

ALUMINAS MESOPOROSAS OBTENIDAS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS PARA SU APLICACIÓN COMO MATRICES EN CRAQUEO CATALITICO

Gustavo García^a, Marisa Falco^b, Ulises Sedran^b, Saúl Cabrera^{a,c}

^aLaboratorio de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, ^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (FIQ, UNL - CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina, ^c Instituto del Gas Natural, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia

Keywords: Ruta de los atranos, mesoporosos, craqueo catalítico

ABSTRACT

The atrane route was used to synthesize aluminas that showed specific surface areas in the 150 – 275 m²/g range and average pore sizes in the 60 – 180 Å range after calcination. Different techniques were used to characterize the aluminas (IR, XRD, ²⁷Al MAS-NMR, N₂ adsorption). Crystalline micro domains of AlOOH boehmite type were formed in the uncalcined samples that increased their size as a function of the proportion of water in the synthesis, because water favors the hydrolysis and condensation of the Al[N(CH₂-CH₂-O)₃]₂H₃ complex. The calcination treatment induced the crystalline restructuration from boehmite-type to γ – alumina-type structures. The activities of the aluminas prepared by the atrane route, as indicated by the TIPB conversion at 500 °C and short reaction times from 12 to 30 s, were somewhat smaller than those observed in conventional aluminas. The apparent kinetic parameters in a simple, first order model were similar, suggesting that accessibility limitations from the pore systems were not present. The properties shown by these aluminas synthesized by the atrane route indicated a preliminary appropriate condition for being used as FCC catalyst matrices.

Corresponding author: gustavogarcia@correo.umsa.bo

RESUMEN

La ruta de los atranos fue utilizada para sintetizar alúminas que mostraron un área superficial específica en el rango de 150 – 275 m²/g y tamaño de poro medio en el rango de 60 – 180 Å después de calcinarse. Las alúminas fueron caracterizadas por IR, XRD, ²⁷Al MAS-NMR, N₂ adsorción. Microdominios cristalinos de AlOOH de tipo bohemita se formaron en las muestras no calcinadas. El tratamiento por calcinación provocó una reestructuración desde estructuras tipo bohemita hacia γ – alúmina. Las actividades de las alúminas preparadas por la ruta de los atranos, para la conversión de TIPB a 500 °C y tiempos cortos de reacción de 12 a 30 s fueron ligeramente inferiores que aquellas observadas en alúminas convencionales. Los parámetros cinéticos aparentes en un modelo simple de primer orden resultaron ser similares, lo que sugiere que no existen limitaciones por accesibilidad en el sistema de poros. Las propiedades mostradas por estas alúminas sintetizadas por la ruta de los atranos indicaron condiciones preliminares apropiadas para su uso como matrices de catalizadores en procesos FCC.

INTRODUCCION

Las características particulares de los óxidos de aluminio, tales como área superficial específica, propiedades ácidas, y resistencia a condiciones hidrotermales severas, entre otras, fundamentan su uso como soportes de catalizadores o matrices, y conllevan a un incremento en el esfuerzo de la investigación asociada ^[1]. Las aplicaciones comerciales como adsorción y catálisis utilizan aluminas de transición derivados del tratamiento hidrotermal del trihidróxido de aluminio como gibbsite o desde oxy-hidróxidos de aluminio como geles de bohemita ^[2]. Estas aplicaciones son usualmente realizadas bajo severas condiciones, como ser altas temperaturas y presiones. La tecnología asociada con estas condiciones requiere otras propiedades de las alúminas, entre estas fuerza mecánica y tamaños y forma de partículas adecuados. Los precursores de alumina como geles bohemita ofrecen buenas propiedades para aglomeración y moldeado con técnicas convencionales (extrusión, moldeado de lechos o peletización); como resultado, se utilizan comúnmente hidratos de aluminio como aglutinantes (bindes) para aglomerar otros sólidos

como zeolitas ^[1]. Lesaint et al. ^[3] describió la síntesis y caracterización de nuevos materiales de alumina preparados en presencia de surfactants aniónicos, catiónicos y no-iónicos. Ellos emplearon una estrategia de doble hidrólisis al utilizar iones Al^{3+} y AlO_2^- en pasos sucesivos, obteniendo materiales con relativamente alta área superficial, una distribución de tamaños de poro más estrecha y Buena estabilidad térmica. La estabilidad térmica de las alúminas fue mejorada por optimización del procedimiento de síntesis (e.g. sol-gel, co-precipitación, micro emulsion inverse). Dopando con algunos aditivos como metales alcalino térreos, silicio y fósforo, o una combinación de ambos, es una elección apropiada, pero procedimientos complicados y condiciones de operaciones rígidas aumentan la complejidad del proceso de síntesis y los costos asociados ^[4]. Wang et al. ^[5] desarrolló un nuevo y sencillo método para preparar alumina termo estable como soporte de catalizadores a través de hidrólisis de fosfuro de aluminio, obteniendo nanopartículas con una alta área superficial (285 m²/g). La ruta de los atranos fue desarrollada como una nueva opción en la síntesis de materiales sólidos que podrían ser direccionados hacia la síntesis de óxidos de aluminio para aplicaciones comerciales catalíticas. Entre los derivados de alcoholes polifuncionales, uno de los más comunes es la trietanolamina (TEAH₃), este reactivo forma complejos quelados llamados atranos (i.e. complejos que incluyen especies con trietanolamina como ligando) con una amplia variedad de metales (M) ^[6]. De esta forma, es posible generar una amplia variedad de atranos a partir de alcóxidos u otros reactivos de bajo costo (óxidos o sales) por simplemente calentando los precursores en trietanolamina. Las demandas crecientes para procesar crudos más pesados y materias primas residuales, para controlar los contaminantes y maximizar los rendimientos de materias primas petroquímicas, son los mayores problemas que imponen nuevas tendencias en refinerías modernas ^[7]. Estos hechos impactan significativamente en los principales procesos en refinerías, tales como el craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC), destinadas a la conversión de materias primas de hidrocarburos pesados de bajo costo hacia productos más livianos, de más valor como gases licuados de petróleo, gasolina o combustibles como diesel. Es también una consecuencia que la formulación de catalizadores para FCC se está desplazando hacia alta accesibilidad, actualizados a catalizadores con matrices activas y aditivos específicos ^[8]. La matriz en un catalizador FCC provee el tamaño y la forma de partícula adecuados para la circulación de las partículas del catalizador en la unidad, dispersión de calor para transportar el calor desde el generador hacia el reactor, y un buen contacto entre moléculas reactantes y el componente de zeolita ^[9]. La matriz podría también ser activa y proveer un proceso de pre-craqueo para las moléculas más grandes en la alimentación que no pueden dispersarse directamente en la estructura de la zeolita ^[10]. De hecho, las alúminas son empleadas como matrices activas para catalizadores en FCC ^[11]. Es el objetivo de este trabajo el reportar los resultados de la caracterización de alúminas que podrían ser utilizadas como matrices de catalizadores para FCC. Estos fueron sintetizados por la ruta de los atranos, utilizando aluminio como metal M en el atrano a varias relaciones agua/complejo atrano en el proceso hidrotermal. Su comportamiento catalítico en la conversión de tri-isopropilbenceno, usado como reactivo prueba para la medición de las propiedades de accesibilidad en catalizadores FCC ^[12], fueron realizadas. La técnica convencional sol-gel ^[13] fue utilizada como referente en rendimiento al comparar los demás materiales.

RESULTADOS, DISCUSION

Caracterización estructural de los oxyhidróxidos de aluminio

Se obtuvieron geles (oxyhidróxidos de aluminio) después del tratamiento hidrotermal moderado a 200 °C en el procedimiento de síntesis. Los análisis de DRX de estos materiales mostraron micro dominios del tipo bohemita $AlOOH$, que crecieron en función de la relación de agua/AITEA utilizada (Figura N° 1). Este resultado se debe a la cantidad de material orgánica atrapada en el entramado laminar, en efecto, mientras más alta la relación de agua en relación a AITEA, resulta en mesoestructuras más ordenadas y micro dominios cristalinos más grandes ^[17]. El espectro de ²⁷Al MAS-NMR de las mesofases de oxihidróxidos de aluminio pueden ser ejemplificadas en el espectro de la muestra 26_ht (Figura N° 2). Pueden verse tres señales a valores de desplazamientos químicos de 54, 33 y 6.5 ppm, siendo sus intensidades relativas 1:1:10, que corresponden a tres diferentes entornos de coordinación del Al: tetraedro, pentacoordinado y octaedro, respectivamente ^[17,18]. La señal más intensa corresponde a los átomos de aluminio octaédricos, en consistencia con los micro dominios del tipo bohemita γ - $AlOOH$ observados. Las señales tetrahedral ($\delta = 54$ ppm) y pentacoordinado ($\delta = 33$ ppm) podrían pertenecer a átomos de aluminio parcialmente hidrolizados, sugiriendo que los micro dominios de bohemita están dispersos en una matriz amorfa ^[6].

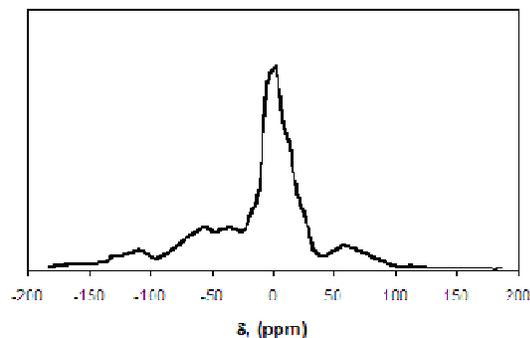
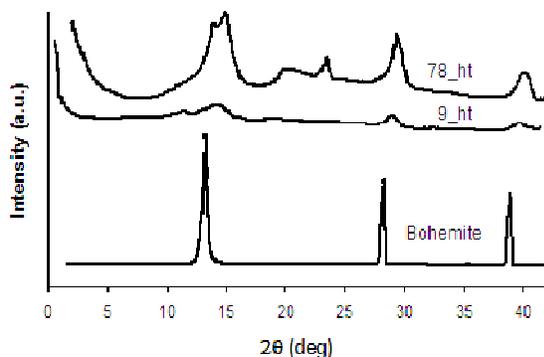


Figura 1. Difractogramas de DRX de las muestras no calcinadas 9_ht y 78_ht, y de la estructura tipo bohemita

Figura 2. Espectro de 27Al MAS-NMR de la muestra no calcinada 26_ht.

Más aún, las bandas observadas en el espectro infrarrojo de las muestras no calcinadas mostradas en Figura 3 pueden ser atribuidas a vibraciones que son típicas para oxihidróxidos de aluminio, como se indica en la Tabla 2. Puede verse que cuando las relaciones de agua/AITEA se incrementan, las bandas tienden a mostrar un perfil del tipo bohemita. Las vibraciones correspondientes a los componentes orgánicos de la trietanolamina se pueden observar también, como aquellas correspondientes a los enlaces C-C o C-H en los grupos etilo, que pueden estar enlazados o no al aluminio en el entramado orgánico-inorgánico [6].

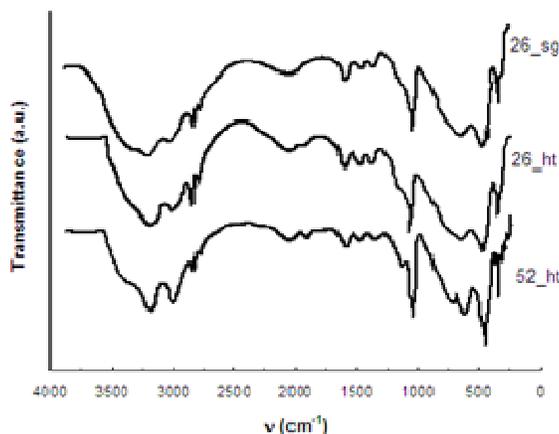


Figura 3. Espectro de IR de las muestras no calcinadas con diferentes relaciones de agua/AITEA: 26_sg, 26_ht y 52_ht.

Tabla 2. Asignaciones de bandas de IR, muestra 26_ht

ν (cm ⁻¹)	Asignación
3295, 3090	OH (alargamiento tipo bohemita)
2959, 2924, 2846	C-H (alargamiento)
1614	N-H (flexión)
1467	C-H (flexión simétrica)
1066	Al-O (bohemita)
727, 609, 470	Al-O-Al (bohemita)
1200	C-C (flexión)
250-650	C-OH (flexión fuera del plano)

La materia orgánica identificada en los espectros de IR, así como los varios índices de coordinación del aluminio indicados por el análisis de RMN de los materiales mesoestructurados, sugieren que los procesos de hidrólisis y condensación de los complejos $\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3]_2\text{H}_3$ en medio acuoso es incompleto. Esto es consistente con la resistencia del alumatrano a la hidrólisis [18], aunque a altas proporciones de agua en la mezcla tiende a favorecerla. Pequeñas cantidades de agua ayudan a empezar la hidrólisis, pero el exceso de AITEA disminuye su velocidad, originando una hidrólisis y condensación incompletas [19]. Si la cantidad de agua se incrementa en relación al AITEA, la hidrólisis y condensación se aceleran, por ende favoreciendo un entramado inorgánico más robusto, con una alta tendencia a originar micro dominios tipo bohemita y reducir las fases amorfas.

Caracterización de los óxidos mesoporosos de aluminio

Los estudios de DRX de las muestras después del proceso de calcinación, originando óxidos mesoporosos, mostraron un incremento en el tamaño de los microdominios de γ – alumina, los cuales pueden ser asociados con un alto grado de orden en la estructura de los materiales, asociado al incremento de la relación agua/AITEA en la síntesis (Figura N° 4), de manera similar a lo observado en los geles no calcinados. Las señales correspondientes a la muestra 26_sg son mucho menos intensas que aquellas pertenecientes a las muestras “xx_ht”. Los parámetros de celda de la fase γ – alumina caracterizados por DRX son $a_0 = 4.758 \text{ \AA}$ y $c_0 = 13.991 \text{ \AA}$ [20], con una estructura cristalina del tipo. Dado que es una fase desordenada que puede ser confundida con una fase amorfa, es difícil determinarla. Sin embargo, muchos autores en el área sugieren que es cercana a una “espinela inversa”, con una celda unidad casi cúbica teniendo 32 átomos de oxígeno en un arreglo fcc, estando los átomos de aluminio octaédricos [21]. En este caso, el aluminio podría substituir al Mg en la espinela. El espectro de ^{27}Al MAS-NMR de la muestra 26_ht (Figura N° 5) muestra dos señales de desplazamiento químico a $\delta = 79.8 \text{ ppm}$ y $\delta = 8.9 \text{ ppm}$, los cuales pueden ser asignados a átomos de aluminio en entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Si comparamos con los materiales no calcinados (Figura N° 2), puede verse que el pico correspondiente al aluminio pentacoordinado está ausente, indicando por tanto un mayor grado de orden en las estructuras. El proceso de calcinación incrementa la proporción de sitios de aluminio con simetría octaédrica y tetraédrica, particularmente octahedral, en consistencia con la formación de la fase γ – alumina. Estos sitios de aluminio tetrahedral pueden influenciar las propiedades ácidas de las alúminas [21]. Perfiles similares se observaron en las otras muestras.

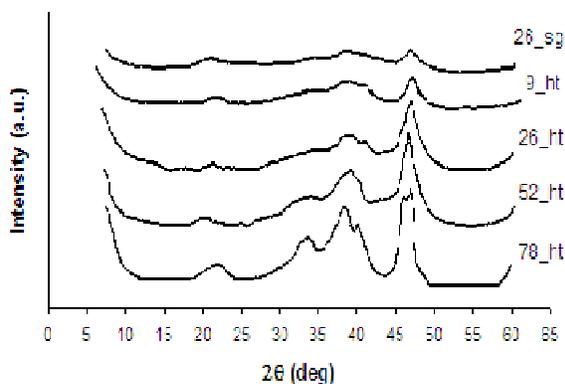


Figura 4. Difractogramas de DRX de las muestras calcinadas 26_sg, 9_ht, 26_ht, 52_ht y 78_ht.

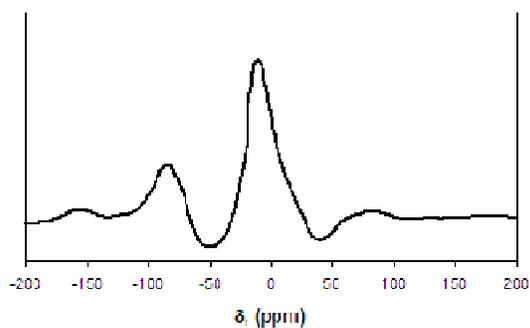


Figura 5. Espectro de ^{27}Al MAS-NMR de la muestra calcinada 26_ht.

La comparación de los espectros de IR de las muestras calcinadas y no calcinadas (Figuras N° 3 y N° 6, caso de la muestra 26_ht) muestra que las bandas correspondientes a material orgánico se deben a procesos de hidrólisis y condensación incompletas, distribuidos en el entramado orgánico en el material meso estructurado, desaparecen después de la calcinación. Las bandas características a los enlaces de Al-O y a los grupos OH terminales, que pueden conferir propiedades ácidas al óxido, pueden ser observadas. Los difractogramas de DRX a bajos ángulos de las muestras 26_ht y 52_ht se muestran en la Figura N° 7; ellos muestran picos they show picos amplios con, respectivamente, distancias interplanares $d = 78 \pm 15 \text{ \AA}$ y $d = 95 \pm 30 \text{ \AA}$, que son consistentes con una estructura de poros “huevo de gusano” [18]. El pico para la muestra 26_ht es más estrecho, sugiriendo más alta regularidad en la distribución del tamaño de poro. Estas evidencias fueron también confirmadas por estudios de micrografías TEM.

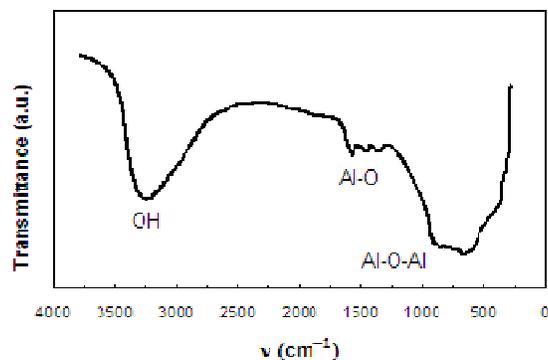


Figura 6. Espectro de IR de la muestra calcinada 26_ht.

De acuerdo a las observaciones realizadas mediante IR y DRX, existe una correspondencia entre los óxidos y los materiales mesoestructurados que en cambio depende de la relación molar agua/AITEA utilizada en la síntesis. Puede concluirse que a altas proporciones de agua a AITEA en la síntesis incrementa la velocidad de hidrólisis y condensación, originando la formación de micro dominios cristalinos con estructura tipo bohemita distribuidos en un entramado amorfo donde material orgánico está atrapado^[4]. Luego, la calcinación genera un óxido poroso mediante la transformación de microdominios tipo bohemita hacia fases tipo γ – alumina distribuidos en una matriz amorfa^[22, 23]. El tamaño de los micro dominios cristalinos tipo γ – alumina en las alúminas, obtenidos con la ecuación de Scherrer también depende de la relación agua/AITEA. Los resultados mostrados en la Tabla N° 3 revela que mientras más alta la cantidad de agua, más grande es su tamaño, desde alrededor de 120 Å en la muestra 9_ht hasta aproximadamente 200 Å en la muestra 78_ht. Esto es consistente con las transformaciones desde estructuras tipo bohemita a estructuras tipo γ – alumina observadas en la síntesis^[4, 24]. Por otra parte, la muestra 26_sg (método sol-gel) mostró un tamaño de cristal más pequeño de 80 Å.

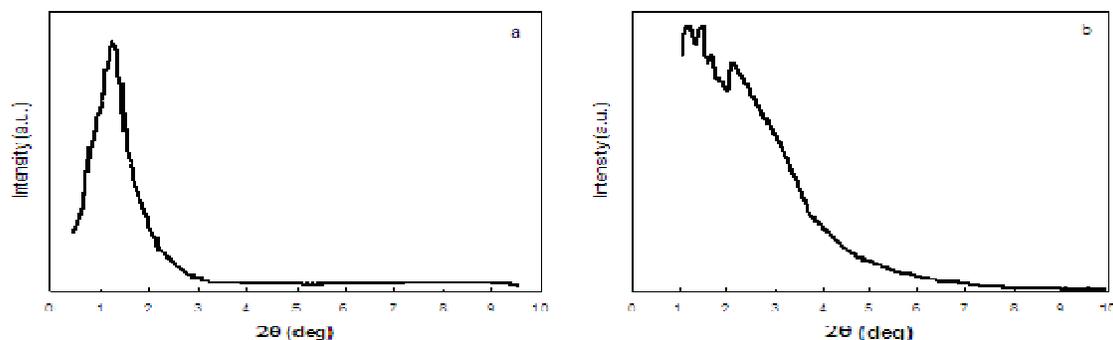


Figura 7. Difractogramas de DRX a bajos ángulos de las muestras calcinadas a) 26_ht; b) 52_ht.

Las propiedades físicas de las muestras calcinadas se muestran en la Tabla 4. Estas propiedades de las alúminas son cruciales en términos de su posible aplicación como matrices de catalizadores FCC. Puede verse que la densidad de las muestras calcinadas muestra una clara tendencia en función de la relación agua/AITEA en la síntesis, incrementándose ligeramente con el contenido de agua. El área superficial específica de los óxidos es en el rango desde 150 hasta 275 m²/g, sin una clara tendencia en función de las condiciones de síntesis. Sin embargo, la distribución de tamaño de poros fue diferente, con un tamaño de poro promedio en el rango de 60 a 180 Å. En efecto, como se muestra en la Figura N° 8, la muestra 26_ht mostró una distribución de tamaños de poro más estrecha y unimodal, mientras que las otras muestras tuvieron tamaños de poro con rango más amplio. La muestra sintetizada con el método sol-gel (26_sg) mostró la más alta área superficial específica, en el mismo rango que las muestras “xx_ht”. De cualquier forma, este óxido mostró una distribución más amplia en tamaños de poro en comparación con su homólogo la muestra 26_ht con la misma relación agua/AITEA en el método hidrotermal; que es congruente con una captura más importante de material orgánico en el entramado inorgánico durante el proceso de envejecimiento en

el método sol-gel directo, originando finalmente a un sistema de poros más disperso durante el proceso de calcinación [25].

Tabla 3. Tamaños de microdominios cristalinos en las

Muestra	Tamaño de cristal (Å)
9_ht	120
26_ht	152
52_ht	170
78_ht	200
26_sg	80

Tabla 4. Area superficial específica, volumen de poro y densidad de las muestras calcinadas.

Muestra	Sg (m ² /g)	Densidad (g/cm ³)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
9_ht	216.7	2.31	0.741
26_ht	252.1	2.38	0.435
52_ht	202.2	2.41	0.580
78_ht	147.9	2.49	0.289
26_sg	274.4	2.39	0.748

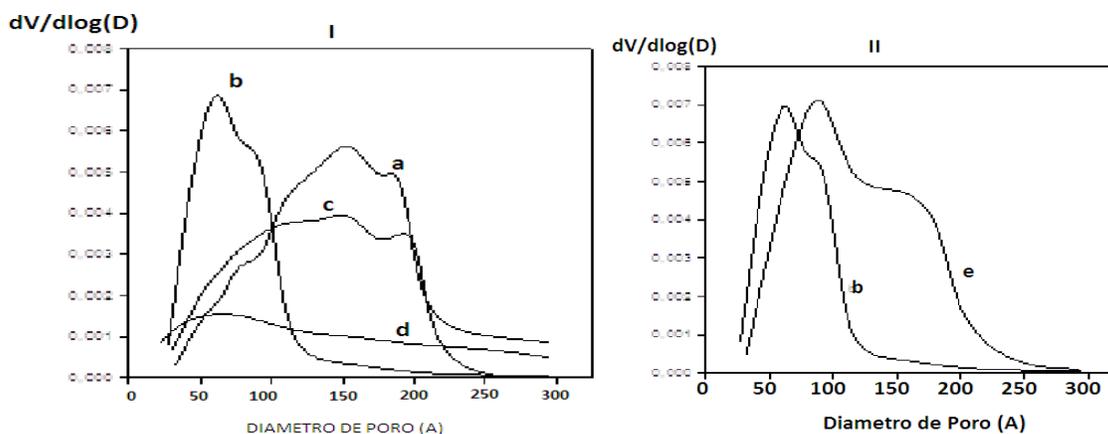


Figura 8. I) Distribución de tamaños de poros de las muestras a) 9_ht; b) 26_ht; c) 52_ht; d) 78_ht. II) Comparación entre las muestras b) 26_ht y e) 26_sg.

Puede verse también en la Tabla N° 4 que las alúminas mostraron áreas superficiales específicas que podrían representar a aquellas matrices en catalizadores FCC de diferentes tipos. Particularmente para residir catalizadores, se ha mencionado que, en términos generales, que deberían tener una mezcla de poros de tamaño medio alrededor de 60 Å y poros de tamaño medio alrededor de 200–400 Å [26].

Evaluación del desempeño catalítico

La conversión de TIPB en materiales mesoporosos puede utilizarse como reacción de prueba para la evaluación de las propiedades de accesibilidad seguidas de una aproximación cinética [12]. De esta manera, simultáneamente la difusión, adsorción y reacción de las moléculas voluminosas serían consideradas. Las moléculas de TIPB son voluminosas, con un diámetro cinético de 9.4 Å [27]. La baja actividad esperada para estas alúminas en comparación a catalizadores compuestos FCC, permitieron el realizar los experimentos de conversión de TIPB a 500 °C, temperatura típica de muchas unidades de FCC. Los productos más importantes de la reacción, propileno (C3=), benceno (Bz), cumeno (CUM), di-iso-propilbenceno (DIPB) y un isómero de TIPB (C9Bz), indicaron que la isomerización simultánea y una serie de mecanismos de reacciones de craqueo prevalecen. También isómeros de cadena fueron observados. Las conversiones observadas a diferentes tiempos de reacción se muestran en la Tabla N° 5, así como también la cantidad de coque depositado en el catalizador al tiempo más largo de reacción. Existe un índice específico desarrollado para evaluar las propiedades de accesibilidad en catalizadores FCC, denominado índice de accesibilidad Albemarle (AAI). La prueba mide la difusión de la fase líquida de moléculas grandes (asfaltenos) sobre el catalizador por medio de un espectrómetro UV, al realizar el seguimiento de la concentración relativa de las moléculas que se adsorben a cierta longitud de onda en función del tiempo [28]. Esto puede explicar algunos hechos relacionados a la actividad catalítica; sin embargo, las condiciones experimentales utilizadas están

alejadas de aquellas usadas en procesos comerciales. Los valores usuales para el equilibrio de catalizadores FCC están en el rango desde 0 (sin accesibilidad) hasta 36 (con muy alta accesibilidad); una accesibilidad mayor aseguraría un mayor desempeño en términos de mayor rendimiento en combustibles y rendimientos más bajos en lodos líquidos. En trabajos previos, los índices observados en matrices de alúminas mesoporosas estuvieron desde 29 hasta 45 ^[12], eso está cercano al límite superior de aplicabilidad del método.

Tabla 5. Conversión de TIPB (%) en función del tiempo de reacción, coque en el catalizador a 30 s, y constante cinética aparente de primer orden.

Tiempo de Reacción (s)	Catalizador				
	9_ht	26_ht	52_ht	78_ht	26_sg
12	4.79	6.87	6.60	5.32	4.39
20	6.63	8.95	8.90	4.89	5.67
30	7.59	9.34	9.52	5.62	7.41
Coque a 30 s (%)	0.14	0.17	0.10	0.10	0.07
$k \times 10^2$ (cm ³ /g s)	0.35	0.46	0.47	0.28	0.34

Las actividades de las alúminas en la conversión de TIPB podría también definirse por medio de constante aparentes de primer orden en un modelo simple representando la conversión directa de los reactantes en productos sin desactivación del catalizador. Las constantes cinéticas aparentes de tal modelo, incluidos en la Tabla N° 5, fueron determinadas a través de método de optimización de mínimos cuadrados, ajustando los datos experimentales (fracción en masa de TIPB) al modelo. Las actividades de estas alúminas son similares, siendo las muestras 26_ht y 52_ht ligeramente más activas. Más aún, considerando los tamaños de poro en las diferentes muestras, los sistemas de poros parecen no ejercer limitaciones de difusión. Las actividades observadas son menores que aquellas observadas para otras alúminas bajo condiciones similares ^[12], que promediaron 0.95 cm³/gs, sin embargo las propiedades físicas son similares. Debe notarse que catalizadores comerciales FCC equilibrados, donde zeolita Y esta típicamente presente en alrededor de 10 a 20 %, son mucho más activas que las alúminas. En efecto, sus actividades son más de diez veces más altas que aquellas con matrices de alumina.

CONCLUSIONES

Alúminas mesoestructuradas pueden ser sintetizadas siguiendo la ruta de los atranos, con tri-sec butóxido de aluminio como fuente del metal mezclado con tri-etanolamina para generar el complejo alumatrano. En los materiales resultants no calcinados la cantidad de material orgánica atrapada en la matriz inorgánica decrece en función del incremento en la relación molar de agua y AITEA en la síntesis, porque una más alta proporción de agua favorece la hidrólisis y condensación del complejo Al[N(CH₂-CH₂-O)₃]₂H₃. Esta es también la razón para un tamaño de micro dominio cristalino tipo bohemita γ - AlOOH mayor en función de la proporción de agua. El tratamiento de calcinación induce la reestructuración cristalina desde estructuras del tipo bohemita hacia estructuras del tipo γ - alumina. De esta forma, las alúminas mesoporosas calcinadas muestran una estructura amorfa, con microdominios cristalinos tipo γ - alumina, el cual se incrementa en tamaño en función de la cantidad de agua en las mezclas de partida. Las áreas superficiales específicas están en el rango de 150 - 275 m²/g y el tamaño de poro medio en el rango de 60 - 180 Å. Al compararse al método sol-gel convencional, el tratamiento hidrotermal en la síntesis por la ruta de los atranos favorece la liberación de materia orgánica atrapada en la formación inicial de micro dominios del tipo bohemita; las áreas superficiales específicas resultantes son similares, pero las distribuciones de tamaños de poros son más amplias en los materiales preparados por la ruta de los atranos. Las actividades de las alúminas preparadas por la ruta de los atranos, icomo se indica por la conversión de TIPB, son de cierta forma menores que aquellas observadas en alúminas convencionales. Los parámetros cinéticos aparentes en un modelo de primer orden simple son similares, sugiriendo que limitaciones liadas a accesibilidad de los sistemas de poros no están presentes. Las propiedades mostradas por estas alúminas sintetizadas por la ruta de los atranos indica condiciones preliminares apropiadas para su posible utilización como matrices de catalizadores FCC.

SECCION EXPERIMENTAL

La síntesis de los óxidos de aluminio fue hecha a partir de alumatrano, Al[N(CH₂-CH₂-O)₃], complejo atrano, designado como AITEA, de dos diferentes maneras. La fuente de aluminio (tri-secbutóxido de aluminio, Merck, 98

(%) fue mezclado con tri-etanolamina (Sigma, 98 %) a 120 °C con agitación para dar generar el complejo atrano AITEA, y posteriormente mezclado con agua para a diferentes proporciones mientras se adicionaba amoníaco concentrado al 30% para alcanzar un pH de 11 y producir la precipitación del hidróxido de aluminio. Esta solución fue sometida a tratamiento hidrotermal a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 200 °C y manteniendo esta temperatura durante 48 h. Las muestras fueron identificadas como “xx_ht”, donde xx indica la relación molar entre agua y AITEA. Luego el gel fue lavado y secado, y finalmente calcinado a 700 °C durante 4 h. De esta manera, se produjeron cuatro diferentes muestras, de acuerdo a las condiciones mostradas en la Tabla 1. En una de las preparaciones (relación agua/AITEA de 26), una fracción del hidróxido de aluminio precipitado fue sometido a envejecimiento a temperatura ambiente durante 48 h, y finalmente calcinado a 700 °C durante 4 h para generar una muestra de referencia producida por el método sol-gel convencional, denominada “26_sg”.

Tabla 1. Relaciones molares agua/AITEA utilizadas en la síntesis de alúminas.

Muestra	Agua/AITEA
9_ht	9
26_ht	26
52_ht	52
78_ht	78
26_sg ^a	26

Las diferentes muestras fueron analizadas por difracción de rayos X en un difractor Rigaku-Geiger Mex, utilizando radiación de Cu-K α 1 1.5418 Å en el rango angular 2 θ de 3° hasta 60° a una velocidad de barrido de 2°/min. Los análisis de 27Al MAS-NMR fueron realizados en un aparato Ultra Shield a 350 MHz, tiempo de barrido 30 min, y fuente de poder de 220 V. Espectros de infrarrojo fueron recolectados en un espectrómetro Beckman bajo las siguientes condiciones: fuente despectrometer under the following conditions: fuente de Nichrom, velocidad de barrido rápido, 12 min tiempo de barrido, fuente de poder de 110 V, y doble eje de transmitancia del haz. Se realizaron estudios de Picnometría con un picnómetro LMS a 20 °C. Se determinaron las áreas superficiales específicas con la técnica BET usando adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo AUTSORB-1c QUANTACHROME. Los sólidos fueron inicialmente Solids were previously desgasificados a 473 K a una presión de 10 mmHg. La distribución de tamaños de poros fue llevada a cabo desde las ramas de adsorción en las isotermas. La evaluación de la actividad catalítica de las muestras fue realizado en un reactor de laboratorio Simulador Riser CREC^[14]. El reactor dispone de una turbina en la parte superior de una cámara que contiene el catalizador entre dos placas metálicas porosas. La turbina gira a 7500 rpm, creando un area de baja presión en la zona central superior en el reactor que hace que los gases recirculen a través de la cámara en una corriente ascendente y fluidiza el lecho del catalizador. Cuando el reactor está a las condiciones experimentales deseadas, el reactivo se alimenta con una jeringa a través de un puerto de inyección y se vaporiza instantáneamente, dando así el tiempo inicial. Después de que el tiempo de reacción concluye, la mezcla gaseosa se evacúa inmediatamente y los productos son sometidos a análisis. Detalles descriptivos adicionales pueden encontrarse en e.g., Passamonti et al.^[15] y Al-Khattaf^[16]. Los experimentos de conversión de 1, 3, 5 tri-isopropylbenzene (TIPB, Fluka 97%) fueron conducidos a 500 °C, con una masa de catalizador de 0.4 g, relación catalizador a reactivo de prueba (C/O) de 2.34 y tiempos de reacción de 12, 16, 20 y 30 s. Los tamaños de partícula están en el rango de 8 a 180 nm. Los balances de masa (recuperados) en los experimentos fueron mayores al 94 % en todos los casos. Los productos de reacción se analizaron en por cromatografía de gases convencional en columna capilar en línea. La cantidad de coque se determinó mediante procedimiento de oxidación a temperatura programada, los óxidos de carbono de la combustión fueron transformados a metano y cuantificados con la ayuda de un detector de ionización de llama FID.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el financiamiento del programa de cooperación ASDI – UMSA en la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz Bolivia. La Secretaría de Ciencia y Tecnología (Santa Fe, Argentina) CAI+D 2005, Proj. 01-07; Consejo Nacional de Investigación Científica y Técnica (CONICET) PIP 6285/05, y La Agencia Nacional para la Promoción Científica y Tecnológica PICT 2005 14-32930, en la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

REFERENCIAS

- [1] L. Sicard, B. Lebeau, J. Patarin, F. Kolenda, *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP* 58 (2003) 557-569.
- [2] R.K. Oberlander, *Applied Industrial Catalysis*, 3 (1984), Leach, B.E. (Ed.), Academic Press, 63-113.
- [3] C. Lesaint, G. Kleppa, D. Arla, W. Glomm, G. Øye, *Micropor. Mesopor. Mater.* 119 (2009) 245–251.
- [4] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1026-1040.
- [5] Y. Wang, J. Wang, M. Shen, W. Wang, *J. Alloy Compounds* 467 (2009) 405–412.
- [6] S. Cabrera, J. El Haskouri, J. Alamo, A. Beltrán, D. Beltrán, S. Mendioroz, M.D. Marcos, P. Amorós, *Adv. Mater.*, 5 (1999) 379-381.
- [7] P. O'Connor, A. Hakuli, A. Humphries, J. Francis, *Proc. Fifth South American Meeting on Catalytic Cracking, Maceió, Brazil, August 26–29, 2002*, pp. 25.
- [8] K.Y. Yung, P. O'Connor, S.J. Yanik, K. Bruno, *Catal. Courier* 53 (2003) a2.
- [9] R. Von Ballmoos, C.T. Hayward, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65 (1991) 171-183.
- [10] P. O'Connor, S.J. Yanik, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100 (1996) 323-337.
- [11] Y.-H. Lin, M.-H. Yang, *Appl. Catal. A: General* 328 (2007) 132–139.
- [12] M. Falco, E. Morgado, N. Amadeo, U. Sedran, *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 29–34.
- [13] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today* 77 (2003) 299–314.
- [14] Lasa, H.I. U.S. Pat. 5,102,628 (1992).
- [15] F.J. Passamonti, G. de la Puente, U. Sedran, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1405-1410.
- [16] S. Al-Khattaf, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 59-69.
- [17] J. Livage, *Catal. Today*, 41 (1998) 3-19
- [18] S. Cabrera, Ph. D. Thesis, Universitat de Valencia, Spain, September 1999.
- [19] R. Pujro, P. Crespo, P. Amoros, *Rev. Bol. Quim.* 24 (2007) 26-32.
- [20] G. Lozano, E. Lozada, A. Guevara; *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, December, Vol. 5 (3), pp. 311-320. Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México, 2006.
- [21] G. Gutiérrez, Dissertation at the Physics Department, Faculty of Sciences, University of Chile, May 20, 2005.
- [22] D. Segal, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1297-1305.
- [23] S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos, P. Amoros, *Solid State Sci.* 2 (2000) 405-420.
- [24] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. Davis, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1451-1464.
- [25] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176-1191.
- [26] J.S. Magee, W.S. Letzsch, *Proc. ACS Symposium Series*, ACS, Washington, USA, 1994, pp. 571.
- [27] K. Ross, A. Liepold, H. Koch, W. Reschetilowski, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 326-332.
- [28] A.K. Hakuli, P. Imhof, C.W. Kuehler, *Proc. Akzo Nobel ECO-MAGIC Symposium*, Noordwijk, The Netherlands, June 10–13, 2001 (F-4).