO ₆) (132)
470	Aluminio octaédrico (AlO ₆) (132)
470	Pseudoboehmita (132)

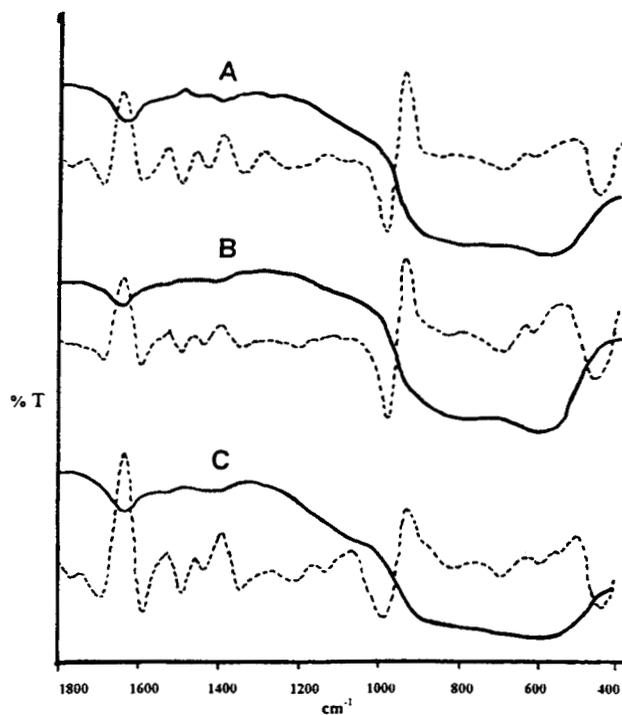


Figura 4.2.2.1a.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de A; B; C (1800 a 400 cm⁻¹).

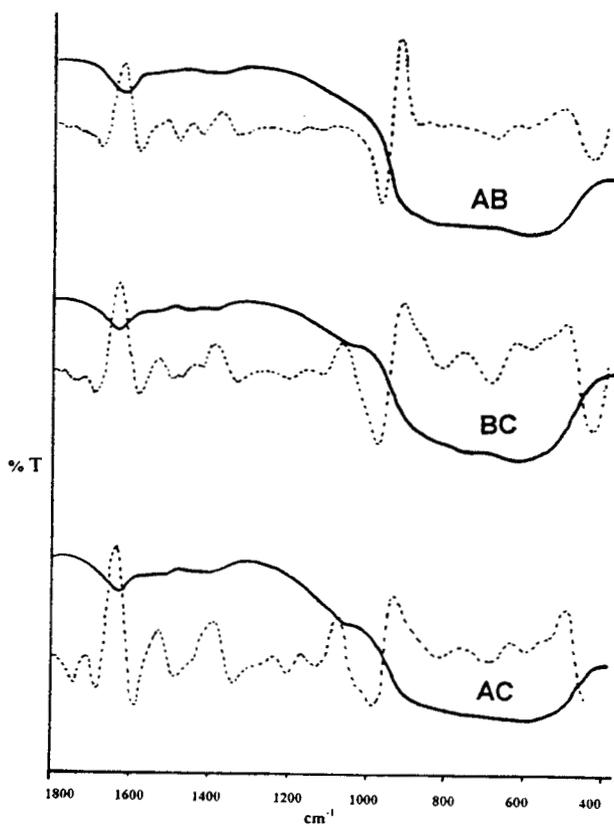


Figura 4.2.2.2a.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de A; B; C (1800 a 400 cm⁻¹).

En las Figuras 4.2.2.1b y 4.2.2.2b, se observan los espectros de infrarrojo de las alúminas preparadas en el intervalo de 900 a 400 cm^{-1} . Abajo de 970 cm^{-1} se pueden observar las señales correspondientes a las vibraciones en los enlaces Al-O. La literatura muestra con claridad las posiciones de los grupos octaédricos y tetraédricos, por lo que basándonos en las bandas que aparecen a 865 y 720 cm^{-1} (que corresponden a la alúmina tetraédrica) se puede determinar cual de las muestras tiene un mayor contenido de aluminio tetraédrico. En las Figuras 4.2.2.1.b y 4.2.2.2b, las muestras preparadas con secbutóxido de aluminio (muestra A) y la mezcla de secbutóxido más isopropóxido de aluminio (muestra AB) presentan una banda que aparece a 720 cm^{-1} , esta banda indica que el contenido de grupos tetraédricos es mayor en A y AB, que en las muestras preparadas con B, C, AC y BC, Figuras 4.2.2.1b y 4.2.2.2b. La muestra preparada con etóxido de aluminio presenta un mayor contenido agua, Figura 4.2.2.1a.

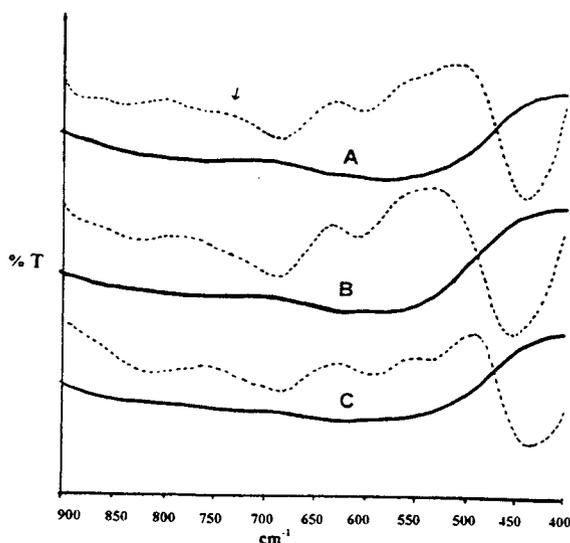


Figura 4.2.2.1b.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de A; B; C (900 a 400 cm^{-1})

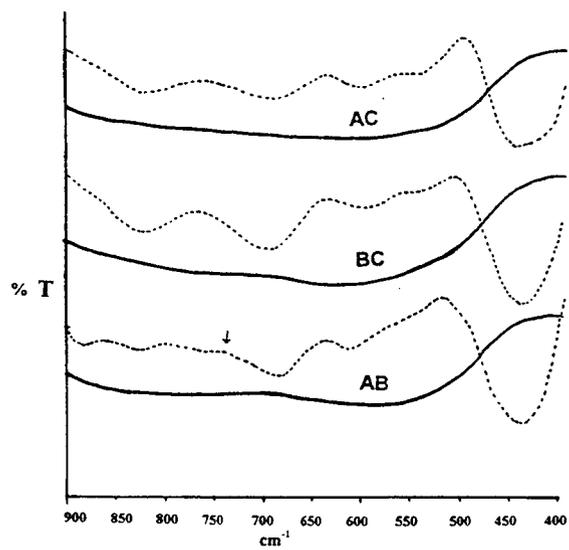


Figura 4.2.2.2b.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de A; B; C (900 a 400 cm⁻¹).

4.2.3.- ANALISIS TERMICO

Análisis Térmico Diferencial

Cuando las alúminas fueron preparadas con secbutóxido (Figura 4.2.3.1), isopropóxido (Figura 4.2.3.2) o con etóxido de aluminio (Figura 4.2.3.3) presentan un pico endotérmico a 110° C, que corresponde a la desorción de agua y alcoholes ocluidos en el gel. Un pequeño pico endotérmico aparece de 200 a 300°C, que es debido a la desorción de alcóxidos residuales. Un pico ancho exotérmico aparece a 320°C, que corresponde a la descomposición de residuos orgánicos y también podría deberse a un cambio de estado de oxidación. Un pico endotérmico aparece a 460° C, que puede deberse a la deshidroxilación de la muestra (76-79, 135-139).

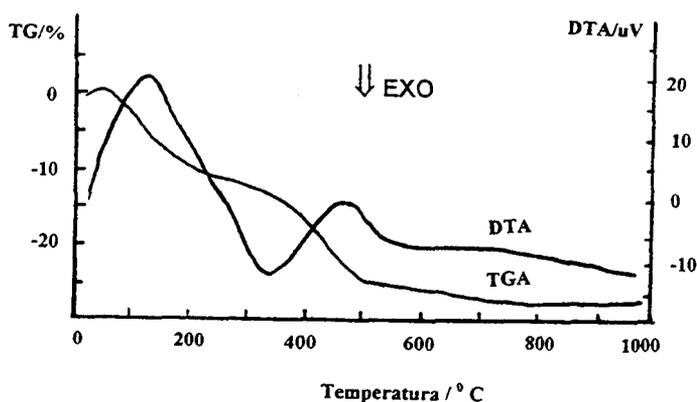


Figura 4.2.3.1.- DTA y TGA de la muestra A.

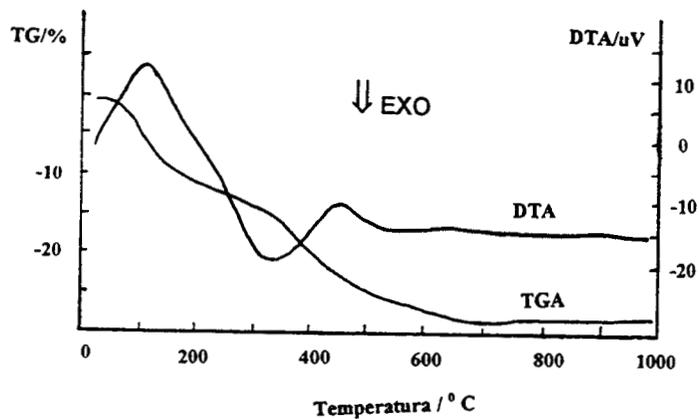


Figura 4.2.3.2.- DTA y TGA de la muestra B.

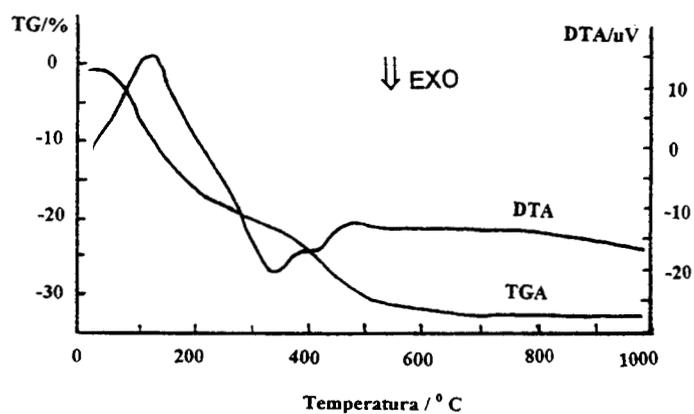


Figura 4.2.3.3.- DTA y TGA de la muestra C.

Los termogramas de las muestras preparadas con secbutóxido e isopropóxido de aluminio son muy semejantes, pero cuando se utilizó etóxido de aluminio durante la síntesis el termograma presenta un pico endotérmico a aproximadamente 400°C, que corresponde a la descomposición de residuos orgánicos, este pico no aparece cuando se utilizó durante la síntesis secbutóxido e isopropóxido de aluminio.

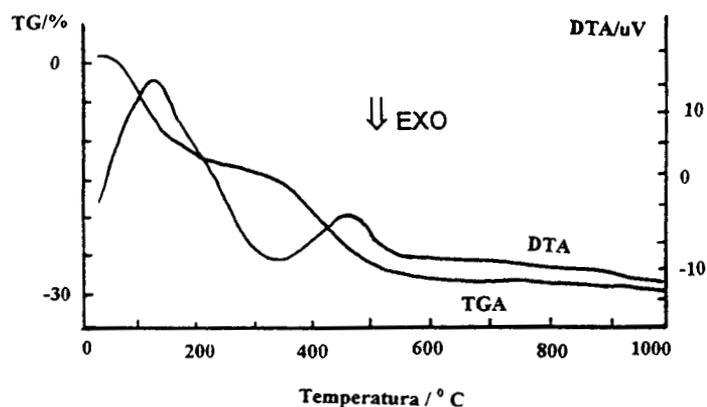


Figura 4.2.3.4.- DTA y TGA de la muestra AB.

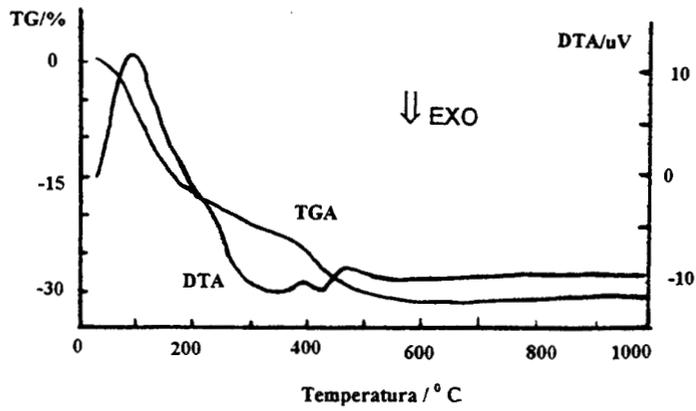


Figura 4.2.3.5.- DTA y TGA de la muestra AC.

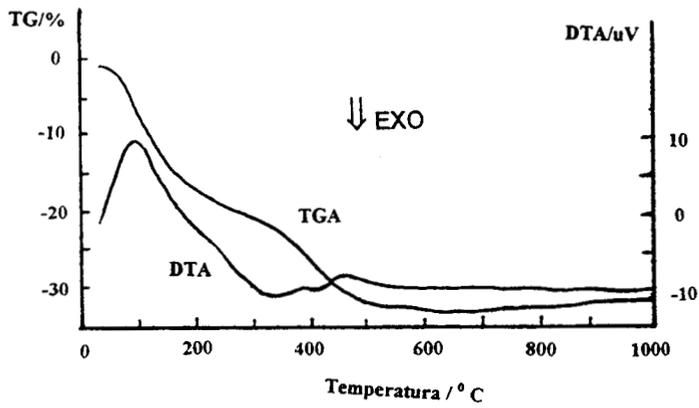


Figura 4.2.3.6.- DTA y TGA de la muestra BC.

Cuando se utilizó durante la síntesis la mezcla de dos alcóxidos, isopropóxido más secbutóxido de aluminio (BC) (Figura 4.2.3.6), se obtuvo un termograma con picos semejantes a los de la muestra preparada con secbutóxido de aluminio.

Cuando se utilizó durante la síntesis de las muestras, etóxido de aluminio como reactivo (Figuras 4.2.3.3, 4.2.3.5 y 4.2.3.6), aparece un pico endotérmico a aproximadamente 400°C, que corresponde a la descomposición de grupos orgánicos, el pico está relacionado con el uso del grupo etoxi durante la síntesis.

Análisis termogravimétrico

Cuando se utilizó isopropóxido (Figura 4.2.3.2) y secbutóxido de aluminio (Figura 4.2.3.1) hubo una pérdida de peso de aproximadamente de 27%, mientras que cuando se utilizó etóxido de aluminio (Figura 4.2.3.3) presentó un 34% en pérdida de peso.

En las muestras preparadas con dos alcóxidos, en las cuales se utilizó etóxido de aluminio (Figuras 4.2.3.5 y 4.2.3.6) durante la síntesis muestran una pérdida de peso de aproximadamente 34%, mientras que en la alúmina en la que no se utilizó etóxido de aluminio (Figura 4.2.3.4) durante la síntesis, presenta una pérdida de peso de aproximadamente 28%. Esto se debe a que las alúminas sintetizadas con etóxido de aluminio presentan un mayor contenido de grupos Al-OH, por lo que a 450° C, estas alúminas se deshidroxilan en mayor proporción.

4.2.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)

La tabla 4.2.4, presenta el efecto de los precursores sobre la acidez total generada en las alúminas sintetizadas.

En las muestras A y B, preparadas con secbutóxido de aluminio e isopropóxido de aluminio los valores de acidez son de 0.36 y 0.26 mili-eq/gr, respectivamente, mientras que la muestra preparada con etóxido de aluminio presenta una menor acidez (0.23 meq/gr).

Tabla 4.2.4.- Resultados de acidez total en alúminas.

Muestra	Acidez Total mili-eq/gr
A	.36
B	.26
C	.23
AB	.31
AC	.40
BC	.26

Entre las muestras AB, AC y BC, preparadas con 2 alcóxidos de aluminio, la muestra AC sintetizada con etóxido de aluminio más secbutóxido de aluminio es la que presenta el mayor valor de acidez (0.40 meq/gr). Por otra parte, la muestra AB, que fue preparada con secbutóxido más isopropóxido de aluminio, presenta una acidez de 0.31 meq/gr, siendo este valor menor que el que presenta la muestra A, preparada con secbutóxido de aluminio. La muestra BC, preparada con la mezcla de isopropóxido más etóxido de aluminio presenta una acidez de 0.26 meq/gr, siendo este valor, el menor valor de acidez de las muestras preparadas por medio de mezclas de dos alcóxidos.

Los resultados parecen indicar que la muestra C, que fue preparada solamente con etóxido de aluminio tiende a mostrar una acidez menor, esto se debe a que contiene una distribución baja de centros ácidos fuertes. Por otra parte, la muestra AC, preparada con 2 alcóxidos: etóxido más secbutóxido de aluminio presenta mayor acidez, comparada con las muestras que fueron independientemente preparadas con uno de sus precursores.

4.2.5.- ACIDEZ (ADSORCION DE PIRIDINA)

Las bandas de absorción de piridina aparecen en la región de 1700-1400 cm^{-1} , en el espectro de rayos infrarrojos (140).

La banda que aparece a aproximadamente 1445 cm^{-1} y que desaparece después de los 200 $^{\circ}\text{C}$, corresponde a piridina fisisorbida o piridina coordinada a grupos hidroxilo no acídicos.

En los espectros la banda que aparece a 1450 cm^{-1} corresponde a sitios Lewis.

La señal que aparece a aproximadamente 1490 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones del anillo piridínico que esta relacionado con los sitios Lewis y Brönsted, constituyendo en mayor grado por la vibración Brönsted.

Una pequeña señal que aparece a 1545 cm^{-1} , significa la presencia de sitios tipo Brönsted, que corresponde a la formación de iones piridinio por la transferencia de protones de los grupos oxhidrónico acídicos de la muestra a la base orgánica (piridina).

La banda que se encuentra a aproximadamente 1590 cm^{-1} y que en ocasiones va acompañada por un pequeño hombro a 1570 cm^{-1} , desaparece rápidamente durante las primeras etapas de la termodesorción y es asignada a sitios lewis débiles.

La banda que se encuentra a 1620 cm^{-1} corresponde a sitios Lewis fuertes.

La banda que aparece aproximadamente a 1630 cm^{-1} , corresponde a sitios Brönsted (83-86, 140-146).

La adsorción de piridina en las muestras fue realizada a: a).- 50 $^{\circ}\text{C}$, b).- 100 $^{\circ}\text{C}$, c).- 200 $^{\circ}\text{C}$, d).- 300 $^{\circ}\text{C}$, e).- 400 $^{\circ}\text{C}$, f).- 500 $^{\circ}\text{C}$.

La Figura 4.2.5.1, presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina de la muestra preparada con isopropóxido de aluminio(B). En esta muestra no aparece la banda que corresponde a los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}), y los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) permanecen después de los 400 $^{\circ}\text{C}$. Mientras que la banda que corresponde a los sitios Lewis, es mayor que cuando se utilizó etóxido de aluminio.

La Figura 4.2.5.2, presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina de la muestra preparada con etóxido de aluminio(C). En esta muestra se observa la banda que corresponde a los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}), esta banda desaparece gradualmente con el aumento de temperatura (la existencia de esta banda no es muy común en las alúminas) y los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) permanecen aun después de los 500°C . La presencia de la banda correspondiente a sitios brönsted se debe a la existencia de grupos Al-OH en la superficie de la alúmina. La alúmina sintetizada con etóxido de aluminio es la que presenta el menor contenido de acidez del tipo Lewis.

La Figura 4.2.5.3, presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina de la muestra preparada con la mezcla secbutóxido más etóxido de aluminio(AC). Esta muestra no muestra la banda que corresponde a los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}), y la banda que corresponde a los sitios tipo Lewis (1450 cm^{-1}) desaparece conforme aumenta la temperatura. La muestra presenta una banda muy intensa que aparece a aproximadamente 1445 cm^{-1} y que desaparece rápidamente después de los 200°C , debido a que la banda corresponde a piridina fisisorbida o piridina coordinada a grupos hidroxilo no acídicos. Después de 1570 cm^{-1} , aparecen varios picos con formas irregulares, lo que sugiere la existencia de una gran variedad de sitios ácidos lewis con diferente fuerza ácida.

La Figura 4.2.5.4, presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina de la muestra preparada con la mezcla de isopropóxido más etóxido de aluminio (BC). En esta muestra la banda que corresponde a los sitios Brönsted es muy tenue (1545 cm^{-1}), y la banda que corresponde a los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) desaparece al alcanzar los 500°C . La muestra presenta por debajo de los 200°C , la banda que corresponde a piridina fisisorbida o piridina coordinada a grupos hidroxilo no acídicos a (1445 cm^{-1}).

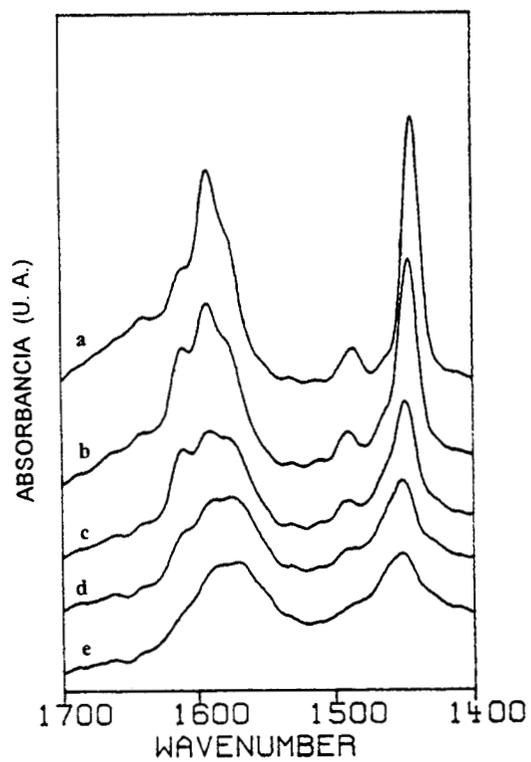


Figura 4.2.5.1.- Adsorción de piridina de la muestra B.

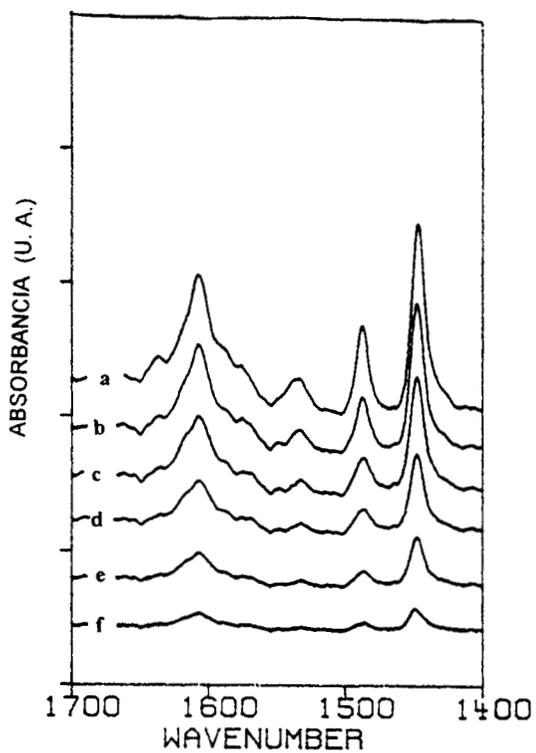


Figura 4.2.5.2.- Adsorción de piridina de la muestra C.

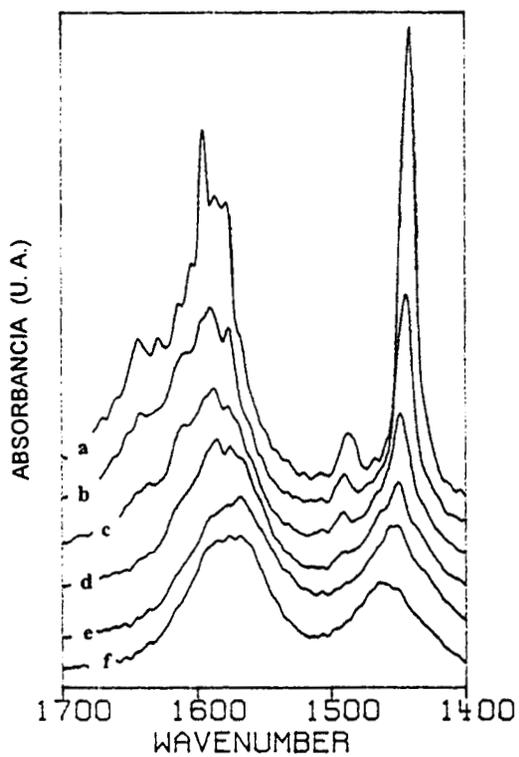


Figura 4.2.5.3.- Adsorción de piridina de la muestra AC.

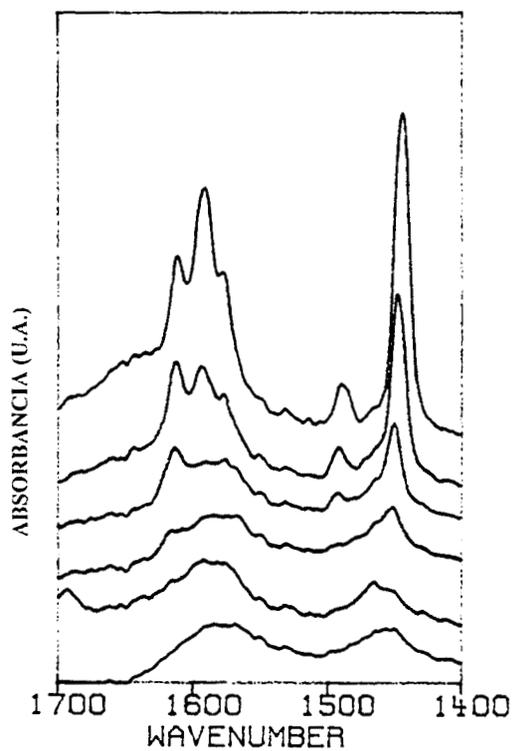


Figura 4.2.5.4.- Adsorción de piridina de la muestra BC.

4.2.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La resonancia de los aluminios en posición tetraédrica (sitios Al^{IV}) puede aparecer entre 55 y 70 ppm, los aluminios en posición pentagonal (sitios Al^V) entre 25 y 30 ppm y los aluminios en posición octaédrica (sitios Al^{VI}) están entre 0 y 11 ppm (37,128, 147-152).

Al RMN

En la Figura 4.2.6.1 se pueden ver los espectros de resonancia magnética nuclear ^{27}Al -RMN de las muestras frescas. Las muestras frescas secadas a 120 °C, durante 24 hrs, que fueron preparadas con: secbutóxido (muestra A), etóxido (muestra C) de aluminio y la preparada con la mezcla secbutóxido más etóxido de aluminio (muestra AC) mostraron resultados semejantes entre ellas, solamente conteniendo posiciones octaédricas de aluminio.

Las alúminas calcinadas a 500° C, presentan posiciones tetraédrica (Al^{IV}) y octaédrica (Al^{VI}) del aluminio (Figuras 4.2.6.2a y 4.2.6.3a), existiendo solo variaciones en el contenido de aluminio en posiciones tetraédricas, pues el contenido de aluminio en posición octaédrica se mantiene constante en todas las muestras.

La Figura 4.2.6.2b presenta en forma separada los espectros de resonancia magnética nuclear ^{27}Al -RMN MAS de las muestras A, B y C, preparadas con: secbutóxido, isopropóxido y etóxido de aluminio, en un intervalo de 30 a 100 ppm. La muestra A, preparada con secbutóxido de aluminio, presenta una mayor concentración de aluminio en posición tetraédrica, mientras que las muestras B y C, preparadas con isopropóxido y etóxido de aluminio son muy semejantes entre si, aunque la muestra preparada con etóxido de aluminio contiene una proporción de aluminio en posición tetraédrica.

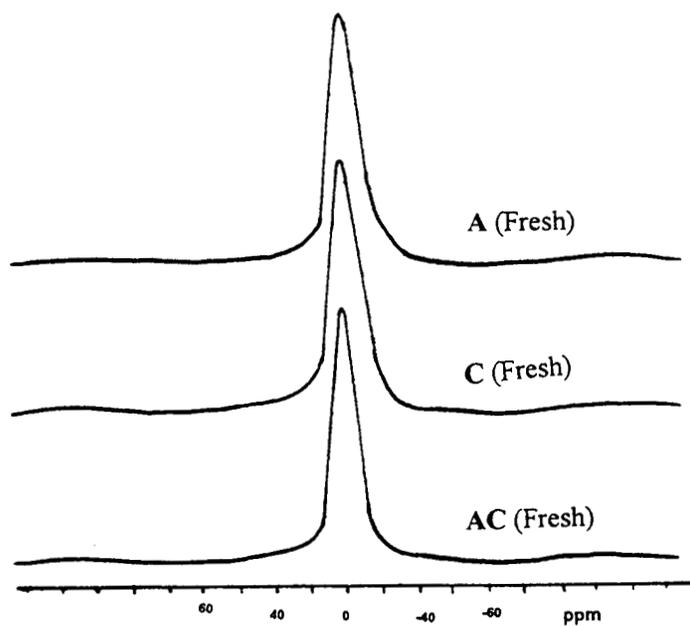


Figura 4.2.6.1.- Espectros de ^{27}Al -RMN de las alúminas A, C y AC, frescas.

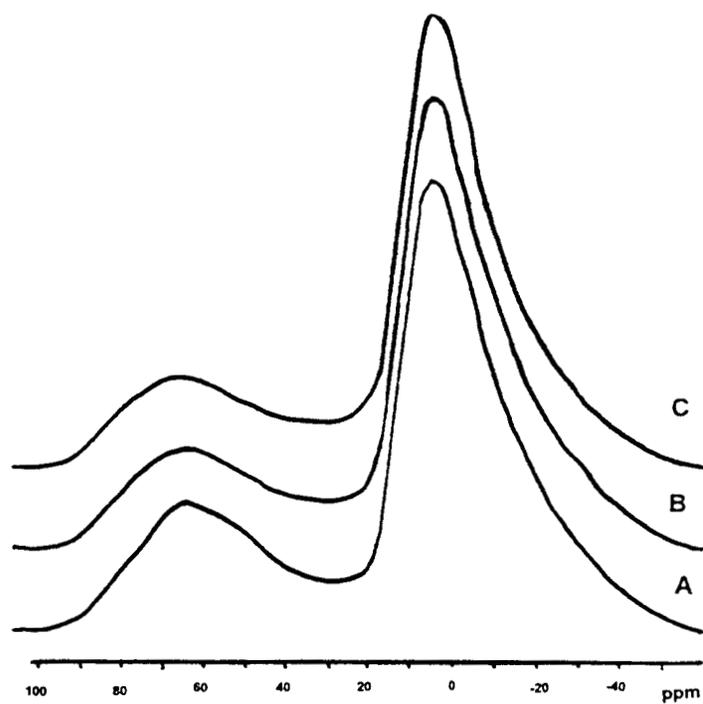


Figura 4.2.6.2a.- Espectros de ^{27}Al -RMN de las alúminas A, B y C, calcinadas.

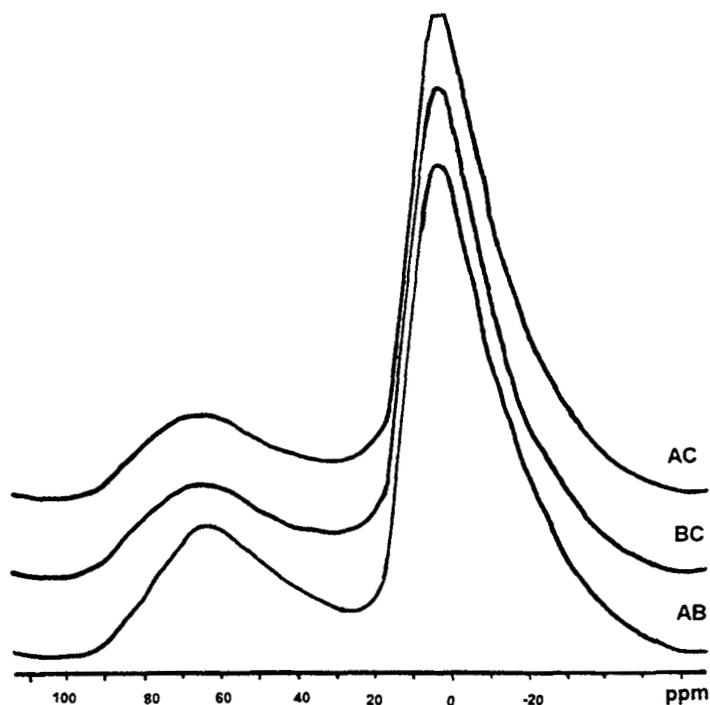


Figura 4.2.6.3a.- Espectros de ^{27}Al -RMN de las alúminas AB, AC y BC, calcinadas.

La Figura 4.2.6.3b, presenta en forma separada los espectros ^{27}Al -RMN MAS de las alúminas preparadas con las mezclas: secbutóxido más isopropóxido (muestra AB), secbutóxido más etóxido (muestra AC) e isopropóxido más etóxido de aluminio (muestra BC), en un intervalo de 30 a 100 ppm. La alúmina que mostró mayor concentración de aluminio en posición tetraédrica es la muestra AB, preparada con la mezcla secbutóxido más isopropóxido de aluminio. Por otra parte, la muestras BC y AC, preparadas con isopropóxido más etóxido de aluminio y secbutóxido más etóxido de aluminio, presentan un contenido de aluminio muy semejante en la posición tetraédrica.

La alúmina que contiene más aluminio en posición tetraédrica de todas las muestras sintetizadas es la muestra A, preparada con secbutóxido de aluminio.

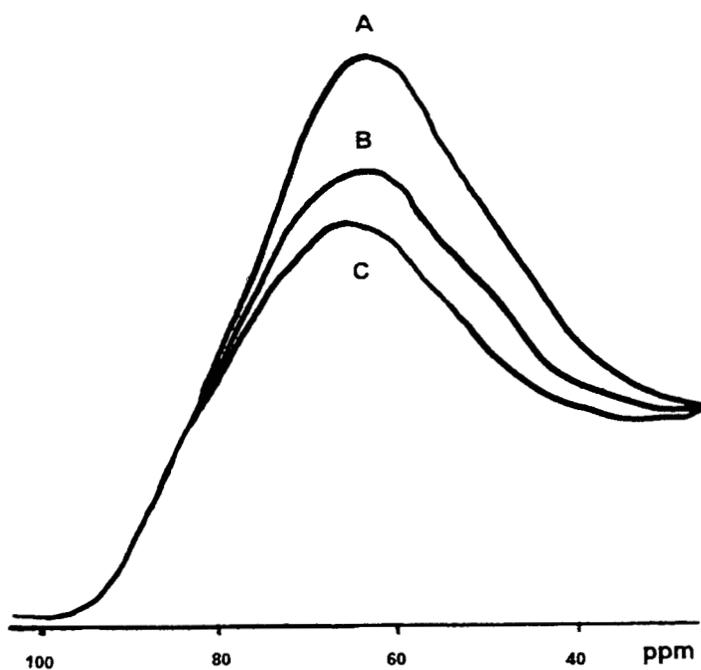


Figura 4.2.6.2b.- Espectros de ^{27}Al -RMN de las alúminas A, B y C (30 a 100 ppm).

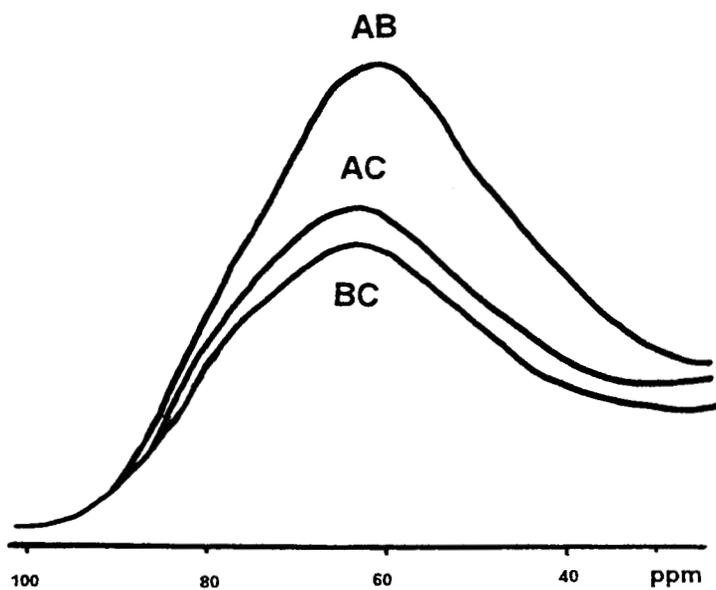


Figura 4. 2.6.3b.- Espectros de ^{27}Al -RMN de las alúminas AB, AC y BC (30 a 100 ppm).

4.2.7.- ACTIVIDAD (Deshidratación de Alcohol Isopropílico)

En la Tabla 4.2.7, se muestran los resultados de actividad catalítica de las alúminas calcinadas a 500 °C, en la reacción de deshidratación de isopropanol. La reacción fue realizada a una temperatura de 150°C. En la tabla se observa que la alúmina A, preparada con secbutóxido de aluminio tiene mayor actividad que las alúminas B y C, preparadas con isopropóxido y etóxido de aluminio, mientras que la alúmina C, sintetizada con etóxido de aluminio tiene menor actividad.

Tabla 4.2.7.- Actividad catalítica y selectividad de las alúminas A, B, C, AB, AC y BC, en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Muestra	V. reacción (mol/g s) 10 ⁸	Selectividad a propeno (% mol)
A	105.8	81
B	82.8	80
C	50.3	80
AB	59.2	79
AC	136.2	86
BC	64.40	81

La alúmina AC, que fue sintetizada con la mezcla de secbutóxido y etóxido de aluminio tiene la mayor actividad entre todas las alúminas preparadas. La alúmina AB, preparada con la mezcla de secbutóxido más isopropóxido de aluminio, tiene menor actividad que las alúminas A y C, preparadas empleando los alcóxido de aluminio independientemente. También, se puede observar que la alúmina AC, preparada con la mezcla de secbutóxido más etóxido de aluminio tiene una mayor actividad que las alúminas A y C, en las cuales se utilizó cada alcóxido independientemente. La alúmina A, preparada con secbutóxido de aluminio muestra la mayor actividad que las alúminas preparadas con un solo alcóxido. La alúmina que muestra la menor actividad de todas las alúminas, es la alúmina C, que fue sintetizada con etóxido de aluminio.

Todas las alúminas preparadas mostraron una elevada selectividad hacia propeno y baja selectividad hacia acetona, mostrando esto, que los sólidos contienen una acidez importante.

4.2.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA (DE BARRIDO)

Microscopia electrónica de barrido.- Las muestras se dispersaron en etanol mediante un baño ultrasónico durante media hora, se depositaron sobre un soporte y se recubrieron con una película de oro.

En las Fotografías 4.2.8.1, 4.2.8.2, 4.2.8.3, 4.2.8.4 y 4.2.8.5, se presentan las muestras A, B, C, AC y BC, respectivamente, calcinadas a 500 ° C, con una amplificación de 10000X:



Foto 4.2.8.1.- Foto de la muestra A.



Foto 4.2.8.2.- Foto de la muestra B.

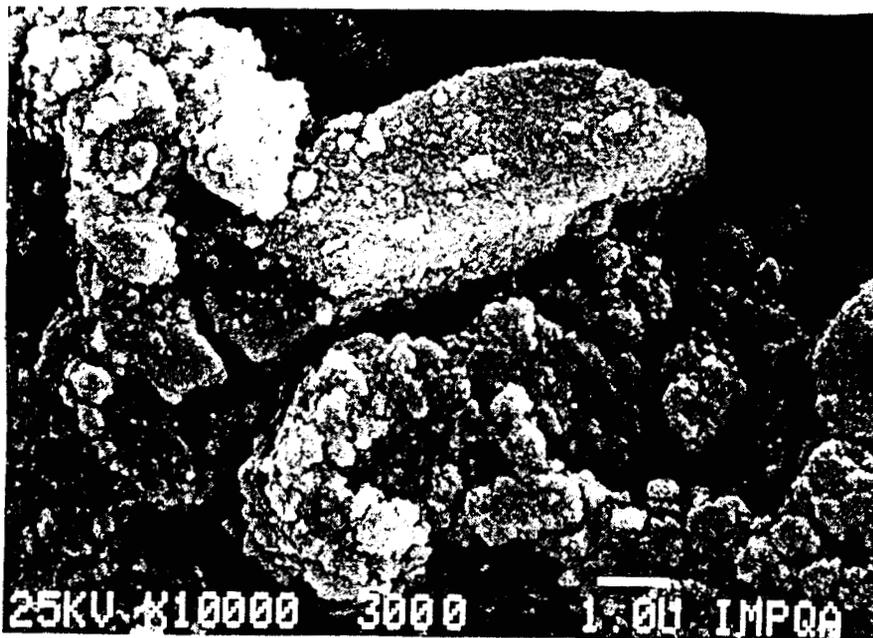


Foto 4.2.8.3.- Foto de la muestra C.



Foto 4.2.8.4.- Foto de la muestra AC.



Foto 4.2.8.5.- Foto de la muestra BC.

La muestra preparada con secbutóxido de aluminio (Foto 4.2.8.1.) esta constituida de agregados y/o aglomerados compactos de partículas de formas redondeadas, pero en algunas zonas contiene pequeñas placas que son características de las alúminas comerciales (alúmina gamma).

La muestra preparadas con isopropóxido de aluminio (Foto 4.2.8.2) está constituida de agregados y/o aglomerados de partículas pequeñas y no muestra placas en su superficie. Los agregados y/o aglomerados son generalmente menores que en el caso anterior.

La muestra preparada con etóxido de aluminio (Foto 4.2.8.3) esta constituida de agregados y/o aglomerados compactos de partículas de forma redondeada en general los aglomerados son mayores que la alúmina preparada con secbutóxido de aluminio.

La muestra preparada con la mezcla de dos alcóxidos, (secbutóxido más etóxido de aluminio) (Foto 4.2.8.4) esta constituida por agregados y/o aglomerados de partículas de forma muy irregular.

La muestras preparada con la mezcla de dos alcóxidos (isopropóxido mas etóxido de aluminio) (Foto4.2.8.5) esta constituida de agregados y/o aglomerados compactos de partículas de forma redondeada casi no se observa material disperso, en general está aglomerado.

4.2.9.- DIFRACCION DE RAYOS X

En las siguientes figuras se presentan los Patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras sin calcinar, preparadas con sebutóxido (Figura 4.2.9.1a), isopropóxido (Figura 4.2.9.2a) y etóxido (Figura 4.2.9.3a), de aluminio. El difractograma de la muestra preparada con etóxido de aluminio (Figura 4.2.9.3a), presenta baja cristalinidad, encontrándose en la fase pseudoboehmita.

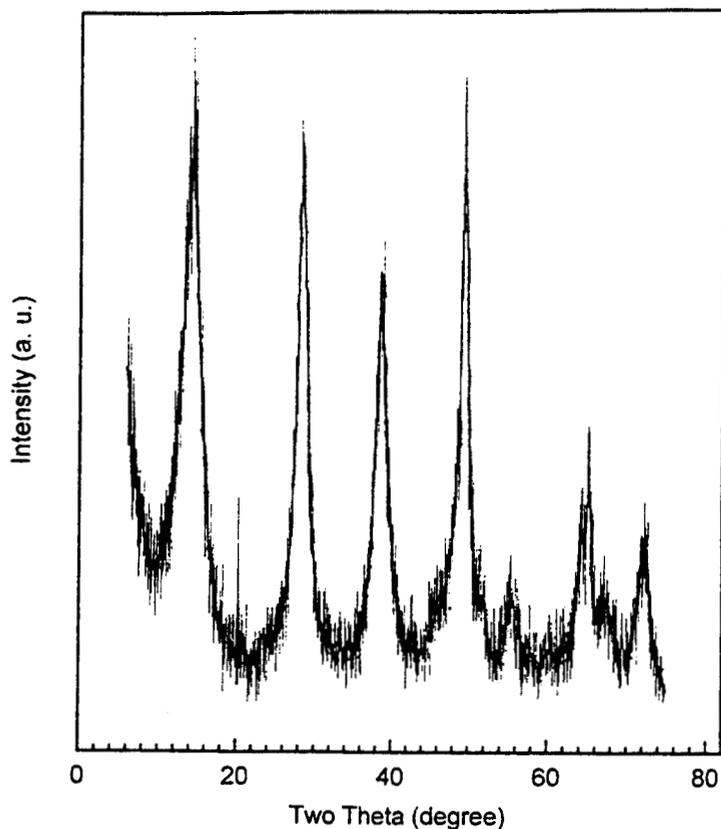


Figura 4.2.9.1a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra A, sin calcinar.

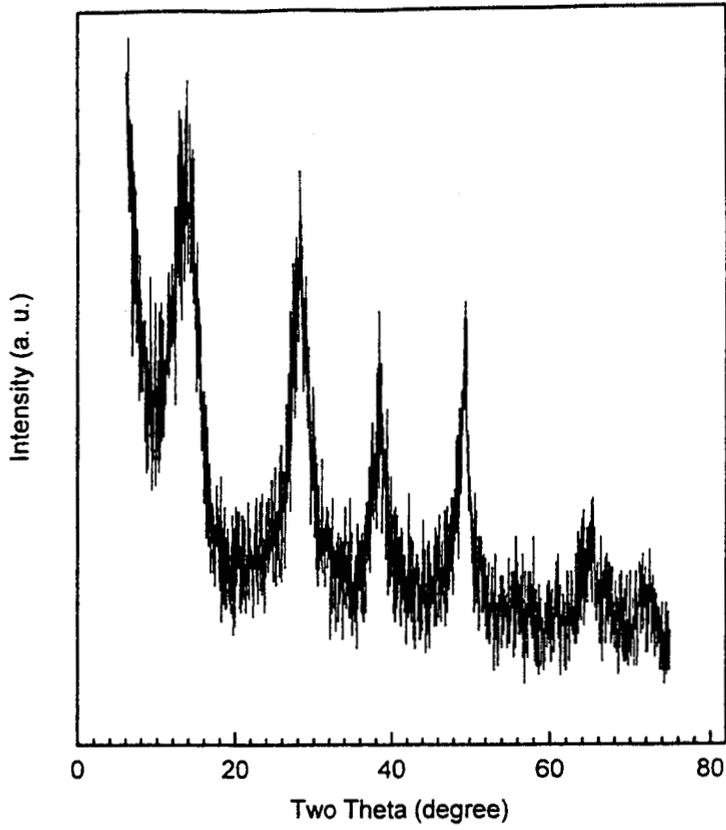


Figura 4.2.9.2a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra B, sin calcinar.

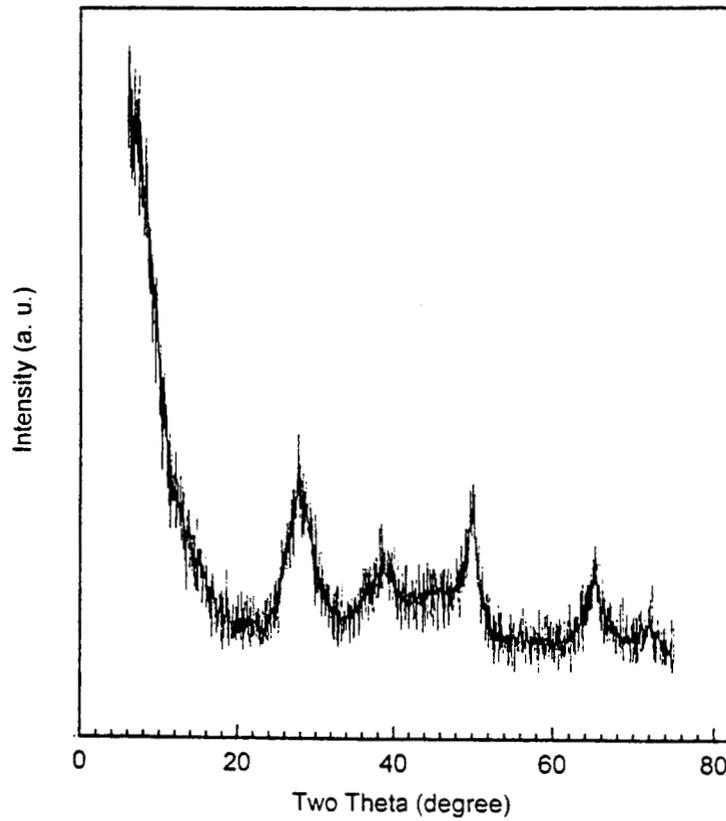


Figura 4.2.9.3a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra C, sin calcinar.

Los picos característicos de rayos x de pseudoboehmita son ligeramente diferentes a los que presenta la boehmita, ya que tiene una gran concentración de moléculas de agua entre sus capas estructurales. La pseudoboehmita se caracteriza por la presencia de cadenas HO-Al-O que están acomodadas en forma antiparalela, formando de capas enlazadas por puentes de hidrogeno (132). La pseudoboehmita también se caracteriza por estar menos cristalizada que la boehmita, conteniendo relación $1.7\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ (134).

El difractograma de la muestra preparada con etóxido de aluminio sin calcinar(Figura 4.2.9.3a) no presenta el pico que se observa en $2\theta=10$, en las muestras A y B. Este pico corresponde a la distancia interplanar entre la dobles capas de AlO_6 octaedral en la boehmita y pseudoboehmita (125), este hecho nos indica que este plano no existe en la muestra preparada con etóxido de aluminio. Lo anterior indica que estas estructuras no contienen placas en su estructura.

Las muestras A y B sin calcinar, preparadas con sebutóxido (Figura 4.2.9.1a) e isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.9.2a), tienen una mayor cristalinidad, que la muestra C (Figura 4.2.9.3a), como lo indica el ancho de sus picos la fase presente en ambas muestras A y B es boehmita, mientras que la muestra C presenta la fase pseudoboehmita.

La muestra AB sin calcinar, preparada con la mezcla de isopropóxido más sebutóxido (Figura 4.2.9.4a), es muy semejante a la muestra A, preparada con isopropóxido de aluminio(Figura 4.2.9.2a). La muestra AC sin calcinar, preparada con etóxido más sebutóxido (Figura 4.2.9.5a)), así como también la muestra BC sin calcinar, preparada con la mezcla etóxido más isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.9.6a), desarrollan una cristalinidad baja semejante a la de la muestra preparada con etóxido de aluminio (Figura 4.2.9.3a).

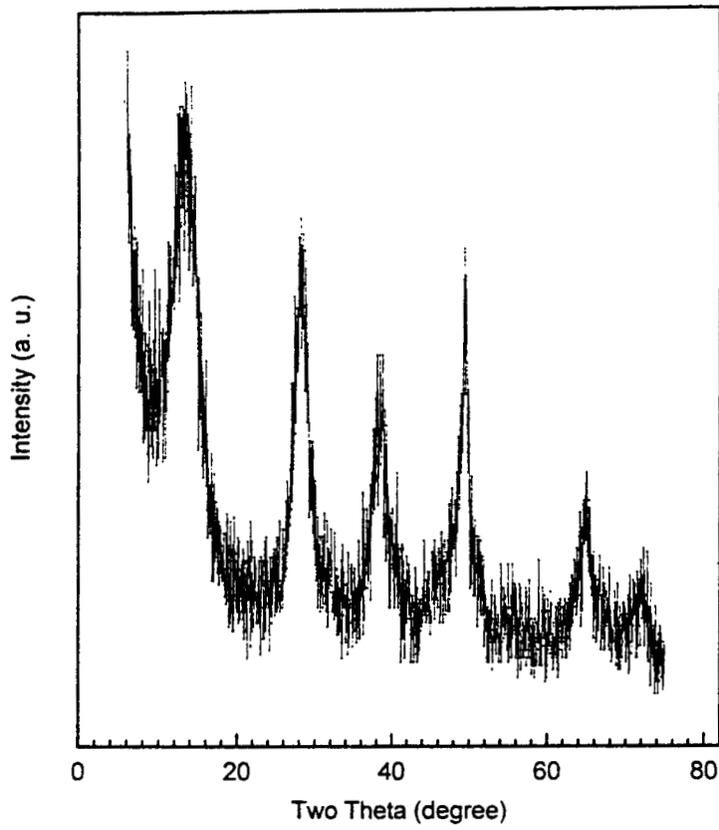


Figura 4.2.9.4a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AB, sin calcinar.

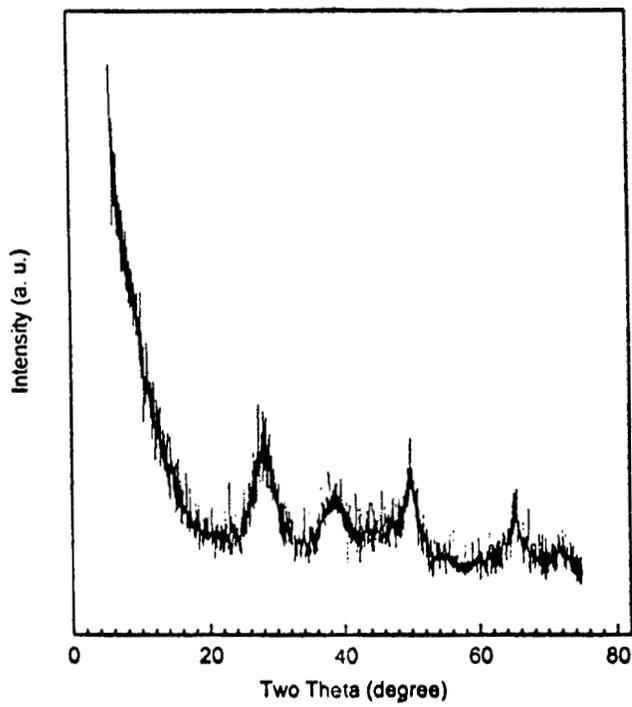


Figura 4.2.9.5a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AC, sin calcinar.

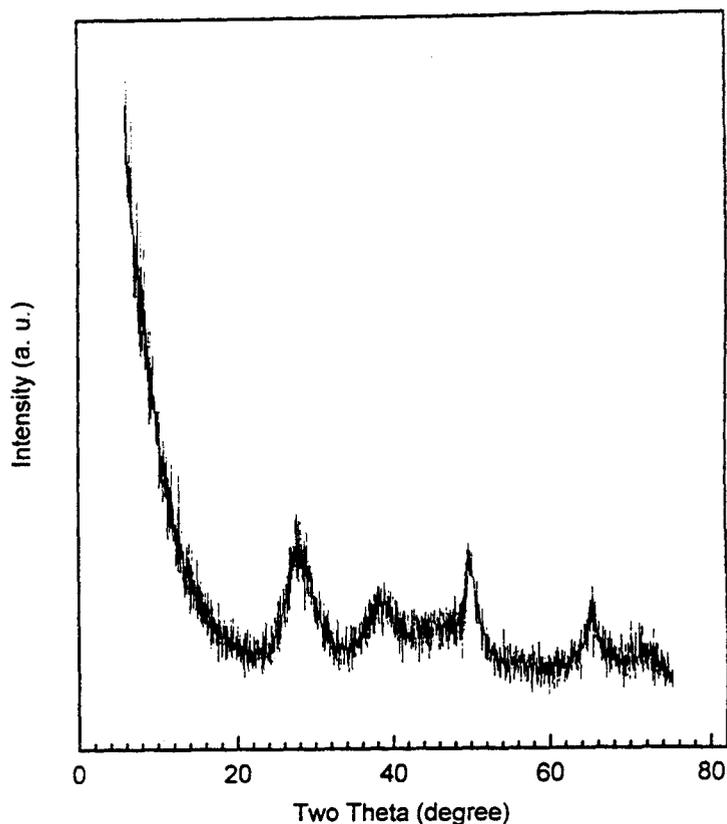


Figura 4.2.9.6a. Patrón de difracción de rayos X de la muestra BC, sin calcinar.

Los difractogramas de las muestras A, B y C de las alúminas calcinadas a 500 °C, preparadas con secbutóxido (Figura 4.2.9.1b), isopropóxido (Figura 4.2.9.2b) y etóxido (Figura 4.2.9.3b) de aluminio, indican que son materiales amorfos, tendiendo a formarse la fase gamma alúmina. El difractograma de la muestra A, preparada con secbutóxido de aluminio (Figura 4.2.9.1b), indica que este material es más cristalino que las muestras B y C.

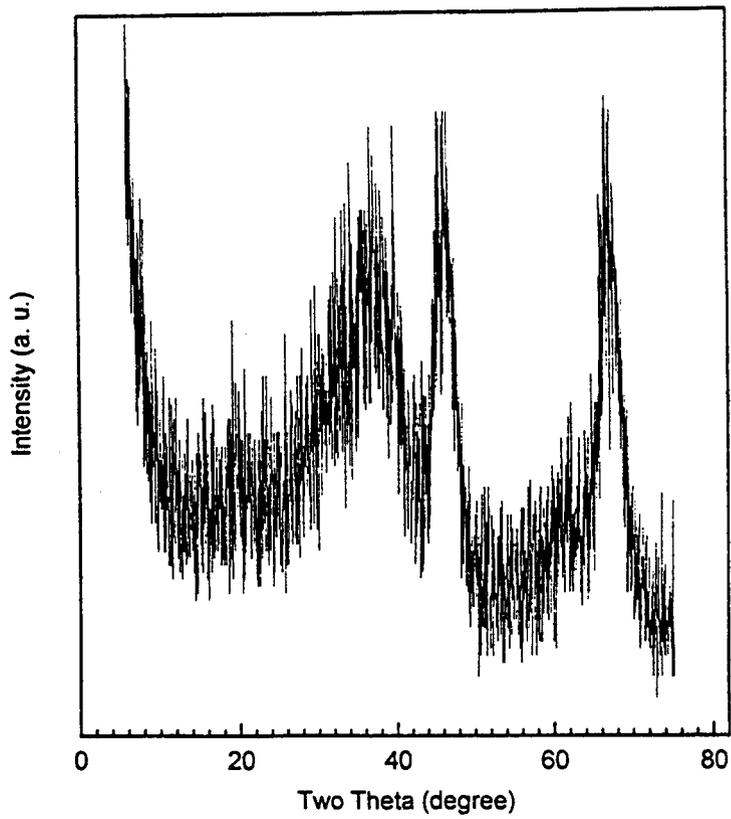


Figura 4.2.9.1b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra A, calcinada.

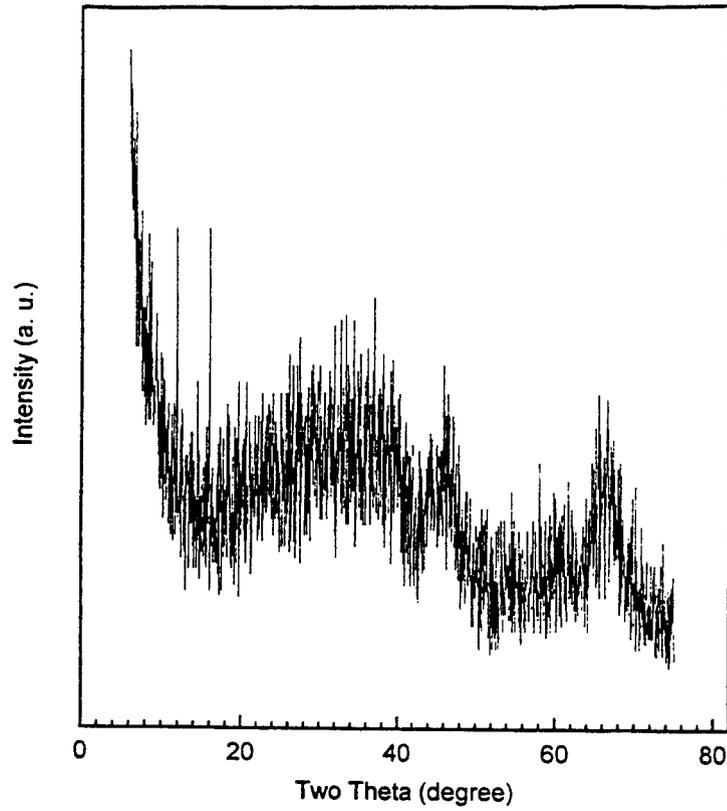


Figura 4.2.9.2b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra B, calcinada.

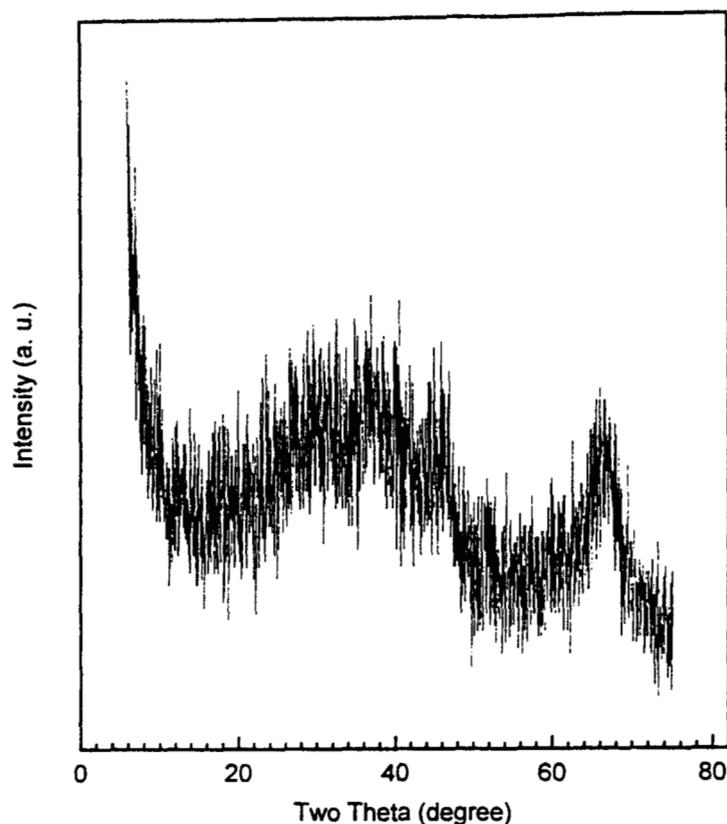


Figura 4.2.9.3b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra C, calcinada.

En las Figuras 4.2.9.4b, 4.2.9.5b y 4.2.9.6b, se presentan los difractogramas obtenidos de la mezcla de dos alcóxidos: muestra AB, preparada con secbutóxido más isopropóxido de aluminio, muestra AC, preparada con secbutóxido más etóxido de aluminio y muestra BC, preparada con isopropóxido más etóxido de aluminio, calcinadas a 500 °C. Todas ellas se pueden identificar como alúminas amorfas. La muestra AB, preparada con secbutóxido más isopropóxido de aluminio (figura 4.2.9.4b), es muy semejante a la muestra A (sintetizada con secbutóxido de aluminio).

Las otras dos muestras AC y BC sintetizadas con la mezcla de dos alcóxidos, son amorfas y son muy semejantes a la alúmina preparada con etóxido de aluminio, muestra C.

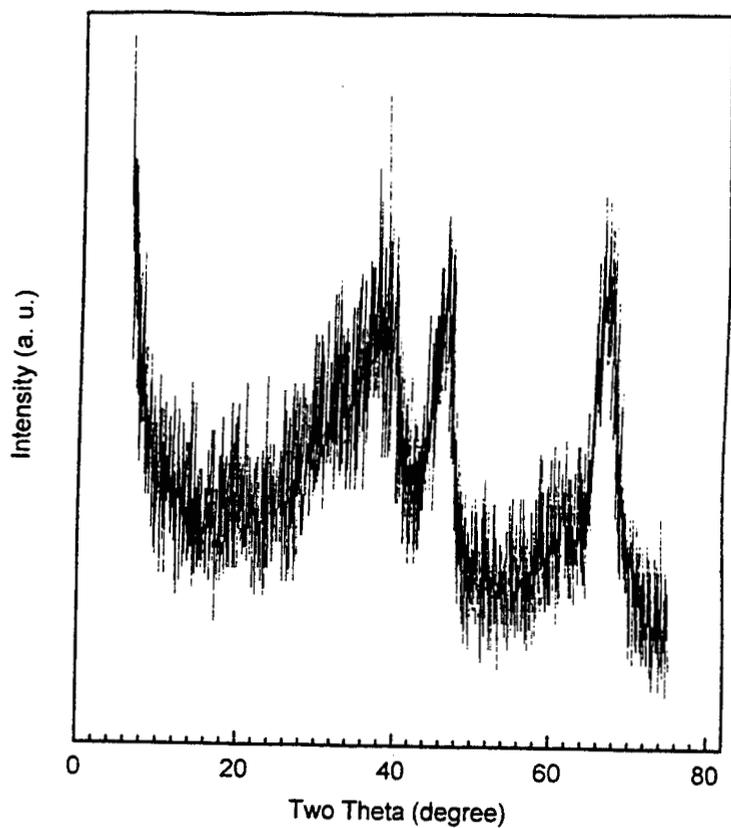


Figura 4.2.9.4b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AB, calcinada.

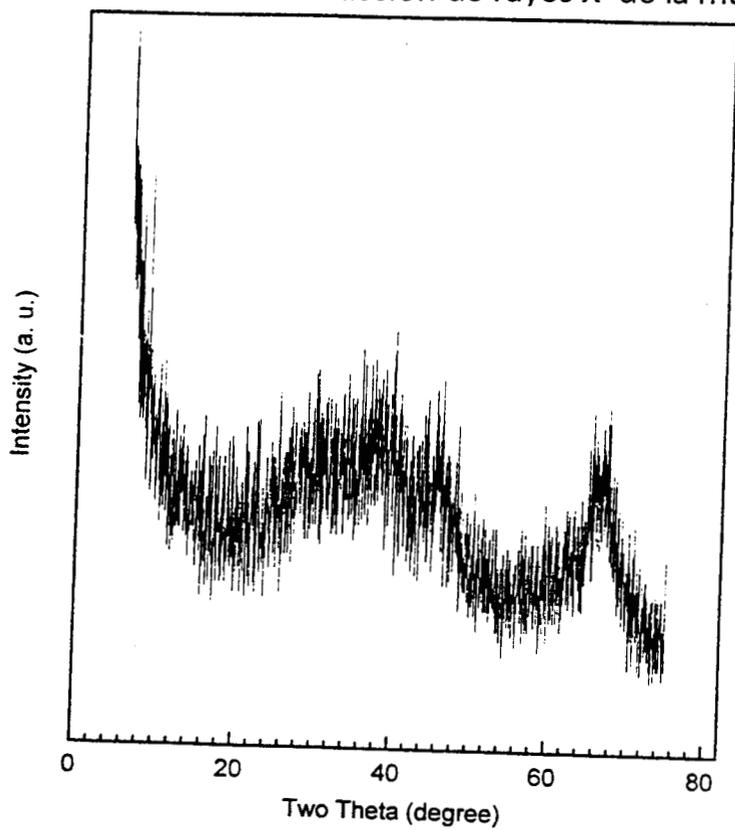


Figura 4.2.9.5b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AC, calcinada.

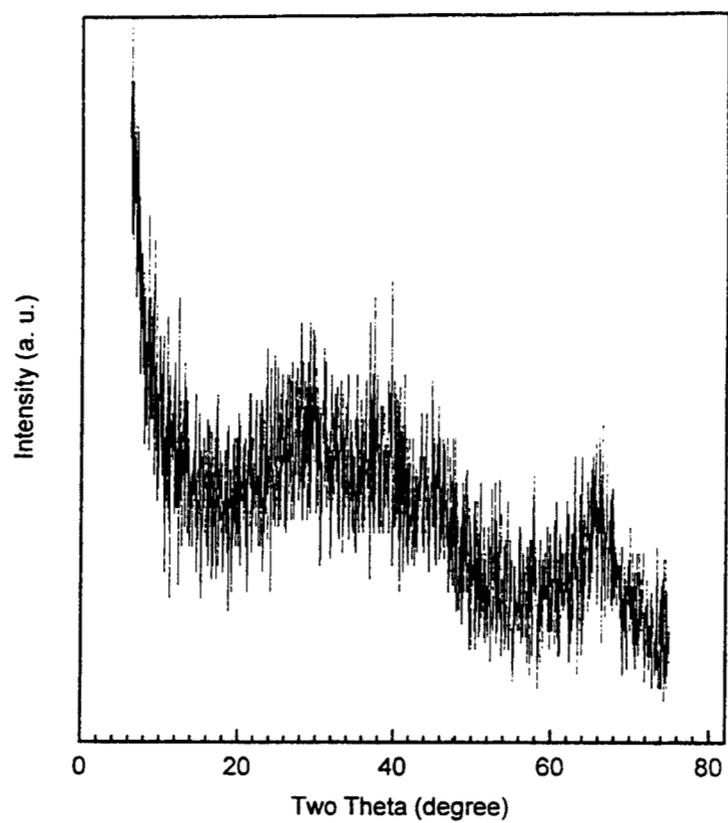


Figura 4.2.9.6b. Patrón de difracción de rayos X de la muestra BC, calcinada.

4.2.10.- DISCUSION

Todas las alúminas sintetizadas son estables, pues al ser calcinadas a 750°C , sus áreas específicas y sus diámetros de poro no cambian al aumentar la temperatura. Las alúminas resultantes presentan áreas específicas y diámetros de poros grandes, cuando las alúminas fueron sintetizadas a partir de mezclas de 2 alcóxidos, sus áreas casi siempre son mayores que las obtenidas cuando la síntesis se realiza únicamente con un alcóxido.

Las alúminas preparadas a partir de secbutóxido e isopropóxido de aluminio, presentan una distribución de diámetro de poro muy amplia tendiendo a una distribución bimodal, mientras que la distribución de diámetro de poro de la alúmina obtenida a partir de etóxido de aluminio es unimodal y estrecha. El etóxido de aluminio controla el mecanismo de las reacciones de gelación de la mezcla de los dos alcóxidos.

Las alúminas preparadas con secbutóxido e isopropóxido de aluminio y la preparada con la mezcla secbutóxido más isopropóxido de aluminio, muestran un ciclo de histéresis del tipo H3. Por lo que estas alúminas se encuentran en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija.

La alúmina preparada con etóxido de aluminio presenta un ciclo de histéresis del tipo H1. Este tipo de histéresis H1 se asocia con materiales porosos, que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas, aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poros. Lo anterior esta de acuerdo con los resultados de rayos X, de la muestra fresca de etóxido de aluminio que no presenta formación de placas en su estructura.

Basándonos en las bandas del espectro de rayos infrarrojos, que aparecen a 865 y 720 cm^{-1} (que corresponden a la alúmina tetraédrica) se puede determinar cual de las muestras tiene un mayor contenido de aluminio tetraédrico. La banda que aparece a 720 cm^{-1} indica que el contenido de grupos tetraédricos es mayor en las muestras preparadas con secbutóxido y secbutóxido más isopropóxido de aluminio. Lo anterior esta de acuerdo con los resultados obtenidos en la resonancia magnética nuclear de aluminio.

La muestra sintetizada con etóxido de aluminio, presenta una mayor cantidad de grupos orgánicos residuales y agua. Lo anterior esta de acuerdo con los resultados de adsorción de piridina, pues es la única que presenta acidez Brönsted (grupos OH).

En las muestras en las cuales se utilizó etóxido de aluminio durante la síntesis presentan una pérdida de peso mayor que en la alúmina en la que no se utilizó etóxido de aluminio. Esto se puede deber a que contienen una mayor cantidad de grupos OH, como lo muestra la espectroscopia de rayos infrarrojos, FTIR.

La muestras sintetizadas con secbutóxido y con etóxido de aluminio más secbutóxido de aluminio de aluminio presentan los mayores valores de acidez, mientras que la muestra preparada con etóxido de aluminio presenta menor acidez. Lo anterior esta de acuerdo con los resultados de actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol.

La alúmina preparada con la mezcla de secbutóxido y etóxido de aluminio presenta la mayor actividad catalítica, lo anterior podría explicarse mediante los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido, donde se presenta una estructura de agregados o aglomerados de partículas muy irregulares y a la elevada área específica que contiene.

A continuación se discuten los resultados obtenidos para cada alúmina :

Alúmina sintetizada con secbutóxido de aluminio, A.-

Esta alúmina presenta un área específica de 336 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), una distribución de diámetro de poro bimodal (Figura 4.2.1.1), su isoterma presenta un ciclo de histéresis del tipo H3 (Figura 4.2.1.7), por lo que está formada por partículas en forma de placas paralelas. La alúmina resultante se encuentra en la fase gamma amorfa (Figura 4.2.9.1b, Foto 4.2.8.1). Esta alúmina tiene un mayor contenido de aluminios en posición tetraédrica que las alúminas sintetizadas con isopropóxido y etóxido de aluminio (Figura 4.2.6.2b), lo anterior es confirmado con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 4.2.2.1b).

La actividad catalítica (Tabla 4.2.7) esta relacionada con la acidez total (Tabla 4.2.4), a mayor actividad catalítica le corresponde mayor acidez.

Alúmina sintetizada con isopropóxido de aluminio, B.-

Esta alúmina presenta una área específica de 419 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), una distribución de diámetro de poro muy amplia (Figura 4.2.1.2), su isoterma presenta un ciclo de histéresis del tipo H3 (Figura 4.2.1.8), por lo que está formada por partículas en forma de placas paralelas.

La alúmina resultante se encuentra en la fase gamma amorfa (Figura 4.2.9.2b, Foto 4.2.8.2). Esta alúmina tiene un menor contenido de aluminios en posición tetraédrica que la alúmina sintetizada con secbutóxido de aluminio (Figura 4.2.6.2b).

La actividad catalítica (Tabla 4.2.7) esta relacionada con la acidez total (Tabla 4.2.4) y al contenido de acidez Lewis y brönsted (Figura 4.2.5.1). En este caso la acidez Lewis débil y fuerte son las responsables de la actividad catalítica, pues esta alúmina contiene poca acidez brönsted.

La actividad catalítica no está relacionada con el área específica, pues aunque esta alúmina contiene una área específica elevada (Tabla 4.2.1.1) no posee una gran actividad catalítica (Tabla 4.2.7).

Alúmina sintetizada con etóxido de aluminio, C.-

Esta alúmina presenta una área específica de 382 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), una distribución de diámetro de poro unimodal y estrecha (Figura 4.2.1.3), su isoterma presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 (Figura 4.2.1.9), que se asocia a empaquetamientos compactos de esferas, dispuestas de manera regular con distribuciones estrechas de tamaño de poro.

La alúmina resultante se encuentra en la fase gamma amorfa (Figura 4.2.9.3b, Foto 4.2.8.3). En la alúmina sin calcinar el difractograma de Rayos X no presenta el pico que corresponde a la distancia interplanar entre las dobles capas del AlO₆ octaedral (Figura 4.2.9.3a), fenómeno no muy común en una pseudoboehmita. Lo anterior demuestra que las isotermas de adsorción de nitrógeno, no presentan el ciclo de histéresis característico de partículas en forma de placas paralelas (Figura 4.2.1.9).

Esta alúmina tiene un menor contenido de aluminios en posición tetraédrica que la alúmina sintetizada con secbutóxido de aluminio (Figura 4.2.6.2b).

Esta alúmina presenta una baja actividad catalítica (Tabla 4.2.7), esto es de acuerdo con su acidez total (Tabla 4.2.4). En esta muestra se observa la presencia de acidez brönsted, relacionada con grupos Al-OH (Figura 4.2.5.2), esto es confirmado por el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 4.2.2.1a).

La actividad catalítica (Tabla 4.2.7) baja no está relacionada con la presencia de sitios de acidez brönsted si no a la baja concentración de sitios Lewis débiles y fuertes existentes en esta alúmina (Figura 4.2.5.1).

Alúmina sintetizada con secbutóxido más isopropóxido de aluminio, AB.-

Esta alúmina presenta una área específica de 318 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), siendo esta alúmina la que contiene la menor área específica de todas las alúminas sintetizadas, su distribución de diámetro de poro es muy amplia (Figura 4.2.1.4), su isoterma presenta un ciclo de histéresis del tipo H3 (Figura 4.2.1.10), semejante a la que presentan las alúminas sintetizadas con isopropóxido y secbutóxido de aluminio, por lo que está formada por partículas en forma de placas paralelas.

La alúmina resultante se encuentra en la fase gamma amorfa (Figura 4.2.9.4b, Foto 4.2.8.5). Esta alúmina tiene un mayor contenido de aluminios en posición tetraédrica que las alúminas sintetizadas con las mezclas de

etóxido más secbutóxido de aluminio y etóxido más isopropóxido de aluminio(Figura 4.2.6.3b).

La actividad catalítica no está relacionada con el contenido de aluminios en posición tetraédrica, pues muestra menor actividad catalítica que la alúmina sintetizada con la mezcla secbutóxido más etóxido de aluminio (Tabla 4.2.7), que tiene menor contenido de sitios de aluminio tetraédrico (Figura 4.2.6.3b).

La actividad catalítica (Tabla 4.2.7) esta relacionada con la acidez total (Tabla 4.2.4). En este caso la actividad catalítica se encuentra ligada a la presencia de acidez Lewis.

Alúmina sintetizada con secbutóxido más etóxido de aluminio, AC.-

Esta alúmina presenta una área específica de 426 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), su área es mayor que cuando la síntesis se realizó con cada alcóxido independientemente, su distribución de diámetro de poro es unimodal muy semejante a la alúmina sintetizada con etóxido de aluminio, pero menos estrecha (Figura 4.2.1.1), su isoterma presenta un ciclo de histéresis que es un híbrido del tipo H1 y H3, que se asocia a poros con características heterogéneas (Figura 4.2.1.12),.

La alúmina resultante se encuentra en la fase gamma amorfa (Figura 4.2.9.5b), con una heterogeneidad muy manifiesta (Foto 4.2.8.5). En la alúmina sin calcinar el difractograma de Rayos X no presenta el pico que corresponde a la distancia interplanar entre las dobles capas del AlO₆ octaedral (Figura 4.2.9.5a), fenómeno no muy común en una pseudoboehmita.

Esta alúmina tiene un menor contenido de aluminios en posición tetraédrica que la alúmina sintetizada con la mezcla secbutóxido más isopropóxido de aluminio (Figura 4.2.6.3b).

La mayor actividad catalítica está relacionada con la heterogeneidad de la superficie del sólido resultante. La heterogeneidad de su estructura conduce a una mayor acidez total (Tabla 4.2.4), que está relacionada al contenido de acidez Lewis y a la gran variedad de sitios ácidos con diferente fuerza ácida (Figura 4.2.5.3).

Alúmina sintetizada con isopropóxido más etóxido de aluminio, BC.-

Esta alúmina presenta una área específica de 440 m²/gr (Tabla 4.2.1.1), esta es la alúmina que contiene la mayor área de todas las alúminas que se sintetizaron, su área es mayor que cuando la síntesis se realizó con cada alcóxido independientemente, su distribución de diámetro de poro es unimodal muy semejante a la alúmina sintetizada con etóxido de aluminio, pero menos estrecha (Figura 4.2.1.1).

La isoterma que presenta esta alúmina y el contenido de aluminios en posición tetraédrica son semejantes a los que presenta la alúmina sintetizada con la mezcla secbutóxido más etóxido de aluminio (Figura 4.2.1.11, 4.2.1.11, 4.2.6.3b).

La semejanza con la alúmina sintetizada con la mezcla de secbutóxido más etóxido de aluminio, conduce a pensar que esta alúmina presenta una actividad catalítica semejante, pero en realidad presenta una baja actividad catalítica.

La actividad catalítica está relacionada con su acidez, en esta alúmina no existe una gran variedad de acidez de sitios Lewis con variaciones en fuerza ácida (Figura 4.2.5.4).

La menor actividad catalítica está relacionada con la menor heterogeneidad de la superficie del sólido resultante. La menor heterogeneidad de su estructura conduce a una menor acidez total (Tabla 4.2.4).

5.1.- SINTESIS DE SILICO-ALUMINATOS

La síntesis de los silico-aluminatos se realizó por el método sol-gel.

La preparación de silico-aluminatos con 13 % de aluminio, se hizo con tetraetóxido de silicio (TEOS), con una relación molar alcohol/(alcoxido de Si y Al) = 10 y con tres alcóxidos de aluminio distintos.

La gelación de TEOS se realizó con:

a).- Trietóxido de aluminio (TEOA) más etanol, con una relación molar de agua/alcoxidos = 2 (SiAl₂).

b).- Triisopropóxido de aluminio (TIOA) más etanol e isopropanol, con una relación molar de agua/alcoxido = 2 (SiAl₂).

c).- Trisecbutóxido de aluminio (TSOA) más etanol y secbutanol, con una relación molar de:

1).- agua/alcoxido = 2 (SiAl₂).

2).- agua/alcoxido = 4 (SiAl₄).

3).- agua/alcoxido = 8 (SiAl₈).

Se agregó el(los) alcohol(es) en un matraz de 3 bocas al cual se añadió los alcóxidos. Se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos y calentando simultáneamente la muestra hasta alcanzar los 70⁰ C. El sistema reaccionante se mantuvo durante 30 minutos en las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose una solución homogénea, posteriormente se agregó el volumen de agua, gota a gota durante 20 minutos. Al finalizar la gelación, la muestra se secó a 120⁰ C durante 24 horas y posteriormente se calcinó a 500⁰ C durante 4 hrs.

RESULTADOS

5.2.1.- PROPIEDADES TEXTURALES

Las muestras se calcinaron en vacío a una temperatura de 350 °C. y la distribución del radio de poro se calculó con el método BJH. Las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isotermas de adsorción.

A los silico-aluminatos calcinados a 500 °C, se les determinó sus áreas específicas, Tabla 5.2.1. Los soportes producidos a partir de TEOS con secbutóxido e isopropóxido de aluminio, muestran una área superficial muy semejante, pero cuando fue sintetizado con etóxido de aluminio se encontró una área aproximadamente 50 % mayor que los otros dos silico-aluminatos.

A los silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio se le agregaron distintas cantidades de agua, para ver el efecto que esta tiene en los sólidos finales. La preparación se realizó con relaciones molares de agua/alcóxido de 2, 4 y 8. En el aumento de la relación de agua de 2 a 4, hubo un incremento considerable del área específica (50%), mientras que cuando se usó una relación de 8 el área fue un poco menor que la mostrada por la 4. Los resultados muestran que existe un aumento rápido de el área con el aumento de la relación de agua, llegando hasta un máximo y entonces empieza a decrecer lentamente, esto está relacionado con el contenido de grupos Al-OH y Si-OH en el sistema.

Los resultados están claramente relacionados con el tamaño de los grupos etoxi, isopropoxi y secbutoxi, presentes en los alcóxidos de aluminio. Los sólidos producidos con alcóxidos con grupos alcoxi más pequeños muestran mayor área, mientras que los que contienen radicales alcoxi más grandes muestran una menor área.

Tabla 5.2.1.- Identificación y áreas específicas BET de los silico-aluminatos preparados.

Muestra	H ₂ O/alcóxido (mol ratio)	Precursor Alcóxido de Al.	área BET (m ² /g)
SiAle2	2	etóxido	350
SiAli2	2	isopropóxido	251
SiAls2	2	secbutóxido	228
SiAls4	4	secbutóxido	366
SiAls8	8	secbutóxido	339

En la Tabla 5.2.1, el silico-aluminato preparado con etóxido de aluminio muestra mayor área que los preparados con otro precursor de aluminio.

En el silico-aluminato preparado con secbutóxido de aluminio, se observa un máximo en el área cuando se tiene una relación de H₂O/alcóxido de 4.

Es evidente el efecto que tiene el tamaño del grupo alcoxi y la cantidad de agua usada durante la síntesis.

Los silico-aluminatos preparados con alcóxidos que tienen grupos alcoxi pequeños muestran mayores áreas.

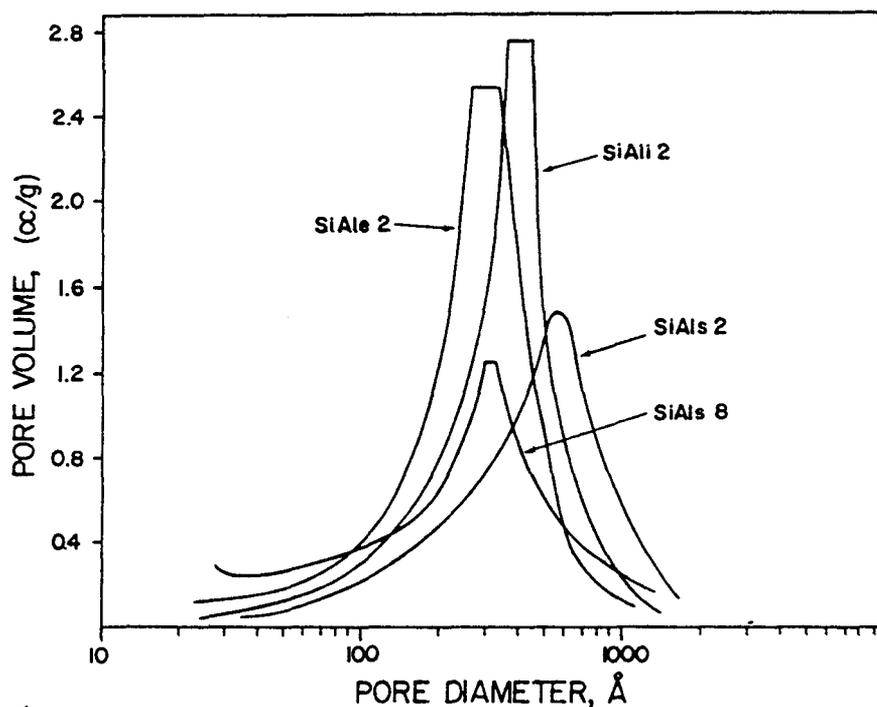


Figura 5.2.1.1.- Distribuciones de diámetro de poro de los silico-aluminatos.

A los silico-aluminatos calcinados a 500 °C, se les determino su distribución de diámetro de poro (Figura 5.2.1.1). Los silico-aluminatos preparados con alcóxidos que tienen grupos alcoxi grandes muestran tamaños de poros grandes y los que fueron preparados con grupos alcoxi pequeños muestran tamaños de poro pequeño. Por lo que la distribución de diámetro de poro aumenta según el grupo alcoxi utilizado, como sigue: etóxido < isopropóxido <secbutoxido.

El contenido de agua también afecta el tamaño de poro. La preparación que se realizó con relaciones molares de agua/alcóxido de 2, presenta el mayor valor en el diámetro de poro cuando se aumento la relación de agua de 2 a 4, hubo una disminución en el valor del diámetro de poro y cuando la relación fue de 8, el diámetro de poro fue igual al de la preparación con relación 4. Los resultados muestran que existe una disminución de el valor promedio del diámetro de poro, llegando hasta un mínimo y se ensancha, cuando se utilizó la relación de 8. Por lo anterior, se puede decir que es posible controlar el diámetro de poro, al variar el precursor de aluminio y mediante la cantidad de agua en la síntesis.

Los isotermas de todos los silico-aluminatos son del tipo IV (57), con un ciclo de histéresis del tipo H3 (anteriormente tipo B), siendo sus histéresis muy semejante entre si. A continuación se presenta la isoterma del silico-aluminato (SiAls2) (Figura 5.2.1.2).

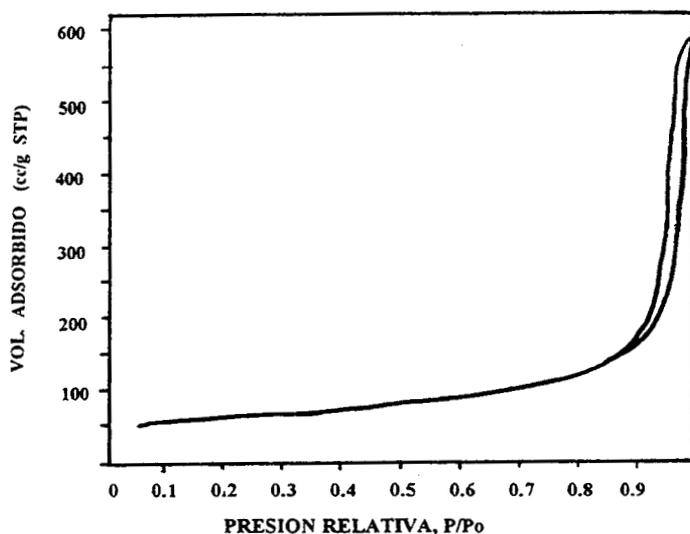


Figura 5.2.1.2.- Isoterma de la muestra (SiAls2).

4.2.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Espectroscopia FTIR.- Las principales bandas de absorción características del óxido de silicio, preparado por sol-gel son: una banda ancha en 3468 cm^{-1} (correspondiente a grupos silanol, agua y etanol ocluido en el gel) y una banda a 1614 cm^{-1} (flexión vibración de agua).

Las bandas de absorción a 1092 y 780 cm^{-1} , corresponden a una vibración de estiramiento asimétrica y simétrica Si-O y la banda que aparece a 450 cm^{-1} corresponde a un vibración tipo deformación Si-O-Si.

Las bandas de absorción a 900 y 570 cm^{-1} , son asignadas a vibraciones de deformación de grupos externos Si-O^- (Si-OH). La banda asociada a la presencia de aluminio tetraédrico en la estructura de los silicatos se encuentra a 720 cm^{-1} (73-75, 141, 153-155).

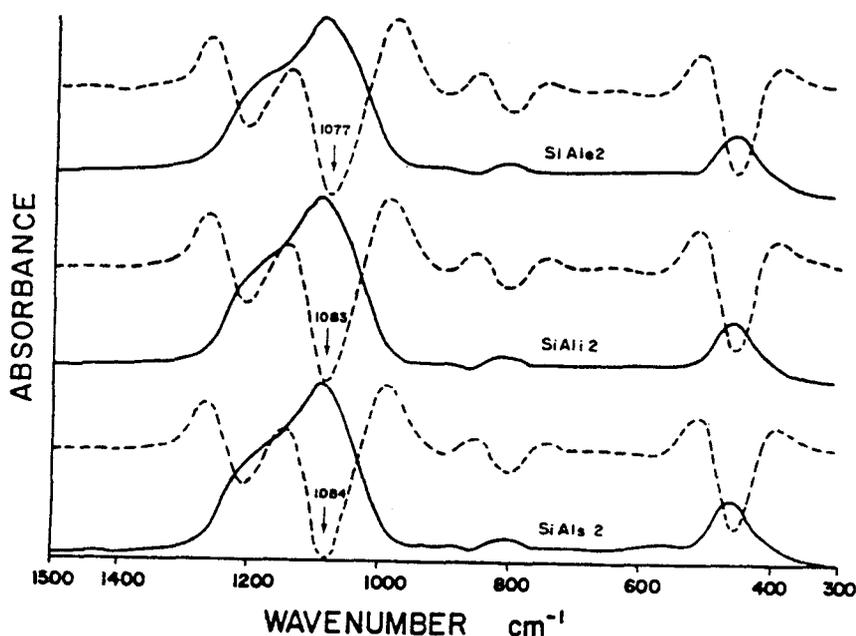


Figura 5.2.2.1.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de (SiAl₂), (SiAl₂) y (SiAl₂), efecto del precursor.

El desplazamiento más importante se observa en la banda que aparece a 1080 cm^{-1} (1092 cm^{-1} en silica), esto se debe a la substitución de grupos OH de el tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR.

Los espectros de IR de los silico-aluminatos calcinados, preparados con secbutóxido e isopropóxido de aluminio, fueron muy semejantes entre sí (Figura 5.2.2.1). La espectroscopia no nos permitió ver diferencias. Sin embargo, cuando se utilizó etóxido de aluminio si se detectó un desplazamiento importante, hacia longitudes de onda menores, esto se debe a una mayor sustitución de grupos OH en el tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR. Esto se debe a que el grupo etoxi presenta menor impedimento estérico durante la reacción de gelación, permitiendo una polimerización más eficiente.

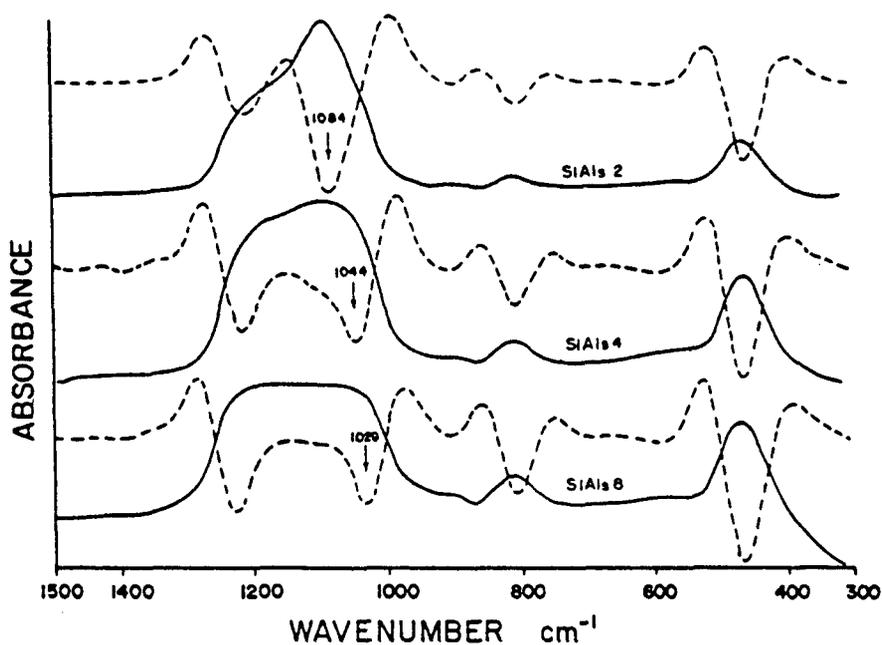


Figura 5.2.2.2.- Espectros FTIR y sus segundas derivadas de (SiAl₂), (SiAl₄) y (SiAl₈), efecto del agua.

En la figura 5.2.2.2, se puede ver el efecto que tiene el aumento de la relación agua/alcóxido en las muestras calcinadas: Se puede observar un aumento de las intensidades de las bandas a 803 y a 462 cm^{-1} . Lo anterior es debido a la sustitución de grupos orgánicos de TEOS, por especies Al-O^- , debido al aumento de la proporción de agua en la preparación.

Las muestras preparadas con relaciones agua/alcoxido = 2, 4 y 8, muestran bandas a 1080, 1041 y 1025 cm^{-1} respectivamente (1093 cm^{-1} en sílica), este desplazamiento hacia longitudes de onda menores, se debe a la

sustitución de grupos OH en el tetraedro de silicio por grupos =Al-OH ó =Al-OR, que esta directamente relacionado con la presencia de grupos Al-O-SiOH o grupos Al-O-(SiO)_n-SiOH (73,147). Al existir una mayor cantidad de grupos =Al-OH o =Si-OR, lleva a la obtención de una mayor cantidad de grupos =Al-O-Si≡.

En todas las muestras frescas aparecen bandas con mayor intensidad a 900 y 575 cm⁻¹, esto es debido a la presencia de grupos externos SiO⁻ (-Si-OH, -Si-O-CH₂-CH₃).

5.2.3.- ANALISIS TERMICO

Análisis Térmico Diferencial

Cuando los silico-aluminatos fueron preparados con etóxido (Figura 5.2.3.1), isopropóxido (Figura 5.2.3.2) o con secbutóxido de aluminio (Figura 5.2.3.3) los termogramas de las muestras presentan un pico endotérmico a 90° C, el cual corresponde a desorción de agua y alcoholes ocluidos en el gel. A 230° C aparece un pico endotérmico que se asigna a la desorción de alcóxidos residuales (76-78, 135-137). Los silico-aluminatos preparados con isopropóxido y secbutóxido de aluminio (Figuras 5.2.3.2 y 5.2.3.3), presentan una banda más ancha a 90°C, que cuando se utilizó etóxido de aluminio (Figura 5.2.3.3).

En las Figuras siguientes se muestran los termogramas de los silico-aluminatos.

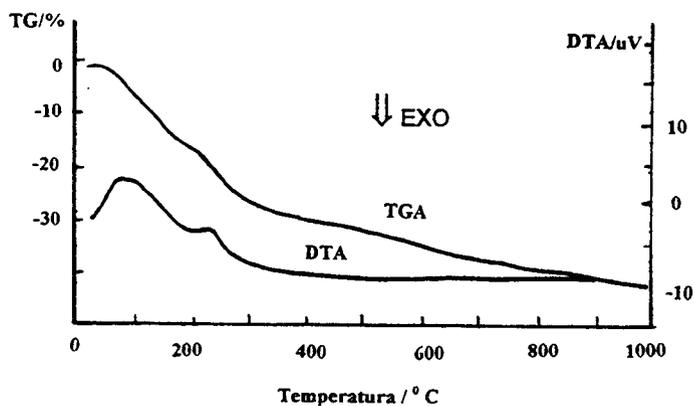


Figura 5.2.3.1.- DTA y TGA de la muestra SiAl₂.

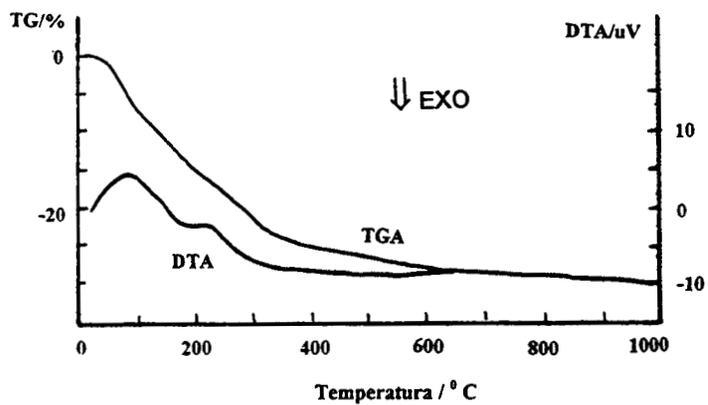


Figura 5.2.3.2.- DTA y TGA de la muestra SiAlI₂.

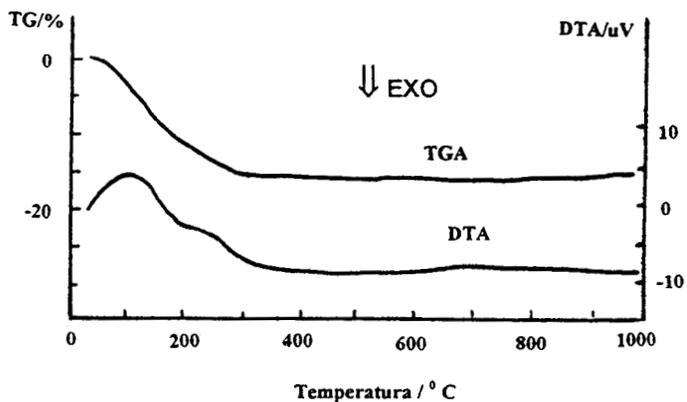


Figura 5.2.3.3.- DTA y TGA de la muestra SiAlI₃.

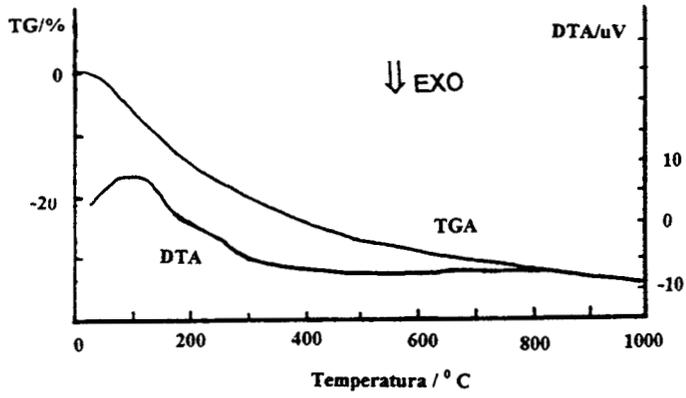


Figura 5.2.3.4.- DTA y TGA de la muestra SiAls4.

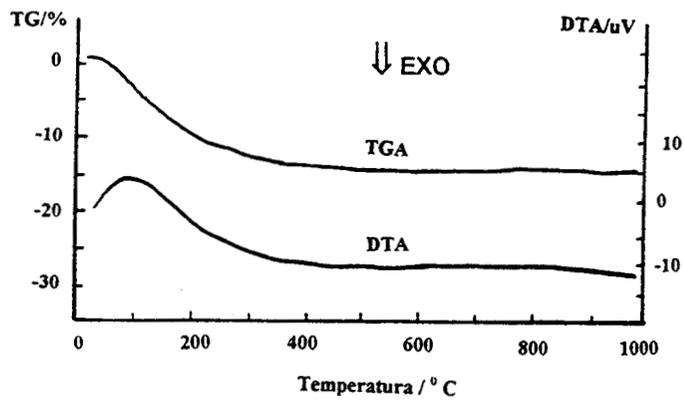


Figura 5.2.3.5.- DTA y TGA de la muestra SiAls8.

Cuando se varia la cantidad de agua durante la síntesis, se observa que el pico a 230°C va desapareciendo conforme aumenta la relación de agua (Figuras 5.2.3.3, 5.2.3.4 y 5.2.3.5), esto se debe a que la reacción de los grupos alcoxi durante la gelación, aumenta con una mayor relación molar de agua.

Análisis termogravimétrico

Cuando la muestra se preparó con etóxido de aluminio (Figura 5.2.3.1). La pérdida de peso en función de la temperatura fue de 42%. Cuando la muestra se preparó con isopropóxido de aluminio (Figura 5.2.3.2), la pérdida de peso fue aproximadamente de 28%. Cuando la síntesis se hizo con secbutóxido de aluminio (Fig. 5.2.3.3), la muestra fue muy estable, la pérdida de peso solo fue de 15%. Al aumentar la relación agua/alcóxido a 4 (Figura 5.2.3.4), en la muestra preparada con secbutóxido de aluminio, la muestra tuvo una pérdida de peso de aproximadamente 34% y en la muestra sintetizada con una relación de 8 (Figura 5.2.3.5), la pérdida de peso es de 15%.

5.2.4.- ACIDEZ (TERMODESORCION DE AMONIACO)

La acidez total que contiene un soporte puede ser determinada, por medio de la desorción de amoniaco a temperatura programada. La desorción a baja temperatura resulta de un contenido de centros activos débiles y a una temperatura elevada es consecuencia de centros ácidos fuertes.

La Tabla 5.2.4, presenta el efecto que tiene el precursor de aluminio sobre la acidez de los silico-aluminatos preparados.

Las muestras preparadas con etóxido e isopropóxido de aluminio los valores de acidez total son de 0.46 y 0.44 mili-equivalentes/gr, respectivamente. La muestra preparada con secbutóxido de aluminio presenta una menor acidez (0.41 meq/gr).

Tabla 5.2.4.- Resultados de acidez total en silico-aluminatos

Muestra	Acidez Total mili-eq/gr
SiAle2	0.46
SiAli2	0.44
SiAls2	0.41
SiAls4	0.45
SiAls8	0.60

Los silico-aluminatos preparados con una relación diferente de agua tienden a aumentar su acidez total conforme aumenta la cantidad de agua utilizada durante la síntesis. Por lo anterior, el sólido que presenta la mayor acidez fue el preparado con una relación agua/alcóxido = 8 (0.60 meq/gr) y el que presenta menor acidez fue el preparado con una relación de 2 (0.41 meq/gr).

La muestra preparada con secbutóxido de aluminio presenta una distribución baja de centros activos débiles y fuertes, esto hace que la muestra contenga una acidez total menor.

Los silico-aluminatos preparados con diferentes relaciones de agua, que tienden a aumentar su acidez total conforme aumenta la cantidad de agua utilizada en la síntesis. Esto se debe a que en las muestras preparadas con relaciones de agua/alcóxido = 4 y 8, presentan un aumento en la concentración de centros activos débiles.

5.2.5.- ACIDEZ (ADSORCION DE PIRIDINA)

Las bandas de absorción de piridina aparecen en la región de 1700-1400 cm^{-1} , en el espectro de rayos infrarrojos (149).

La banda que aparece a aproximadamente 1445 cm^{-1} y que desaparece después de los 200 °C, corresponde a piridina fisisorbida o piridina coordinada a grupos hidroxilo no acídicos.

En los espectros la banda que aparece a 1450 cm^{-1} corresponde a sitios Lewis.

La señal que aparece a aproximadamente 1490 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del anillo piridínico que esta relacionado con los sitios Lewis y Brönsted, constituyendo en mayor grado por la vibración Brönsted.

Una pequeña señal que aparece a 1545 cm^{-1} , significa la presencia de sitios tipo Brönsted, que corresponde a la formación de iones piridinio por la transferencia de protones de los grupos oxhidrónico acídicos de la muestra a la base orgánica (piridina).

La banda que se encuentra a aproximadamente 1590 cm^{-1} y que en ocasiones va acompañada por un pequeño hombro a 1570 cm^{-1} , desaparece rápidamente durante las primeras etapas de la termodesorción, y es asignada a sitios lewis débiles (sitios aluminio octaédrico) (83).

La banda que se encuentra a 1620 cm^{-1} corresponde a sitios Lewis fuertes (sitios aluminio tetraédrico) (83).

La banda que aparece aproximadamente a 1630 cm^{-1} , corresponde a sitios Brönsted (83-86, 140-146, 156).

La adsorción de piridina en las muestras fue realizada a: a).- 50 ° C, b).- 100 ° C, c).- 200 ° C, d).- 300 ° C, e).- 400 ° C, f).- 500 ° C.

La **Figura 5.2.5.1.** presenta los espectros correspondientes a la Termodesorción programada de piridina por FTIR (Rayos Infrarrojos por Transformadas de Fourier) de la muestra preparada con etóxido de aluminio y TEOS(SiAl₂). En este material se observa que la banda asignada sitios Brönsted (1545 cm⁻¹), permanece durante la termodesorción aun a 500 ° C. y la banda de sitios Lewis, también permanece constante después de los 200° C. Este silico-aluminato presenta a 100° C, un alto contenido de sitios ácidos lewis débiles, que desaparecen por efecto de la temperatura, mientras que los sitios lewis fuertes permanecen hasta los 500° C.

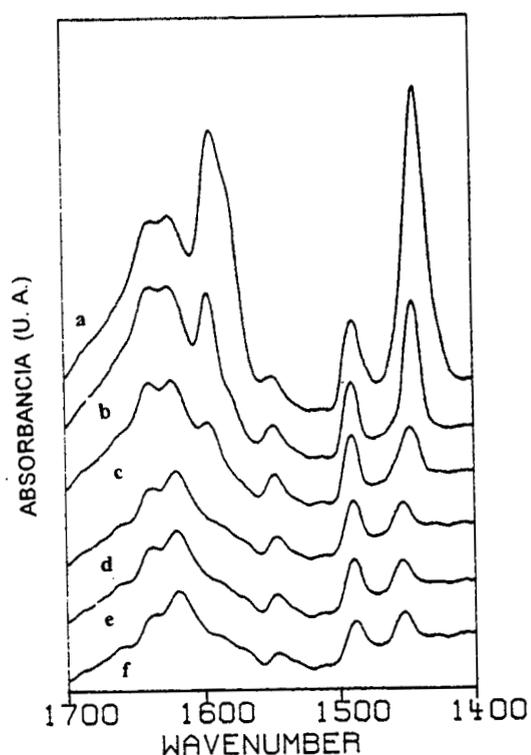


Figura 5.2.5.1.- Adsorción de piridina de la muestra (SiAl₂).

La **Figura 5.2.5.2.** presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina por FTIR sobre la muestra preparada con isopropóxido de aluminio y TEOS(SiAl₂). En estos espectros se observa que las bandas que corresponde a los sitios Lewis (1450, 1590, 1620 cm⁻¹) y Brönsted (1545 cm⁻¹), desaparecen rápidamente. Este silico-aluminato presenta poca acidez Brönsted y lewis a 300° C. También en esta muestra existe una pequeña

banda a aproximadamente 1660 cm^{-1} , que nosotros la podemos asignar a sitios Lewis extra fuertes (esta banda no ha sido publicada), que pueden corresponder a aluminios en posición pentagonal. Los aluminios en posición pentagonal son sitios mas electro-deficientes que los sitios tetraédricos y octaédricos (53), por lo que la posición de la banda 1660 cm^{-1} , puede ser asignada perfectamente a sitios pentagonales. La ácida Lewis fuerte (sitios tetraédricos) permanecen aún a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La metaestabilidad de los sitios Al^{V} cercanos a la superficie, pueden fácilmente transformarse en sitios Al^{IV} o sitios Al^{VI} . La transformación de un estado a otro puede crear una configuración favorable para que existan sitios electro-deficientes. Después de la reestructuración existirán más sitios aceptores de electrones (acidez lewis), por lo que es más fácil que existan aluminios con coordinaciones de oxígenos perturbadas (53).

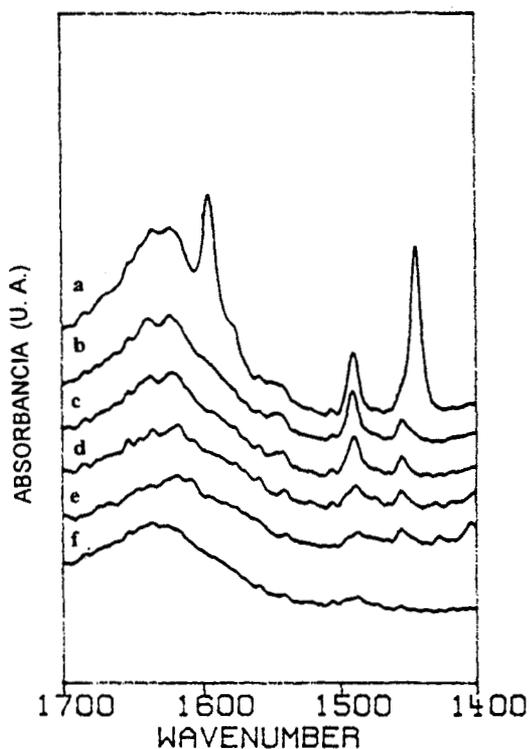


Figura 5.2.5.2.- Adsorción de piridina de la muestra (SiAlI_2).

La **Figura 5.2.5.3.** presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina por FTIR de la muestra preparada con secbutóxido de aluminio, con una relación molar agua/alcóxido de 2 ($\text{SiAl}2$). En estos espectros se observa que las banda que corresponde a los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) desaparece rápidamente y los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}), desaparecen en forma gradual. En estos espectros también aparece una pequeña banda aproximadamente a 1660 cm^{-1} , que desaparece a altas temperaturas (500°C) y la hemos asignado debida a sitios Lewis extra fuertes, que puede corresponder a aluminios en posición pentagonal.

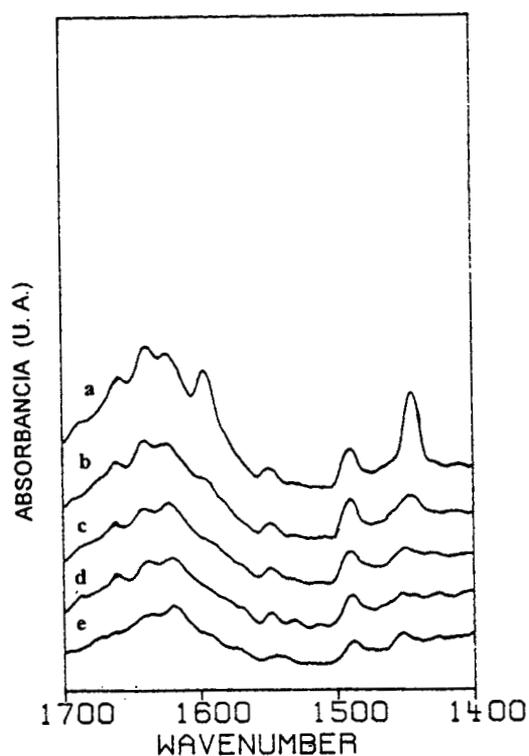


Figura 5.2.5.3.- Adsorción de piridina de la muestra ($\text{SiAl}2$).

La **Figura 5.2.5.4.** presenta los espectros de la Termodesorción programada de piridina por FTIR de la muestra preparada con secbutóxido de aluminio con una relación molar agua/alcóxido de 8 ($\text{SiAl}8$). El espectro es muy semejante al silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio, con una relación molar agua/alcóxido de 4, con la excepción de que este sólido mantiene su acidez Lewis y Brönsted aún a los 500°C . En estos

espectros se observa que la banda de los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) desaparece gradualmente, después de los 200°C y la banda de los sitios Brönsted (1545 cm^{-1}) desaparece muy lentamente hasta llegar a los 500°C . Esta muestra, presenta una pequeña banda pero en menor intensidad a 1660 cm^{-1} , y la hemos asignado debida a sitios Lewis extra fuertes.

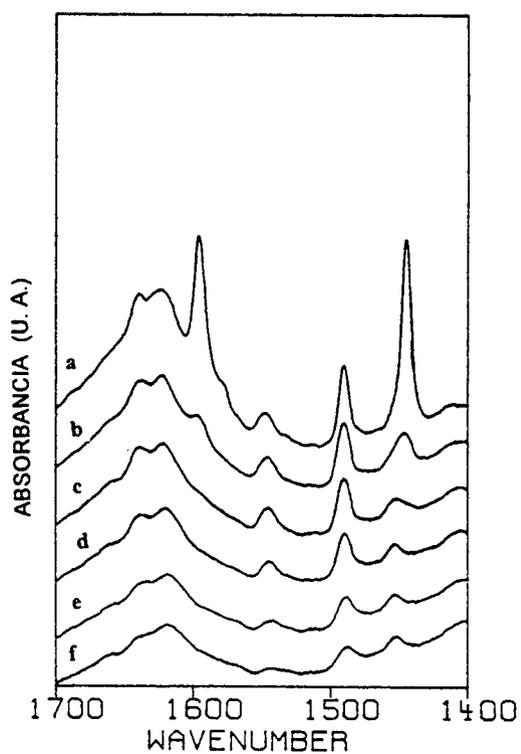


Figura 5.2.5.4.- Adsorción de piridina de la muestra (SiAlS8).

5.2.6.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Al RMN

La resonancia de los aluminios en posición tetraédrica (sitios Al^{IV}) aparecen en entre 55 y 70 ppm, los aluminios en posición pentagonal (sitios Al^V) entre 25 y 30 ppm y aluminios en posición octaédrica (sitios Al^{VI}) están localizados entre 0 y 11 ppm (98,128,141,151,152).

Todas las muestras que fueron preparadas muestran el aluminio en posición tetraédrica (Al^{IV}) y octaédrica (Al^{VI}), pero solo los silico-aluminatos calcinados a 500 °C, presentan átomos de aluminio en posición pentacoordinada (Al^V).

La muestra fresca, (SiAl₂, fresh) preparada con secbutóxido de aluminio, presenta aluminios en posición tetraédrica y octaédrica, pero cuando la muestra se calcina a 500 °C (SiAl₂), aparece la posición de aluminio pentacoordinado y aumenta la posición octaédrica.

En la Figura 5.2.6.1, se observa el aluminio en posición tetraédrica, y octaédrica y la formación de aluminios en posición pentacoordinada, para las muestras calcinadas.

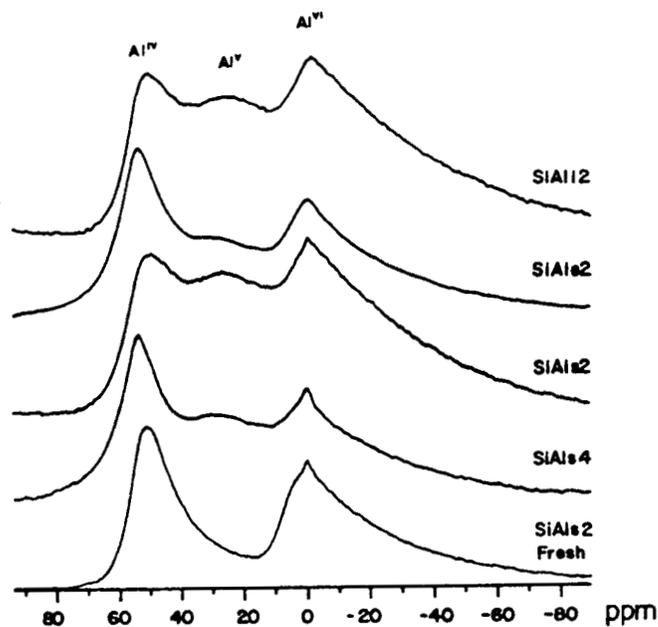


Figura 5.2.6.1.- Espectros de ^{27}Al -RMN MAS de los silico-aluminatos.

La muestra preparada con una relación mayor, agua/alcoxido=4 (SiAls4), presenta resultados muy semejantes a los obtenidos con la muestra preparada con el precursor etóxido de aluminio (SiAle2).

En las muestras calcinadas, el contenido de agua afecta la formación de aluminios en posición de Al^{IV} y Al^{VI} , como se puede observar en la Figura 5.2.6.1, donde se observa una gran cantidad de Al^{IV} . Cuando la relación agua/alcoxidos es de 2 (SiAls2) y 4 (SiAls4), existe diferencias notables. El silico-aluminato preparado con una relación de 2, contiene 3 tipos de aluminio Al^{IV} , Al^{VI} y Al^V en proporciones muy semejantes, mientras que el silico-aluminato preparado con una relación de 4, esta preferentemente formado por aluminios en posición tetraédrica y hay una disminución del contenido de aluminios en posición pentagonal y octaédrica.

El espectro ^{27}Al -RMN de silico-aluminatos preparados con diferentes alcóxidos de aluminio muestran un efecto importante en el contenido de las diferentes coordinaciones del aluminio. Cuando el grupo alquil de los alcóxidos es pequeño (etóxido, SiAle2) el contenido de aluminio Al^{IV} es mayor si es comparado con la formación de Al^{VI} . Adicionalmente, se presenta un pequeño contenido de Al^V . Por otra parte, cuando se usaron precursores como isopropóxido y secbutóxido de aluminio en el método de preparación, se pudo observar que grupos alquil grandes producen un aumento de aluminios en posiciones Al^{VI} y Al^V . Los resultados muestran que cuando hay un aumento en el contenido de Al^{VI} , existe también un aumento en la formación de Al^V .

Si RMN

Los espectros de ^{29}Si -RMN de los catalizadores frescos y calcinados, se muestran en las Figuras 5.2.6.2 y 5.2.6.3, respectivamente. La sustitución de grupos Si-O-Si, por grupos Si-O-Al, en la red del silico-aluminato aparece en las siguientes posiciones: los silico-aluminatos muestran picos a -84, -90, -95, -101 y -106 ppm, los cuales corresponden a las coordinaciones de silicio con 4 aluminios Si(4Al), con 3 aluminios Si(3Al, 1Si), con 2 aluminios Si(2Al, 2Si), con 1 aluminio Si(1Al, 3Si) y sin sustitución Si(4Si), respectivamente. El SiO_2 amorfo produce una señal muy amplia en ^{29}Si RMN aproximadamente a -109 ppm (98,128,147, 151, 152).

Las muestras frescas, preparadas con diferente relación de agua SiAls2 y SiAls8 (Figura 5.2.6.2), muestran una señal de ^{29}Si en las que se ve un mayor

contenido de SiO₂ amorfo, por otra parte, cuando las muestras se sintetizaron a partir de diferentes alcóxidos de aluminio SiAl₃S₂ (secbutóxido) y SiAl₂E₂ (etóxido) (Figura 5.2.6.2). La muestra preparada con etóxido de aluminio presenta un mayor contenido de Si(4Si) y aparece el pico que corresponde a la sustitución de Si(2Al,2Si). En las muestras frescas es difícil interpretar los espectros debido a que en la estructura todavía se encuentra gran contenido de grupos alcoxi, ocluidos en la red.

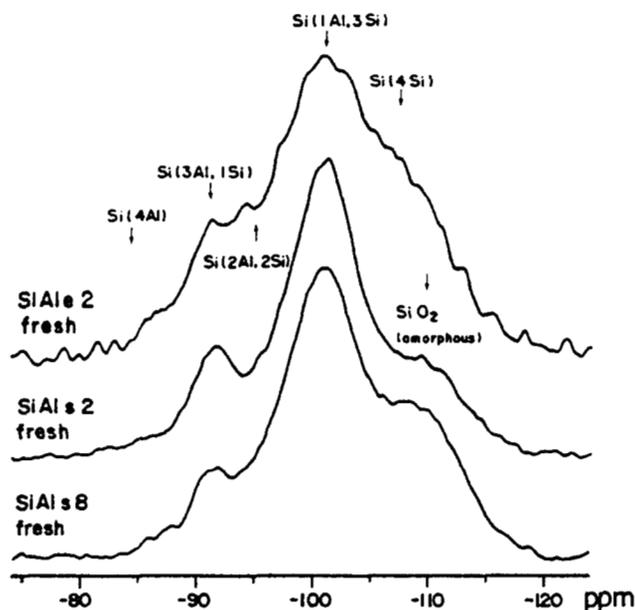


Figura 3.5.2.6.2.- Espectros de ²⁹Si-RMN de los silico-aluminatos frescos.

En la Figura 5.2.6.3 se pueden ver los espectros de ²⁹Si RMN que presentan el efecto del tratamiento térmico sobre las muestras.

Los espectros de ²⁹Si RMN de los silico-aluminatos calcinados a 500⁰ C, producidos a partir de secbutóxido (SiAl₃S₂) e isopropóxido de aluminio (SiAl₂E₂), presentan un contenido mayor de SiO₂ que el sintetizado con etóxido de aluminio, por lo que el silico-aluminato preparado con etóxido de aluminio, tiene una sustitución ligeramente mayor de SiO₂ por grupos Si-O-Al.

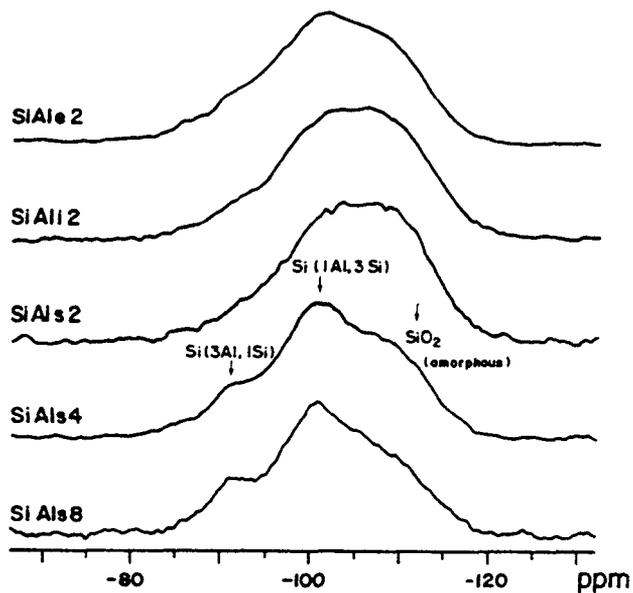


Figura 5.2.6.3.- Espectros de ^{29}Si -RMN de los silico-aluminatos calcinados.

Los silico-aluminatos calcinados, preparados con relaciones mayores de agua/alcóxido 2 (SiAl_2), 4 (SiAl_4) y 8 (SiAl_8), tienden a mostrar una sustitución mayor de grupos $-\text{O}-\text{Si}$, pues presentan un contenido menor de SiO_2 . Cuando se utilizó una relación de 8, se ve que esta muestra presenta la mayor sustitución de grupos $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

5.2.7.- ACTIVIDAD (Deshidratación de isopropanol)

Las velocidades de reacción fueron medidas a una baja conversión (15 %), usando nitrógeno como gas diluyente. Los productos detectados fueron propeno y acetona (Tabla 5.2.7.1).

Tabla 5.2.7.1.- Actividad catalítica y selectividad en deshidratación de isopropanol de los silico-aluminatos.

Muestra	10^5 V. Reacción (mol/g s)	Selectividad a propeno (% mol)
SiAl_e2	3.1	89
SiAl_i2	2.3	88
SiAl_s2	2.9	89
SiAl_s4	2.1	86
SiAl_s8	2.3	88

Los silico-aluminatos muestran una elevada selectividad hacia propeno, lo que indica que los silico-aluminatos contienen una elevada acidez.

Los resultados de la reacción de la deshidratación de alcohol isopropílico, indican que los silico-aluminatos contienen una elevada actividad.

La actividad y selectividad de todos los catalizadores es parecida entre sí. Aun así, la mayor actividad la presentan los silico-aluminatos preparadas con óxido de aluminio y el sintetizado con una relación agua/alcóxido de 2, en el que se utilizó secbutóxido de aluminio.

Los resultados son diferentes cuando la actividad se compara con respecto a su área específica. La actividad en la reacción de deshidratación de 2-propanol por metro cuadrado, para los silico-aluminatos, se presenta en la Tabla 5.2.7.2.

Tabla 5.2.7.2.- Actividad catalítica en deshidratación de isopropanol de los silico-aluminatos por metro cuadrado.

muestra	veloc. mol/s.m ² x 10 ⁷
SiAle2	5.4
SiAli2	7.9
SiAls2	8.3
SiAls4	5.3
SiAls8	5.8

El soporte preparado con una relación agua/alcóxidos de 2, sintetizado con secbutóxido de aluminio presenta la mayor actividad por metro cuadrado y también se encontró una alta actividad cuando se utilizó isopropóxido de aluminio.

5.2.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA (DE BARRIDO)

En las Fotografías 5.2.8.1, 5.2.8.2, 5.2.8.3, 5.2.8.4, 5.2.8.5 y 5.2.8.6 se presentan las muestras (silico-aluminatos) (SiAl₂e₂), (SiAl₂i₂), (SiAl₂s₂), (SiAl₂s₄) y (SiAl₂s₈), respectivamente, calcinadas a 500 ° C, con una amplificación de 10000X:

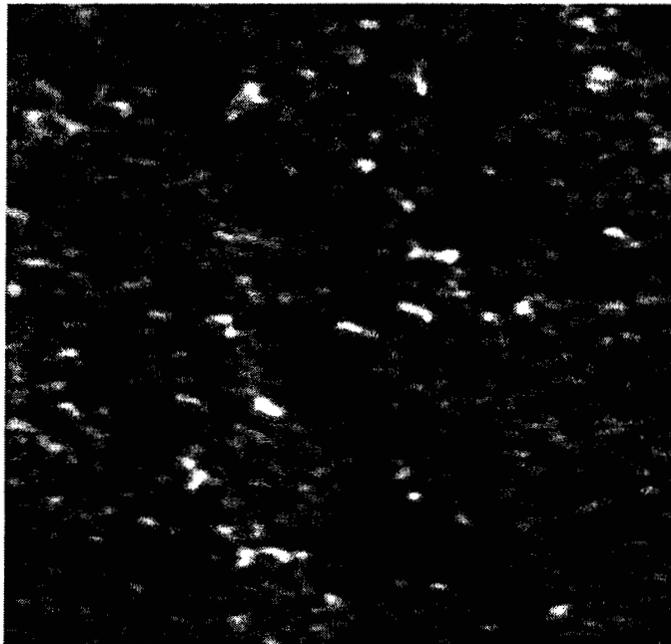


Foto 5.2.8.1.- Foto de los silico-aluminatos preparados con (SiAl₂e₂).

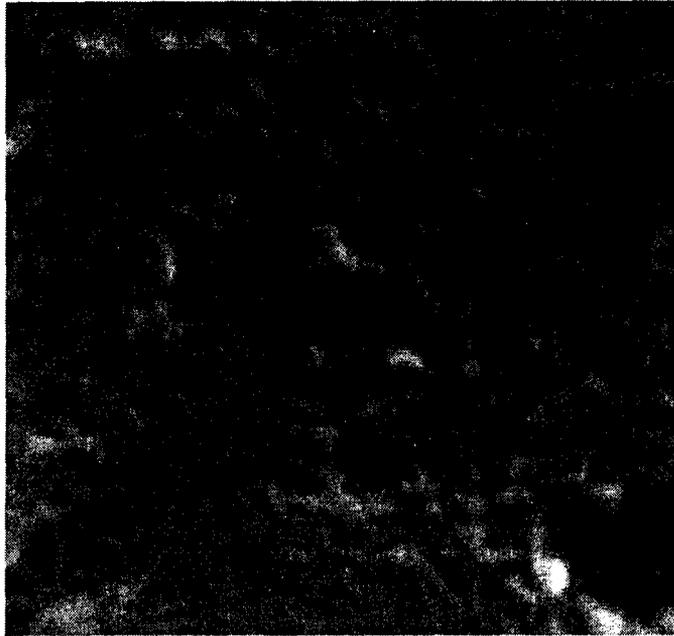


Foto 5.2.8.2.- Foto de los silico-aluminatos preparados con (SiAlI2).

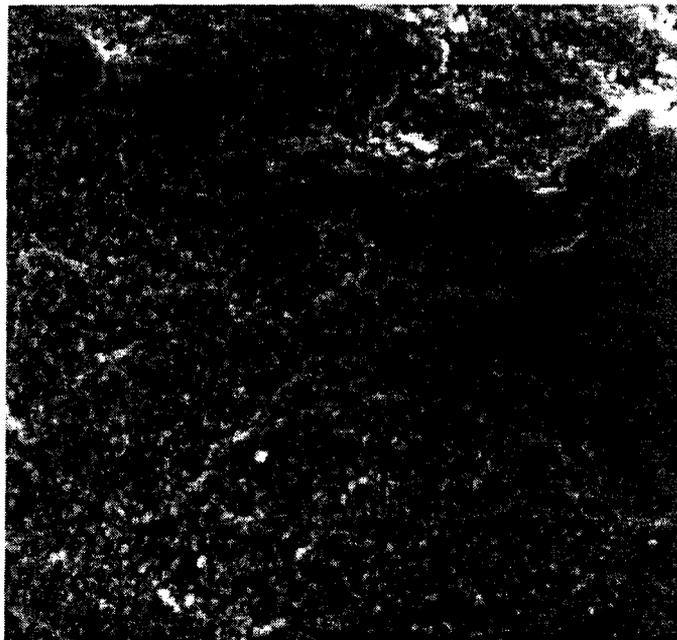


Foto 5.2.8.3.- Foto de los silico-aluminatos preparados con (SiAlS2).

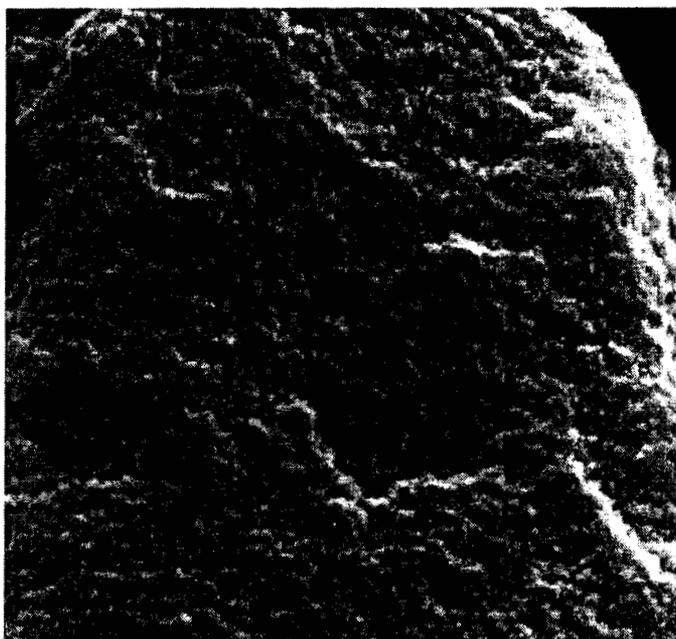


Foto 5.2.8.4.- Foto de los silico-aluminatos preparados con (SiAl4).

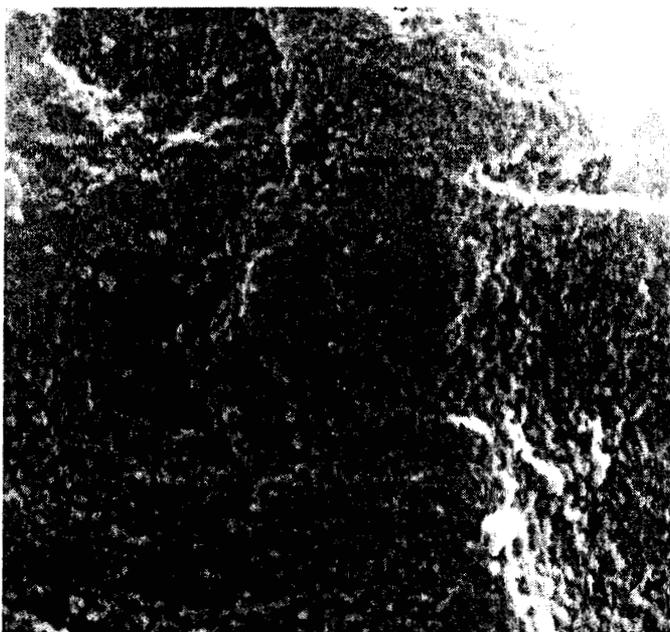


Foto 5.2.8.5.- Foto de los silico-aluminatos preparados con (SiAl8).

En las Fotos 5.2.8.1, 5.2.8.2, 5.2.8.3, se presentan las morfologías de los silico-aluminatos SiAl_2 , SiAl_2 y SiAl_2 , respectivamente. Estas fotografías muestran el efecto del precursor del aluminio en la síntesis. El silico-aluminato en el cual en la preparación se utilizó etóxido de aluminio (SiAl_2), muestra una estructura de agregados compactos, mientras que las muestras en las cuales se utilizaron isopropóxido (SiAl_2) y secbutóxido de aluminio (SiAl_2) tienen una estructura menos compacta y muestra mayor rugosidad y podría contener pequeños aglomerados dispersos en la superficie. Lo anterior puede deberse a que cuando se utilizó etóxido de aluminio, esto parece contribuir a que exista una mejor polimerización durante el proceso de formación del gel. Lo anterior, se debe a que el etóxido de aluminio tiene un menor impedimento estérico que los otros alcóxidos de síntesis.

En las fotos 5.2.8.3, 5.2.8.4, 5.2.8.5, se muestran las morfologías de los silico-aluminatos SiAl_2 , SiAl_4 y SiAl_8 , respectivamente. Estas fotografías muestran el efecto del agua de síntesis. En las fotografías se puede observar que conforme aumenta la cantidad de agua de síntesis, la estructura del silico-aluminato tiende a compactarse. La muestra preparada con la menor cantidad de agua (SiAl_2) tiene una mayor rugosidad y podría contener pequeños aglomerados dispersos en la superficie, siendo muy parecida a la muestra (SiAl_2). La muestra preparada con la mayor cantidad de agua (SiAl_8) es la que observa más compacta. Lo anterior puede deberse a que al existir una mayor cantidad de agua durante la síntesis, los alcóxidos tienen una mayor posibilidad de que sus grupos alcoxi intervengan en la reacción.

5.2.9.- DISCUSION

Cuando los silico-aluminatos fueron sintetizados con etóxido de aluminio, se encontró una área aproximadamente 50 % mayor que cuando se utilizó secbutóxido e isopropóxido de aluminio.

En el aumento de la relación de agua de 2 a 4, hubo un incremento considerable del área específica (50%), mientras que cuando se uso una relación de 8 el área fue un poco menor que la mostrada por la 4.

En el silico-aluminato preparado con secbutóxido de aluminio, se observa un máximo en el área cuando se tiene una relación de H₂O/alcóxido de 4.

Los sólidos sintetizados con alcóxidos de grupos alcoxi más pequeños muestran mayor área, mientras que los que contienen radicales alcoxi más grandes muestran una área menor. Por lo que la distribución de diámetro de poro aumenta según el grupo alcoxi utilizado, como se muestra en seguida: etóxido < isopropóxido < secbutoxido.

El contenido de agua también afecta el tamaño de poro. La preparación que se realizó con relaciones molares de agua/alcóxido de 2, muestra el mayor valor en el diámetro de poro cuando se aumento la relación de agua de 2 a 4, hubo una disminución cuando la relación fue de 8.

El desplazamiento más importante se observa en la banda que aparece a 1080 cm⁻¹, esto se debe a la substitución de grupos OH de el tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR. Los espectros de IR de los silico-aluminatos calcinados, preparados con secbutóxido e isopropóxido de aluminio, fueron muy semejantes entre si. Sin embargo, cuando se utilizó etóxido de aluminio, se detectó un desplazamiento importante. Las muestras preparadas con relaciones agua/alcoxido = 2, 4 y 8, muestran bandas a 1080, 1041 y 1025 cm⁻¹ respectivamente. Lo anterior esta de acuerdo con la resonancia magnética nuclear de silicio.

En las muestras en las cuales se utilizó etóxido de aluminio durante la síntesis muestran una perdida de peso mayor que en la alúmina en la que no se utilizó etóxido de aluminio.

Cuando se aumenta la cantidad de agua durante la síntesis, la reacción de los grupos alcoxi es completa. Lo anterior esta de acuerdo con la

microscopia electrónica, pues al aumentar a cantidad de agua las estructuras son más compactas.

Los silico-aluminatos tienden a aumentar su acidez total, conforme aumenta la cantidad de agua utilizada durante la síntesis.

El espectro ^{27}Al -RMN de silico-aluminatos preparados con secbutóxido de aluminio, con relación agua/alcoxido es de 2 (SiAl_2) y el preparado con isopropóxido de aluminio presenta la mayor contenido de aluminio en posición pentacoordinado.

En la Termodesorción programada de piridina, la muestra preparada con secbutóxido de aluminio y TEOS (SiAl_2). Presenta una pequeña banda aproximadamente a 1660 cm^{-1} , que desaparece a altas temperaturas, a la que hemos asignado debida a sitios Lewis extra fuertes, que puede corresponder a aluminios en posición pentagonal, como lo muestra la resonancia magnética nuclear de aluminio.

Los resultados de la reacción de la deshidratación de alcohol isopropílico, indican que los silico-aluminatos contienen una elevada actividad catalítica. Las actividad catalítica y selectividad de todos los catalizadores es parecida entre si. Aun así, la mayor actividad catalítica la presentan los silico-aluminatos preparadas con etóxido de aluminio y el sintetizado con una relación agua/alcóxido de 2, en el que se utilizó secbutóxido de aluminio.

El soporte preparado con secbutóxido de aluminio con una relación agua/alcóxido de 2, y el sintetizado con isopropóxido de aluminio presentan una actividad catalítica semejante a los silico-aluminatos con mayor área específica, pero presentan la mayor actividad catalítica por metro cuadrado. Lo anterior esta relacionado con el contenido de aluminio pentacoordinado presente en la estructura de los silico-alumnatos sintetizados con isopropóxido y secbutóxido de aluminio con una relación molar de agua/alcóxido de 2.

A continuación se discuten los resultados obtenidos para cada silico-aluminato :

Silico-aluminato sintetizado con tetraetóxido de silicio (TEOS) más etóxido de aluminio (SiAl₂O₃), relación molar agua/alcóxido de 2.-

Este silico-aluminato presenta una área específica de 350 m²/gr, una área mayor que los silico-aluminatos sintetizados con isopropóxido y secbutóxido de aluminio (Tabla 5.2.1).

La distribución de diámetro de poro es unimodal (Figura 5.2.1.1) y es la distribución con tamaños de poro mas pequeños, su isoterma es del tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. Lo anterior está relacionado al grupo alcoxi pequeño del etóxido de aluminio.

Este silico-aluminato presenta una gran cantidad de sitios aluminio en posición tetraédrica y en menor proporción sitios octaédricos y pentagonales (Figura 5.2.6.1).

El contenido de SiO₂ es menor y el contenido de Si(1Al-3Si) es mayor que el que presentan los silico-aluminatos sintetizados con isopropóxido y secbutóxido de aluminio (Figura 5.2.6.3). La mayor substitución de grupos OH del tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR, se confirma con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 5.2.2.1)

La baja actividad catalítica por metro cuadrado (Tabla 5.2.7.2) que presenta este silico-aluminato, no está relacionada con su acidez total (Tabla 5.2.4). La actividad catalítica está relacionada con la presencia de acidez Lewis (aluminios en posición octaédrica, tetraédrica, pentagonal) y brönsted (Figura 5.2.7.2).

En este silico-aluminato la actividad catalítica está determinada principalmente por la acidez Lewis fuerte (Figura 5.2.5.1), que corresponde a aluminios en posición tetraédrica (Figura 5.2.6.1).

Silico-aluminato sintetizado con tetraetóxido de silicio (TEOS) más isopropóxido de aluminio (SiAl₂), relación molar agua/alcóxido de 2.-

Este silico-aluminato presenta una área específica de 251 m²/gr, una área menor que la que presenta el silico-aluminato sintetizado con etóxido de aluminio (Tabla 5.2.1).

La distribución de diámetro de poro es unimodal (Figura 5.2.1.1) y es la distribución con tamaños de poro intermedia entre los silico-aluminatos sintetizados con secbutóxido y etóxido de aluminio, su isoterma es del tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos.

Este silico-aluminato presenta sitios de aluminio en posición tetraédrica y octaédrica, el pico correspondiente a los aluminios en posición pentagonal es muy pronunciado (Figura 5.2.6.1).

El contenido de grupos Si(1Al-3Si) es menor que el que presenta el silico-aluminato sintetizado con etóxido de aluminio (Figura 5.2.6.3) . La mayor substitución de grupos OH del tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR, se confirma con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 5.2.2.1)

La elevada actividad catalítica por metro cuadrado (Tabla 5.2.7.2) que presenta este silico-aluminato, no se encuentra relacionada con su acidez total (Tabla 5.2.4), se relaciona con el mayor contenido de aluminios en posición pentagonal (Figura 5.2.6.1), que son sitios mas electro-deficientes (acidez Lewis extra fuertes) que los sitios tetraédricos y octaédricos.

Silico-aluminato sintetizado con tetraetóxido de silicio (TEOS) más secbutóxido de aluminio (SiAls₂), relación molar agua/alcóxido de 2.-

Este silico-aluminato presenta una área específica de 228 m²/gr, esta área es menor que la que presenta el silico-aluminato sintetizado con etóxido de aluminio (Tabla 5.2.1).

La distribución de diámetro de poro es unimodal (Figura 5.2.1.1), siendo ésta la que presenta tamaños de poro mayores entre los silico-aluminatos sintetizados con isopropóxido y etóxido de aluminio, su isoterma

es del tipo IV, y corresponde a sólidos mesoporosos. Lo anterior está relacionado al grupo alcoxi del secbutóxido de aluminio.

Este silico-aluminato presenta sitios de aluminio en posición tetraédrica, octaédrica y pentagonal, siendo el pico correspondiente a los aluminios en posición pentagonal más pronunciado (Figura 5.2.6.1). Este silico-aluminato es muy semejante a el sintetizado con isopropóxido de aluminio.

El contenido de grupos Si(1Al-3Si) es menor que el que presenta el silico-aluminato sintetizado con etóxido de aluminio (Figura 5.2.6.3), este resultado es semejante al que presenta el silico-aluminato sintetizado con isopropóxido de aluminio. La mayor substitución de grupos OH del tetraedro de silicio por grupos =Al-OH o =Al-OR, se confirma con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 5.2.2.1)

La elevada actividad catalítica por metro cuadrado (Tabla 5.2.7.2) que presenta este silico-aluminato, no se encuentra relacionada con su acidez total (Tabla 5.2.4), se relaciona con el contenido de aluminios en posición pentagonal (Figura 5.2.6.1), que son sitios más electro-deficientes (acidez Lewis extra fuertes) que los sitios tetraédricos y octaédricos.

Lo anterior se confirma con la adsorción de piridina, por la presencia del pico que corresponde a los aluminios en posición pentagonal, los cuales son más electro-deficientes, a los que debido a su comportamiento los hemos nombrado acidez Lewis extrafuertes (Figura 5.2.5.3).

Silico-aluminato sintetizado con tetraetóxido de silicio (TEOS) más secbutóxido de aluminio (SiAls4), relación molar agua/alcóxido de 4.-

Este silico-aluminato presenta un área específica de 366 m²/gr, la cual es mayor que la que presenta el silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio, relación molar agua/alcóxido de 2 (Tabla 5.2.1).

La distribución de diámetro de poro es unimodal (Figura 5.2.1.1) y corresponde a un tamaño de poro menor que la que presenta el silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio, relación molar agua/alcóxido de 2, esto se debe a que cuando se agrega una mayor relación de agua, existe una reacción mayor de los grupos alcoxi (Figura 5.2.3.3,

5.2.3.4, 5.2.3.5), al agregar una relación de agua de 4, esto permite la hidrólisis casi total de todos los grupos alcoxi. El aumento de la cantidad de agua de síntesis conduce a que la estructura de los silico-aluminatos tienda a compactarse (Foto 5.2.8.3, 5.2.8.4, 5.2.8.5), por lo que el diámetro de poro tiende a disminuir.

Este material presenta una isoterma del tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. Lo anterior está relacionado al grupo alcoxi del secbutóxido de aluminio.

Este silico-aluminato presenta sitios de aluminio en posición tetraédrica, octaédrica y pentagonal, siendo el pico correspondiente a los aluminios en posición tetraédrica más pronunciado (Figura 5.2.6.1). Este silico-aluminato es muy semejante a el sintetizado con etóxido de aluminio.

El contenido de SiO₂ disminuye con el aumento de agua de síntesis aumentando la proporción de grupos $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$, existiendo una mayor interacción entre silicio y aluminio (Figura 5.2.6.3). La mayor substitución de grupos OH del tetraedro de silicio por grupos $=\text{Al-OH}$ o $=\text{Al-OR}$, se confirma con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 5.2.2.2)

La baja actividad catalítica por metro cuadrado (Tabla 5.2.7.2) que presenta este silico-aluminato, no está relacionada con su acidez total (Tabla 5.2.4), se relaciona con el bajo contenido de sitios aluminio pentagonales (Figura 5.2.6.1).

Silico-aluminato sintetizado con tetraetóxido de silicio (TEOS) más secbutóxido de aluminio (SiAls8), relación molar agua/alcóxido de 8.-

Este silico-aluminato presenta un área específica de 339 m²/gr, siendo menor que la que presenta el silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio, relación molar agua/alcóxido de 4 (Tabla 5.2.1).

La distribución de diámetro de poro de la muestra es unimodal (Figura 5.2.1.1) y es semejante a la distribución que presenta el del silico-aluminato sintetizado con secbutóxido de aluminio con relación molar de agua de 4, pero su distribución de diámetro de poro es mas amplia, esto se debe a que cuando se agrega relación de agua mayor de 4, existe una reacción total de los grupos alcoxi (Figura 5.2.3.3, 5.2.3.4, 5.2.3.5), esto permite la hidrólisis de

los grupos alcoxi sea total. El aumento de la cantidad de agua de síntesis conduce a que la estructura de los silico-aluminatos tienda a compactarse (Foto 5.2.8.3, 5.2.8.4, 5.2.8.5), por lo que el diámetro de poro tiende a disminuir. Lo anterior se debe a que con la relación molar de agua de 8, se está suministrando una cantidad mayor de agua a la necesaria para la hidrólisis. Su isoterma es del tipo IV y corresponde a sólidos mesoporosos.

El contenido de SiO_2 disminuye con el aumento de agua de síntesis aumentando la proporción de grupos $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$, en estas condiciones existe una mayor interacción entre silicio y aluminio (Figura 5.2.6.3). La mayor sustitución de grupos OH del tetraedro de silicio por grupos $=\text{Al-OH}$ o $=\text{Al-OR}$, se confirma con el espectro de rayos infrarrojos, FTIR (Figura 5.2.2.2)

La baja actividad catalítica por metro cuadrado (Tabla 5.2.7.2) que presenta este silico-aluminato, no está relacionada con su acidez total (Tabla 5.2.4), se relaciona con el bajo contenido de sitios aluminio pentagonales (Figura 5.2.6.1).

La acidez total de los materiales sintetizados, es mayor cuando aumenta la cantidad de agua de síntesis, lo anterior está relacionado con el aumento de sitios ácidos débiles, acidez Lewis débil y brönsted (grupos Al-OH) (Figura 5.2.5.4).

6.- CONCLUSIONES

Con este estudio se demostró el efecto de los alcóxidos sobre en las propiedades finales de las alúminas y silico-aluminatos. Las propiedades químicas y físicas se modificaron al cambiar la forma o el tamaño de los alcóxidos de aluminio. Los resultados están relacionados a la acidez Lewis y al contenido de sitios aluminio en posición tetraédrica, octaédrica y pentagonal.

La heterogeneidad en la estructura de las aluminas conduce a resultados muy importantes en la acidez y actividad catalítica.

El tamaño de los grupos alcoxi de los precursores modifica las propiedades ácidas, catalíticas y estructurales de los sólidos sintetizados.

La presencia de aluminios en posición pentagonal dentro de los silico-aluminatos mejora la actividad catalítica (deshidratación de 2-propanol) y acidez Lewis.

Las propiedades fisicoquímicas de los silico-aluminatos cambian en función del contenido de agua en la síntesis.

BIBLIOGRAFIA:

- (1)** Oil and Gas Journal Special, No Dic. 20 (1993) 37
- (2)** A. Morales , N. P. Martinez y R. Monque, Worldwide Catalyst Industry Conference, Catcon 94, Junio 26-28, Filadelfia USA (1994)
- (3)** Worldwide Refining Business Digest, April 23 (1995)
- (4)** SRI International, 1991 Oil Report Knowledge Base, Multiclient Program, (1992)
- (5)** Oil and Gas Journal, No Oct. 10, (1994) 41
- (6)** Ann M. Thayer, C&EN, Julio 1, (1994) 19
- (7)** Schmidt, H. Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 51
- (8)** Silca Gels Preparations., Milton Winyall., Industrial Applied Catalysis., Vol 3, Chapter 3, Academic Press, 1994
- (9)** Aluminas for Catalysis, Their Preparations., Richard Oberlander., Industrial Applied Catalisis., Vol. 3, Chapter 4, Academic Press, 1994
- (10)** James, P. J. Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 11
- (11)** Brinker, C. J. Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 31
- (12)** J. Zarzycki, Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992) 176
- (13)** Michael T.Harris, Ronald R. Brunson and Charles H. Byers, Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 397
- (14)** C. Sánchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 65
- (15)** T. Edward Petroff, Ceramic Industry 42, November 1996
- (16)** T. Heinrich, F. Raether, H. Marsmann, Journal of Non-Crystalline Solids 168 (1994) 14
- (17)** George W. Scherer, Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992) 363
- (18)** Ulrich, D. R. Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 176
- (19)** Kirk-Othemer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 1979
- (20)** J. D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 162
- (21)** Mackenzie, J. D. Ultrastructure processing of ceramic, glasses and composites. Eiley, N. Y. 1984
- (22)** A.H. Boonstra and T.N.M. Bernards, journal of Non-Crystalline Solids 105 (1988) 207
- (23)** Ryuji Masuda, Wataru Takahashi and Mitsuru Ishii, journal of Non- Crystalline Solids 121 (1990) 389
- (24)** O. Kinouchi Filho and M. A. Aegerter, journal of Non-Crystalline Solids 105 (1988) 191
- (25)** M. Guglielmi and G. Carturan, journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 16
- (26)** Toshiyasu Kawaguchi and Kouhei Ono, journal of Non-Crystalline Solids 121(1990) 383
- (27)** J. Livage and C. Sanchez, journal of Non-Crystalline Solids 145 (1992) 11
- (28)** Horacio E. Bergna, The Colloid Chemistry of Silica, Advances in Chemistry, serie 234, American Chemical Society, 1994.
- (29)** M. Guglielmi and G. Carturan, journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 16
- (30)** R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 5705

- (31) K. C. Chen, T. Tsuchiya and J.D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* 81 (1986) 227
- (32) D.C Bradley, R. Gaze and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1957) 469
- (33) A. Berglund, D.R. Tallant and R.G. Dosch, *Science of ceramic chemical processing*, eds. L.L. Hench and D.R Ulrich, John Wiley y Sons, New York, 1(1986) 94
- (34) B.E. Yoldas, *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 1080
- (35) B.E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (1973) 803
- (36) R. C. Mehrotra, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 1
- (37) Morinao Fukuoka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1 (1993) 47
- (38) J. Wu and P.F. James, *Journal of Non-Crystalline Solids* 221(1997) 297
- (39) National Petroleum Refiners Association, Annual Meeting March 25-27 (1990)
- (40) Regis Poisson, Jean-Pierre Brunelle and Patrice Nortier, *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Butterworth Publishers
- (41) Ch. N. Satterfield, *Heter. cat. in pract.*, Mc Graw-Hill Book Company (1980) 90
- (42) J. R. Peri, *Congress Int. de cat.*, Editions Techn. Vol 1 (1961) 1333
- (43) Gates Katzer, *Chemistry of Catalytic Processes*, Editorial Reverte, Reforming, (1975) 249
- (44) B. Lippens and Boer, *Acta Crystallogr* 17 (1964) 1312
- (45) D.S. Mac Iver, *Journal of catalysis* 3, (1964) 502
- (46) Manuel Gómez, Repsol Petróleo, S.A., *Ing. Química*; Mayo (1990) 79
- (47) J. Andrés Martínez, Repsol Petróleo, S.A., *Ing. Química*; Diciembre (1990) 49
- (48) W.L. Nelson, *Refinación del petróleo*, Editorial Reverte (1971) 340
- (49) George Philip Pells, *Science of Alumina*, *J. Am Ceram Soc* 77(2) (1994) 368
- (50) K. Shibata, T. Kiyoura J. Kitagawa, T. Sumiyoshi and K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46 (1973) 2985
- (51) C.L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2654
- (52) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura and J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (1974) 1064
- (53) Y. Trambouse, L. Mourgues, M. Perrin., *J. Chim. Phys.*, 51 (1954) 723
- (54) L.B. Ryland, M.W. Tamele, J.N. Wilson., *Catalyst. Editor Emmett*, VII, pag 1
- (55) G.M. Zhidomirov and V.B. Kazansky, *Advances in Catalysis*, Academic Press, Vol. 34 (1986) 158
- (56) Gelacio Aguilar, *Adsorción y Catálisis*, Universidad Autónoma de Puebla (1985) 10
- (57) Versión Española por: A. Ruiz Paniego, *Pure Applied Chem.*, 57 (1985) 603
- (58) Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, A. A. Kirchanov, H. Veringa and P. Pex.React. *Kinet. Catal. Lett.* Vol. 60, No. 2, (1997) 225
- (59) H. Knozinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev.- Sci. ENG.*, 17(1) (1978) 31
- (60) W. C. Conner, S. Christensen, H. Topsoe, M. Ferrero and A. Pullen, *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87 (1994).
- (61) J. Rouquerol, D. Avnir, D.H. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87 (1994).
- (62) Hailing Liu, Lin Zhang and Nigel A. Seaton, *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87 (1994).

- (63) Chuan Lin, James A. Ritter, Michael D. Amiridis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 215 (1997) 146
- (64) David L. Cocke, *Catal. Rev. SCL. ENG.*, 26(2) (1984) 163
- (65) Bautista, M.C. Rubio, J. Oteo J. L., *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87 (1994)
- (66) E. Robens, *Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87 (1994)
- (67) T. López, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 47 No. 1 (1992) 21
- (68) O. Van Cantfort, A. Abid, B. Michaux, B. Heinrichs, R. Pirard and J.P. Pirard, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997) 125
- (69) J.P. Reymond and I. Biay, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997) 189
- (70) M.N. Shepeleva, R. A. Shkrabina, V. B. Fenelov and Z. R. Ismagilov, *Applied Catalysis*, 78 (1991) 175
- (71) S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*; 60 (1938) 309
- (72) Corma A. and Perez-Pariente; *Applied Catalysis*, 63 (1990) 145
- (73) Sheng T. C., Lang S., Morrow B. A. and Gay I. D.; *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 341
- (74) Lopez T., Asomoza M. and Gomez R.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 and 148 (1992) 769
- (75) Oh K., Morse T. F., Reinhart L., Kilian A. and Risen W. M.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 149 (1992) 229
- (76) Y. Jaymes, A. Douy, M. Gervais and J.P. Coutures, *Journal of Sol-Gel and Technology* 8, (1997) 415
- (77) Shigeo Satokawa, Yasushi Osaki, Soichiro Samejima, Ritsuro Miyawaki, Shinji Tomura, Yasuo Shibasaki, and Yoshiyuki Sugahara, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 3 (1994) 288
- (78) Masayuki Nogami, *Journal of Non-Crystalline Solids* 178 (1994) 320
- (79) Peter F. James, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 93
- (80) R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *adv. Catal.*, 17 (1967) 103
- (81) Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 769
- (82) A. Clark, V. C. F. Holm and D. M. Blackburn, *J. Catal.*, 1 (1962) 244
- (83) S. Rajagopal, T.L. Grimm, D.J. Collins and R. Miranda, *Journal of Catalysis* 137 (1992) 453
- (84) Nelson Cardona-Martínez and J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 128 (1991) 123
- (85) Mayfair C. Kung and Harold H. Kung, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 27(3) (1995) 425
- (86) A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, and J. Pérez-Pariente. *Journal of Catalysis* 148 (1994) 569
- (87) M. C. Abello, A. P. Velasco, O. F. Gorrioz, J. B. Rivarola, *Applied Catalysis A:General* 129 (1995) 93
- (88) P. Yarlagada, C.R. F. Lund, and E. Ruckenstein, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 421
- (89) H. Pines and Hang, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 247
- (90) H. Knözinger, H. Stolz, *Ber. Buns. Ges., phys. Chem.*, 74 (1970) 1056
- (91) H. Knözinger and H. Stolz, *Ber. Buns. Ges., phys. Chem.*, 75 (1971) 1055
- (92) H. Stolz and H. Knözinger, *Kolloid- Z. u. Z. Polymere*, 243 (1971) 7
-

- (93) E.P. Parry, *J. Catal.*, 2 (1965) 231
- (94) E.M. Arnett and E.J. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 405
- (95) R. M. Pearson, *J. Catal.*, 46 (1977) 279
- (96) H. Knözinger, *J. Catal.*, 53 (1978) 171
- (97) J.J. Fripiat, *Catal. Rev.*, 15 (1971) 227
- (98) Bell A. T. And Pines A, *NMR Techniques in catalysis*, Dekker M, New York, 1994
- (99) Shigeo Satokawa, Yasushi Osaki, Soichiro Samejima, Ritsuro Miyawaki, ShinjinTomura, Yasuo Shibasaki, and Yoshiyukin Sugahara, Reprinted from *Clays and Clay Minerals* Vol. 42, No. 3, (1994)
- (100) Claudine Dorémieux-Morin, Patrice Batamack, Claudine Martin, Jean-Marie Brégeault and Jacques Fraissard, *Catalysis Letters* 9 (1991) 403
- (101) J. M. Thomas and J. Klinowski, *Advances in Catalysis*, Volume 33
- (102) H. Kraus and Kentgens, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16336
- (103) M. Schmücker, K. J. D. Mackenzie, H. Schneider, R. Meinhold, *Journal of Non-Crystalline Solids* 217 (1997) 99
- (104) J. F. Haw and J.B. Nicholas, *11th international Congress on Catalysis 40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101
- (105) Isabelle Jaymes, André Douy, Dominique Massiot, Jean-Pierre Coutures, *Journal of Non-Crystalline Solids* 204 (1996) 125
- (106) P. Joseph-Nathan, E. Diaz Torres, *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*, Grupo Editorial Iberoamérica (1992)
- (107) M. W. Tamele, *Faraday Discussions*, 8 (1950) 270
- (108) John, *Appl. Catal.* 6 (1983) 341
- (109) Ponsolle, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1969) 1083
- (110) P. Berteau and B. Delmon, *Applied Catalysis*, 70 (1991) 307
- (111) M. A. Makarova, E. A. Paukshtis, J. M. Thomas, C. Williams, and K. I. Zamaraev. *Journal of Catalysis* 149 (1994) 36
- (112) A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego, G. Bellusi, *Applied Catalysis A: General* 152 (1997) 107
- (113) E. C. DeCanio, V.P. Nero, and J.W. Bruno, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 444
- (114) R. Narayanan, *Journal of Catalysis* 138 (1992) 659
- (115) Vlaimir Morávek, *Journal of Catalysis* 133 (1992) 170
- (116) W. Y. Ching and Yong-Nian Xu, *Science of Alumina J. Am Ceram. Soc.* 77(2) (1994) 404
- (117) Thomas Höche, Philip R. Kenway, Hans-Joachim Kleebe, and Manfred Rühle *Science of Alumina, J. Am Ceram. Soc.* 77 (2) (1994) 339
- (118) Martine Gautier, Gilles Renaud, Laurent Pham Van, Bruno Villette, Maud Pollak, *Science of Alumina J. Am Ceram. Soc.* 77 (2) (1994) 323
- (119) C. A. Fyfe, K. T. Mueller, and G. T. Kokotailo, Alexis T. Bell Alexander Pines *NMR Techniques in Catalysis* (1994)
- (120) B. Himmel, Th. Gerber, H. Bürger, G. Holzhüter, A. Olbertz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995) 149

- (121) Israel E. Wachs, *Characterization of catalytic Materials*, Butterworth-Hernemann (1992).
- (122) P. Vincenzini, *Proceedings of the 7th International Meeting on Modern Ceramics Technologies*, Montecatini Terme, Italy, 24-30 June, (1990)
- (123) Yasuyuki Mizushima, Makoto Hori, *Journal of Non-Crystalline Solids* 167 (1994)1
- (124) Bosch Giral Pedro, *Técnicas experimentales de caracterización de zeolitas*, Series científicas de del IMP (1986) 138
- (125) R.I. Zakharchenya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 6 (1996) 179
- (126) T. Hanada, T. Aikawa and N. Soga, *Journal of Non-Crystalline Solids* 50 (1982) 397
- (127) J. Morales, J. Salmones, M.T. Limón y J. Navarrete, *Actas Volum 1 Simposio Iberoamericano de Catalisis Segovia* 6-10 Julio 1992.
- (128) I. Jaymes, A. Douy, P. Florian, D. Massiot and J. P. Coutures, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 367
- (129) S. Rajagopal, H.J. Marini, J.A. Marzari, and R. Miranda, *Journal of Catalysis* 147 (1994) 417
- (130) Shigeo Satokawa, Ritsuro Miyawaki, Yasushi Osaki, Shinji Tomura, and Yasuo Shibasaki, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 3 (1996) 417
- (131) A. Ruiz Paniego, *Pure Applied Chem.*, 57 (1985) 603
- (132) Rodrigo Lambert Oréfice and Wander Luiz Vasconcelos, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9 (1997)239
- (133) Ute Janosovits Günter Ziegler , Uta Scharf, Alexander Wokaun, *Journal of Non-Crystalline Solids* 210 (1997)1
- (134) C. Jeffrey Brinker, *Sol-gel Science Academic Press* (1990)
- (135) T. López, M. Asomoza, R. Gomez, *Materials Letters* 19 (1994) 193
- (136) T. López, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gómez, E. Ramos, *Materials Letters* 31 (1997) 311
- (137) T. López, M. Asomoza and R. Gómez, *Thermochimica Acta*, 223 (1993) 233
- (138) T. López, Max Asomoza, Ricardo Gómez, Pedro Bosch, José María Rodríguez-Izquierdo *Thermochimica Acta* 255 (1995) 319
- (139) T. López, M. Asomoza, L. Razo and R. Gómez *Journal of Non-Crystalline Solids* 108 (1989)45
- (140) P. Perry, *J. Catal.*,2 (1963) 371
- (141) Yan-Fei Shen, Steven L. Suib, Michel Deeba, and Gerald S. Koerrmer, *Journal of Catalysis* 146 (1994) 483
- (142) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, and J. Primo, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 783
- (143) Jozsef Engelhardt, György Onestyák, and W. Keith Hall, *Journal of Catalysis* 157 (1995) 721
- (144) Pascal Berteau, Marie-Ange Kellens and Bernard Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87(9) (1991) 1425
- (145) J. Navarrete, T. López , and R. Gómez, *Langmuir* 12 (1996) 4385
- (146) Chapman and Hall, *catalysis at Surfaces* Ian M. Campbell, (1998)
- (147) Corma A. And Perez-Pariente; *Applied Catalysis*, 63 (1990) 145

- (148)** Hietala S. L., Smith D. M., Brinker C. J., Hurd A. J., Carim A. H. and Dando N.; J. Am. Ceram. Soc; 73 (10) (1990) 2815
- (149)** Pozarnsky G. A., McCormick A. V; Journal of Non-Crystalline Solids, 190 (1995) 212
- (150)** Pozarnsky G. A., Westernberg E., Zarebowitchand O. and Alon McCormick; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2 (1994) 7
- (151)** Acosta S., Corriu R., Leclercq D., Mutin P.H. and A. Vioux; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2 (1994) 25
- (152)** Wachs I. E; Characterization of Catalytic Materials; II Series: Materials Catalytic Materials; Butterworth-Heinemann; stone ham; 1992.
- (153)** López, T., Bosch, P., Gómez, R y Gonzalez, R.D. J.Non-Cryst. Solid,. 147 y148 (1992) 773
- (154)** López, T., Bosch, P., Asomoza, M. Y Gómez R., J. Catal.,133 (1992) 247
- (155)** López T., Villa, M. Gómez. R ., J Phys. Chem.,95 (1991) 1690
- (156)** F. R. Chen, J. G. Davis, and J. J. Fripiat, J. Of Catalysis 13 (1992) 263