

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES CATALÍTICOS ESFÉRICOS DE γ -ALÚMINA

ANNA DI PRINZIO¹, YOLANDA NG LEE²

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Centro de Microscopía Electrónica.
Apartado postal 49141, Los Chaguaramos, Caracas 1042-A, Venezuela. e-mail: anna.diprinzio@ucv.ve.

²Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física.
Apartado postal 48174, Los Chaguaramos, Caracas 1041 A. E-mail: ingle@física.ciens.ucv.ve

Recibido: junio de 2007

Recibido en forma final revisado: junio de 2008

RESUMEN

El presente trabajo estudia el efecto que ejercen las características iniciales del hidróxido de aluminio y de las condiciones de moldeado sobre las propiedades texturales y mecánicas de soportes catalíticos esféricos de γ -alúmina. Los hidróxidos de aluminio de estructura pseudoboehmita son obtenidos mediante el proceso de precipitación empleando como precursores nitrato de aluminio nanohidratado (muestras BP) o gibbsita proveniente del proceso Bayer (muestras GL). La preparación de las pellas de alúmina de 1 - 3 mm de diámetro se realizó mediante el método de peletización y los métodos sol-gel - moldeado en aceite. Se estudiaron diversos parámetros que afectan el proceso de granulación. Los resultados indicaron que tanto las características iniciales de los hidróxidos de aluminio como las condiciones de moldeado tienen una gran influencia sobre las propiedades finales de las pellas. El método de moldeado en aceite resultó ser mejor que el método de peletización. La cristalinidad inicial de los hidróxidos posee un efecto importante sobre el área superficial y la resistencia de los gránulos esféricos. Sistemas pobremente cristalizados permitieron obtener gránulos resistentes con altas áreas superficiales específicas; mientras que el moldeado en aceite y la posterior coagulación afectaron en mayor medida la forma, firmeza y tensiones internas de las pellas.

Palabras clave: Soportes catalíticos, Moldeado en aceite, Proceso sol-gel, Granulación, Pellas de γ -Al₂O₃.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CATALYTIC SUPPORTS γ -ALUMINA GRANULATE

ABSTRACT

The aim of this work is to study the effect of initial hydroxide properties and molding conditions on the desired spherical shape, texture, structure, and mechanical properties of granular alumina (Al₂O₃). The aluminium oxyhydroxide of a pseudoboehmite structure was obtained by precipitation, using as precursors, aluminium nitrate (sample BP) or gibbsite obtained from the Bayer process (sample GL). Two methods were used to prepare the γ -Al₂O₃ granules. The first method is based on the snowball effect (production of spheres by rotating dish granulator). The second method is a combination of the sol-gel – oil drop process. Various parameters affecting the granulation process were studied. The results indicated that both the initial characteristics of the aluminium oxyhydroxide and the molding conditions have a great influence on the final properties of the pellets. The method γ -Al₂O₃ granular particles prepared by sol-gel – oil drop exhibit better textural and mechanical properties than that of the rotation dish granulation method. The initial crystallinity of the hydroxide had an important effect on the surface area and the resistance of the spherical granules. Poorly crystallized or highly amorphous systems allowed us to obtain granules resistant and high specific surface areas; while the oil drop method affected to the larger degree the form, stability and internal tensions of the pellets.

Keywords: Catalytic support, Oil-drop, Sol-gel, Granulation, γ -Al₂O₃ pellets.

INTRODUCCIÓN

Las alúminas de transición, especialmente la forma gamma, se emplea en muchas aplicaciones industriales tales como adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos, debido a que ellas presentan una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie. Sin embargo, se produce una drástica reducción del área superficial, cuando estas alúminas de transición se calientan por encima de 800°C; siendo el responsable de esta disminución la transición de la fase γ - a α -Al₂O₃ (Nair *et al.* 2000).

La estructura de γ -alúmina, definida como una espinela defectuosa, es descrita recientemente como una estructura derivada de la bohemita, AlO(OH). Sin embargo, este tema sigue siendo aún tema de investigación. La alta área superficial del γ -alúmina comparada con otras formas polimórficas cristalizadas de la alúmina, es originada por la porosidad resultante de la deshidratación y del colapso de las capas del bohemita al someterla a tratamiento térmico (Digne *et al.* 2004).

Muchos estudios se vienen realizando en los últimos años para retardar la transformación de la fase α -Al₂O₃, bien sea mediante el empleo de algunos aditivos como sílice, ácido fosfórico, hidróxido de bario u óxido de cerio y lantano o a través del control de la bohemita empleada como precursor, mediante el control de la difusión superficie/volumen para retardar la sinterización y la pérdida del área superficial de los polvos de alúmina de transición (Seung-Moon *et al.* 2007).

Por otra parte, mucha de las aplicaciones catalíticas requieren del uso de la γ -Al₂O₃ en forma de pellas, dentro de estrechos intervalos de distribución de tamaño (1-1,4; 1,6-2,0; 2,0-2,5 mm) (Ismagilov *et al.* 1999), por lo que el conformado de estas partículas esféricas está limitado básicamente en lograr una estructura porosa y controlable.

Los gránulos de forma esférica pueden producirse por métodos mecánicos (peletización, extrusión, prensado) y métodos químicos (moldeado en aceite, en coagulante, etc.). El primer método es relativamente simple, desde el punto de vista de cambios en la textura del producto durante su manufactura. La textura del hidróxido de aluminio es retenida en los gránulos húmedos o secos y el cambio ocurre sólo durante el procesamiento térmico a temperaturas de 500-700°C en la preparación de la γ -Al₂O₃. Mientras que en el método químico ocurren cambios en la estructura del hidróxido de aluminio durante cada una de las etapas, dificultando la predicción de las propiedades finales del producto (Perego *et al.* 1997).

Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica. Sus propiedades están fuertemente afectadas por cada una de las etapas de preparación de la γ -Al₂O₃, junto con la calidad de las materias primas empleadas (Sánchez-Valente *et al.* 2004).

Aunque los gránulos esféricos de γ -alúmina se pueden hallar comercialmente, sus propiedades mecánicas no son las más adecuadas en aplicaciones catalíticas en reactores de lecho fluidizado de acuerdo a estudios realizados por Ismagilov *et al.* (1999), quienes determinaron que la resistencia mecánica de las pellas debe exceder los 10 MPa para evitar molienda bajo condiciones dinámicas y que la resistencia al impacto es proporcional a la resistencia a la compresión. Por esta razón, la preparación de gránulos de alúmina con excelentes propiedades mecánicas y alta área superficial específica es de gran importancia en el desarrollo de nuevos soportes catalíticos.

La finalidad del presente trabajo fue la de obtener pellas esféricas de γ -alúmina con propiedades texturales y mecánicas adecuadas. Para ello se estudia la influencia de las propiedades iniciales del hidróxido de aluminio, tipo y condiciones de moldeado en las pellas de alúmina.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparación del hidróxido de aluminio de estructura pseudobohemita

Para la preparación de bohemita Bayer (γ -AlO(OH)) se utilizó como precursor polvos de hidróxido de aluminio (γ -Al(OH)₃ o gibbsita) proveniente del proceso Bayer, tomado justo antes de la calcinación (suministrado por la empresa CVG – Bauxilum ubicada en Guayana, Venezuela). En la tabla 1 se indican las características químicas y físicas de este polvo.

Tabla 1. Características químicas y físicas de la gibbsita Bayer.

Análisis Químico (% en peso)				
%Al	%Fe	%Na	%Ti	%Si
33,26	0,027	0,241	0,015	0,030
%NaO ₂				0,325%
Área superficial específica, en m ² /g				5,2
Densidad, en g/cm ³				2,43
Tipo de Hidróxido				Gibbsita, Al(OH) ₃
Tamaño promedio de partícula, en μ m				50

La gibbsita fue sometida a un proceso de calcinación de 305 °C en atmósfera de aire, durante 9 h, para obtener γ -AlO(OH), conocida como bohemita. Esta forma de hidróxido posee

mayor área superficial específica que la gibbsita, lo que permite una mejor remoción de Na_2O (Mendoza, 1999). El mayor contenido de Na_2O se removió mediante tres lavados consecutivos, con una solución de HCl al 0.05 M y un lavado final con abundante agua destilada. Posteriormente se filtraron y secaron en estufa a $T=75^\circ\text{C}$ y $t=1$ h.

Para lograr un tamaño de partícula menor a 50 μm , la bohemita fue sometida a una operación de molienda, en un molino de bola (Marca Orto Arlesa) durante 75 horas consecutivas (este precursor se denominará bohemita BB). También se dispuso de pseudoboheimita o bohemita gelatinosa por el método de precipitación. Para ello se prepararon soluciones de nitrato de aluminio 0,5 M a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Las soluciones se calentaron a una $T \approx 75\text{-}80^\circ\text{C}$, en agitación constante. Se añadió muy lentamente, una solución amoniacal hasta lograr un $\text{pH} = 6\text{-}7$, precipitando así el hidróxido de aluminio. Los precipitados de hidróxido de aluminio se recuperaron mediante filtración al vacío y lavado con agua bi-destilada. Las muestras fueron secadas durante 12 horas a 60°C (muestra de pseudoboheimita BP).

Con la finalidad de preparar pseudoboheimita a partir del trihidróxido de aluminio proveniente del proceso Bayer, se requirió disolver la bohemita BB en HNO_3 al 3 M, durante 24 horas a una temperatura de $70\text{-}75^\circ\text{C}$ para luego precipitarla y recuperarla como en el caso anterior, estas muestras serán denominadas pseudoboheimitas GL).

Preparación del sol-gel

A modo de prueba preliminar, y con la finalidad de determinar si se podían obtener soles de bohemita estables, se prepararon suspensiones acuosas de bohemita BB y de pseudoboheimitas BP y GL. Se consideró que la suspensión o sol de bohemita era estable cuando no se observó sedimentación visible de los precipitados durante 30 días, al ser situados en un lugar tranquilo a temperatura ambiente. Solo las suspensiones con pseudoboheimita BP y GL resultaron estables. Las suspensiones de bohemita de 0,2 a 2 M en concentración de aluminio producidos a partir de la pseudoboheimita GL y BP, se obtuvo adicionando el compuesto en agua a 75°C , durante 1 h, bajo agitación continua. El sistema fue luego peptizado con HNO_3 1M, manteniendo la relación moles de H^+ /Moles de $\text{Al}^{+3} = 0,06\text{-}0,07$ (Yoldas 1975). El sol se mantuvo entre $70\text{-}75^\circ\text{C}$, durante 1 h, bajo agitación vigorosa y pH de 3,5 - 4.

Moldeado de los gránulos

Moldeado por peletización

Para la obtención de gránulos de g-alúmina conformados mediante el método de peletización se empleó polvos de

bohemita BB. Para conformar el soporte de alúmina se utilizó como aglomerantes bentonita y pseudoboheimita BP.

Los gránulos de alúmina fueron preparados mezclando el polvo de bohemita BB con cada aglomerante (en las proporciones de 3%, 5% y 10% al emplear bentonita y de 50% en peso al emplear pseudoboheimita BP), en un disco peletizador de 45 cm de diámetro, con 50° de inclinación y una velocidad de 4 r.p.m.

Moldeado en aceite

Los soles de pseudoboheimita estables (BP y GL) fueron dopados con una cantidad adicional de HNO_3 1M hasta alcanzar pH estable de 3,5-4,0; a $T=75\text{-}80^\circ\text{C}$ bajo agitación continua hasta llegar al punto de gelación. Este gel parcialmente viscoso, fue transferido a un gotero. Las gotas de gel se dejaron caer a través de distintos aceites. Se probaron seis (6) tipos de aceites, a saber, aceite vegetal comestible, aceite de cedro, aceite de linaza, y tres tipos diferentes de aceite mineral (dos de máquina con distintas viscosidades; y aceite de niño). El aceite mineral de máquina marca SINGER con un grado de viscosidad de 22, resultó ser el más adecuado en este estudio.

Como resultado de la tensión superficial del aceite, las partículas de gel húmedo adquirirían forma redondeada. Estas partículas de gel húmedo caen posteriormente en una solución amoniacal situado justo debajo del aceite. Después de envejecer en la solución amoniacal un tiempo determinado (entre 30 y 90 min), las partículas de gel húmedas pasan a ser partículas de gel firmes. Estas partículas fueron cuidadosamente separadas de la solución amoniacal, lavadas tres veces con agua bidestilada y dos veces con alcohol, a fin de eliminar el aceite y la solución amoniacal residual. Los gránulos esféricos de gel, una vez separados y lavados, se mantuvieron a temperatura ambiente por 12 horas, luego fueron secadas a 60°C durante 12 horas y finalmente calcinadas a las temperaturas de 600, 800 y 1000°C , a una velocidad de calentamiento de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura de calcinación estipulada, la cual, se mantuvo constante durante 3 h. Los gránulos fueron posteriormente enfriados dentro del horno hasta temperatura ambiente.

Caracterización

La descomposición de los hidróxidos se determinó mediante análisis termogravimétricos (ATG).

Los componentes y la concentración de los elementos principales (Al y Na) de las materias primas preparadas, se determinaron mediante el método de Espectroscopia de Absorción Atómica con llama, en un equipo marca GBC, modelo Avanta.

El área superficial de los gránulos se determinó por adsorción de N_2 77 K (mediante el método BET, en un equipo marca Area-Meter STÖHLEIN), y el seguimiento de fases se realizó por DRX (PhilipsPW 1050/25 con radiación Cu $K\alpha$). El tamaño y apariencia de los gránulos fue observado usando microscopia estereográfica (marca LECO), acoplado a un analizador de imágenes; el estudio morfológico por MEB (marca HITACHI, modelo S-400) y la resistencia mecánica de las pellas por resistencia a la compresión en un equipo automático de rayado, marca «REVETEST»), adaptado para las medidas de compresión.

Con el fin de comparar las propiedades de las pellas, conformadas en el presente trabajo con pellas conformadas comerciales, se analizaron y caracterizaron, bajo las mismas condiciones, soportes esféricos catalíticos comerciales provenientes de la empresa ALCOA Industrial Chemicals.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidróxidos de aluminio

Análisis químico

Los resultados del análisis químico por espectroscopia de absorción de los diferentes hidróxidos de aluminio en polvo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química de los diferentes hidróxidos de aluminio preparados.

Muestra	Composición, % en peso
Gibbsita Bayer, tal como fue recibido	%Al 33,26±3,0 %Na 0,241±0,001 %Na ₂ O 0,325
Bohemita BB	%Al 32,9±3,0 %Na 0,075±0,001 %Na ₂ O 0,10
Pseudoboheimita GL	%Al 40,0±3,0 %Na 0,033±0,001 %Na ₂ O 0,044
Pseudoboheimita BP	%Al 41,0±3,0 %Na Trazas %Na ₂ O trazas

El tratamiento térmico permitió la transformación de trihidróxido de aluminio (gibbsita) a monohidróxido de aluminio (bohemita). Esta forma de hidróxido posee mayor área superficial específica que la gibbsita, que junto con los lavados sucesivos realizados, permitió una alta remoción de Na₂O al disminuir su contenido de 0,325% a 0,1%.

Algunas de las literaturas científicas (Ismalinov *et al.* 1999; Downing *et al.* 1990; Seung-Moon *et al.* 2007, entre otras) indican que entre los factores que afectan las temperaturas de transición de las alúminas se encuentran tanto el material inicial, el tamaño de partícula, la presencia de los gases en la atmósfera de calcinación como las impurezas y/o aditivos presentes en la materia prima. La mayor impureza en la gibbsita es el Na₂O, y de acuerdo a estos autores es el responsable de promover el crecimiento del cristal de la alúmina, deteriorando las propiedades mecánicas y eléctricas del producto final.

Prácticamente ninguna de las referencias bibliográficas consultadas mencionan el posible efecto del sodio u óxido de sodio sobre las características físicas y químicas del soporte catalítico. En la mayoría de estos trabajos emplean como materia prima hidróxidos de aluminio gelatinosos o pseudoboheimitas preparadas a partir de precursores de alta pureza. Sin embargo, Castel (1995) explica que cuando el soporte catalítico actúa como soporte activo, las alúminas deben de ser de muy alta pureza, de manera de garantizar los sitios ácidos activos de dicha alúmina.

Análisis termogravimétricos

Los resultados obtenidos por ATG muestran una pérdida de peso en el hidróxido de aluminio hasta aproximadamente los 500°C (figura 1).

Esta pérdida es debida únicamente a la remoción de agua durante la formación de la fase oxidada y puede emplearse para calcular el tipo de hidróxido de aluminio inicial para el caso de las muestras GL y BP (tabla 3).

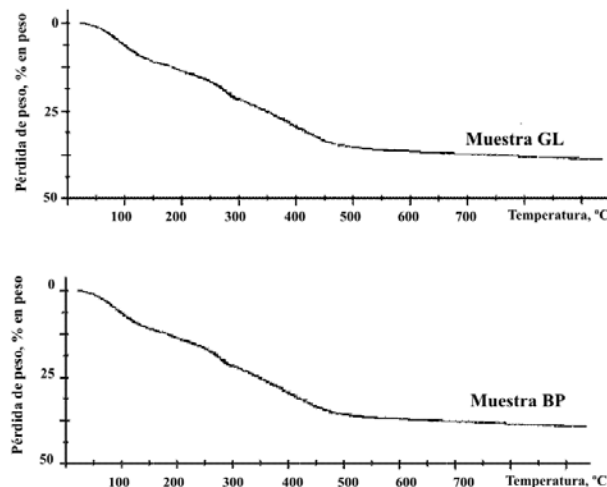


Figura 1. Diagrama de la pérdida de peso obtenida durante el calentamiento de las muestras GL y BP por análisis termogravimétrico (ATG).

Los hidróxidos de aluminio GL y BP preparados presentan una pérdida de peso de 34 y 36 %, lo que representa una relación 2,3 y 2,4 moles de H₂O por mol de Al₂O₃, respectivamente. Este contenido de H₂O está por encima del intervalo reportado por Perego y Villa (1997) como valores de «n» (de 1,3 a 1,8) para la pseudoboheimita.

Tabla 3. Moles de H₂O por mol de Al₂O₃ a partir de los resultados del análisis termogravimétrico, ATG.

Tipo de muestra	Pérdida de peso, (% en peso)	n H ₂ O/Al ₂ O ₃
Bohemita Bayer, BB Al(OH) _n	15	1
Pseudoboheimita, GL Al(OH) _n	34	2,3
Pseudoboheimita, BP Al(OH) _n	36	2,4

Levin & Brandon (1998) afirman que la pseudoboheimita contiene un exceso de H₂O > 15% comparado con la bohemita de composición estequiométrica. Por ende, los valores de pérdida de peso y «n» en los hidróxidos de aluminio, GL y BP corresponden a la fase de pseudoboheimita. Esta fase es también mediante difracción de rayos X.

Fases cristalinas

La fase pseudoboheimita fue también identificada por difracción de rayos X. En la figura 2, se representan los difractogramas de los hidróxidos de aluminio, muestras BP y GL. Se puede notar que todos los patrones de difracción son reflexiones difusas correspondientes a los picos de bohemita, presentando pequeños desplazamientos en las posiciones 2θ a bajos ángulos.

En ambos casos el ensanchamiento de los picos indica la presencia de pseudoboheimita o también denominada

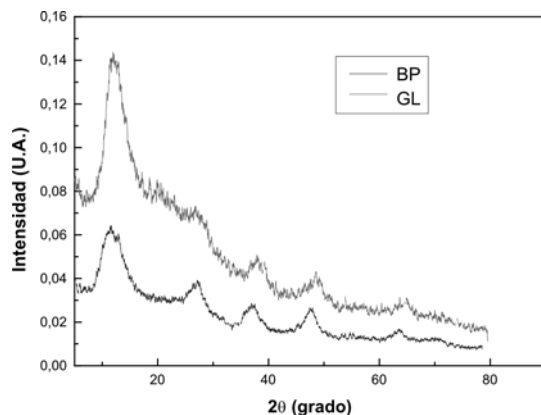


Figura 2. Difractogramas de los diferentes hidróxidos de aluminio preparados. (Las reflexiones coinciden con picos de bohemita, ficha N° 21-1307).

bohemita amorfa o gelatinosa. Por otra parte, las muestras GL y BP presentan diferencias en la cristalinidad. La muestra GL es más cristalina que BP, probablemente indicando mayor tamaño de cristales o tamaño de partículas. Incrementos en el tamaño de partícula podría llevar a una diferencia en las propiedades reológicas de la suspensión durante la etapa de moldeado, y en las áreas superficiales.

Gránulos de γ - alúmina

Método de peletización

El conformado de las pellas de alúmina mediante el método de peletización permite la obtención de gránulos esféricos con buena apariencia y esfericidad pero con una distribución amplia de tamaños de pella (1,5 a 5,5 mm de diámetro), antes de la calcinación.

Después del tratamiento térmico a 600 °C, los gránulos producidos finalizaron con forma irregular, a excepción de aquellos aglomerados con 50% de pseudoboheimita BP. En cualquiera de los casos, el manejo de los mismos debió realizarse con sumo cuidado, debido a que por su baja resistencia mecánica, los gránulos se desmoronaban con gran facilidad.

La figura 3 muestra una micrografía óptica de las pellas aglomeradas con 5% de bentonita (BB-5%Be) y 50% de pseudoboheimita (BB-50%BP).

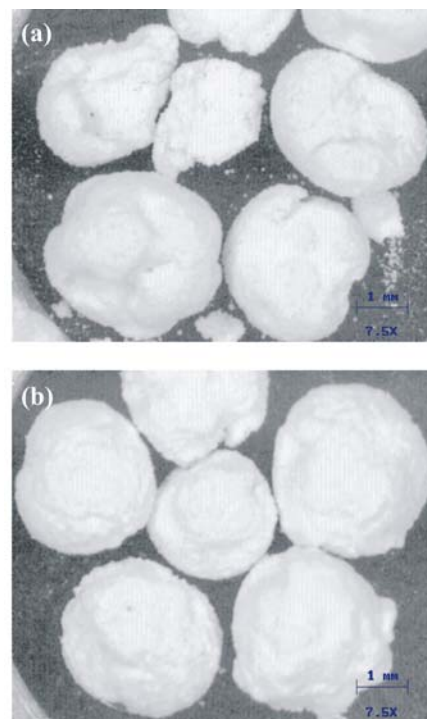


Figura 3. Micrografía óptica de pellas de alúmina obtenidas mediante el método de peletización, después de ser calcinada a 600°C, durante 2 horas. Muestras (a) BB-5%Be y (b) BB-50%BP.

El método no permitió producir gránulos con distribución de tamaño cerrado de partículas y por regla general, el tamaño de los gránulos fue mayor a 2 mm. Este método fue descartado en la producción de gránulos esféricos y en su utilización como soportes catalíticos en aplicaciones de alta tecnología.

Método sol-gel/Moldeado en aceite

Las mejores condiciones experimentales, determinadas para la preparación de gránulos de alúmina con 1-3 mm, buena esfericidad, área superficial y resistencia mecánica, se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales más adecuadas, obtenidas para la preparación de pellas de γ -alúmina, a partir de diferentes precursores.

Parámetros	Precursor BP	Precursor GL
• $[Al]^{+3}$ en el sol, M	1,6	1,6
• Relación H^+/Al^{+3} en el sol estable, en moles/moles	0,07	0,07
• pH del sol	3,46	3,50
• V de HNO_3 1 M por 100 ml de solución, en ml	18	25
• T de gelación, en °C	75-80	75-80
• t de gelación, en min	60	60
• Altura capa de aceite, en cm	8	11
• $[NH_3]$, en % en vol.	10	18
• t de envejecimiento de los gránulos en la solución amoniacal, en min.	60	90

Las variables que afectaron la calidad final del gránulo esférico están relacionadas tanto con el hidróxido de aluminio inicial y su habilidad de disgregarse en ácido (durante la formación del sol-gel), como con las condiciones de moldeado utilizados.

En la tabla 4 puede observarse que existe una pequeña diferencia entre algunos de los parámetros experimentales a emplear para lograr gránulos esféricos de alta calidad (suponiendo como buena calidad del gránulo, una adecuada esfericidad, alta área superficial y alta resistencia a la compresión de la pella). Estos parámetros son: volumen total de ácido nítrico, espesor de la capa de aceite, concentración de la solución amoniacal y tiempo de envejecimiento.

En cuanto al volumen total de ácido nítrico, fue necesario emplear un volumen mayor (25ml) para la pseudobohemita GL respecto al requerido (18 ml) para la pseudobohemita BP. Estas dos pseudobohemitas se diferencian principalmente en su cristalinidad. Las pseudobohemitas GL fueron más

cristalinas que las pseudobohemitas BP, lo que se traduce en un tamaño de partícula mayor.

El ácido nítrico tiene la función de disgregar los agregados del hidróxido de aluminio, para lograr un sol estable y permitir la posterior gelificación del hidróxido. Estos agregados poseen diferentes tamaños y morfología en función del tamaño de partícula primaria. Tal como lo demostraron Ismagilov *et al.* (1999, 1991) los agregados de hidróxido de menor tamaño de partícula se disocian completamente por la acción del ácido peptizante (en este caso ácido nítrico). Al ir aumentando el tamaño de partícula primaria, los agregados formados pueden interactuar con el peptizante, conservando su estado inicial, disminuyendo así la disgregación de las partículas; la suspensión estará entonces conformada por partículas primarias y pequeños agregados no disociado. Si se emplea la misma cantidad de agente peptizante respecto a la concentración de Al^{+3} , se requerirá mayor contenido de ácido nítrico para lograr gelificar el sol.

Finalmente, si las partículas son lo suficientemente grandes (hidróxido cristalino), los agregados no pueden ser dispersados mediante tratamiento ácido. Razón por la cual la bohemita BB no pudo ser empleada de manera directa, para producir gránulos esféricos mediante el método de moldeado en aceite, al no lograr obtener un sol estable.

Estos resultados concuerdan con los reportados por Ismagilov *et al.* (1999), quienes indicaron que únicamente los aglomerados de hidróxido con menores tamaños de partículas y con contactos, debido a una coagulación entre partículas primarias, se disgregan en ácido durante la preparación del sol-gel. Esta disociación no ocurre en aglomerados cuyos contactos es debido a cristalización. La destrucción de agregados de hidróxido de aluminio determina el área superficial específica, la estructura porosa y la resistencia de los gránulos.

Durante el moldeado, el aceite tiene la función de darle forma esférica a la gota de gel húmedo, aprovechando la tensión superficial que éste ejerce sobre la gota. De los diferentes aceites (hidrocarburo) probados (mineral, comestible, de cedro, de linaza) los mejores resultados se obtuvieron con el aceite mineral con grado de viscosidad 22. Al emplearse el mismo aceite, una buena esfericidad dependerá del tiempo de permanencia de la gota en el aceite, si las viscosidades de los geles son diferentes.

De acuerdo a la química coloidal, la presencia de pequeños aglomerados en la suspensión aumenta la viscosidad de la misma y por ende del gel. Los geles GL fueron más viscosos que los BP. Mientras más viscoso es el gel mayor tiempo

requerirá permanecer en el aceite para lograr una buena esfericidad, es decir, mayor debe ser la altura de la capa de aceite. Por otra parte, una vez logrado que la gota de gel húmedo sea bien esférica, para obtener un gránulo firme y manipulable, debe considerarse la interacción entre el gel húmedo con el coagulante (solución amoniacal), la cual depende de la concentración y el tiempo de permanencia del gránulo en la solución amoniacal.

En la figura 4 se muestra las pellas BP y GL obtenidas bajo las condiciones mas adecuadas de moldeado en aceite.

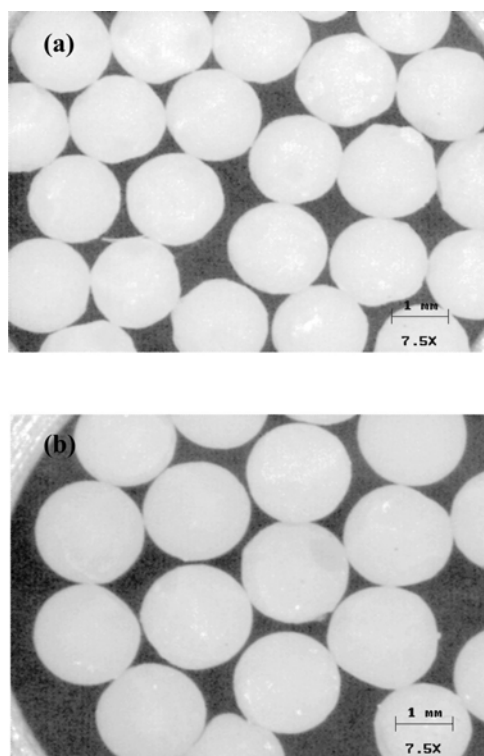


Figura 4. Fotomicrografía de pellas obtenidas bajo las mejores condiciones de moldeado en aceite. Muestras: (a) GL, (b) BP.

La concentración de aluminio en el sol también ejerce un efecto importante en la formación de los gránulos, para lograr la aglomeración de las pellas; por debajo de 1,6 M, se obtienen partículas irregulares y quebradizas.

Los resultados de áreas superficiales específicas de los gránulos de alúmina sin calcinar y calcinadas a las diferentes temperaturas se muestra en la tabla 5.

Se puede observar que las áreas superficiales específicas de las pellas obtenidas a partir de pseudobohemita GL y de pseudobohemitas BP son similares en orden de magnitud, para cualquiera de las temperaturas calcinadas y presentan la misma tendencia de disminuir cuando aumenta la temperatura. Trimm y Stanislaus (1986) señalan que la

Tabla 5. Área superficial específica y resistencia a la compresión de las pellas de alúmina sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura calcinación en °C	Área superficial específica en m ² /g	Resistencia a la compresión en MPa
Pella Comercial	600	228	4
GL	Sin calcinar	194	10
	600	164	20
	800	138	36
	1000	112	48
BP	Sin calcinar	195	13
	600	160	23
	800	142	41
	1000	125	59

deshidratación de la pseudobohemita puede llevar a una disminución del área superficial debido al encogimiento producido por la pérdida de agua. Esta similitud en las áreas BET de las muestras GL y BP era de esperarse, pues a pesar de que el tamaño de las partículas primarias de las muestras GL es ligeramente mayor que las de las muestras BP, las condiciones empleadas durante la etapa de moldeado permitieron la obtención de partícula con una porosidad similar.

Los resultados de la resistencia a la compresión de las pellas, obtenidas a las diferentes temperaturas de calcinación, se presentan en la tabla 5. Los valores de resistencia a la compresión (Rprom.) de la tabla corresponden a valores promedio tomados de un grupo de 40 pellas ensayadas bajo compresión hasta la fractura, tanto de las pellas comerciales como las preparadas a partir de pseudobohemitas GL y BP.

Los gránulos comerciales son moldeados, a fin de suministrarle a los polvos de alúminas activas (por ejemplo, la fase γ) la forma esférica, mediante la técnica de prensado y/o extrusión, y luego consolidada a través de procesos de secado y sinterización a fin de que el soporte adquiera la resistencia y cohesión definitiva. Es bien conocido que la alúmina de transición al transformarse en una alúmina de mayor temperatura, como por ejemplo δ -, κ - y θ -, aumenta el tamaño de partícula primaria (y mayor radio de poro). La sinterización ocurre por mecanismos de difusión en la superficie. Un aumento en el tamaño de las partícula genera un menor número de contacto entre las mismas, dificultando dicha difusión.

En contraste, durante el conformado mediante el método sol-gel/moldeado en aceite, se forman agregados con pequeñas partículas primarias. El gran número de contactos entre las partículas, permite que permanezcan unidas firmemente, formando una red muy sólida, después de la calcinación y sinterización. Como resultado, los gránulos

obtenidos poseen excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas para su uso como soportes catalíticos.

Por otra parte, tal como se indicó en secciones anteriores, existe diferencia en el tamaño de la partícula primaria entre las muestras GL y BP. GL posee un tamaño de cristalito ligeramente mayor que BP, lo que podría explicar esta leve diferencia.

CONCLUSIONES

Se logró obtener pellas de γ -alúmina con propiedades mecánicas, físicas y químicas, predecibles y controlables que permiten diseñar, preparar y fabricar soportes catalíticos esféricos con rendimientos elevados. La técnica de moldeado en aceite resultó ser mejor que el método de peletización. Las condiciones de moldeado tienen una gran influencia sobre las propiedades finales de los granúlos esféricos. El método de moldeado en aceite condujo a la producción de granúlos de γ -alúmina con una distribución estrecha de tamaño de partícula (1,5-2,0 mm); altas áreas superficiales ($>110 \text{ m}^2/\text{g}$); y altas resistencias promedio de compresión ($>18 \text{ MPa}$), requisitos importantes para catalizadores o soportes catalíticos en reactores de lecho fluidizado.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela (CDCH-UCV), por su ayuda financiera a través de los Proyectos de grupo 03-11-412899 e individual 08-17-3909-97; y al Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la UCV por la colaboración prestada en la consecución de este proyecto.

REFERENCIAS

- CARRIER, X., MARCEAU, E., LAMBERT, J-F., CHE, M. (2007). *Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH*. Journal of Colloid and Interface Science. 308; 429-437.
- CASTEL, B. (1995). Monografía «*Les alumine et leurs applications*». Francia.
- DIGNE, M., SAUTET, P., RAYBAUD, P., EUZEN, P., TOULHOAT, H. (2004). *Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of α -alumina surfaces*. Journal of Catalysis. 226; 54–68.
- ISMAGILOV, Z. R., SHEPELEVE, M.N., SHKRABINA, R. A., FENELONOV, V.B. (1991). *Interrelation between structural and mechanical characteristics of spherical alumina*

granules and the initial hydroxide properties. Applied Catalysis. 69; 65-73.

- ISMAGILOV, Z. R., SHKRABINA, R. A., KORYABKINA, N.A. (1999). *New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion*, Catalysis Today. 47; 51-71.
- DOWNING, J. C. & GOODBOY, K. P. (1990). *En Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. Editado por L.D. Hart, The American Ceramic Society Inc., Estherville, Ohio. 273-281.
- KUMAR, K-N., TRANTO, J., NAIR, B.N., KUMAR, J., HØJ, J.W., ENGELL, J.E. (1996). *Pore-structure stability and phase transformation in M (M=La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe)-doped porous nanostructured alumina membranes*. J. Mater. Sci. Lett., 15; 266-270.
- LEVIN, I. & BRANDON, D. (1998). *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*. J. Am. Ceram. Soc, 81(8); 1995-2012.
- MENDOZA, P. N. (1999). *Obtención de Al_2O_3 (γ , α) a partir de bohemita con bajo contenido de Na_2O para la industria no metalúrgica*. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. U.C.V., Caracas, Venezuela.
- NAIR, J., NAIR, P., BURGGRAFF, A.J. (2000). *Pore structure evolution of lanthana-alumina systems prepared through coprecipitation*. J. Am. Ceram. Soc, 83(9); 1942-46.
- PEREGO, C. & VILLA, P. (1997). *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today. 34; 281-305.
- SÁNCHEZ-VALENTE, J., BOKHIMI, X., TOLEDO, J.A. (2004). *Synthesis and catalytic properties of nano-structured aluminas obtained by sol–gel method*. Applied Catalysis A: General. 264; 175–181.
- TRIMM, D.L., STANISLAUS, A. (1986). *The control of pore size in alumina catalyst supports: A review*. Applied Catalysis. 21; 215-238.
- SEUNG-MOON, K., YUN-JO, L., KI-WON, J., JO-YONG, P., POTDAR, H.S. (2007). *Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite*. Materials Chemistry and Physics. 104; 56-61.
- YOLDAS, B. E. (1975). *Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3* . Journal of Materials Science. 10; 1856-1860.