

SÍNTESIS DE ALÚMINA A PARTIR DE LA SOLUCIÓN ÁCIDA DE AlCl_3 Y CARACTERIZACIÓN POR DRX

Patricio Muñoz H.*, Dora Delmás R.**

*Departamento de Fisicoquímica. **Departamento de Química Analítica.

Instituto de Ciencias Químicas, UNMSM, Av. Venezuela s/n., Ciudad Universitaria, Lima - Perú.

Abstract: In order to use the alumina as a hydrogenation catalyst carrier, from AlCl_3 acid solution produced at the high-purity hydrogen generation to the laboratory level, applying precipitation, filtration, washing and drying methods they were synthesized two types of products nominated as Alumina(I) and Alumina(II); these products were applied to the treatment of thermal transition phases and the obtained products were characterized by DRX. So, by calcination for 5 h, they were obtained the following results: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorphous was formed from Alumina(I) at 500°C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal structure with 0,9437 Å size was produced at 1100°C, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ was formed by Alumina(II) calcination at 500°C and 850°C, a mixing of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases were formed from Alumina(II) at 1100°C. On the other hand, calcinating by second time $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorphous at 850 and 1100°C for 5 h, they were formed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal structures with 0,5542 Å and 0,9437 Å sizes respectively, and when $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ was calcinated by second time at 600 and 850°C the same phase of $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ was remained, but at 1100°C were formed a mixing of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases. Finally, the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal structure produced without impurity could be used as a hydrogenation catalyst carrier.

Key words: Hydrogenation catalyst carrier, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal structure, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, DRX.

Resumen: Para emplear la alúmina como soporte de catalizadores de hidrogenación, a partir de la solución ácida de AlCl_3 producido en la generación de hidrógeno de alta pureza a nivel de laboratorio, empleando los métodos de precipitación, filtración, lavado y secado, se sintetizaron dos productos denominados Alúmina(I) y Alúmina(II), las que se aplicaron al tratamiento de transición térmica de fases y los productos obtenidos se caracterizaron por DRX. Así, calcinando por 5 h, fueron obtenidos los siguientes resultados: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa se formó a partir de la Alúmina(I) a 500°C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina con tamaño de cristalito 0,9437 Å se formó a 1100°C, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ se formó a partir de la Alúmina(II) a 500 y 850°C, y a 1100°C se formó una mezcla de las fases $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la Alúmina(II). Por otro lado, recalcinando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa a 850 y 1100°C por 5 h, se formaron cristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaños de 0,5542 Å y 0,9296 Å respectivamente, y cuando $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue recalcinado a 600 y 850°C se mantiene la misma fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero a 1100°C se formó una mezcla de fases $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Finalmente, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina, libre de impurezas será usada como soporte de catalizadores de hidrogenación.

Palabras claves: Soporte de catalizadores, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, DRX.

I. INTRODUCCIÓN

Debido a que la hidrogenación catalítica es un proceso de importancia científico y tecnológico en la industria de aceites y grasas, en la obtención de ciertos productos químicos como el ciclohexano, ciclohexeno y derivados, etc., en la actualidad se vienen realizando trabajos de investigación tanto en el ámbito nacional⁽¹⁾ como internacional^(2,3,4), con la finalidad de hallar nuevos catalizadores de hidrogenación con mejores propiedades, para desarrollar nuevos procesos catalíticos o mejorar los ya existentes. En base a los trabajos realizados en la UNMSM y en otras universidades peruanas, existe la necesidad de seguir desarrollando el área de catálisis heterogénea con el uso de catalizadores soportados. Debido a que en la preparación de catalizadores soportados de hidrogenación, se

usa ampliamente como soporte la alúmina, con propiedades específicas como: área superficial, acidez, porosidad, etc. Por otro lado, viendo la dificultad de conseguir la alúmina en el mercado peruano, se tiene la idea de recuperar el Aluminio como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de AlCl_3 , producido en la obtención de hidrógeno de alta pureza a nivel de laboratorio.

II. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de la alúmina.

Para la síntesis de la alúmina se emplearon solución ácida de AlCl_3 con impureza de hierro, la cual luego de ser filtrada, se trata con solución al 10%W de NH_4OH hasta la formación de un gel. El gel se lava por decantación con suficiente agua destilada en caliente varias veces, hasta eliminar los iones cloruro. Al gel libre de

cloruros se disuelve parcialmente con solución 2,0875 N de NaOH. Como resultado, se separa por filtración la parte soluble de la insoluble. Tratando el filtrado con solución al 13,2%W de HNO₃ se obtiene el precipitado de hidróxido de aluminio, del cual después de ser lavado y secado a 110 °C por 10 h, se obtiene el producto denominado Alúmina(I). Por otro lado, al lavar la parte insoluble y secar a 110 °C por 4 h, se obtiene el producto denominado Alúmina(II).

2.2. Calcínación de la Alúmina(I) y Alúmina(II)

Ambas alúminas luego de ser molidas y tamizadas con malla # 60 se calcinaron por 5 h. Para estudiar el efecto de la temperatura de calcínación sobre la transición de fases de las dos alúminas, la Alúmina (I) se calcinó a 500 y 1100 °C y la Alúmina (II) se calcinó a 500, 600 y 1100°C. Al mismo tiempo, la Alúmina(I) calcinada a 500°C se volvió a calcinar a 850 y 1100°C por 5 h, en forma similar, la Alúmina(II) calcinada a 500°C se volvió a calcinar a 850 y 1100°C.

2.3 Caracterización por DRX

La caracterización de las alúminas calcinadas se hicieron en un difractor de Rayos X Tur M62 con tubo de Co, empleando el método de polvo.

Producto calcinado	Temperatura de calcínación (°C)		
	500	600	1 100
Alúmina (I)	γ -Al ₂ O ₃ amorfa	—	γ -Al ₂ O ₃ cristales
Alúmina (II)	χ -Al ₂ O ₃	χ -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃

Tabla 1. Resultados de la calcínación de la Alúmina(I) y Alúmina(II), obtenidas por síntesis

III. RESULTADOS

3.1. Síntesis y caracterización de las alúminas.

Como resultado principal del presente trabajo de investigación, partiendo de la solución acuosa ácida de AlCl₃, producido en el generador de hidrógeno de alta pureza a nivel de laboratorio. Después del lavado y secado, se han obtenido dos tipos de productos denominados como Alúmina(I) y Alúmina(II). Por calcínación de Alúmina(I) a 500 °C se formó γ -Al₂O₃ amorfa y a 1100°C se formó γ -Al₂O₃ de estructura cristalina. En cambio, al calcinar Alúmina(II) a 500 °C

y 600 °C, sólo se formó χ -Al₂O₃ y a 1100 °C se formaron las fases de κ -Al₂O₃, y α -Al₂O₃, tal como se muestra en la tabla n° 1 y figuras n° 1 y 2.

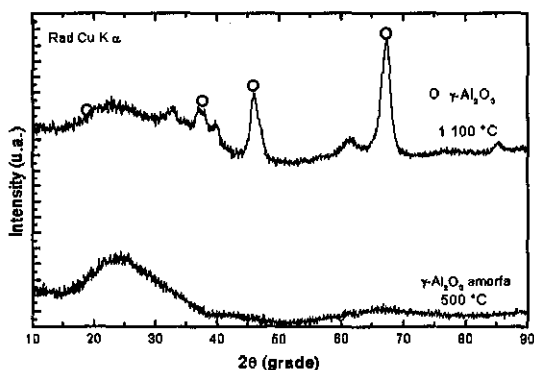


Fig. 1. Transición de la alúmina (I) por calcínación a temperaturas de 500 y 1100 °C

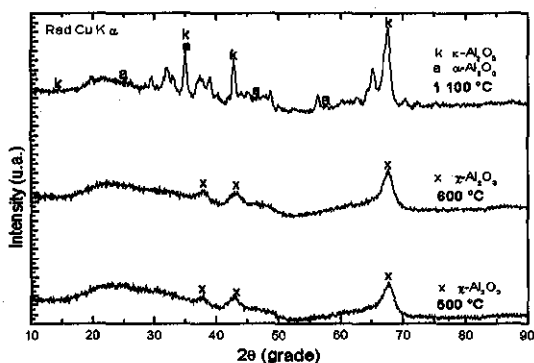


Fig. 2. Transición de la alúmina (II) por calcínación a temperaturas de 500, 600 y 1100 °C

3.2 Efecto de la temperatura de recalcínación sobre la transición de la γ -Al₂O₃ amorfa y χ -Al₂O₃, obtenidas por calcínación a 500 °C.-

Al recalcar γ -Al₂O₃ amorfa y χ -Al₂O₃, obtenidas por calcínación a 500 °C, a temperaturas de 600, 850 y 1100 °C, se han obtenido como resultados, lo indicado en las tablas n° 2, 3 y figuras n° 3 y 4.

Tabla 2. Resultados de la recalcínación de la γ -Al₂O₃ amorfa y χ -Al₂O₃, obtenidas por calcínación a 500 °C

Producto calcinado	Temperatura de recalcínación (°C)		
	600	850	1 100
γ -Al ₂ O ₃ amorfa	γ -Al ₂ O ₃ amorfa	γ -Al ₂ O ₃ cristales	γ -Al ₂ O ₃ cristales
χ -Al ₂ O ₃	—	χ -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃

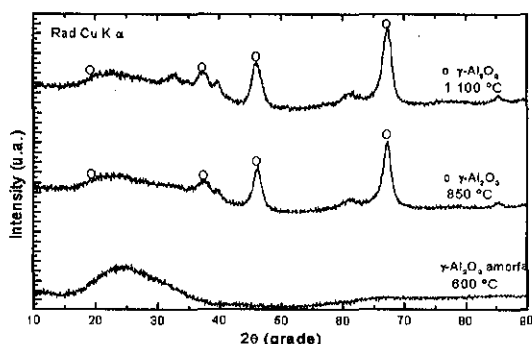


Fig. 3. Transición de la γ - Al_2O_3 amorfa calcinada a 500 $^\circ\text{C}$ por recalcinación a temperaturas de 600, 850 y 1100 $^\circ\text{C}$

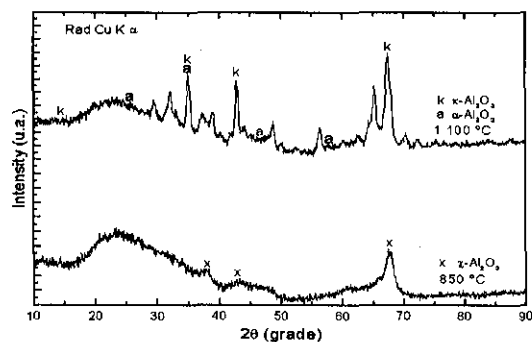


Fig. 4. Transición de la χ - Al_2O_3 calcinada a 500 $^\circ\text{C}$ por recalcinación a temperaturas de 850 y 1100 $^\circ\text{C}$

Tabla 3. Efecto de la temperatura de calcinación y de recalcinación sobre el tamaño de cristalito(t) de la γ - Al_2O_3 obtenida

Temperatura $^\circ\text{C}$	850*	1100*	1100
$t(\text{Å})^{**}$	0,554	0,93	0,944

(*) :Temperaturas de recalcinación.

(**) :Obtenida mediante la ecuación de Debye-Scherrer para el ajuste Lorentziano de los picos correspondientes a los planos (440) de los difractogramas correspondientes.

IV. DISCUSIÓN

Al analizar los resultados indicados en la tabla n° 1 y figuras n° 1 y 2, se observa lo siguiente: De la solución ácida de AlCl_3 , mediante el método de síntesis aplicado, se obtienen después del secado, dos tipos de productos denominados Alúmina(I) y Alúmina(II). A partir de ellas, se recupera el aluminio como: γ - Al_2O_3 amorfa, γ - Al_2O_3 de estructura cristalina, χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 por calcinación a 500, 600, 850 y 1100 $^\circ\text{C}$.

De observar la Fig.1, los difractogramas indican que la Alúmina(I), a la temperatura de calcinación de 500 $^\circ\text{C}$ se transforma en γ - Al_2O_3 amorfa y a 1100 $^\circ\text{C}$ es muy estable la γ - Al_2O_3 de estructura cristalina libre de impurezas.

De observar la Fig. 2, los difractogramas indican que la Alúmina (II) a temperaturas de calcinación de 500 y 600 $^\circ\text{C}$ se transforma en χ - Al_2O_3 , y a 1100 $^\circ\text{C}$ se forman las fases de κ - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 . Tal resultado indica que por calcinación de Alúmina(II) entre 500 y 1100 $^\circ\text{C}$ no es posible obtener la γ - Al_2O_3 .

Como producto del análisis de los resultados reportados en la tabla n° 2 y figuras n° 3 y 4 se tiene lo siguiente: al volver a calcinar la γ - Al_2O_3 amorfa reportada en la tabla n° 1 y Fig. 1, a temperaturas de 600, 850 y 1100 $^\circ\text{C}$, se observa que a 600 $^\circ\text{C}$ se mantiene estable la fase de γ - Al_2O_3 amorfa, mientras que a 850 y 1100 $^\circ\text{C}$ se transforma en γ - Al_2O_3 de estructura cristalina libre de impurezas. Por otro lado, al volver a calcinar χ - Al_2O_3 , calcinada a 500 $^\circ\text{C}$ y reportada en la tabla n° 1 y Fig. 2, a temperaturas de 850 y 1100 $^\circ\text{C}$, se observa que a 850 $^\circ\text{C}$ se mantiene estable la fase χ - Al_2O_3 , mientras que a 1100 $^\circ\text{C}$ se transforma en las fases de κ - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 .

Al analizar los resultados reportados en la tabla n° 3, en primer lugar, se observa que al volver a calcinar γ - Al_2O_3 amorfa a temperaturas de 850 y 1100 $^\circ\text{C}$ se obtienen estructuras cristalinas de γ - Al_2O_3 , cuyos tamaños de los cristalitos son mayores a mayor temperatura, y, en segundo lugar, se observa que por calcinación directa de la Alúmina(I) a 1100 $^\circ\text{C}$ se obtienen cristalitos de γ - Al_2O_3 de mayor tamaño, frente al valor obtenido por recalcinación a 1100 $^\circ\text{C}$.

Por otro lado, los resultados indican que la síntesis de la α - Al_2O_3 libre de impurezas por calcinación a 1100 $^\circ\text{C}$, no fue posible mediante el método empleado.

V. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

1. Según el método empleado es posible recuperar aluminio contenido en la solución ácida de AlCl_3 como: γ - Al_2O_3 amorfa, γ - Al_2O_3 de estructura cristalina, χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 por calcinación a 500, 600, 850 y 1100 $^\circ\text{C}$.

2. Mediante el método empleado es posible sintetizar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina entre temperaturas de calcinación de 850 y 1100 °C.
3. La obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ libre de impurezas facilitará su aplicación como soporte en la preparación de catalizadores para reacciones de hidrogenación.
4. El tamaño del cristal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenida a 1100 °C es mayor que la del cristal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenida a 850 °C.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MUÑOZ H., P. E., "Estudio de sistemas catalíticos de Cr_2O_3 , NiO y CuO en la hidrogenación del benceno". Tesis de Magister en Química. UNMSM (1998).
 - [2] SANCHEZ C., F. J., "Preparación de silica y alúmina para soporte de catalizadores". Universidad Nacional de Colombia (1989).
 - [3] S. SMEDS y otros, *Applied catalysis A-General*, 144, P.207-228, 1996.
 - [4] SATTERFIELD C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2da. Edición. MacGraw-Hill, Inc. New York 1991.
-