

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE NÍQUEL
(II) Y CERIO (IV) PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL
ETANO A ETILENO”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR

GIANMARCO ZAMBRANO PUMA

ASESOR

Dr. GINO PICASSO ESCOBAR

LIMA-PERÚ

2021

Dedicatoria

Este trabajo esta dedicado a mi familia por su gran apoyo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos los seres que han sido parte fundamental en la ejecución de mi tesis:

1. A mi madre Nancy Puma León por que siempre velo por mi, a mis hermanos Sebastián Zambrano Puma, Matías Zambrano Puma y Elizabeth Zambrano Puma, a mi tía Asunción Liliana Puma León por su apoyo a lo largo de mis estudios universitarios. Además quiero agradecer a Susana Ponce García la cual me brindo un apoyo incondicional y siempre me dio ánimos a seguir adelante
2. A mi asesor Dr. Gino I. Picasso por su exigencia y paciencia permitiendo que yo continuara con el trabajo de mi tesis hasta finalizarla .
3. A mis compañeros del Laboratorio de Investigación Físicoquímica (LABINFIS) por sus consejos.
4. Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (INNOVATE PERU CONVENIO n° 229-FINCYT-IA-2013) al Instituto General de Investigación (IGI- UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo , el cual permitió la participación con este trabajo el en Congreso Iberoamericano de catálisis (CICAT) en el año 2016

Resumen

Los catalizadores basados en óxidos de NiO-CeO₂ fueron preparados por el método de gel-coprecipitación usando ácido oxálico como agente coprecipitante, con una relación Ni/Ce de 0.2 a 16 para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano, los cuales se caracterizaron por las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos X (XRD), ICP-MS, Sorción de N₂ (Método BET), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno (TPR-H₂), Desorción a Temperatura Programada de Oxígeno (TPD-O₂) y Desorción a Temperatura Programada con Amoníaco (TPD-NH₃). La reacción ODH del etano fue realizada en un reactor de lecho fijo de cuarzo con una relación constante W/F, tiempo de contacto, de 0.48 g.s/mL y flujo total de 50 mL/min de los gases en el reactor, el rango de temperatura de operación del reactor de ODH fue de 200°C hasta 350°C, relación molar etano/O₂=1/1 y la masa del catalizador fue de 400 mg con tamaño de partícula de 150 µm. Previo a la síntesis definitiva de los catalizadores, se estudió el efecto del solvente (agua y etanol), en este caso se preparó el catalizador Ni/Ce-4 en ambos solventes en el cual los Análisis de Área Superficial y SEM mostraron que al usar etanol se obtuvieron catalizadores con mayor área superficial y con fases más dispersas, por lo cual, se escogió al etanol como solvente. Para el estudio del efecto del agente precipitante se preparó los catalizadores de NiO con relaciones molares de Ácido Oxálico/Ni =0,5; 1; 1,3, en el cual el análisis de TPD-O₂ demostró que el aumento de esta relación disminuye la presencia de especies de oxígeno lábiles (no selectivas), la relación óptima encontrada fue de 1,3. Respecto los catalizadores Ni-Ce, los difractogramas XRD mostraron la presencia de las fases cristalinas tipo halita (NiO) y fluorita (CeO₂) en todos los catalizadores mixtos preparados, además la posible formación del óxido mixto Ce_xNi_{x-1}O para los catalizadores con relación molar Ni/Ce ≤4. La conversión de etano de los catalizadores varió del 10% hasta 50% a 300°C. El catalizador Ni/Ce-8 presentó mayor conversión (52.7%) y selectividad (56.8%) a 300°C respecto a los demás catalizadores, en los cuales la conversión estaría relacionada con la mayor área superficial, dispersión de las fases, mientras que la selectividad a etileno, con la

modificación del carácter reductor, modificación de las especies de oxígeno (evidenciado por TPD-O₂) y la posible sinergia entre las fases NiO y CeO₂.

Abstract

Catalysts based on Ni-Ce oxides were prepared by gel co-precipitation method using methanol as solvent and Oxalic Acid as precipitation agent with different molar relations were used from 0.2 to 16 for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. The catalysts have been characterized using various techniques: Thermogravimetric Analysis (TGA), X Ray Diffraction (XRD), ICP-MS, BET surface area analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), Temperature-programmed Reduction (TPR-H₂), Temperature programmed desorption of O₂ (TPD-O₂), temperature programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃). The catalytic oxidative dehydrogenation of ethane was performed in fixed quartz bed reactor operating at atmospheric pressure, the experiment were conducted between 200 and 350°C with a catalyst amount of 400 mg, the weight to flow ratio (W/F) used was equal to 0.48 g.s/ml and the total flow was 50 ml/min. In preliminary experiments, in order to determine solvent effects in the preparation, the catalyst Ni/Ce-4 was prepared with two different solvents (water and methanol), characterizations showed that using methanol lead large surface area and well dispersed crystalline phases in comparison using water as solvent; also NiO catalysts were synthesized by varying molar relationship between Acid Oxalic/Ni = 0,5;1;1,3, the goal of these experiments was to determine the optimal relation, TPD-O₂ analysis showed that increasing this ratio decreases the presence of labile oxygen species (non-selective), the optimal relationship was 1,3. the characterization of final catalysts, XRD showed crystalline phases halite (NiO) and fluorite (CeO₂) in all prepared mixed catalysts, and also the formation of the mixed oxide Ce_xNi_{x-1}O for catalysts with Ni/Ce ≤ 4. The ethane conversion of catalysts varied from 10% to 50% at 300°C, the catalysts Ni/Ce-8 showed the higher conversion (52.7%) and selectivity (56.8%) at 300°C with respect to the other catalysts. This conversion could be related to the greater superficial area, dispersion of the phases and the selectivity to ethylene, with the modification of the reducing character, modification of the oxygen species (evidenced by TPD-O₂) and the possible synergy between the NiO and CeO₂ phases

Prólogo

En el presente trabajo de tesis para obtener el Título Profesional de Química titulado “Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel (II) y Cerio (IV) para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”, se realizó el estudio de los factores que afectan a la preparación, así como la caracterización y evaluación catalítica en la reacción oxidativa del etano (ODH) para la obtención selectiva de etileno en un reactor de lecho fijo de cuarzo, utilizando catalizadores basados en óxidos de Níquel (II) y Cerio (IV). La tesis se dividió en 5 capítulos fundamentales: En el capítulo 1 se aborda la problemática nacional del gas natural, principalmente el gas de Camisea, que posee un gran potencial como fuente de etano [3], el cual mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano utilizando catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce se puede obtener etileno [3], materia prima para la industria química, y demás de las condiciones del reactor de lecho fijo de cuarzo.

En el capítulo 2 se explica las técnicas de caracterización utilizadas y además la descripción del sistema catalítico en el cual se desarrolló la reacción de ODH del etano donde se encontraron condiciones adecuadas para favorecer la formación de etileno como por ejemplo el flujo de alimentación y masa. En el capítulo 3 se trata el estudio de los parámetros que influyen en la preparación de los catalizadores así como su posible efecto en la reacción de ODH del etano, encontrando así las condiciones apropiadas para la síntesis de todos los catalizadores.

En el capítulo 4 se discute los resultados obtenidos del examen catalítico relacionándolos con las caracterizaciones realizadas.

Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo, en el cual se destaca el catalizador Ni/Ce-8 que presentó una mejor conversión y selectividad a etileno, respecto a los demás catalizadores. Además, las referencias bibliográficas se obtuvieron de artículos de revistas científicas indexadas entre los años 1996 hasta el actual 2017. En los anexos se muestran los cromatogramas de las evaluaciones catalíticas así como los tiempos de retención de los gases involucrados en la reacción de ODH y la selectividad de los catalizadores estudiados.

Índice general

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Prólogo	vi
Capítulo 1: Introducción	1
1 Planteamiento, objetivos y metodología.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Metodología.....	4
2 Tecnologías para la obtención de etileno.....	5
2.1 Craqueo con vapor de etano.....	5
2.2 Deshidrogenación del etano	6
2.3 Deshidratación de etanol.....	6
3 Deshidrogenación oxidativa del etano.....	7
3.1 Deshidrogenación oxidativa: revisión general.....	7
3.2 Especies de oxígeno en óxidos metálicos.....	8
3.3 Mecanismo de la reacción de ODH.....	10
3.4 Deshidrogenación Oxidativa del Etano : Consideraciones mecanísticas.....	11
3.5 Selectividad en la reacción de ODH del etano.....	12
4 Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano.....	15
5 Reactor de lecho fijo.....	17
6 Etileno.....	19
7 Los óxidos de níquel (II) y Cerio (IV).....	22
7.1 Óxido de níquel (II).....	22
7.2 Óxido de cerio (IV).....	24
Capítulo 2: Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano	26
1 Introducción.....	26

2	Experimental.....	27
2.1	Preparación.....	27
2.2	Caracterización.....	31
2.2.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	31
2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	32
2.2.3	Difracción de rayos (XRD).....	32
2.2.4	Sorción de N ₂ (Método BET).....	32
2.2.5	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	33
2.2.6	Desorción a temperatura programada con NH ₃ (TPD-NH ₃).....	35
2.2.7	Desorción a temperatura programada con O ₂ (TPD-O ₂).....	35
2.2.8	Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	36
3	Sistema para la catálisis de deshidrogenación oxidativa del etano...	36
4	Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH.....	40
4.1	Equipos.....	41
4.2	Curvas de calibración.....	42
4.2.1	Curvas de calibración de los gases: etano, etileno y dióxido de carbono.....	42
4.2.2	Curvas de calibración de los reguladores máxicos.....	43
4.2.3	Curvas de calibración del TCD para TPR-H ₂ y TPD-NH ₃	44
5	Relación W/F o tiempo de contacto.....	45
Capítulo 3: Estudio del método de preparación		46
1	Sustento teórico del método experimental	46
2	Estudios de Parámetros	47
2.1	Efecto del solvente.....	47
2.1.1	Resultados y discusión.....	48
2.2	Efecto del Ácido Oxálico.....	56

2.2.1	Resultados y discusión.....	58
3	Conclusiones preliminares.....	61
	Capítulo 4: Resultados y discusión.....	62
1	Caracterización de los catalizadores.....	62
1.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	62
1.2	Sorción de N ₂ (Método BET).....	64
1.3	Difracción de rayos (XRD).....	67
1.4	Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	70
1.5	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	71
1.6	Desorción a temperatura programada con NH ₃ (TPD-NH ₃)...	75
1.7	Desorción a temperatura programada con O ₂ (TPD-O ₂).....	77
2	Actividad catalítica en la reacción de ODH.....	81
	Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.....	85
1	Conclusiones.....	85
2	Recomendaciones.....	85
	Referencias bibliográficas.....	87
	Anexos.....	96
A.1	Cromatogramas de calibración de los estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.....	96
A.2	Cromatogramas de la muestra Ni/Ce-8 a diferentes temperatura de 200, 250, 300 y 325°C.....	99
A.3	Cromatogramas de la muestra Ni/Ce-8 a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.....	101
A.4	Cromatogramas del etano, etileno y dióxido de carbono utilizando la TCD y FID de la muestra Ni/Ce-8.....	104
A.5	Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.....	105
A.6	Cálculo de los sitios ácidos del análisis de Desorción a Temperatura Programada de NH ₃	107

A.7.	Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016 Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce para la deshidrogenación oxidativa del etano”.....	108
A.8.	Certificado de análisis de metales por ICP-MS.....	116

Índice de tablas

Tabla 1.1	<i>Composición del gas natural en el Perú.....</i>	2
Tabla 1.2	<i>Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos.</i>	16
Tabla 1.3	<i>La producción de productos químicos orgánicos en 2010 en miles de toneladas métricas</i>	21
Tabla 2.1	<i>Preparación de los catalizadores mixtos y puros de Níquel y Cerio.....</i>	28
Tabla 2.2	<i>Concentraciones de los estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	42
Tabla 2.3	<i>Curvas de calibración del etano, etileno, dióxido de carbono con los detectores FID y TCD</i>	43
Tabla 2.4	<i>Curvas de calibración de los reguladores máxicos M1, M2 y M3.....</i>	44
Tabla 2.5	<i>Curvas de calibración del TCD del equipo ChemiSoft TPx #272 para los gases H₂ y He</i>	45
Tabla 3.1	<i>Métodos de preparación de los catalizadores de Ni-Ce.....</i>	46
Tabla 3.2	<i>Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H.....</i>	48
Tabla 3.3	<i>Tamaño de la cristalita de los catalizadores Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H.....</i>	50
Tabla 3.4	<i>Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 gs/mL, C₂H₆/O₂ = 1/1).....</i>	53

Tabla 3.5	<i>Propiedades fisicoquímicas de los solventes.....</i>	54
Tabla 3.6	<i>Masas usadas de los precursores y agente precipitante.....</i>	57
Tabla 3.7	<i>Áreas obtenidas del análisis de TPD-O₂ para las regiones de especies de oxígeno desorbidas.....</i>	59
Tabla 3.8	<i>Conversión y selectividad a 300°C de los catalizador AO/Ni-0.5 AO/Ni-1 y AO/Ni-1.3.....</i>	60
Tabla 4.1	<i>Valores de la pérdida de masa experimental del NiC₂O₄ comparado con su respectivo valor teórico.....</i>	63
Tabla 4.2	<i>Propiedades texturales de los catalizadores simples y mixtos..</i>	66
Tabla 4.3	<i>Valores del Parámetro de red y tamaño de cristal de los catalizadores mixtos y puros.....</i>	69
Tabla 4.4	<i>Resultados del análisis de metales por ICP-MS.....</i>	70
Tabla 4.5	<i>Cálculo del consumo hidrógeno (TPR-H₂) de los catalizadores preparados.....</i>	73
Tabla 4.6	<i>Propiedades ácidas de los catalizadores mixtos y puros.....</i>	76
Tabla 4.7	<i>Propiedades ácidas de los catalizadores mixtos y puros por superficie.....</i>	76
Tabla 4.8	<i>Temperatura de desorción de las especies de oxígeno de los catalizadores mixtos y del NiO.....</i>	79
Tabla 4.9	<i>Área de los picos obtenidos de los termogramas de TPD-O₂...</i>	79
Tabla 4.10	<i>Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 gs/mL, C₂H₆/O₂ = 1/1).....</i>	83
TablaA.1	<i>Los tiempos de retención obtenidos de los gases etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	104
TablaA.2	<i>Calculo de los Sitios Ácidos por TPD-NH₃.....</i>	107

Índice de figuras

Figura 1.1	<i>Diferentes reacciones paralelas que pueden ocurrir en la reacción de ODH.....</i>	8
-------------------	--	---

Figura 1.2	<i>Estudio de las especies de oxígeno</i>	9
Figura 1.3	<i>Mecanismo redox propuesto tipo Mars- van Krevelen sobre un catalizador de óxido metálico reductible.....</i>	11
Figura 1.4	<i>La reacción ODH del etano con reacciones secundarias</i>	13
Figura 1.5	<i>Especies de oxígeno involucradas en la reacción de ODH, se debe evitar las especies de oxígeno electrofílicas.....</i>	13
Figura 1.6	<i>Mecanismo de reacción de ODH del etano en el Ni-Nb-O</i>	14
Figura 1.7	<i>Representación de un reactor de lecho fijo.....</i>	18
Figura 1.8	<i>El etileno y sus derivados.....</i>	20
Figura 1.9	<i>Estructura cristalina del óxido de níquel</i>	22
Figura 1.10	<i>Estructura tipo fluorita donde el O²⁻ ocupa los sitios tetraédricos y los Ce⁴⁺ los sitios octaédricos.....</i>	24
Figura 2.1	<i>Síntesis de Gel coprecipitación de los catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio.....</i>	29
Figura 2.2	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.....</i>	37
Figura 2.3	<i>Cromatógrafo de gases marca Varian modelo 450-GC.....</i>	38
Figura 2.4	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano del laboratorio de Físicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI.....</i>	40
Figura 2.5	<i>Cromatógrafo de gases VARIAN 450-GC. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.....</i>	41
Figura 3.1	<i>Isotermas sorción del a) Ni/Ce-4E y b) Ni/Ce-4H.....</i>	48
Figura 3.2	<i>Difractogramas de los catalizadores preparados con diferentes solventes.....</i>	49
Figura 3.3	<i>Micrografías SEM donde a), c) y e) son del catalizador Ni/Ce-4E y b) d) y f) son del Ni/Ce-4H.....</i>	51

Figura 3.4	<i>Conversión del etano en función de la temperatura Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H.....</i>	52
Figura 3.5	<i>Selectividad del etileno como una función de la conversión del etano de temperatura Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H.....</i>	53
Figura 3.6	<i>Posibles modos de coordinación que poseen los ligandos de oxalatos</i>	55
Figura 3.7	<i>Perfiles de TPD-O₂ para los catalizadores de NiO preparados.....</i>	59
Figura 4.1	<i>Termograma de TGA del NiC₂O₄</i>	62
Figura 4.2	<i>Isotermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con Ni/Ce ≤ 2.....</i>	64
Figura 4.3	<i>Isotermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con Ni/Ce ≥ 4.....</i>	64
Figura 4.4	<i>Difractogramas de XRD de los catalizadores mixtos y puros..</i>	67
Figura 4.5	<i>Perfiles H₂-TPR de catalizadores preparados por gel-coprecipitación: a)NiO, b)Ni/Ce-16, c)Ni/Ce-8, d)Ni/Ce4, e)Ni/Ce-2, f)Ni/Ce-1, g)Ni/Ce-0.5, h)Ni/Ce-0.2 i)CeO₂</i>	72
Figura 4.6	<i>Consumo de hidrogeno obtenido en los experimentos de TPR-H₂ vs Wt% NiO en los catalizadores.....</i>	73
Figura 4.7	<i>Perfiles de TPD-NH₃ de los catalizadores mixtos y de los óxidos simples de NiO y CeO₂.....</i>	74
Figura 4.8	<i>Perfiles de TPD-O₂ de los catalizadores mixtos y el óxido simple de NiO.....</i>	78
Figura 4.9	<i>Porcentaje en área de los picos de las especies de oxigeno obtenidos de los termogramas de TPD-O₂ de los catalizadores mixtos y el óxido simple de NiO.....</i>	79
Figura 4.10	<i>Variación de la conversión respecto a temperatura de reacción. (condiciones de reacción: Rango de T = 200-350°C, C₂H₆/O₂ = 1/1 y W/F = 0.48 g.s/mL constante).....</i>	81

Figura 4.11	<i>Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano a 300°C (condiciones de reacción: $T = 300^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$).....</i>	81
Figura A.1	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando detector FID.....</i>	95
Figura A.2	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando detector el TCD.....</i>	95
Figura A.3	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando detector FID.....</i>	96
Figura A.4	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etileno usando detector TCD.....</i>	96
Figura A.5	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono usando como detector el TCD.....</i>	97
Figura A.6	<i>Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector el FID.....</i>	98
Figura A.7	<i>Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector el FID.....</i>	98
Figura A.8	<i>. Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector la TCD</i>	99
Figura A.9	<i>Cromatogramas de conversión de etileno del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector la TCD.....</i>	99
Figura A.10	<i>Cromatogramas de conversión de dióxido de carbono del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector la TCD.....</i>	100
Figura A.11	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el FID (Ni/Ce-8).....</i>	100
Figura A.12	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el FID (Ni/Ce-8).....</i>	101

Figura A.13	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD (Ni/Ce-8).....</i>	101
Figura A.14	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD (Ni/Ce-8 Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión).....</i>	102
Figura A.15	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD (N/Ce-8).....</i>	102
Figura A.16	<i>Cromatogramas de los gases CO₂, C₂H₄ y C₂H₆.....</i>	103
Figura A.17	<i>Cromatogramas de los gases C₂H₄ y C₂H₆.....</i>	104

Capítulo 1

Introducción

1. Planteamiento, objetivos y metodología

El etileno es la materia prima más importante en la industria petroquímica, y su consumo es un dato importante para evaluar el grado de desarrollo de un país. La demanda de etileno ha ido creciendo en los últimos años, alcanzándose en 2017 una producción mundial de 146 millones de toneladas por año [1,2] (mayoritariamente producidas mediante pirolisis). El etileno es usado como materia prima para numerosos procesos químicos además se utiliza para sintetizar polímeros de estireno, óxido de etileno, cloruro de vinilo y monómeros de acetato de vinilo, hidrocarburos funcionalizados (por ejemplo: dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, y etanol), y muchos otros productos que poseen un alto valor económico [3]

En el Perú el gas natural es una de las fuentes de etano, este gas natural se puede encontrar en forma "asociado", cuando en el yacimiento aparece acompañado de petróleo, o gas natural "no asociado" cuando está acompañado únicamente por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases.

La composición del gas natural de Camisea (tabla 1.1) incluye variedad de hidrocarburos gaseosos, con predominio del metano, por sobre el 90%, y en proporciones menores etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases inertes como dióxido de carbono y nitrógeno [4]. La composición del gas varía según el yacimiento. También se encuentran impurezas como son el helio, oxígeno y vapor de agua.

Una de las alternativas para la producción de etileno, a partir del gas natural de Camisea, es la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano usando catalizadores, respecto al craqueo de nafta o etano que presenta una serie de

desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque los cuales se discutirán en las secciones posteriores [3].

Tabla 1.1: Composición del gas natural en el Perú [4]

Componente	Nomenclatura	Composición (%)	Estado Natural
Metano	CH ₄	82.02	Gas
Etano	C ₂ H ₄	9.04	Gas
Propano	C ₃ H ₆	3.39	Gas licuable (GLP)
Butano	C ₄ H ₁₀	0.51	Gas licuable (GLP)
Pentano	C ₅ H ₁₂	0.39	Líquido
Hexano	C ₆ H ₁₄	0.54	Líquido
Nitrógeno	N ₂	0.64	Gas
Gas Carbonico	CO ₂	0.25	Gas

Para un futuro crecimiento en la producción de etileno , es posible que haya que considerar otros procesos industriales alternativos entre los cuales se encuentra la deshidrogenación oxidativa del etano [5-6] , En este caso , en los últimos años se han propuestos dos tipos de sistemas catalíticos: i) basados en bronces de Mo-V-Me-O presentando la denominada fase ortorrómbica M1 los cuales presentan conversiones de aproximadamente de 80% y selectividades de aproximadamente 80% a temperaturas de reacción relativamente bajas (350-400 °C) [7-8]; y ii) los trabajos basados en óxidos de níquel modificados con promotores y/o soportes como por ejemplo el uso de precursores basados en óxidos mixtos de Ni-Me (Me=Li, Mg, Ta, Ga, Ti, Nb y Al) demostraron que se puede obtener conversiones en el rango de 2% (Ni-Ti-O) hasta 66% (Ni-Nb-O) a una temperatura de reacción de 400°C ,donde el Ni-Nb-O puede alcanzar una selectividad a etileno de 90% con el 30% de conversión a 400 °C [9].

Los sistemas Ni-Ce han sido estudiados para la reacción de ODH de propano y etano, los cuales han mostrado mejoras en la actividad en comparación con los óxidos simples debido a la presencia de una mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuye a la formación de especies de oxígeno activas, mayor facilidad de la fase NiO para reducirse y oxidarse, y la dispersión de la fase de NiO en el catalizador. [10-11]

En este trabajo se muestran los resultados de la reacción ODH del etano aplicando a los catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce ($Ni/Ce = 0.2$ a 16), preparados por el método de gel-coprecipitación, método simple con el cual se logró obtener catalizadores activos y selectivos a temperaturas bajas, el reactor catalítico empleado fue de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en diferentes condiciones [12], en el rango de temperaturas de 250-350°C con una relación constante de masa-flujo $W/F = 0.48$ g.s/mL, con el objeto de explorar los mecanismos de activación de los catalizadores. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable W/F de 0.12 a 1.2 g.s.mL⁻¹ a una temperatura constante de 300 °C, con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores basados en óxidos de Níquel (II) y Cerio (IV), con los cuales posteriormente podamos convertir el etano procedente del gas natural en etileno, un producto con gran valor agregado mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

1.1.2 Objetivos específicos son:

1. Preparar catalizadores basados en óxidos de níquel (II) y cerio (IV) (NiO-CeO₂) por el método de gel-coprecipitación utilizando como solvente etanol y como agente coprecipitante el ácido oxálico.
2. Caracterizar los catalizadores de NiO-CeO₂ por medio de las técnicas TGA (Análisis Termogravimétrico), SEM (Microscopía Electrónica de

Barrido), XRD (Difracción de Rayos X), determinación del área superficial por sorción de N₂ (modelo BET), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂), Desorción a Temperatura Programada con NH₃ (TPD-NH₃), Desorción a Temperatura Programada O₂ (TPD-O₂).

3. Realizar testeos catalíticos de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano con los óxidos de níquel (II) y cerio (IV) (NiO-CeO₂).

1.2. Metodología

La metodología de esta tesis para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno consiste en cuatro etapas fundamentales que nos permite la comprensión de esta reacción.

1. Estudio de las condiciones de preparación de catalizadores del método gel coprecipitación variando el solvente y la relación molar de ácido oxálico/(Ni+Ce)
2. Preparación de los catalizadores basados en óxidos de níquel (II) y cerio (IV) por el método de gel-coprecipitación utilizando como agente precipitante el ácido oxálico considerando las condiciones finales que se obtuvieron en la primera etapa, los precursores utilizados son sales de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cerio nonahidratado.
3. Las técnicas de caracterización empleadas en los catalizadores basados en óxidos de níquel (II) y cerio (IV) fueron los siguientes: TGA (Análisis Termogravimétrico), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), XRD (Difracción de Rayos X), determinación del área superficial por sorción de N₂ (modelo BET), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂), Desorción a Temperatura Programada con NH₃ (TPD-NH₃) y Desorción a Temperatura Programada O₂ (TPD-O₂).

4. Ensayos catalíticos con los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano. Estos ensayos con los catalizadores basados en óxidos de níquel y cerio se realizaron en un reactor de lecho fijo donde el sistema está conformado por tres balones de gases en la alimentación para la reacción (N_2 UHP, 0.5% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$ y 5% O_2/N_2) que pasan a través de tres reguladores máxicos: de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada gas de N_2 , C_2H_6 y O_2 respectivamente, que controlan el flujo de cada gas. La relación de los gases que ingresan al reactor desde la alimentación es $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1$ (0.5% C_2H_6 y 0.5% O_2). Además, los gases de la alimentación fluirán por una válvula de 4 vías la cual permitirá desviar el flujo de gases hacia el cromatógrafo con la finalidad de determinar la concentración de los gases de interés antes que ingresen al reactor. La relación W/F que se utilizará será de $0.48 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{ml}^{-1}$ para la conversión y el rango de temperatura es desde 200°C hasta 350°C . Para el estudio de la selectividad en función de la conversión la temperatura se mantendrá constante a 300°C variando la relación W/F desde 0.2 hasta $1.2 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{ml}^{-1}$. Estas condiciones experimentales se fijaron mediante estudios previos.

2. Tecnologías para la obtención de etileno

En la actualidad hay muchos procesos para la obtención etileno, de los cuales los métodos de mayor uso industrial son descritos a continuación:

2.1. Craqueo con vapor de etano

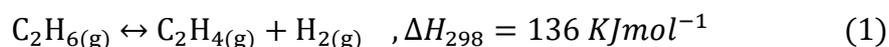
El craqueo con vapor de hidrocarburos es el proceso más extendido para la fabricación industrial de etileno. El vapor diluido de alcanos se convierte a altas temperaturas (aprox. 800°C) en tubos del reactor, lo que conduce a la pirolisis homogénea. Una amplia variedad de alimentaciones con puntos de ebullición hasta 600°C se puede convertir a través de un mecanismo radicalario de cadena. En primer lugar, la alimentación se precalienta con vapor de agua hasta la temperatura de craqueo inicial ($500\text{-}680^\circ\text{C}$). Posteriormente, la corriente mixta

se alimenta a un reactor de alta temperatura (750-875°C) para completar la pirólisis de vapor, con tiempos de residencia de 0.1- 0.5 s. Los hornos de craqueo son dispuestos exteriormente y los tubos radiantes (o bobinas) tienen diferentes arreglos (bobina dividida o pirólisis milisegundo paralelo) [13]. La alimentación es craqueada en pequeñas olefinas y di-olefinas. Debido a la alta reactividad de los productos, el efluente tiene que ser apagado dentro de 0,02-0,1 s para evitar la degradación del producto. Los productos se separan por una combinación de procesos de destilación y absorción.

A pesar de que es el método más usado para la producción de etileno, el craqueo a vapor tiene desventajas: Es un proceso muy intensivo en energía; la demanda de energía total de la eteno producido es 16 GJ t^{-1} en el caso de etano como materia prima y 23 GJ^{-1} si nafta se utiliza como materia prima. Una parte del ligero efluente de la corriente de gas producido tiene que ser quemado para proporcionar calor, lo que conduce a la formación de CO_2 y NO_x . Por tonelada de etileno, 1-1,6 toneladas de CO se producen a través de este calentamiento externo [13]. Además, cantidades notables de coque se forman en las paredes del reactor en el interior, por lo que requiere periódicamente el mantenimiento del reactor y la eliminación de coque por gasificación de aire y de vapor, porque la eliminación mecánica de coque no es posible [14]

2.2. Deshidrogenación del etano

La deshidrogenación catalítica de alcanos se ha aplicado industrialmente desde la década de 1930. El proceso fuertemente endotérmico, [Ec. (1)], se lleva a cabo en reactores de lecho fijo.



Razones termodinámicas hacen que el uso de altas temperaturas y presiones bajas obligatorias. [15] Por ejemplo, en la presión atmosférica, se requieren temperaturas de reacción de 550°C y 700 °C para alcanzar conversiones de equilibrio etano de 10% y 40%, respectivamente. Las altas presiones desplazan el equilibrio hacia el etano.

2.3. Deshidratación del etanol

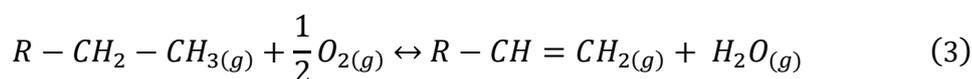
La producción industrial de etanol a partir de biomasa, ha hecho que sea un producto disponible para su introducción como un aditivo de combustible o un sustituto de hidrocarburos [16]. Por lo tanto, la deshidratación de etanol, [Ec. (2)], parece factible como una ruta para olefinas en ciertos lugares. [17] La deshidratación leve endotérmica es catalizada en alrededor de 300°C utilizando ácidos sólidos [13] y selectividades de más del 99% son posibles.



3. Deshidrogenación oxidativa del etano

3.1. Deshidrogenación oxidativa: revisión general

La Deshidrogenación oxidativa (ODH) es un tipo específico de un proceso de oxidación selectiva por el cual los alquenos son formados y es una alternativa frecuentemente citada para el proceso de Deshidrogenación de alcanos. La reacción de Deshidrogenación (ec.3) es uno de los procesos actualmente utilizados para la producción de alquenos, pero es limitado por desactivación catalítica, selectividad.



La reacción de ODH se espera que supere estas limitaciones. Sin embargo, la reacción de ODH posee desventajas debido a la presencia de oxígeno, el cual incrementa la posibilidad de producir reacciones secundarias y la posibilidad de una mezcla explosiva de hidrocarburos y oxígeno podría presentarse [18].

Durante la reacción de ODH, ocurre un proceso de varios pasos con una consecutiva abstracción de 2 átomos de hidrógeno de la molécula y desorción de agua. Como un nuevo enlace C-C es formado. Este nuevo enlace C-C puede producirse por la remoción intermolecular de 2 átomos de hidrógeno (un nuevo enlace entre 2 alcanos) o por una remoción intermolecular de 2 átomos de

hidrogeno (un enlace π C-C) [19], en mecanismo de reacción se analiza en la sección 3.3.

Otra desventaja en la reacción de ODH es que se puede dar reacciones paralelas que conllevan a la formación de CO y CO₂ (figura N° 1.1), por ejemplo ciertos autores sugieren que la reacción ODH del propano a propeno y la formación de CO y CO₂ son parcialmente reacciones paralelas, su estudio sugiere que la oxidación selectiva ocurre por la reacción con el oxígeno de red, mientras la total oxidación ocurre con la participación de oxígeno adsorbido del medio externo [20].

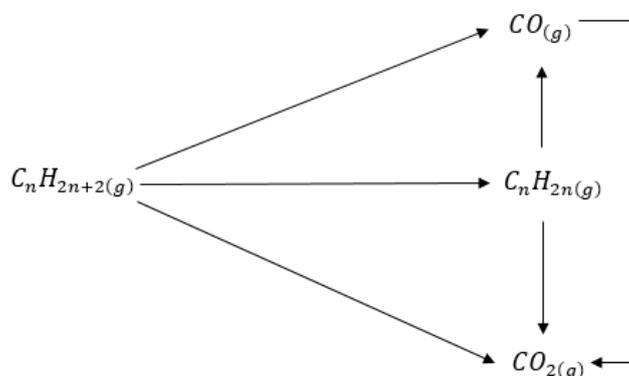


Figura 1.1: Diferentes reacciones paralelas que pueden ocurrir en la reacción de ODH.

3.2. Especies de oxígeno en óxidos metálicos

Hay una serie de especies de oxígeno: O_2 (molécula adsorbida), O (átomo neutral adsorbido), O_2^- (superoxide), O^{2-} (peróxido), O_3^- (ozónido), O^- (radical iónico), etc., que pueden estar presentes en las superficies de óxido metálico. En la Figura 1.2, se muestran de los diferentes tipos de oxígeno de importancia en catálisis. Dependiendo de la naturaleza, estado de oxidación del ion metálico y su entorno (estructura de coordinación), los enlaces metal-oxígeno pueden estar más o menos polarizados y por lo tanto el ion oxígeno puede exhibir propiedades electrofílicas o nucleofílicas. Basándose en experimentos de intercambio isotópico, las reacciones redox son más

específicamente divididas en (i) reacciones extrafaciales, en las cuales solo las especies de oxígeno superficial adsorbido reaccionan y los oxígenos de la celda no participan (reacciones electrofílicas), y (ii) reacciones interfaciales, en las que se extrae el oxígeno de la red y se crean vacíos de oxígeno (reacciones nucleofílicas) [21-23]. La estabilidad del óxido y el tipo de especies de oxígeno activo también pueden determinar la selectividad de las reacciones de oxidación.

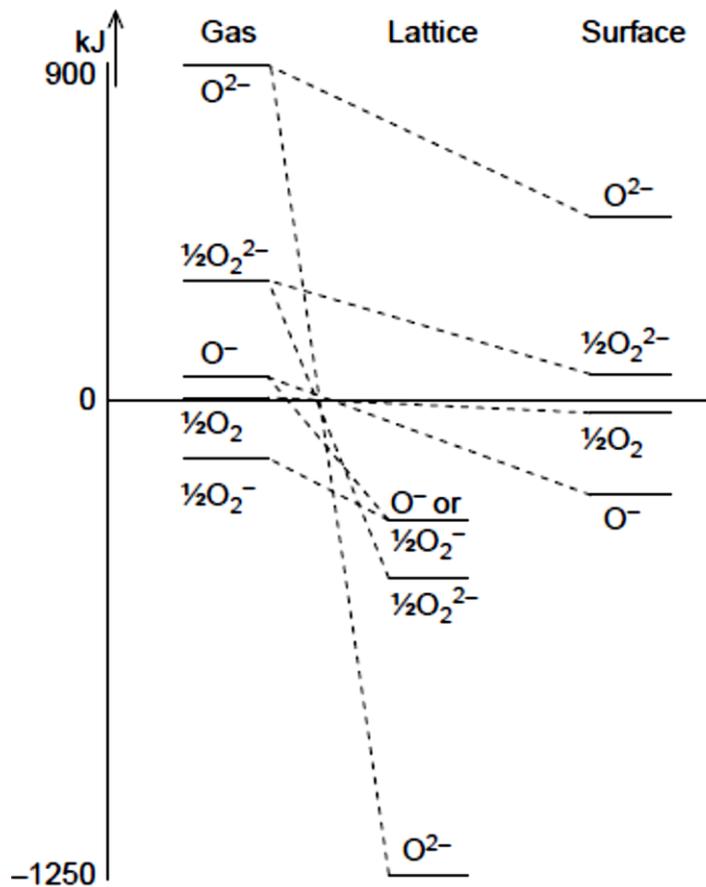


Figura 1.2: Estudio de las especies de oxígeno [21].

Las reacciones redox, que implican oxígeno de celda, dan lugar a la oxidación parcial de hidrocarburos (reacciones nucleofílicas), mientras que las especies de superficie activa conducen a productos completos de la combustión (reacciones electrofílicas). El oxígeno electrofílico comprende especies adsorbidas deficiente en electrones tales como superóxido O_2^- , peróxido O_2^{2-} , y

especies de radicales iónicos O^- , donde el oxígeno nucleofílico incluye especies saturadas tales como grupos de oxígeno terminal $M=O$, o grupos de puente μ -oxo $M-O-M$, ambos con el átomo de oxígeno en un estado O^{2-} nominal. Existe quizá una generalización, que es el hecho de que los radios iónicos de los metales de transición son menores que los de O^{2-} . Por lo tanto, los iones de oxígeno son generalmente llenos con los iones metálicos más pequeños situados en los orificios octaédricos y tetraédricos entre los iones de oxígeno.

Existe una enorme evidencia en la literatura de que el oxígeno nucleófilo O^{2-} es capaz de llevar a cabo una oxidación selectiva [24], por ejemplo, a partir de la observación de la actividad catalítica y la selectividad persisten al mismo nivel incluso después de que el oxígeno en fase gaseosa se corta. Sin embargo, no se puede descartar la existencia de un equilibrio entre esta especie nucleofílica y otro tipo de oxígeno. En el caso de las especies de oxígeno electrofílico, la evidencia de su participación en la oxidación profunda es aún menos evidente. Las especies han sido observadas por Espectroscopia de Resonancia de Spin de Electrones, pero generalmente a temperaturas subambientales. En las condiciones catalíticas, la carga sobre las especies de oxígeno ha sido determinada por métodos de Capacitancia Eléctrica, pero esto ha sido una deducción de las mediciones de carga de espacio superficial total. Existe una necesidad de caracterización espectroscópica y cinética concluyente de estas especies en las condiciones de reacción. Mediciones de Potencial de Superficie que se pueden llevar a cabo en condiciones catalíticas parecen ofrecer un medio para determinar la naturaleza cargada de especies de oxígeno en las superficies [24].

3.3. Mecanismo de la reacción de ODH

El mecanismo de tipo redox Mars-van Krevelen es comúnmente sugerido para la reacción de ODH de alcanos ligeros sobre óxidos metálicos reducibles para bajas temperaturas [18], durante este tipo de reacción, alcanos ligeros y productos intermedios reaccionan con el oxígeno de red, reduciendo la

superficie del catalizador, el cual se vuelve a oxidar por el O₂ en fase gas. Consecutivamente, el catalizador es sometido a un ciclo continuo de oxidación-reducción.

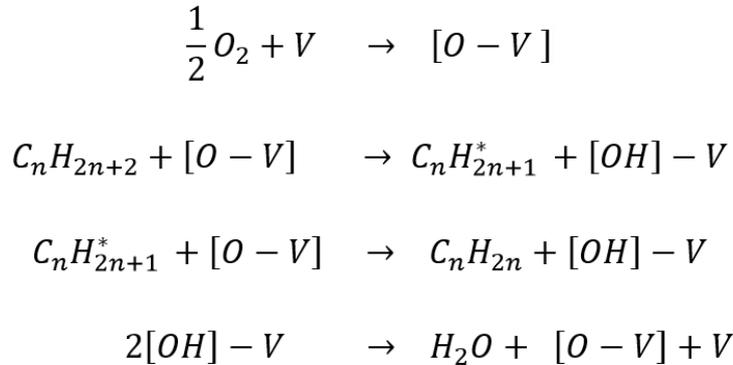
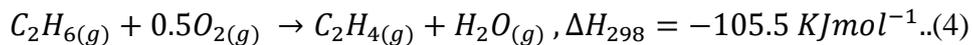


Figura 1.3: Mecanismo redox propuesto tipo Mars-Van Krevelen sobre un catalizador de óxido metálico reductible, donde V es un sitio vacante [18].

3.4. Deshidrogenación Oxidativa del Etano: Consideraciones mecanísticas

En contraste con los procesos antes mencionados, la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) no se ha aplicado a gran escala todavía. Su ventaja conceptual sobre la deshidrogenación, es decir, alta conversión de etano, a temperaturas de reacción potencialmente más bajas (alrededor de 400-600°C) en comparación con el craqueo a vapor, y el hecho de que la reacción es exotérmica, ha estimulado un interés creciente en este proceso [Ec. (4)].



Los alcanos de cadena corta, en particular etano que se extrae de gas natural convencional y gas de esquisto, son baratos y abundantes y, por lo tanto, es una materia prima adecuada para la deshidrogenación oxidativa. [25] Sin embargo, se requieren grandes diferencias prácticas en comparación con el craqueo por vapor. En primer lugar, el O₂ se añade a la alimentación, imponiendo así medidas de seguridad adicionales para prevenir la fuga térmica de la reacción y las explosiones resultantes. En segundo lugar, el desarrollo de catalizadores

adecuados es particularmente difícil, porque los productos de olefinas tienden a ser más reactivos que los alcanos que reaccionan. Esta mayor reactividad de las olefinas se atribuye a una mayor unión adicional dirigida a la mayoría de superficies catalíticas, mientras que los alcanos interactúan casi exclusivamente a través de fuerzas de dispersión [26].

Debido a que el etano se convierte en eteno a través de deshidrogenación, algo de la oxidación total, conduce a la formación de CO y CO₂, así como el agua. Esta última vía de reacción origina a partir de la inserción de oxígeno en el enlace H-C. Durante la activación primaria o de la adición de oxígeno a eteno, como se muestra en la Figura 1.3. Debido a que la última reacción podría implicar aniones de oxígeno o átomos de oxígeno electrófilos, figura 1.3, es importante para prevenir la re-adsorción de eteno y para separarlo de O₂. Considerando que tales compuestos oxigenados son intermedios en la ruta a la oxidación total de muchos de los usos específicos de, por ejemplo, eteno, tal como polimerización, requieren muy alta pureza de la olefina [27].

3.5. Selectividad en la reacción de ODH del etano

La casi completa selectividad para una sola olefina sólo es factible con etano como materia prima, porque eteno es el único producto de deshidrogenación posible y es suficientemente no reactivo hacia la adición de oxígeno. La rotura hidrogenolítica del enlace C-C en el etano o etileno, lo que resulta en la formación de CH₄, es una reacción altamente estructura-sensible y, por lo tanto, poco probable bajo la mayoría de condiciones [28].

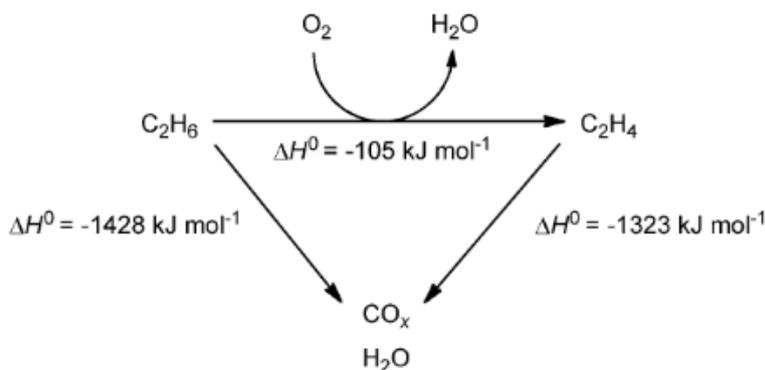


Figura 1.4: La reacción ODH del etano con reacciones secundarias. [3]

En contraste, este resultado no es cierto en el caso de propeno. Sin embargo, la deshidrogenación oxidativa de propano es posible [29], pero los rendimientos de propeno son bajos debido a que la estructura alílica que es formado sobre la abstracción adicional de hidrógeno del propeno, favorece a la futura oxidación [5] lo que conduce a subproductos oxigenados y, eventualmente, CO_x [30].

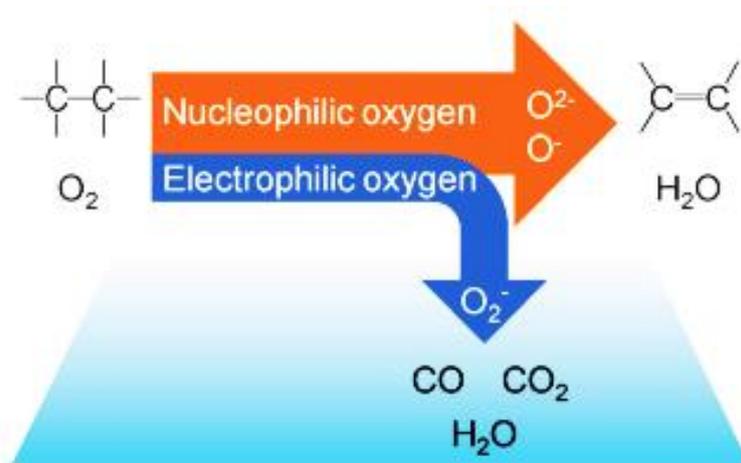


Figura 1.5: Especies de oxígeno involucradas en la reacción de ODH, se debe evitar las especies de oxígeno electrofílicas (oxidantes). [3]

Un factor importante en la selectividad de la reacción de ODH del etano es el tipo de especies de oxígeno presente en catalizador de óxido metálico como se muestra en la figura 1.5, los cuales fueron tratados en la sección 3.2. Diversos estudios han sido publicados sobre los efectos de estas especies en los catalizadores de óxidos metálicos, principalmente en los basados en NiO, en la publicación de B. Savova [32], realizó estudios sobre el sistema Ni-Nb-O de los cuales se dedujo que al generar una disminución de las especies de oxígenos electrofílicas por medio del aumento de Nb en el catalizador genera una marcada disminución de la conversión de la reacción de ODH pero por otro lado el aumento de la selectividad, debido a que las especies de oxígeno electrofílicas son muy activas para la reacción de ODH pero no selectivas, y en la publicación

4. Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano

La literatura cuenta numerosos estudios de diferentes sistemas catalíticos para etano ODH. La mayoría de los catalizadores estudiados y desarrollados se basan en óxidos de metales de transición, particularmente vanadio (V), molibdeno (Mo) y óxido de níquel (Ni). Inicialmente se prestó mayor atención a los catalizadores no reducibles (es decir, óxidos basados en metales alcalinotérreos de tipo Li / MgO y materiales relacionados) que presentan altas selectividades y rendimientos de etileno, pero operan a temperaturas de reacción superiores a 600 °C. En este caso, el catalizador solo está implicado en la escisión heterolítica de un enlace C-H que forma el radical etilo [34-36]. En los últimos 15 años, los materiales basados en NiO han recibido mucha atención como catalizadores efectivos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros, su principal ventaja es su actividad a baja temperatura ($T < 400$ ° C). Los materiales multicomponentes basados en níquel para el ODH del etano han sido patentados por Symyx Technologies a principios de la década de 2000 [37]. Desde entonces, se evidenció que el dopaje con un segundo metal, como Nb [25-38], Ce [39], Sn [40], W [41], Zr [42] y Al [43], mejoraba el catalizador propiedades de NiO puro hacia la oxidación selectiva, algunos de estos trabajos se presentan a continuación en la Tabla 1.2

Tabla 1.2. Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos.

Catalizador	Método de Preparación	Condiciones de operación	Resultados*	Referencia
Mo-V-Te-Nb-O	Hidrotermal	9% C ₂ H ₆ / 6% O/85% He 325-425 °C F= 25–100 ml min ⁻¹ 0.5–2.0 g,	T=380°C, X(%)=38.9, S(%)=93.9	P. Botella et al. 2004 [7]
Ni-Nb-O	Gel-Coprecipitación (Evaporación de solvente)	9% O ₂ , 9% C ₂ H ₆ , 82% N ₂ 300-400 °C W/F = 0.54gs.mL ⁻¹	T=330°C, X(%)=23, S(%)=39	B. Savova 2010 [32],
Ni(%) / Al ₂ O ₃	Descomposición térmica, precipitación e impregnación	8.0 volC ₂ H ₆ , 3.0 vol% O ₂ , T=500°C F=100mL/min	T=500°C, X(%)=23.5, S(%)=86.5	Lucie Smoláková, et al. 2013 [44]
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O _x	Evaporación	15% C ₂ H ₆ /7.5% O ₂ T=300-400°C F=40-100mL/min W/F=0.24gs/mL	T=400°C, X(%)=30, S(%)=82	Z. Skoufa, et al. 2012[38]
Ni-W-O	Evaporación de solvente	30% C ₂ H ₆ ,30% O ₂ 200–475 °C, F=20 - 150 ml/min W=0.05 a 5 g	T=415°C, X(%)=28, S(%)=78	B. Solsona 2011 [45]
Ni-Nb-O	Evaporación	C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 T=300-400°C W/F=0.54gs/mL	T=400°C, X(%)=25.3, S(%)=73.8	E. Heracleous, et al. 2006 [25]

*Las variables T, X (%) y S (%) de la tabla 1.1 son temperatura, conversión y selectividad.

Los resultados muestran que los catalizadores basados en NiO pueden alcanzar selectividades similares a los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo–V–Te–Nb pero con conversiones mucho menores (<40% C), otro aspecto a considerar es que los catalizadores basados en NiO operan a temperaturas mucho menores que los óxidos mixtos de Mo–V–Te–Nb. Por eso, los catalizadores basados en NiO son ampliamente investigados con el objetivo de obtener una conversión y selectividad alta en la reacción de ODH del etano a temperaturas de reacción relativamente bajas. Utilizando Alúmina como soporte, los catalizadores de NiO puede mejorar la selectividad, un ejemplo de ello es Ni-Me/Al₂O₃ (X(%)=13.7, S(%)=84.2 a 400°C) [25].

En este trabajo, se utilizaron condiciones promedios: el tiempo de contacto W/F=0.48 g.s.mL⁻¹, el flujo total de la alimentación fue 50 mLmin⁻¹, la masa del catalizador fue 0.4 g, el rango de temperatura 200 hasta 350°C, C₂H₆/O₂=1/1 y el método de preparación de estos catalizadores fue por gel-coprecipitación utilizando ácido oxálico como agente precipitante, lo cual facilitara la comparación de resultados con materiales similares.

5. Reactor de lecho fijo

En un reactor de lecho fijo el catalizador pulverizado o en forma de pellet es puesto en una posición fija, en nuestro caso el reactor está compuesto de cuarzo el cual nos asegura que en el rango de temperaturas de reacción el reactor no sufra ningún tipo de deformación, los catalizadores son mezclados con cuarzo pulverizado como diluyente térmico y confinados por dos camas de lana de cuarzo que no permite la salida del catalizador debido a que esta lana retiene las partículas del catalizador (figura 1.7).

El reactor es usualmente colocado verticalmente para realizar un llenado lo más uniforme posible y el flujo total de la alimentación sea usualmente directo de arriba hacia abajo [46].

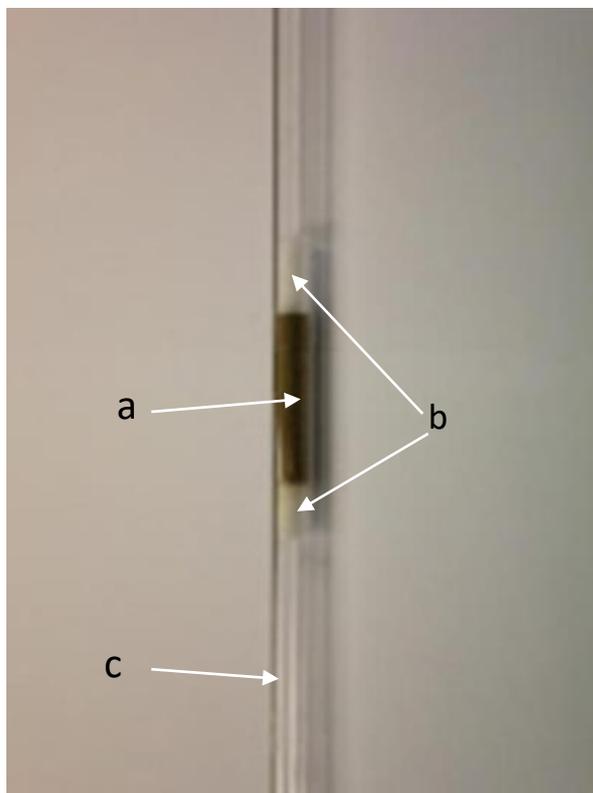


Figura 1.7. Representación de un reactor de lecho fijo y sus partes : a) catalizador, b) lana de cuarzo, c) reactor de cuarzo.

6. Etileno

Las olefinas ligeras son componentes fundamentales en la industria química entre los principales están el etileno, propileno, y butilenos. El etileno es la materia prima utilizada en la fabricación de polímeros tales como polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC) y poliestireno (PS), así como fibras y otros productos químicos orgánicos. Estos productos se utilizan en una amplia variedad de mercados industriales y de consumo, como las industrias de embalaje, transporte, electricidad / electrónica, textil y construcción, así como productos químicos para el consumidor, revestimientos y adhesivos. Además se puede producir productos químicos intermedios, tales como etilbenceno, óxido de etileno y dicloruro de etileno, que junto con etileno, se encuentra entre en las 30 sustancias químicas de mayor volumen de producción en los Estados Unidos en el 2000 [47]. Los principales productos químicos derivados de etileno y sus derivados se muestran en la figura 1.8 [47].

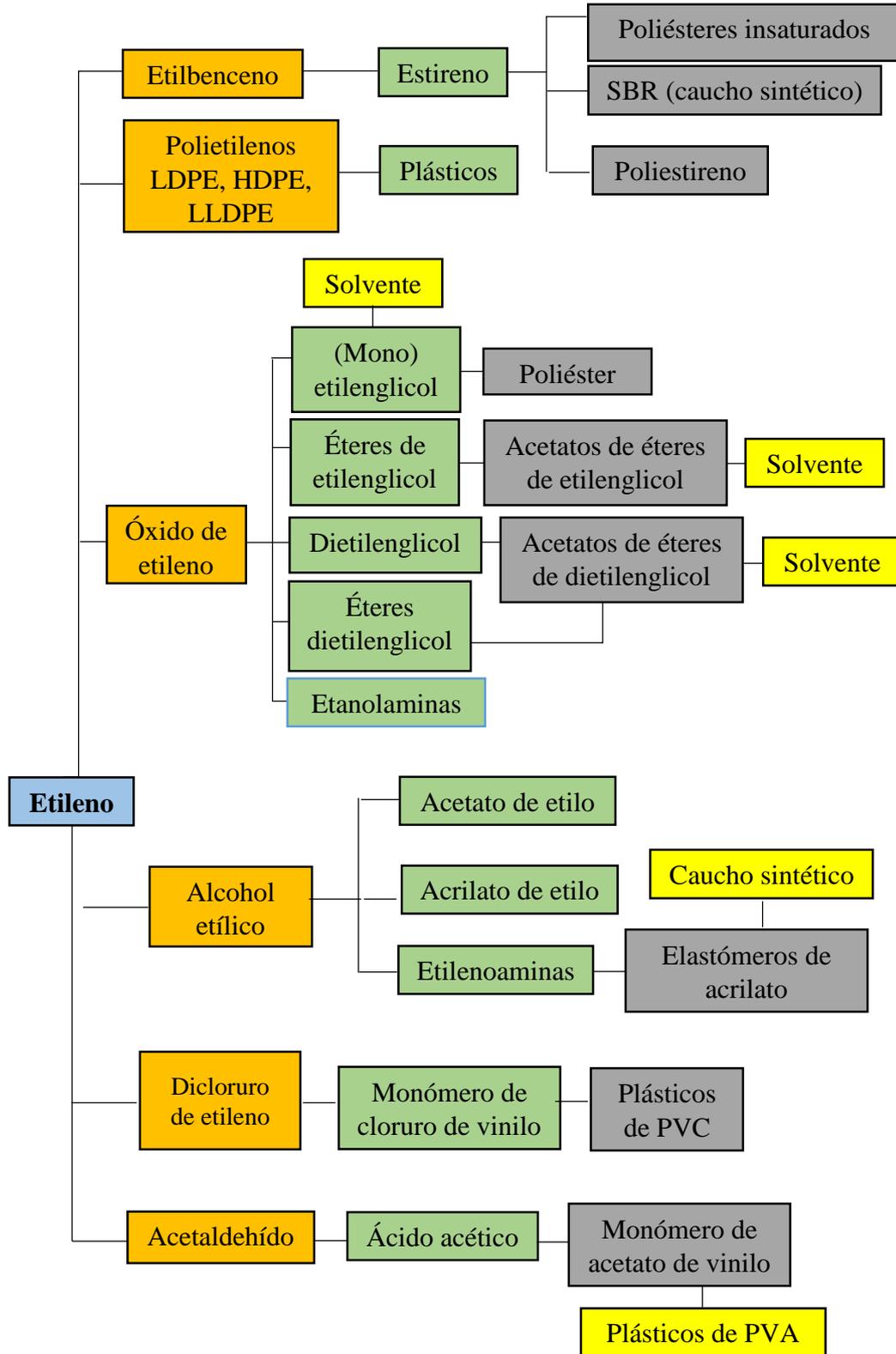


Figura 1.8. El etileno y sus principales derivados [47].

El etileno es uno de los productos químicos básicos altamente producidos en Estados Unidos, además en el 2010, 24 millones de toneladas métricas (Mt) de etileno se producen en el país, que representan el 40% de la producción petroquímica . La producción de etileno en los Estados Unidos se ha incrementado en los últimos años y se espera que este incremento se mantenga. En la producción de gas natural el cual provee de gas natural líquido, especialmente el etano , el cual es la mayor fuente de materia prima en la producción de etileno norteamericana [48].

Tabla 1.3. *La producción de productos químicos orgánicos en 2010 en miles de toneladas métricas.*

Compuesto orgánico	Etileno	Propileno	Dicloruro de etileno	Butadieno	Benceno	Etil benceno
País						
U.S.A.	23975	14085	8810	1580 ^e	6862 ^d	4240
Asia^a	18237	14295	3222 ^c	2715	10889	na
China	14188	na ^b	na	na	5530	na
Europa	19968	14758	1323	2020	5107	1226

^a *Japón, Corea del Sur, y Taiwán.* ^b *Información no disponible.* ^c *Sólo Japón.* ^d

Miles de litros, ^e1,3-butadieno calidad de caucho. [47]

7. Los óxidos de Níquel (II) y Cerio (IV)

7.1. Óxido de níquel (II)

La celda unitaria de la estructura del óxido de níquel (NiO) es cúbica centrada en las caras la misma que adopta el cloruro de sodio (NaCl) es por ello que a este tipo de estructura se le conoce como de “tipo halita “, figura 1.9. Cada ion de níquel está rodeado por seis iones de oxígeno equidistantes situados en los vértices de un octaedro; y de la misma manera cada ion de oxígeno está rodeado por seis iones de níquel, entonces la coordinación es 6:6 [10].

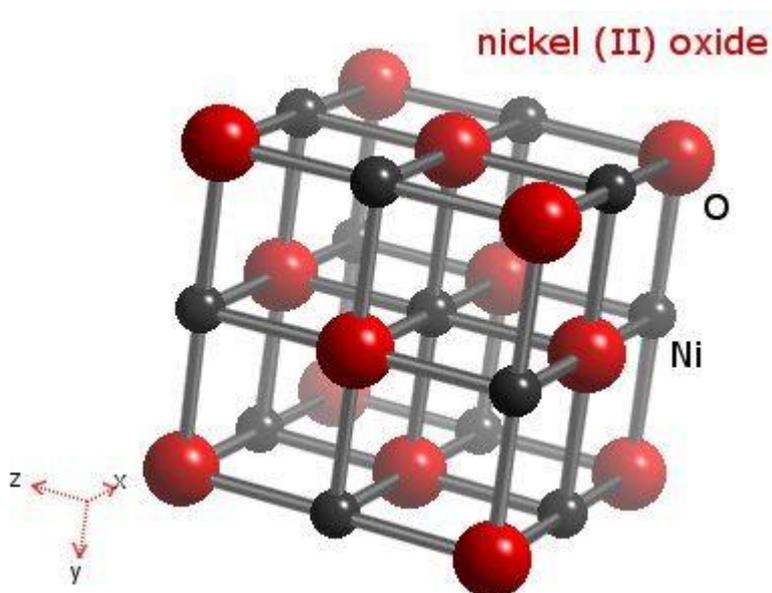


Figura 1.9 Estructura cristalina del óxido de níquel

Los catalizadores basados en NiO son adecuados para la reacción de ODH que operan a temperaturas relativamente bajas (300-400°C). El NiO es muy reactivo hacia el etano; sin embargo, este exhibe baja selectividad para el ODH del etano [3]. La selectividad mejora considerablemente si es soportado en un óxido (Al_2O_3 y ZrO_2) o si es usado como bulk de un óxido mixto que fue dopado con promotores como Nb y Sn [9].

NiO soportado en Al_2O_3 , interactúa fuertemente con el soporte, formando de ese modo una fase superficial de níquel-aluminio no-estequiométrica. Las interacciones con alúmina ajustan las propiedades electrónicas de NiO tales como la disminución de la movilidad de oxígeno electrofílicos conduce a catalizadores altamente selectivos.

El NiO produce predominantemente especies O_2^- y O^- electrofílicos, así como especies O^{2-} nucleofílicos, en su superficie [49]. La adición de Nb resulta en la eliminación de las especies de oxígeno electrófilos que son responsables de la oxidación total de etano. Por lo tanto, la selectividad hacia la olefina se mejora por que el Nb actúa como un donador de electrones. Otros dopantes incrementan o disminuye la presencia de especies electrófilas de oxígeno no selectivos. [45] Un estudio sistemático de una serie de óxidos mixtos basados en NiO con dopaje metales que variaban de baja (+1) a alta valencia (+5) demostraron que la disolución de cationes con menor o igual valencia de níquel (Li^+ , Mg^{2+}) aumentó la cantidad de especies de oxígeno no estequiométrico en NiO, mientras que los cationes de mayor valencia (Al^{3+} , Ga^{4+} , Ti^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) actúan como donadores de electrones y la disminuye de la concentración de agujeros positivo y, en consecuencia, los radicales O^- electrófilos del NiO aceptor. [45]

7.2. Óxido de Cerio (IV)

El óxido de cerio es uno de los catorce lantánidos de la tabla periódica con configuración electrónica $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$. El CeO_2 es el óxido más estable de cerio [50], este posee una estructura cristalina tipo fluorita, cubica centrada en las caras (figura 1.10).

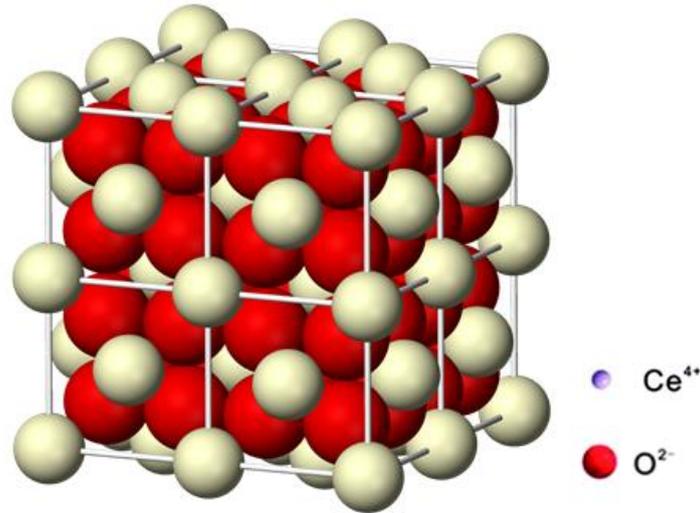


Figura 1.10 : Estructura tipo fluorita donde el O^{2-} ocupa los sitios tetraédricos y los Ce^{4+} los sitios octaédricos.

El CeO_2 posee varias aplicaciones emergentes o procesos para los que se está investigando activamente. Específicamente, CeO_2 tiene usos potenciales para la eliminación de hollín del escape del motor diesel, para la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas residuales (oxidación húmeda catalítica), como un aditivo para catalizadores y procesos de combustión, y en las reacciones redox [51].

El éxito del cerio y materiales basados en CeO_2 es principalmente debido a la combinación única de una elevada capacidad de transporte de oxígeno junto con la capacidad de cambiar fácilmente entre los estados reducidos y oxidados (es decir, Ce^{3+} - Ce^{4+}). Estas propiedades son fuertemente dependientes de las características estructurales (defectos estructurales) de la formulación

específica del catalizador utilizado (composición atómica y fase) [52]. Por las propiedades anteriormente descritas, el CeO₂ ha sido utilizado en la catálisis de varias reacciones redox porque tiene dos estados de oxidación en el ciclo catalítico.

En la reacción de ODH del etano los catalizadores basados en óxidos metálicos de tierras raras son ampliamente estudiados [3]. Catalizadores basados en ceria son únicos porque el CO₂ puede ser utilizado como un oxidante. [53] Sin embargo, se requieren temperaturas más altas para la activación de CO₂ en comparación con el oxígeno. [54] En este caso, se asume una combinación de unos mecanismos homogéneos y heterogéneos. Para la catálisis heterogénea, las especies Ce⁴⁺ son reducidas por el etano a especies de Ce³⁺, por lo tanto suministrando oxígeno, y son re-oxidado a través de la reducción de CO₂. El CeO₂ juega un papel no sólo debido a sus propiedades redox, pero también debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Para mejorar aún más el rendimiento catalítico, la adición de iones de Ca²⁺ en lugar de Ce⁴⁺ aumenta la movilidad de iones de oxígeno de CeO₂, así como contribuye a una basicidad superficial más alta, lo que conduce a la desorción más rápido olefina (mayor selectividad de la olefina) [53].

En este trabajo, se ha seleccionado el sistema Ni-Ce considerando las propiedades redox y combinando las propiedades reductoras del NiO con las oxidantes del CeO₂ para producir una oxidación parcialmente selectiva a la formación del etileno.

Capítulo 2

Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano

1. Introducción

Los catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio se prepararon por el método de gel-coprecipitación utilizando como agente precipitante el ácido oxálico en solución alcohólica. Posteriormente estos catalizadores fueron caracterizados por las técnicas TGA, SEM, XRD, determinación del área superficial por sorción de N₂ (modelo BET), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂), Desorción a Temperatura Programada con NH₃ y O₂ (TPD-NH₃ y TPD-O₂ respectivamente). Finalmente, los catalizadores fueron evaluados en el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano. Las condiciones de la reacción catalítica fueron: rango de temperatura reacción fue de 200 a 350°C, relación de C₂H₆/O₂ = 1/1, el flujo total de los gases de alimentación (C₂H₆, O₂ y N₂) fue de 50 mL.min⁻¹, las concentraciones de C₂H₆, O₂ y N₂ fueron 0.5% C₂H₆, 0.5% O₂ y 99% N₂. Para el estudio de la conversión en función de la temperatura, se trabajó con una relación W/F (tiempo de contacto) = 0.48 g.s.mL⁻¹. Los gases de alimentación (etano y oxígeno) fluyen a través por los reguladores máscicos (previamente calibrados) con la finalidad de controlar los flujos de cada gas que posteriormente estos gases fluirán a través del reactor de lecho fijo de cuarzo de dimensiones: diámetro de 10 mm y longitud de 52 cm. Los gases usados y producidos en la reacción fueron analizados por el cromatógrafo de gases VARIAN 450 GC, se utilizó una columna empacada Carbopack “B” de Supelco (60-80 MESH, 1.8 mx1/8”x2.0 mm y T_{máxima} = 225 °C) donde se observaron los picos correspondientes al C₂H₆, C₂H₄ y CO₂ por medio del detector TCD y el FID para el C₂H₆ y C₂H₄.

2. Parte experimental

2.1. Preparación

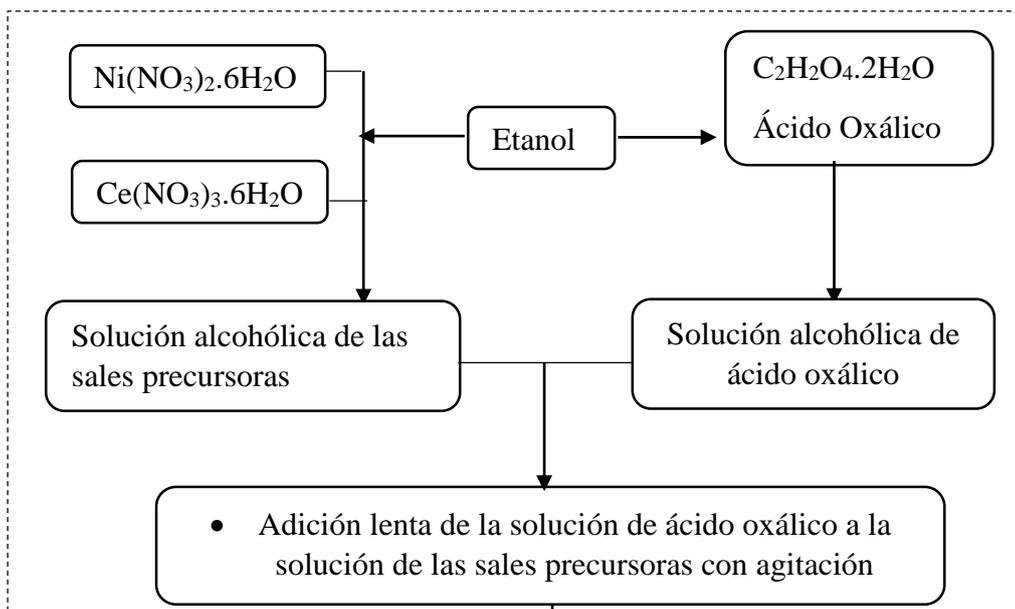
El método de preparación utilizado fue el gel-coprecipitación [55,56], los catalizadores se prepararon disolviendo cantidades predeterminadas de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$ EMSURE MERCK) y nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$ EMSURE MERCK) en etanol (absoluto para análisis Merck), luego se agregó, con un exceso del 30%, una solución de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$ Sigma Aldrich) en etanol. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente, seguido de una evaporación parcial del solvente a 60°C . El precipitado obtenido en forma de gel se secó en una estufa a 120°C durante toda la noche, luego se calcinó a 500°C por 2h con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Los catalizadores preparados se denominaron como NiCe-x, donde x es la relación molar Ni/Ce. En este trabajo se prepararon catalizadores con $x = 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 8$ y 16, la preparación de estos catalizadores se muestra en la tabla 1 .

Los criterios por los cuales se escogieron el tipo de solvente y el uso de ácido oxálico en exceso del 30%, están basados en estudios previos a la síntesis de los catalizadores presentados, estos estudios se detallan en el capítulo 3.

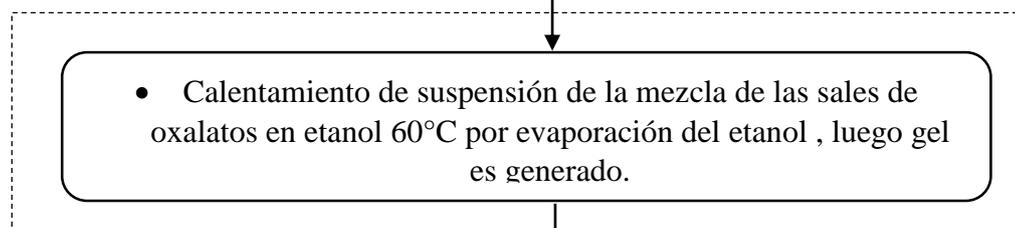
Tabla 2.1. Preparación de los catalizadores mixtos y puros de Níquel y Cerio.

Catalizador	Masa de Ni(NO₃)₂·6H₂O (g)	masa de Ce(NO₃)₃·6H₂O (g)	masa de C₂H₂O₄·2H₂O (g)	Moles de Ni	Moles de Ce	Moles Ac. Oxalico	Ni/Ce (rel. Molar)	Ac Ox /(Ni+1.5Ce)
<i>NiCe-0.2</i>	0.6218	4.6426	2.9789	0.0021	0.0107	0.0236	0.2	1.3
<i>NiCe-0.5</i>	1.3883	4.1460	3.1297	0.0048	0.0095	0.0248	0.5	1.3
<i>NiCe-1</i>	2.3564	3.5187	3.3202	0.0081	0.0081	0.0263	1	1.3
<i>NiCe-2</i>	3.6179	2.7012	3.5684	0.0124	0.0062	0.0283	2	1.3
<i>NiCe-4</i>	4.9404	1.8443	3.8286	0.0170	0.0042	0.0304	4	1.3
<i>NiCe-8</i>	6.0452	1.1284	4.0460	0.0208	0.0026	0.0321	8	1.3
<i>NiCe-16</i>	6.8063	0.6352	4.1957	0.0234	0.0015	0.0333	16	1.3
<i>NiO</i>	7.7866	-	4.3886	0.0268	-	0.0348	-	1.3
<i>CeO₂</i>	-	5.0455	2.8566	-	0.0116	0.0227	-	1.3

a) Formación del sol



b) Formación del gel



c) Tratamiento posterior

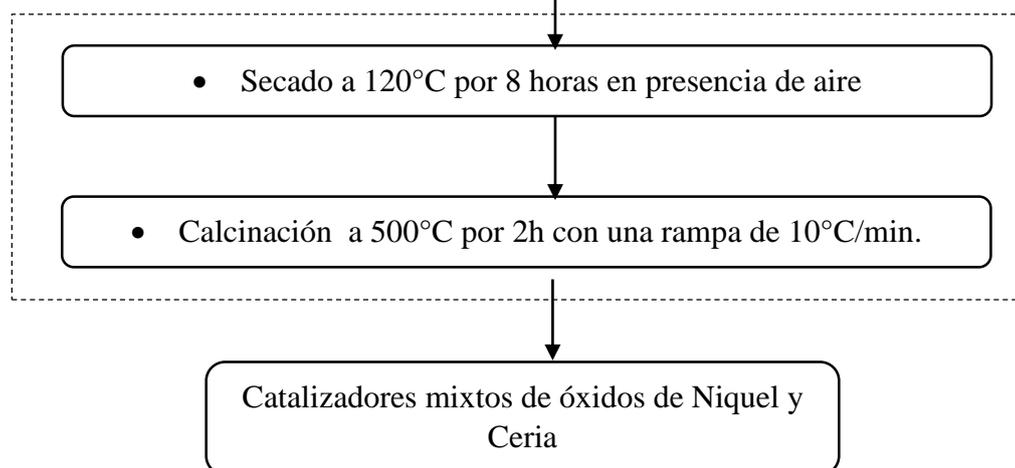
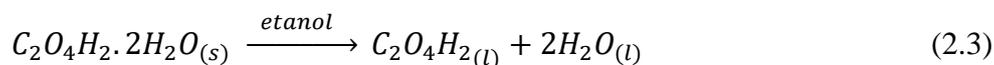
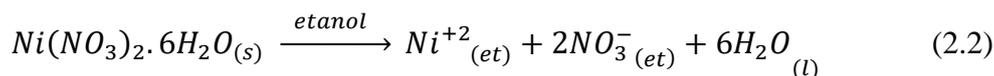
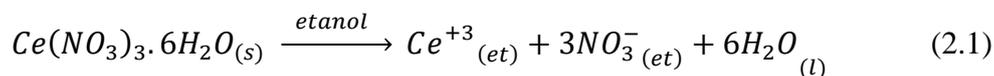


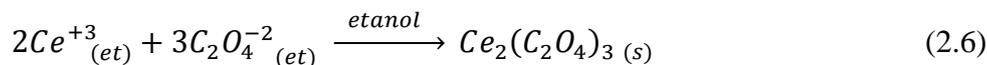
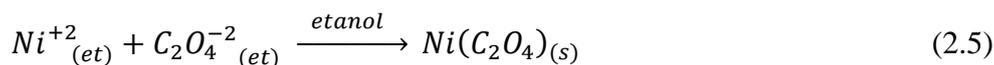
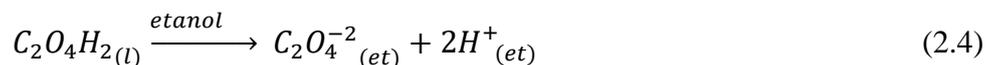
Figura 2.1. Síntesis de Gel coprecipitación de los catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio.

Las reacciones involucradas en los proceso de preparación de los catalizadores se muestran a continuación [57,58]:

• **Disolución:**

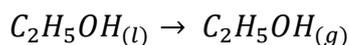


• **Formación del sol :**

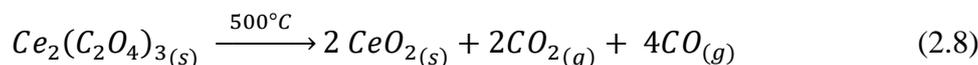
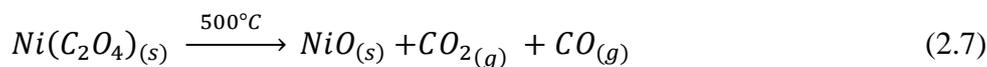


• **Formación del gel (secado a 50°C) :**

Se evapora el etanol en exceso.



• **Calcinación:**



2.2. Caracterización

Los catalizadores basados en óxidos de níquel y Cerio (NiCe-x) fueron caracterizados por las técnicas de TGA (Análisis Termogravimétrico), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), XRD (Difracción de Rayos X), determinación del área superficial por sorción de N₂ (modelo BET), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂), Desorción a Temperatura Programada con NH₃ (TPD-NH₃) y Desorción a Temperatura Programada O₂ (TPD-O₂).

2.2.1. TGA

Para conocer las condiciones térmicas de preparación de los catalizadores se usó un equipo TGA Instruments modelo SDT-Q600 de la empresa TA Instruments ubicado en el Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid, España, el cual posee las siguientes especificaciones :

- Sensibilidad de la balanza: 0,1 µg
- Intervalo de temperatura: temperatura ambiente a 1500 °C
- Termopares: Pt/Pt-Rodio 13% (tipo R)
- Sensibilidad de los termopares: 0.001 °C
- Exactitud / Precisión Calorimétrica: ± 2 % (basada en estándares metálicos)
- Cápsulas para muestra: Platino: 40 µL, 110 µL.

La masa de muestra utilizada fue de 100 mg y el calentamiento se realizó con una rampa de 10°C/min en el rango de temperaturas de 20°C hasta 900°C y con un flujo de aire sintético (79% N₂ y 21% O₂) de 100 mL/min.

2.2.2. SEM

La micrografía de las muestras con las cuales se pudo observar la morfología, se realizó en un microscopio de barrido de alta resolución (FEG-SEM) modelo JEOL 7500F , utilizando electrones secundarios con una potencia de 2 KV y con aumento de hasta 50 000. Este equipo se encuentra en el Instituto de Química de la Universidad del Estado de Sao Paulo (IQ-UNESP)- Brasil.

2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro Krystalloflex D5000 con tubo de cobre y filtro de níquel 30 kV y 15 mA. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido entre 20° y 70° a una velocidad de $0,02^\circ/\text{s}$. Para determinar el tamaño de la cristalita se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, donde D es el tamaño de la cristalita, K es una magnitud adimensional cercana a 0,9 (factor de forma del cristal), β es el ancho medio del pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X. El equipo se encuentra ubicado en Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid, España.

2.2.4. Sorción de N_2 (Método BET)

Para la cuantificación del área superficial específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t del Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (UNI), que permite la determinación el registro de la isoterma de adsorción de N_2 en todo el rango de presiones parciales P/P_0 a la temperatura de 77 K. Previo al análisis, las muestras fueron

desgasificadas con helio durante 2 h a 250 °C con el propósito de eliminar el agua fisisorbida y las impurezas superficiales en el material. Todos los puntos de la isoterma se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total aproximado 30 puntos ($P/P_0 = 0,05-0,95$) y con un tiempo de equilibrio de 7s en cada punto. El área BET se calculó en el rango de P/P_0 entre 0,05 a 0,33, correspondiente a la adsorción en una monocapa; y la distribución de poro fue determinada por el método BJH (Barrett- Joyner-Halenda) usando la curva de desorción de la isoterma.

El método utilizado para calcular el área superficial específica (m^2/g) de las muestras fue el de Brunnauer-Emmett-Teller (BET) según la ecuación (2.9).

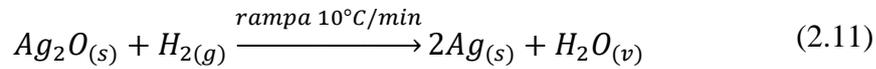
$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (2.9)$$

Donde V_a = volumen adsorbido a una presión, P ; V_m = volumen adsorbido en la monocapa; P_0 = presión saturada del N_2 ; C = constante relacionada con el calor [59].

2.2.5. Reducción a Temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2)

La reducción a temperatura programada (TPR- H_2) se realizó para determinar el carácter reductor del catalizador mediante la reacción con un gas reductor durante un calentamiento programado. Para este análisis se usó el equipo Micromeritics Chemisorb 2720 del Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (UNI). La respuesta TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de hidrogeno. Los experimentos fueron realizados en un horno usando 30 mg de muestra (el tratamiento previo de la muestra fue el siguiente: se hizo una purga con helio durante una hora a 200°C, luego del tratamiento el material, este es calentando en un rango de temperatura de 30°C hasta 650°C y empleando una rampa de

calentamiento de 10 °C/min y un flujo 25ml/min de una mezcla reductora gaseosa (10% de H₂/N₂). Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de Ag₂O. El proceso de reducción con un flujo de mezcla gaseosa de 10% H₂/N₂ se muestra en la ecuación 2.11.



Según la estequiometría de reacción 2.11, para un gramo de óxido de plata se tiene 0.00432 mol Ag₂O, a condiciones normales el volumen del hidrógeno consumido para la reducción de la plata fue 97 mL/g.

Se realizó un cálculo previo para garantizar que los picos de los termogramas sean bien definidos, esto ocurre cuando la cantidad de gas reductor utilizado en toda la reacción ha sido la suficiente para reducir toda la especie metálica presente. Por lo general se puede considerar como una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno a los procesos de reducción. Si P es el factor de conversión térmica, entonces:

$$P = \frac{\beta S_o}{FC_o} \quad (2.10)$$

Donde S_o representa las cantidades de especies reducibles (μmol), C_o , concentración del gas reductor H₂ (μmolcm^{-3}), F , flujo de la mezcla reductora 10% H₂/N₂ (cm^3/min) y β rampa de calentamiento (K/min) por lo cual se recomienda un valor de $P \leq 20 K$ [60].

2.2.6. Desorción a Temperatura Programada con NH₃ (TPD-NH₃)

La desorción a temperatura programada con NH₃ (TPD-NH₃) se realizó para conocer las propiedades ácidas de los catalizadores, para ello se usó el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 del Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (UNI). La calibración fue realizada usando concentraciones conocidas de NH₃. El reactor usado fue un tubo de cuarzo en forma de U (100 mmx3.76 mm de diámetro). El tratamiento térmico de la muestra fue el siguiente: purga con helio durante una hora a 100°C, luego se cambió el gas a amoníaco para dar paso a la adsorción durante 30 minutos a la misma temperatura, luego se purgó con helio durante una hora para eliminar las moléculas de amoníaco no adsorbidas en la muestra, finalmente se procede con la desorción. Los ensayos se realizaron en un rango de temperatura entre 25°C hasta 950°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla 10%NH₃/He y se mantuvo a la temperatura final por media hora hasta que la señal regresó a la línea base. La cantidad desorbida de NH₃ fue registrada por un detector de conductividad térmica (TCD) por el software ChemiSoft TPx #272.

2.2.7. Desorción a Temperatura Programada de Oxígeno (TPD-O₂)

Los perfiles de desorción a temperatura programada de O₂ se realizaron para identificar a las especies de oxígeno presentes en los catalizadores, para lo cual se utilizó el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 del Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (UNI). La respuesta TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de oxígeno. Para los experimentos se usó 150 mg de muestra, previo al análisis, se desgasificaron con en presencia de He a 200°C por 30 min, el análisis se realizó calentando a 500°C por 30 min con un flujo de 25ml/min O₂, luego enfriado a temperatura ambiente, luego se calentó hasta 800 °C con una

rampa de 10°C/min con flujo de 25ml/min He. La cantidad desorbida de O₂ fue registrada por el detector de conductividad térmica (TCD) mediante el software ChemiSoft TPx #272.

2.2.8. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

El análisis elemental de los catalizadores permitió comparar la relación molar Ni/Ce nominal con la obtenida experimentalmente, este fue realizado por el “Laboratorio de ensayo e investigación” SLab, el equipo utilizado fue el NexION 2000 de la marca Perkin, el tratamiento de los catalizadores fue una digestión acida segun la metodología ASTM E2941, el certificado se ensayó se adjunta en la parte de anexos

3. Sistema para la catálisis de deshidrogenación oxidativa del etano

Los catalizadores fueron probados en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima). El equipo utilizado para la producción de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se presenta en la Figura 2.2. Las regiones A son los reguladores másicos donde cada gas de alimentación donde flujos fueron controlados. Las concentraciones de los gases de alimentación de nitrógeno, oxígeno y etano son 99%N₂ UHP, 5%O₂/N₂ y 0.5% C₂H₆/N₂, respectivamente; B y C son válvulas de 2 y 4 vías, respectivamente. En una de las salidas de la válvula B se mide el caudal de la alimentación y la válvula C permite ingresar la alimentación hacia el reactor o hacia el cromatógrafo; D y E son el programador de temperatura y el horno, respectivamente; F es el termopar que permite medir la temperatura en la muestra; H es el reactor de cuarzo; I es la trampa de agua; J es el cromatógrafo de gases con detectores TCD y FID .

El reactor utilizado para estudiar la actividad catalítica del ODH del etano fue de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Los catalizadores de Ni-Ce fueron tamizaron hasta obtener partículas de tamaño $\leq 150 \mu\text{m}$, luego se mezclaron con cuarzo pulverizado

($\leq 150 \mu\text{m}$) en una relación en peso de 2:1. El flujo total de los gases de alimentación fue 50 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL. La masa utilizada de catalizador fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 200 °C hasta 350 °C en el reactor.

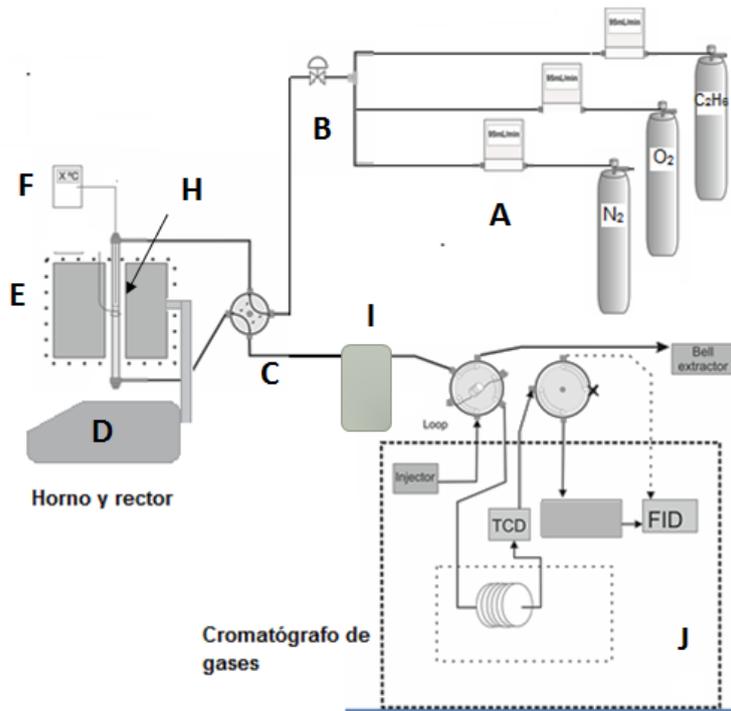
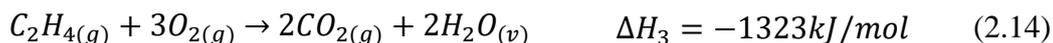
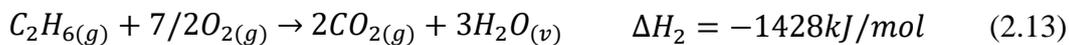
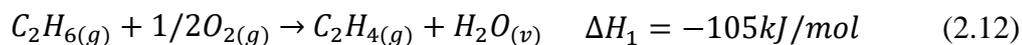


Figura 2.2. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.

En la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones de oxidación del etano que ocurren simultáneamente [28]:



Los gases que salieron del reactor fueron analizados por el cromatógrafo de gases VARIAN 450-GC utilizando una columna empacada Carboxpack

“B” de Supelco, dos detectores: FID (detección de etano y etileno) y otro TCD (detección de CO₂). Se trabajó con exceso de O₂ con el objetivo de evitar la formación de CO y coque (reacción 2.14), por ello se uso la relación etano/O₂ = 1/1.

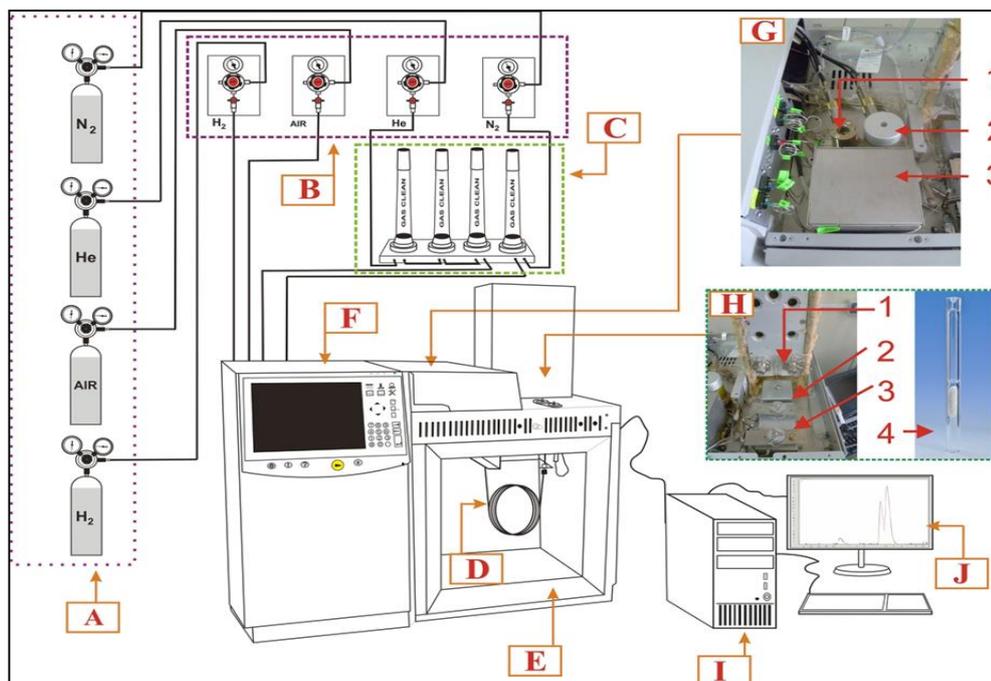


Figura. 2.3. Cromatógrafo de gases marca Varian modelo 450-GC [61]

Donde :

- A) Cilindros de gases.
- B) Válvulas de presión de cabeza.
- C) Filtros para evitar la contaminación de impurezas al instrumento.
- D) Columna cromatográfica.
- E) Horno termostatzado.
- F) Amplificadores para amplificar y medir la señal eléctrica de los transductores provenientes de cada uno de los detectores.
- G) Detectores: Identificados en la figura 1. Detector de ionización de llama (FID), 2. Detector de captura de electrones (ECD) y 3. Detector de conductividad térmica (TCD).

H) Sistemas de inyección: **1.**Válvulas de inyección de gases, **2.**Inyector on column, **3.**Inyector split/splitless y **4.**Inlet liners para el inyector split/splitless.

I) Sistema de procesamiento de datos.

Para calcular el porcentaje de la conversión y selectividad del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se consideró las ecuaciones químicas (2.12), (2.13) y (2.14). La conversión y selectividad se calculan de según las siguientes ecuaciones [62]:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}{2[C_2H_6]_0} \times 100 \quad (2.15)$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]} \times 100 \quad (2.16)$$

Las ecuaciones (2.15) y (2.16) se relacionan con el balance de carbono que se muestra en la ecuación 2.17:

$$\langle 2[C_2H_6]_0 \rangle_E = \langle 2[C_2H_6]_{NR} + 2[C_2H_4] + [CO] + [CO_2] \rangle_S \quad (2.17)$$

Donde: $\langle 2[C_2H_6]_0 \rangle_E$ es la entrada inicial del gas etano y $\langle 2[C_2H_6]_{NR} + \dots \rangle_S$ corresponde a los gases que salen del reactor, en este caso el etano no reaccionado $[C_2H_6]_{NR}$ y los productos.

En la figura 2.4 se muestra el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.

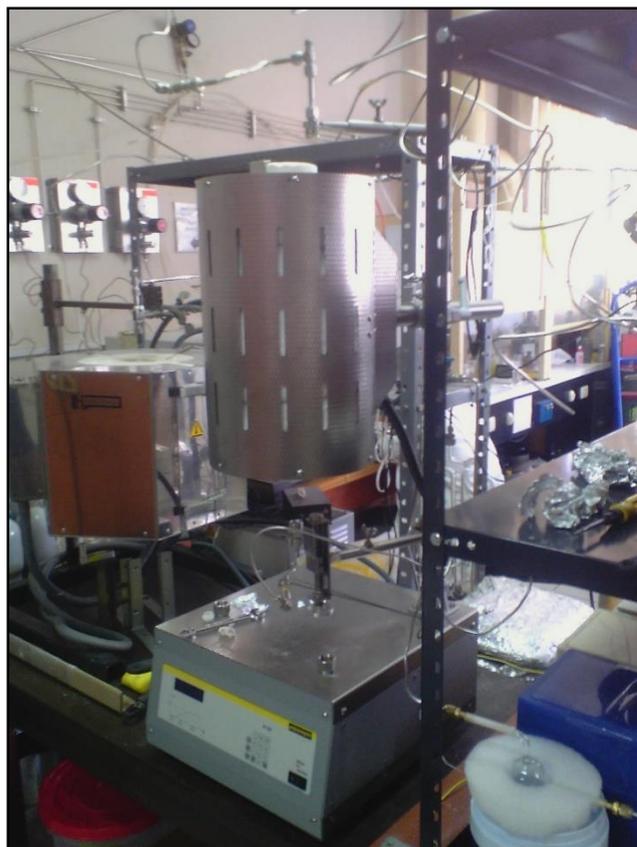


Figura 2.4. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano del laboratorio de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI.

4. Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH

Se realizaron ensayos cromatográficos para determinar el tiempo de retención los picos correspondientes a los gases presente en el sistema catalítico estudiados como son el etano, etileno y dióxido de carbono para poder identificarlos, posteriormente se realizó la calibración de estos gases , esto se realizó con ayuda de los controladores máscicos los cuales también fueron calibrados.

4.1. Equipos

El sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano está compuesto de los siguientes equipos:

1. Tres controladores másicos de marca Alicat Scientific: un de 0-50.00 mL/min (dos decimales), 0-1 L/min (3 decimales) y 0-100 mL/min (1 decimal).
2. Un horno cilíndrico de diámetro 24 cm y longitud 36 cm acoplado a un programador de temperatura en el rango de 20-1300°C con una rampa de calentamiento de marca Nabertherm GmbH.
3. Una válvula de 4 vías (4V).
4. Un cromatógrafo de gases VARIAN 450-GC (figura 2.4) en cual tiene instalada una columna empacada Carbopack “B” de Sulpelco (60-80 MESH, 1.8mx1/8”x2.0mm y $T_{\text{máx}} = 225$ °C). Los detectores utilizados fueron TCD y FID.



***Figura 2.5.** Cromatógrafo de gases VARIAN 450-GC. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.*

4.2. Curvas de calibración

4.2.1. Curvas de calibración de los gases: etano, etileno y dióxido de carbono

Para la determinación concentración de los gases involucrados en la reacción de ODH (etano, etileno y dióxido de carbono), se realizaron curvas de calibración de estos gases con estándares certificados de los cuales se conoce su concentración, los estándares utilizados se encuentran en la tabla 2.2, los gases mostrados están disueltos con nitrógeno. Las concentraciones nominales de estos se determinaron utilizando estándares primarios que se describen en sus respectivos certificados.

Tabla 2.2. Concentraciones de los gases estándares de etano, eteno y dióxido de carbono.

<i>Gas estándar</i>	<i>Concentración Nominal</i>	<i>Concentración Actual</i>	<i>Incertidumbre (\pm %)</i>
<i>Etano (C₂H₆)</i>	<i>5000 (ppm)</i>	<i>5270 (ppm)</i>	<i>2</i>
<i>Eteno (C₂H₄)</i>	<i>5000 (ppm)</i>	<i>5029 (ppm)</i>	<i>2</i>
<i>Dióxido de carbono (CO₂)</i>	<i>1.000 (%)</i>	<i>0.9970 (%)</i>	<i>2</i>

Para las curvas de calibración se utilizaron los detectores TCD y FID, la realización de estas curvas estuvo a cargo de Mario Hurtado Cotillo, los valores obtenidos para realizar las calibraciones se publicaron en su tesis de licenciatura [63]. Las curvas de calibración de etano, eteno y CO₂ se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2.3. *Curvas de calibración del etano, etileno, CO₂ con los detectores FID y TCD , concentraciones en ppm y áreas en μV.min*

Gas	Curva de calibración	
	FID	TCD
Etano	$[C_2H_6]=0.0422[Area]+29.53$	$[C_2H_6]=7.256[Area]+28.817$
	$R^2=0.9999$,	$R^2=0.9998$,
	Rango (ppm)= [0-5270]	Rango (ppm)= [0-5270]
Etileno	$[C_2H_4]=0.0689[Area]+36.9$	$[C_2H_4]=13.35[Area]+67.7$
	$R^2=0.9961$,	$R^2=0.9846$,
	Rango (ppm)= [0-1300]	Rango (ppm)= [0-1300]
CO ₂	-	$[CO_2]=7.5115[Area]+224.78$
		$R^2=0.996$, Rango (ppm)= [0-10000]

4.2.2. Curvas de calibración de los reguladores máscicos

Los controladores máscicos de 0-50 mL/min (M1), 0-100 mL/min (M3) y 0-1 L/min (M2) fueron calibrados utilizando caudalímetros de 1 mL, 50 mL y 250 mL respectivamente. La marca de estos controladores máscicos fue Alicant Scientific. Las calibraciones estuvieron a cargo de Bach. Mario Hurtado Cotillo, los valores obtenidos para realizar las calibraciones se publicaron en su tesis de licenciatura [63] Las curvas se muestran en la tabla 2.4

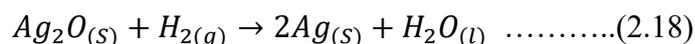
Tabla 2.4. Curvas de calibración de los reguladores máscicos M1, M2 y M3.

Regulador Máscico	Curva de calibración
M1	FRM*=-0.971(FE)** +0.0092[ml/min] R ² =0.9999 , Rango (ml/min)= [0-50]
M2	FRM=0.832(FE)+0.008[ml/min] R ² =0.9983 , Rango (L/min)= [0-1]
M3	FRM=0.876(FE)+0.0694 R ² =0.9998 , Rango (ml/min)= [0-100]

*FRM=flujo del regulador máscico , ** FE=flujo experimental

4.2.3. Curvas de calibración del TCD para TPR-H₂ y TPD-NH₃

Para realizar la calibración del TCD del equipo ChemiSoft TPx #272 para el hidrogeno en el análisis de TPR-H₂ se utilizó como material de referencia el Ag₂O considerando la siguiente ecuación:



Para la calibración de la TCD para el TPD-NH₃ se realizó mediante diferentes pulsos de NH₃ usando una jeringa de 1ml tomando diferentes volúmenes de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 mL de NH₃ diluido en He al 5%.

Ambas calibraciones estuvieron a cargo del, en ese entonces, Bach. Mario Hurtado Cotillo, los valores obtenidos para realizar las calibraciones se publicaron en su tesis de licenciatura [63], las ecuaciones obtenidas se presentan a continuación.

Tabla 2.5. *Curvas de calibración del TCD del equipo ChemiSoft TPx #272 para los gases H₂ y He.*

Gas	Curva de calibración
H ₂	$V_{H_2}(\text{ml}) = 2.3044(\text{Área}) + 0.07$ $R^2=0.9918,$ Rango (ml-H ₂)= [0-3.6]
NH ₃	$NH_3(\text{mmol})=12.913(\text{Area})+0.02$ $R^2=0.9999 ,$ Rango (mmol-NH ₃)= [0-0.26]

5. Relación W/F o tiempo de contacto

La relación W/F o tiempo de contacto es un parámetro que se debe de considerar en todos los procesos catalíticos como en la deshidrogenación oxidativa del etano ya que relaciona la masa del catalizador en reactor de lecho fijo y del flujo total de alimentación en cual es útil para comparar resultados catalíticos. En los ensayos previos, la relación W/F se modificó de tal forma que se puedan monitorear resultados de conversión y selectividad en un amplio rango hacia etileno, en cada catalizador. En condiciones de reacción, para modificar la relación W/F se prefirió modificar el flujo total de los gases en el reactor debido a los inconvenientes que implica modificar la masa del catalizador en el reactor una vez comenzada la reacción. La conversión en función de la temperatura se midió manteniendo constante la relación $W/F = 0,48 \text{ g.s.ml}^{-1}$. La selectividad hacia etileno en función de la conversión se midió en el rango de W/F de 0,12 hasta 1,20 g.s/ml^{-1} a temperatura constante [3].

Capítulo 3

Influencia de los parámetros del método de preparación

1. Sustento teórico del método experimental

En la literatura se puede encontrar varios métodos de preparación para catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce como se muestra en tabla 3.1

Tabla 3.1. Métodos de preparación de los catalizadores de Ni-Ce.

Catalizador	Método de Preparación	Condiciones de operación	Finalidad	Referencia
NiCe-x (x=50, 20, 12, 6, 3, 2, 1, 0.5, 0.2)	Coprecipitación (Evaporación de solvente)	T=500°C y t=2h	ODH del etano a eteno	Bemjamín Solsona, [39]
Ni-Ce-O	Coprecipitación (KOH o TEA)	T=110°C y t=12h secado , T=700°C y t=5h (KOH), t=8.5h(TEA)	ODH del propano a propeno	P Boizumault-Moriceau [11]
Ni-Ce-O	Impregnación, impregnación con dopaje de K	T=110°C y t=12h secado , calcinación T=450 y t=5h, T=500 t=5h (dopado)	ODH del propano a propeno	P Boizumault-Moriceau [11]
Ni _x Ce _{100-x} O (x=0,10,20,100)	Sol-Gel	Gelacion T=40°C y t=5 dias, calcinación T=700°C t=2h	obtención de CO ₂ en el reformado de metano	Do Kyoung Kim [64]
Ni-Ce-O	Gel-Coprecipitación (Evaporación de solvente)	Secado T=110°C y t=6h, calcinado T=550°C y t=3h	Oxidación del metano	Nan Yisup [65],

En este trabajo de licenciatura se optó por el método de gel-coprecipitación (precipitado en forma de gel), dado que este método es sencillo, no requiere mucho tiempo en la síntesis, se alcanza una mejor dispersión a los óxidos metálicos, además, es uno con el que se puede obtener una textura apropiada para la reacción de ODH, es decir un área superficial relativamente elevada y una superficie principalmente mesoporosa [10, 66]. El método de gel-coprecipitación ha sido empleado para preparación de catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃ utilizado para la obtención de metanol en el cual ha tenido resultados muy prometedores [1, 66]; catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ /ZrO₂-CeO₂ en celdas de combustible para la producción de hidrogeno apartir de metanol [58], NiO-CeO₂ para la oxidación de metanol , ODH del propano. Este método ha resultado ser el que proporciona mejores propiedades texturales en óxidos basados en Ni-Ce [2.3].

2. Parámetros estudiados

El solvente y proporción de la cantidad de agente precipitante expresado en relación molar de ácido oxálico/(Ni) fueron los parámetros escogidos ya que ellos pueden influenciar en el método de preparación, por consiguiente, en el catalizador y resultados catalíticos (actividad y selectividad) [3,18,32].

2.1. Efecto del solvente

Para el estudio del efecto del solvente, solo se cambio el solvente etanol por agua manteniendo el mismo procedimiento descrito en la capítulo 2, se escogió la relación molar Ni/Ce=4 para preparar los catalizadores con distintos solventes, por lo cual se nombró como Ni/Ce-4H al catalizador preparado con agua como solvente y Ni/Ce-4E al preparado con etanol, con fines de comparación se preparó los óxidos puros según el método descrito en el capítulo 2.

2.1.1 Resultados y discusión

En la tabla 3.2. se muestran las propiedades texturales de los catalizadores utilizados en este estudio.

Tabla 3.2. *Propiedades texturales de los catalizadores Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H*

Catalizador	Solvente	Relación molar Ni/Ce	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro ^a (cm ³ /g)	Diámetro de poro ^b (nm)
Ni/Ce-4E	Etanol	4	93	0.424	18.2
Ni/Ce-4H	Agua	4	38	0.179	3.42

^{a,b} calculado por el método de BJH

Como se puede observar en la tabla 3.2 el solvente posee un efecto apreciable en la textura del catalizador, es decir en el área superficial y porosidad ; con etanol se obtiene mayor área superficial y volumen de poro que el preparado con agua (Ni/Ce-4H). Las isotermas de sorción de N₂ se muestran en las figura 3.1, en las cuales se observan isotermas tipo IV, con histéresis similar del tipo H1.

De lo anterior, la diferencias en el área superficial en este caso se debió al tamaño de poro, es decir al volumen y diámetro de poro, que según los valores mostrado en la tabla 3.2 el Ni/Ce-4E posee mayor volumen y diámetro de poro que el Ni/Ce-4H.

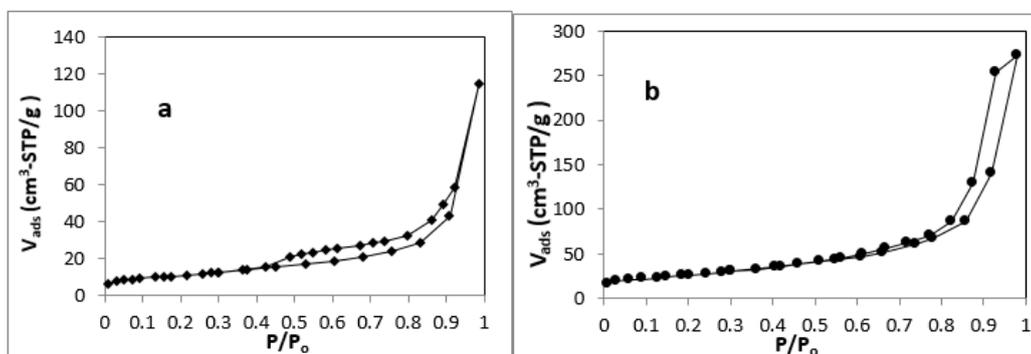


Figura 3.1 : *Isotermas sorción del a) Ni/Ce-4E y b) Ni/Ce-4H*

Los difractogramas XRD de los catalizadores estudiados se muestran en la figura 3.2 , los cuales muestran picos de las fases NiO (JCPDS: 78-0643) y de fluorita del CeO₂ (JCPDS:43-1002) [39] en ambos catalizadores Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H lo cual indicaría que estos catalizadores están compuestos principalmente por mezclas físicas , además se puede observar que los picos de difracción del catalizador Ni/Ce-4E son más anchos y menos intensos que los del Ni/Ce-4H por lo cual los tamaños de cristal de las fases de NiO y CeO₂ en el catalizador Ni/Ce-4E son más pequeños que en el Ni/Ce-4H [10].

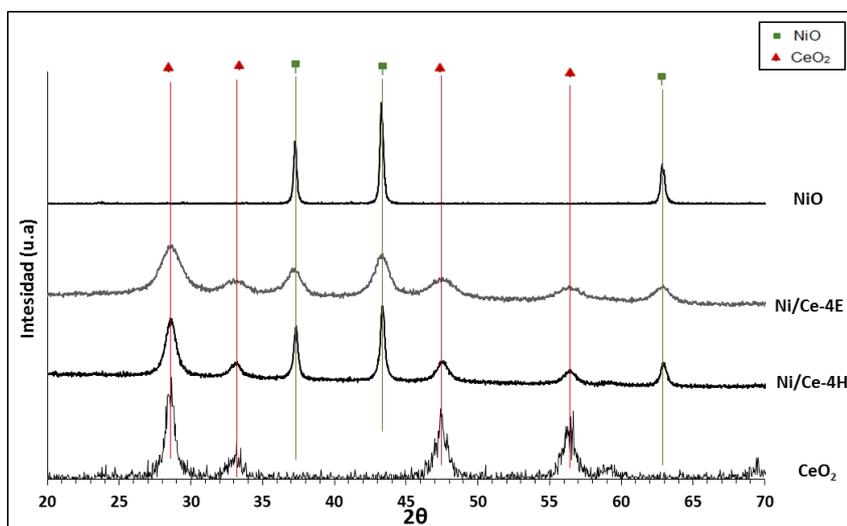


Figura 3.2 : *Difractogramas de los catalizadores preparados con diferentes solventes*

Para determinar el tamaño de la cristalita de los catalizadores estudiados se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$; estos valores se muestran en la Tabla 3.3., estos resultados concuerdan con los de fisorción de N₂ (área BET) .

Tabla 3.3. *Tamaño de la cristalita de los catalizadores Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H*

Catalizador	Tamaño cristal fase NiO (200) (nm)	Tamaño cristal fase CeO₂ (111) (nm)	S_{BET} (m²/g)
Ni/Ce-4H	24.4	10.3	38
Ni/Ce-4E	7.5	4.9	93

Para estudiar cambios en las morfología de los catalizadores se realizó el análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) , las micrografías se muestran en la figura 3.3 en la cual se observa claramente que el catalizador Ni/Ce-4E (Figura 3.3 a) presenta granos más homogéneos y simétricos que el Ni/Ce-4H (Figura 3.3 b) , además no se puede distinguir diferentes tipos de fases en las micrografías del Ni/Ce-4E (Figura 3.3 a,c,e) pero si en el Ni/Ce-4H (Figura 3.3 b,d,f) , el cual está constituido por 2 por tipos de fases cristalinas posiblemente de NiO y CeO₂ (no se han identificado que tipo de fases le correspondería cada una) lo cual podría indicar que las fases de NiO y CeO₂ son más dispersas en el catalizador Ni/Ce-4E que en catalizador Ni/Ce-4H. Estos resultados obtenidos por las micrografías concuerdan con los resultados obtenidos por los de Fisisorción de N₂ ; esto es, al estar el catalizador Ni/Ce-4E compuesto por fases cristalinas más dispersas y pequeñas, demostrado por los resultados de XRD , favorece a la aparición de unas superficies amorfas , los cuales se manifiestan en su morfología y área superficial [8,43].

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

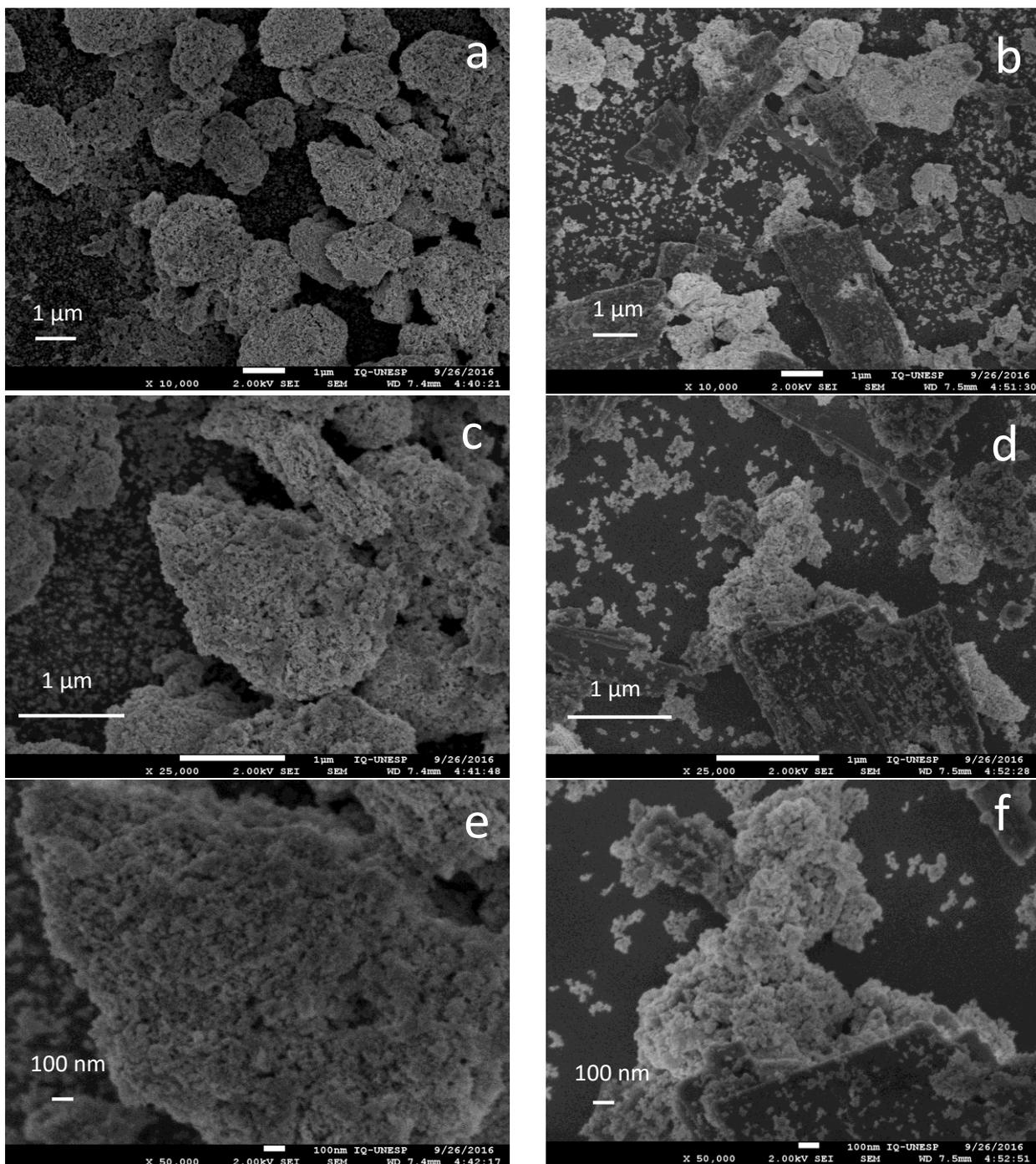


Figura 3.3 : Micrografías SEM donde a), c) y e) son del catalizador Ni/Ce-4E y b) d) y f) son del Ni/Ce-4H

Los test catalíticos de la reacción de ODH del etano se realizaron según como se describió en el capítulo anterior, los resultados obtenidos demuestran que el uso de diferente solvente influye en el comportamiento del catalizador en esta reacción, en la figura 3.4. se muestra el cambio del porcentaje de conversión en función de la temperatura del reactor, como se puede observar el catalizador Ni/Ce-4E presenta un mayor porcentaje de conversión que Ni/Ce-4H en el rango de temperatura de trabajo. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en la caracterización en los cuales el Ni/Ce-4E posee mayor área superficial BET y volumen de poro, cristalitas más pequeñas y mejor distribuidas, y granos más pequeños lo cual favorece la conversión del etano en la reacción de ODH [10]

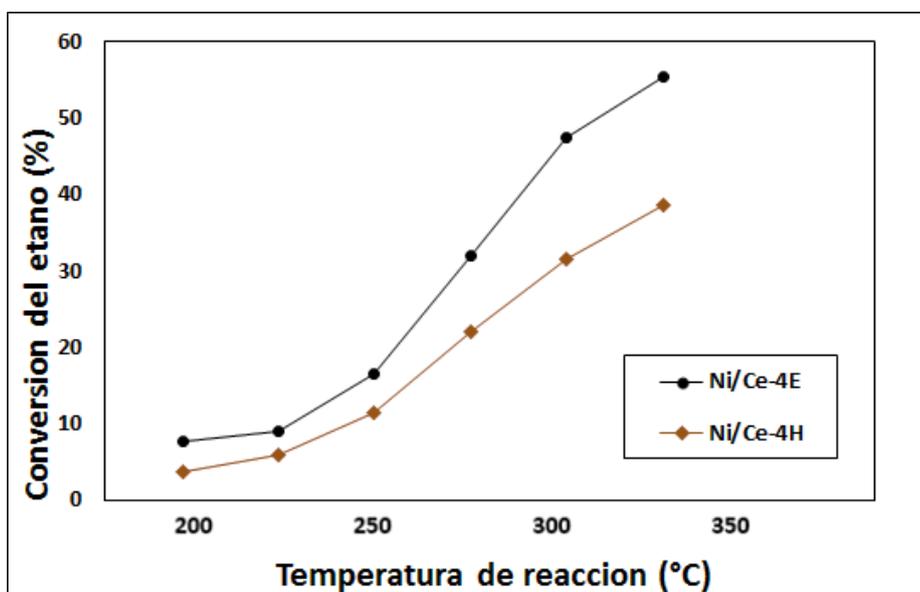


Figura 3.4. Conversión del etano en función de la temperatura Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H (condiciones de reacción: Rango de T = 200-350°C, $C_2H_6/O_2 = 1/1$ y W/F = 0.48 g.s/mL constante).

En la tabla 3.4. se muestra los valores de conversión y selectividad de los catalizadores preparados.

Tabla 3.4. Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: $T = \text{variable}$, $W/F = 0.48 \text{ gs/mL}$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).

Catalizadores	275°C		300°C	
	Conversión (%)	Selectividad (%)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Ni/Ce-4E	31.9	43.7	47.5	44.4
Ni/Ce-4H	21.9	38.1	28.1	39.2

La figura 3.5. muestra que la selectividad al etileno vs la conversión, no se observaron cambios significativos, en la selectividad esto demostraría que el uso de etanol o agua no influye considerablemente en la selectividad.

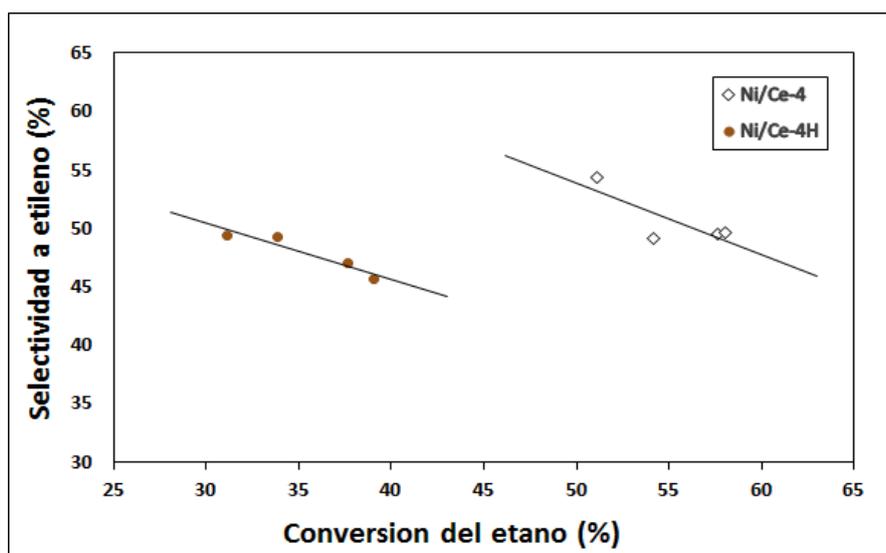


Figura 3.5. Selectividad del etileno como una función de la conversión del etano de temperatura Ni/Ce-4E y Ni/Ce-4H (condiciones de reacción: $T = 350^\circ\text{C}$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).

De los resultados de las caracterizaciones y el test catalítico, se puede concluir que las propiedades del solvente poseen gran influencia en las propiedades superficiales, estructurales y comportamiento catalítico. Estas

diferencias en los resultados anteriormente mostrados al emplear diferentes solventes se puede explicar por las diferentes propiedades fisicoquímicas de los solventes [67], en la tabla 3.5. se muestra algunas de estas propiedades de los solventes utilizados.

Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de los solventes [68]

Solvente	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g.cm⁻³)	Tensión superficial (10⁻³N.m⁻¹)	Viscosidad (mPa.s⁻¹)	Constante dieléctrica
H ₂ O	100	0.998	72.6	1.00	80.1
EtOH	78.32	0.789	22.1	1.17	25.7

Las diferencias en las propiedades de los solventes se pueden observar desde la preparación, el cual cabe destacar la formación del precipitado en el medio acuoso y la formación del gel en el medio de etanol.

Es conocido en la literatura que generalmente los iones oxalatos en medio acuoso forman precipitados del oxalato respectivo y que al modificar el pH de la solución de ácido oxálico a valores más altos estos oxalatos, formados al incorporar la solución de nitrato del metal respectivo, pueden modificarse; inclusive a $\text{pH} \geq 7$ pueden condensar en gel pero por la formación de diferentes especies de hidróxidos por medio de mecanismos de oxolación u olación [69], como es el caso de la formación del oxalato de escandio, al pH 1,4 se obtiene el precipitado $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y a pH 8 el gel ScOOH [70]. En nuestro caso el pH de la solución de ácido oxálico fue de 1,2 lo cual no favorece a la condensación por oxolación u olación pero sí a la rápida formación del precipitado.

La viscosidad del etanol juega un papel muy importante en la síntesis como se muestra en la tabla 3.5 la viscosidad del etanol es mayor que la del agua, lo cual limita la velocidad de crecimiento de los núcleos del sol, la disminución de la velocidad de difusión de los iones oxalatos y cationes

metálicos y favorece a la formación de puentes de oxalatos entre los cationes de Ni y Ce lo cual permite la condensación en forma de gel [71,72] , en la figura 3.6 se muestra las diferentes formas donde los oxalatos pueden formar ligandos:

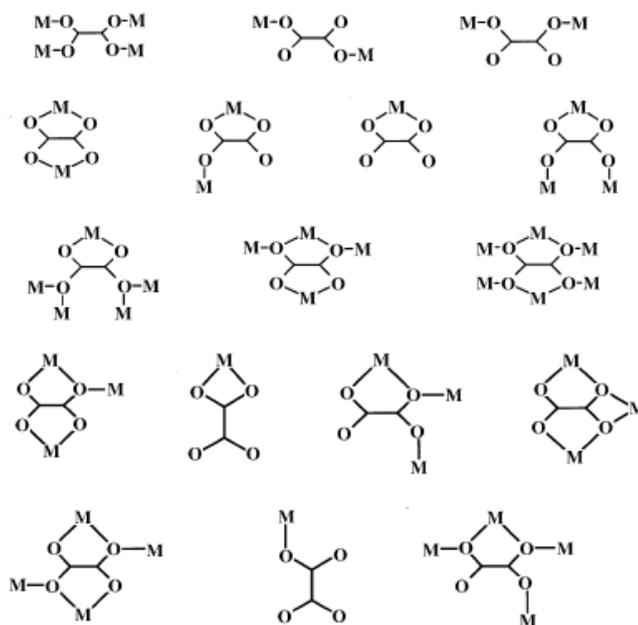


Figura 3.6: Posibles modos de coordinación que poseen los ligandos de oxalatos [72].

Además es conocido, mientras más viscoso el solvente, más finos son los cristales precipitados [67]; esto se puede explicar tomando en cuenta que la formación de las partículas precipitadas involucra 2 procesos: nucleación y crecimiento de los núcleos. Bajo las condiciones de preparación (temperatura ambiente y el exceso en la cantidad estequiométrica de ácido oxálico), la formación del precipitado fue rápida. Esto es debido posiblemente al rápido proceso de nucleación. La viscosidad del solvente limita el movimiento de las partículas en la solución, mientras más viscoso el solvente, mas lenta es la velocidad de crecimiento de los núcleos resultando en cristalitas mas pequeñas. Por lo tanto, bajo las mismas condiciones de nucleación, mientras más viscoso sea el solvente, más pequeños son los tamaños de cristal de los catalizadores, lo cual se evidencio en los difractogramas de XRD , en

muestro caso el H₂O posee menor viscosidad que el EtOH , según lo expuesto , se debería obtener cristalitas mas pequeñas con el EtOH (retarda la transferencia de masa) que con el H₂O, ya que este último permite el rápido crecimiento por medio de “Maduración de Ostwald” el cual favorece el crecimiento de las partículas más grandes [70], lo cual concuerda con los resultados obtenidos.

De los catalizadores preparados en esta sección , el Ni/Ce-4E es que posee mayor área superficial BET y volumen de poro, este fenómeno se debe a que después del secado la estructura del precipitado está muy influenciada por la tensión superficial del solvente [73]. Es sabido que la tensión superficial del agua es mayor que del etanol ([H₂O]=72.6 mN m⁻¹ y [EtOH]=22.1 mN m⁻¹ a 25°C) , esta fuerte tensión superficial conduce a una seria disminución en el volumen y el colapsamiento de las microestructuras de los precipitados. Además, la formación relativa de cristales bien desarrollados de oxalatos causa una seria sinterización de las partículas de óxidos durante el proceso de calcinación, esto es conocido como “earthquake effect”. [73]

2.2.Efecto del Ácido Oxálico

En el estudio del efecto del ácido oxálico, se utilizaron los catalizadores de NiO puro, los cuales se prepararon usando el procedimiento mostrado en el capítulo 2 sección 2.1 variando solamente la relación estequiometrica entre las moles de ácido oxálico y las del Ni ;esto es acido oxálico/Ni =0,5;1;1,3 lo cual se consiguió variando la masa de ácido oxálico en la preparación manteniendo constante la masa del Ni(NO₃).6H₂O (precursor del níquel) ,las masas de los reactivos usados se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Masas de los precursores y agente precipitante usados para la preparación de los catalizadores AO/Ni-1.3, AO/Ni-1, AO/Ni-0.5 por el método de gel-coprecipitación.

Catalizador	Masa de Ni(NO₃) 6H₂O(g)	Masa de C₂H₂O₄ 2H₂O (g)	Moles de Ni	Moles de Ac. Oxalico	Rel.Ac. Ox/(Ni)
AO/Ni-1.3	7.7866	4.3886	0.0268	0.0348	1,3
AO/Ni-1	7.7866	3.3758	0.0268	0.0268	1
AO/Ni-0.5	7.7866	1.6879	0.0268	0.0134	0,5

* los cálculos corresponden para una masa final de 2 gramos de catalizador

Según lo expuesto en el capítulo 1 sección 3.2 los especies de oxígeno nucleofílicas y electrofílicas, presentes en los óxidos metálicos, tienen un papel importante en la reacción de ODH de etano , principalmente en la selectividad . Investigaciones realizadas [32] presentan resultados importantes, los cuales relacionan el uso de precursores orgánicos como los que fueron estudiado en [43] y el aumento de la selectividad en catalizadores basados en NiO para la reacción de ODH , esto es, la presencia de este tipo de precursores fomentan la aparición de especies nucleofílicas.

El primer rompimiento de enlace C-H en los alcanos ligeros es una reacción difícil la cual generalmente es realizada por las especies de oxígenos electrofílicas O⁻ .La participación de especies O⁻ para la activación de alcanos ligeros en la superficie de semiconductores tipo p como el NiO ha sido sugerida por consideraciones termodinámicas [66] .El NiO similar a algunos catalizadores de oxidación de alcanos ligeros es un óxido semiconductor de tipo p el cual posee huecos positivos p⁺ como los principales portadores de carga . Estos huecos esta correlacionados a la pareja redox Ni³⁺/Ni²⁺ :



Estos huecos corresponden a las vacantes de electrones en la Banda de Valencia de O^{2-} y pueden ser representados en términos de los sitios químicos por O^- de acuerdo para la siguiente reacción :



Dado que el NiO presenta un alto contenido superficial de O^- lo cual lo vuelve un catalizador muy activo pero no selectivo en la oxidación al etano [32]. Es por ello la importancia de controlar la cantidad de estas especies de oxígeno electrofílicas (no selectivas) en el catalizador . en esta sección se estudia el efecto de ácido oxálico en el formación de las especies de oxígeno y en la performance en la reacción de ODH.

2.2.1. Resultados y discusión

Para evidenciar cambios en las especies de oxígeno en los catalizadores se realizó el análisis por TPD- O_2 (desorción de oxígeno a temperatura programada). En los metales de transición como el NiO , generalmente se identifican en la literatura cuatro especies de oxígeno adsorbido [49]. Estas especies las cuales se desorben según el incremento de temperatura, corresponde para el $O_2(\alpha$ alrededor de $30^\circ C$), $O_2^- (\beta$ $120^\circ C - 360^\circ C)$ y $O^- (\gamma$ $380^\circ C - 490^\circ C$ y δ alrededor $600^\circ C$), de las cuales se han identificado 3 en los perfiles de TPD- O_2 que se muestra en la figura 3.7. Además se observan diferencias en los termogramas de los óxidos de níquel preparados, esto es, conforme aumenta la relación molar entre el ácido oxálico y el Ni en la preparación, el área de la región en donde aparecen las especies de oxígeno electrofílicas β (no selectivas) disminuyen , y las áreas de las regiones de especies nucleofílicas γ y δ (selectivas) aumentan. En la Tabla 3.7. se muestran las áreas obtenidas en el análisis de TPD- O_2 , donde se puede deducir que el aumento del ácido oxálico en la preparación favorece a la formación de especies de oxígeno nucleofílicas las cuales son

responsables de la selectividad y disminuye la cantidad de especies de oxígeno electrofílicas no selectivas a la reacción de ODH.

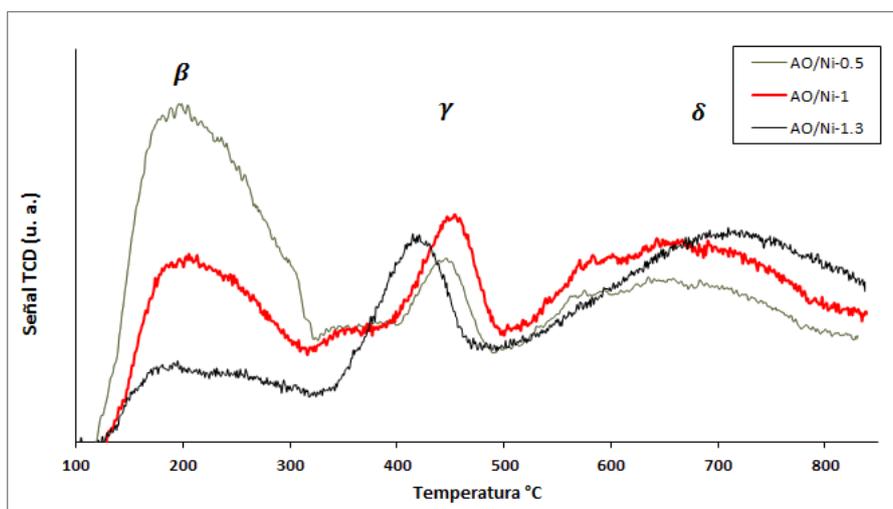


Figura 3.7. Perfiles de TPD-O₂ para los catalizadores de NiO preparados

Tabla 3.7. Porcentaje de áreas obtenidas del análisis de TPD-O₂ para las regiones de especies de oxígeno desorbidas

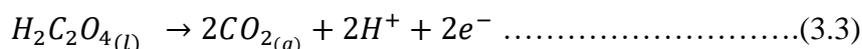
Catalizador	Rel. Molar Ac Ox/Ni	Áreas de las especies de oxígeno en %		
		B	γ	δ
AO/Ni-0.5	0.5	44.31%	20.75%	34.94%
AO/Ni-1	1	18.58%	20.91%	60.51%
AO/Ni-1.3	1.3	5.62%	27.38%	67.00%

Al realizar la reacción ODH para estos catalizadores, los resultados obtenidos concuerdan con los deducidos por el análisis de TPD-O₂, tabla 3.8. muestra estos resultados.

Tabla 3.8. Conversión y selectividad a 300°C de los catalizador AO/Ni-0.5 AO/Ni-1 y AO/Ni-1.

Catalizadores	Conversión (%)	Selectividad (%)	Área superficial (BET) m ² /g
AO/Ni-0.5	25	26	24
AO/Ni-1	21	32	25
AO/Ni-1.3	13	40	28

De los resultados obtenidos muestran el que la cantidad de ácido oxálico usado en la preparación posee un efecto en las especies de oxígeno, esto podría ser debido a que la descomposición del ácido oxálico en el proceso de calcinación $2e^-$ son liberados como se muestra en la ecuación 3.3 .



Dado que la conversión disminuye considerablemente conforme la cantidad de ácido oxálico aumenta y las diferencias entre las áreas superficiales son pequeñas , la única explicación para la disminución en la conversión es la reducción de las especies de oxígeno electrofílicas principalmente que se encuentran en la superficie del NiO por la liberación de electrones según la ecuación 3.3 por parte del ácido oxálico lo cual reduce las especies de Ni^{3+} y consecuentemente la cantidad de O^- según las ecuaciones 3.1 y 3.2 la disminución la disminución en número de estas especies produce mayor selectividad al eteno.

En resumen, en este capítulo se demostró, el efecto que genera el uso de diferentes solventes, agua y etanol, en las propiedades texturales, estructurales y en el comportamiento catalítico. Con el uso de etanol se

obtuvo catalizadores con mayor área superficial, cristalitas mas pequeñas y dispersas, lo que conllevó a un mejora en la conversión de 28.1 a 47.5% a 300°C. También se evidencio el efecto que genera la variación de relación molar entre el ácido oxálico y el Ni en la preparación. El aumento de esta relación disminuye la presencia de las especies de oxígeno electrofílicas (no selectivas), según el análisis de TPD-O₂, la reducción de estas especies generó una disminución en la conversión hasta en valor de 13% pero así mismo aumento la selectividad a 40%.

Según este estudio se escogió para preparación de los catalizadores Ni-Ce estudiados en esta tesis como solvente el etanol y la relación molar entre el ácido oxálico y el Ni en 1.3 como se describió en el capítulo 2 sección 2.1

Capítulo 4

Resultados y discusión

1. Caracterización de los catalizadores

1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con la finalidad de demostrar la descomposición de oxalatos y la formación de los óxidos respectivos, se analizó por la técnica TGA el precipitado de NiC_2O_4 secado a 120°C antes de ser calcinado.

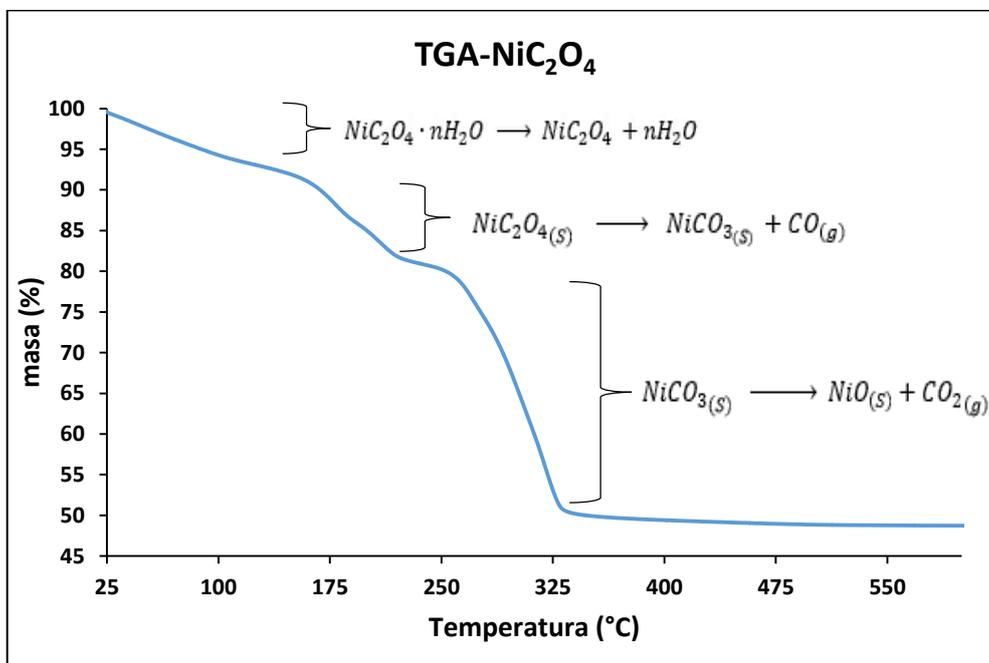
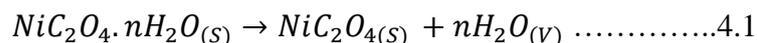


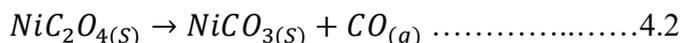
Figura 4.1. Termograma del NiC_2O_4

En la figura 4.1. Se muestra el termograma obtenido, en el cual se identificó 3 etapas de pérdida de masa lo cual es común para los derivados de oxalatos [57], los cuales se describen a continuación :

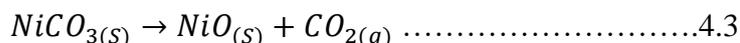
- A temperaturas menores de 120°C se produce la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la estructura cristalina del NiC_2O_4 , es proceso se puede representar como :



b) Entre 150°C -230°C ocurre la descomposición térmica del NiC₂O₄ a NiCO₃ como se muestra en la siguiente reacción:



c) Entre 250°C – 330°C ocurre la descomposición térmica de NiCO₃ a NiO como muestra a continuación :



En la tabla 4.1 se muestra la masa perdida tanto experimental como teórica de las reacciones indicadas, además el error encontrado es muy pequeño lo cual demuestra que las reacciones planteadas concuerdan muy bien con los resultados del Termograma de TGA, respecto a la formación del NiO, el termograma muestra que a partir de 330°C (en el caso de CeO₂ fue a partir de 340°C) ya no ocurre otra descomposición, por ello la temperatura escogida para la calcinación de 500°C es apropiada para la síntesis de los catalizadores

Tabla 4.1 Valores de la pérdida de masa experimental del NiC₂O₄ comparado con su respectivo valor teórico

Reacción	T(°C)	Pérdida exp.(%) ^a	Pérdida teo.(%) ^b	Error
<i>NiC₂O₄ → NiCO₃ + CO</i>	250	19.83	19.08	3.9%
<i>NiCO₃ → NiO + CO₂</i>	325	37.64	37.07	1.53%

^a Calculado a partir de los datos obtenidos del termograma de TGA.

^b Calculado a partir de las ecuaciones 4.2 y 4.3 .

1.2. Sorción de N₂ (Metodo BET)

Las isothermas obtenidas de los catalizadores con relación molar de Ni/Ce ≤ 2 se muestran en la figura 4.2 Se puede observar que las isothermas son del tipo IV con histéresis tipo H3 correspondientes a sólidos mesoporosos con poros posiblemente cilíndricos. Las isothermas de los catalizadores con relación molar Ni/Ce ≥ 4 se muestran en la figura 4.3 son del mismo tipo IV pero con poros laminares ya que el bucle de histéresis es del tipo H1 [74].

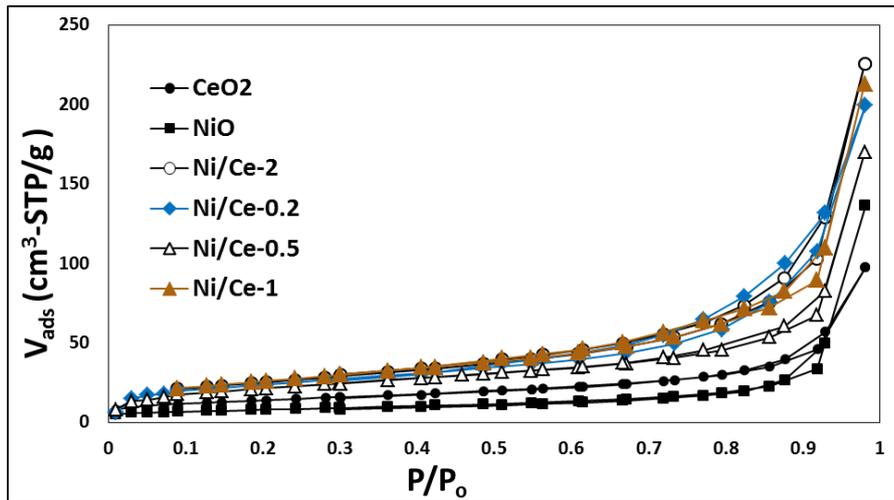


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con Ni/Ce ≤ 2 .

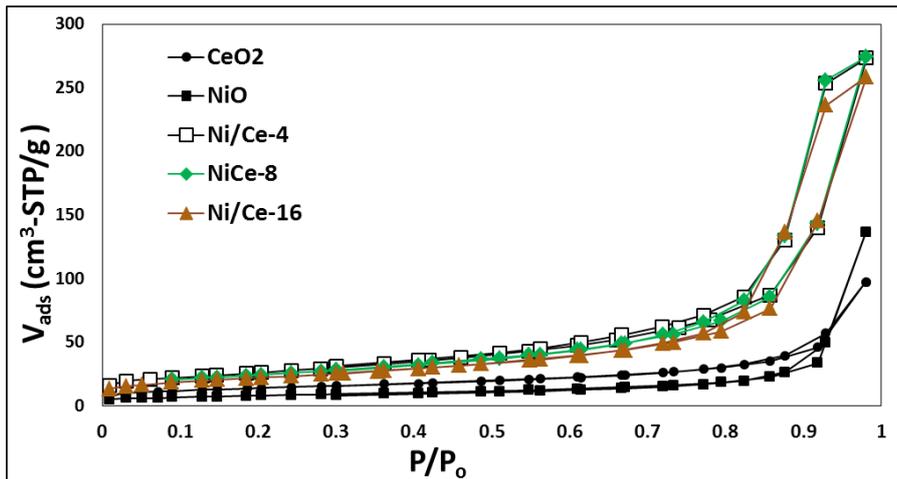


Figura 4.3. Isothermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con Ni/Ce ≥ 4 .

El cálculo de la superficie microporosa se realizó mediante el método t -plot, el cual calcula el área microporosa a partir de la dependencia lineal del volumen adsorbido de N_2 en función del espesor correspondiente a una monocapa calculada por la ecuación de Harkins y Jura [75]. El cálculo del espesor según la ecuación de Harkins y Jura se tiene la siguiente ecuación:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{0.5} \quad (4.4)$$

Donde: t = espesor (thickness) en Å y P/P_0 = la presión relativa

La superficie microporosa se calculó por la diferencia del área total (Área BET) con la correspondiente a la superficie externa que corresponde a la superficie mesoporosa. La curva correspondiente al tabular los datos de espesor (según la ecuación de Harkins y Jura) y los volúmenes adsorbidos para cada presión relativa. El rango del espesor para realizar la extrapolación de la recta se considera un curva que esta sea tangente a la curva del t -plot max que corresponde al área externa. Entonces, la pendiente de esa curva tangente es “S”. Por lo tanto, la ecuación para calcular el área externa:

$$SA_{ext} = \frac{S(\text{cm}^3/\text{g} - \text{ÅSTP}) \times (10^{10} \text{Å}/\text{m}) \times (D \text{ cm}^3 \text{ líquido}/\text{cm}^3 \text{STP})}{F \times (10^6 \text{cm}^3/\text{m}^3)} \quad (4.5)$$

Donde: F = corrección del área superficial, D = factor de corrección de densidad (cm^3 líquido/ cm^3 STP).

Entonces el área microporosa (m^2/g) es calcula a partir de la diferencias entre la Área BET y el Área Externa :

$$SA_{microporosa} = SA_{BET} - SA_{ext} \quad (4.6)$$

Se realizó el cálculo de la distribución de tamaño de poro por el método BJH en la curva de desorción [76], los valores de Área superficial y tamaño de poro se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 *Propiedades texturales de los catalizadores simples y mixtos*

Catalizador	Rel. Ni/Ce	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{meso} (m²/g)	Tamaño poro BJH (nm)
NiO	N.A.	28	2	26	25
Ni/Ce-16	16	79	5	74	19
Ni/Ce-8	8	86	6	80	18
Ni/Ce-4	4	95	4	91	15
Ni/Ce-2	2	89	4	85	15
Ni/Ce-1	1	93	2	91	16
Ni/Ce-0.5	0.5	77	1	76	13
Ni/Ce-0.2	0.2	84	5	79	13
CeO ₂	N.A	48	2	46	12

Como se muestra en la tabla 4.2 todos los catalizadores preparados son principalmente mesoporosos, ya que el área mesoporosa aporta gran parte al área BET, además los catalizadores mixtos poseen mayor área superficial que los catalizadores de óxido puros, no se evidencia una relación entre la relación molar Ni/Ce y el valor del área superficial, pero si con el tamaño de poro, esto es, a mayor contenido de Ni el tamaño de poro aumenta en los catalizadores mixtos la misma tendencia se observó en las histéresis de las isothermas de las figuras 4.2 y 4.3.

1.3. Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 8 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores puros y mixtos. Se puede apreciar que solo aparecen las fases cristalinas de NiO (JCPDS: 78-0643) tipo halita y CeO₂ (JCPDS:43-1002) tipo fluorita, ambas con celdas unitarias del tipo cubica centrada en las caras [39]; los catalizadores mixtos presentaron picos de ambas fases (composición multifásica) como se observa en la figura 4.4.

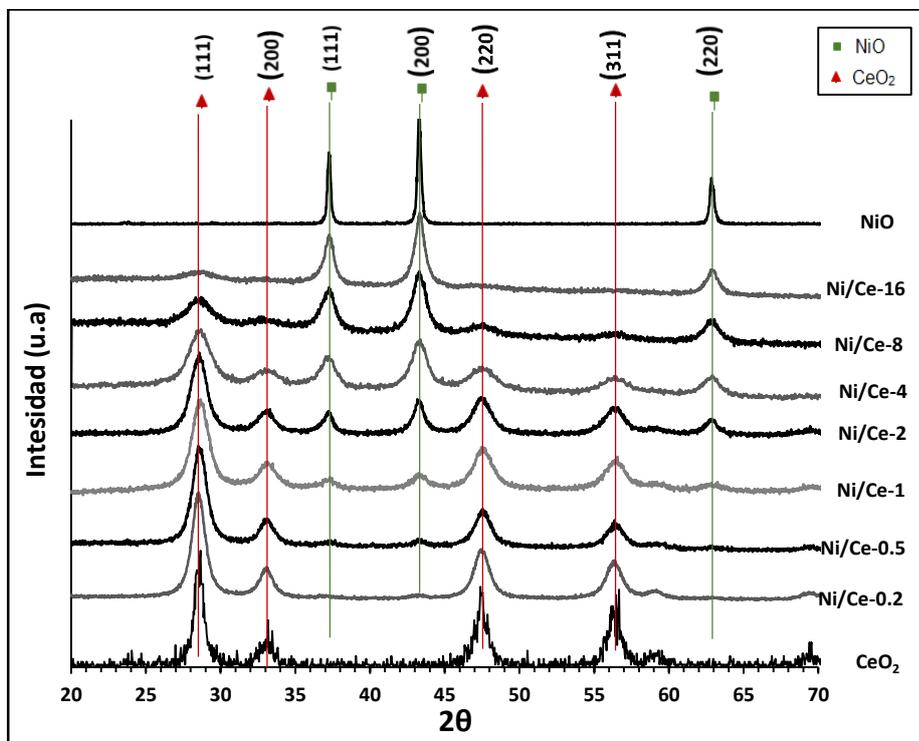


Figura 4.4. Difractogramas de XRD de los catalizadores mixtos y puros

Para realizar el cálculo del parámetro de red, se toma en cuenta la fase del NiO que presenta el pico de mayor intensidad correspondiente al plano (200) de esta fase, y la fase de CeO₂ en el plano (111) según los difractogramas de la figura 4.4. El cálculo del parámetro de red se realiza indirectamente de la siguiente manera: Primero se calcula la distancia interplanar “*d*” por la ley de Bragg, ecuación 4.7.

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.7)$$

Donde: θ es la mitad del ángulo de posición del pico más intenso (2θ) y λ es la longitud de onda.

Luego de calcular la distancia interplanar, se calcula el parámetro de red en el plano de posición 2θ con sus respectivos índices de Miller (h,k,l) según la ecuación (4.8), en este caso se considera los índices de Miller (200) para la fase de NiO con una posición angular $\sim 43.4^\circ$ y (111) para la fase de CeO₂ con una posición angular $\sim 28.6^\circ$.

$$c = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.8)$$

Donde: c es el parámetro de red, d es la distancia interplanar

En la ecuación (4.7) la distancia interplanar depende del ángulo si esta varía para un mismo plano y la longitud de onda es constante emitida por el instrumento.

La tabla 4.3 se muestra los valores del parámetro de red para los catalizadores preparados, no se observó variaciones considerables en el parámetro de red en la fase de NiO (1,1,1), lo cual sugiere que la sustitución parcial del Ni²⁺ por el Ce⁴⁺ en esta fase no ocurre, debido a que el Ce⁴⁺ (94 pm) es mucho más grande que el Ni²⁺ (78 pm), por lo que el Ce⁴⁺ no podría ingresar a la estructura del NiO y formar un óxido mixto [10,76], en contraste, el parámetro de red de la fase de CeO₂ si se observaron variaciones respecto al óxido puro cuando el catalizador presenta menor composición en Ni, este valor disminuye conforme la relación molar de Ni/Ce aumenta, es decir la composición de Ni aumenta, lo cual indicaría que la sustitución parcial del Ce⁴⁺ por el Ni²⁺ si se llevó a cabo la formación del óxido mixto Ni-Ce-O, debido a que el Ni²⁺, al poseer menor radio iónico que el Ce⁴⁺, podría ingresar a la estructura cristalina del CeO₂ sustituyendo al Ce⁴⁺. De lo anterior se

puede deducir que cuando la composición de Ni es alta el catalizador de Ni-Ce está compuesto por mezcla de las fases de NiO y CeO₂, y cuando la composición en Ce⁴⁺ es alta los catalizadores mixtos están compuestos principalmente por el CeO₂, en este caso el óxido mixto Ni-Ce-O podría haberse presentado en pequeñas cantidades que no pueden detectarse en análisis de XRD.

Tabla 4.3 Valores del Parámetro de red y tamaño de cristal de los catalizadores mixtos y puros

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	NiO tamaño cristal* (nm)	CeO ₂ tamaño cristal* (nm)	NiO parametro de red (Å)	CeO ₂ parametro de red (Å)
NiO	28	36	-	4.1752	-
Ni/Ce-16	79	17	-	4.1754	-
Ni/Ce-8	86	8.9	-	4.1754	-
Ni/Ce-4	95	7.5	4.9	4.1753	5.3672
Ni/Ce-2	89	10.7	6.8	4.1758	5.3675
Ni/Ce-1	93	6.5	6.6	4.1759	5.3539
Ni/Ce-0.5	77	-	8.0	-	5.3692
Ni/Ce-0-2	84	-	8.7	-	5.3812
CeO ₂	48	-	13	-	5.3843

Para determinar el tamaño de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{hkl})} \quad (4.9)$$

Donde, β_s es el tamaño de la cristalita, K es una magnitud adimensional cercana a 0.9 (factor de forma del cristal), T es el ancho medio del pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X [57]. Para

determinar el tamaño de cristalita se ha seleccionado el pico más intenso de cada difractograma correspondiente a los índices de Miller del NiO y el CeO₂ al igual que se hizo para el cálculo del parámetro de red, estos valores se muestran en la tabla 4.3

Como se puede observar en los difractogramas de la figura 4.4, existe un ensanchamiento en el pico de máxima intensidad de la fase CeO₂ y de NiO en los catalizadores mixtos respecto a los óxidos puros, esto se puede interpretar como la disminución del tamaño promedio de cristal de estas fases como se muestra en la tabla 4.3. Esto concuerda con los resultados de las áreas superficiales específicas obtenidas, ya que los catalizadores mixtos presentan menores tamaños de cristal y mayores áreas superficiales en comparación con los Óxidos puros los cuales poseen mayores tamaños de cristal y menor área superficial.

1.4. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

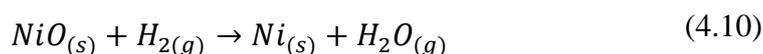
Los resultados obtenidos el análisis elemental realizado por la técnica de ICP-MS, se muestran en la tabla 4.4, los resultados teóricos comparados con los experimentales difieren menos del 10%, lo cual podría considerarse como una buena similitud, lo cual muestra que la relación molar Ni/Ce nominal se mantuvo en el proceso de preparación.

***Tabla 4.4** Resultados del análisis de metales por ICP-MS*

Catalizador	Ni mg/kg	Ce mg/Kg	Relación molar experimental	Relación molar nominal	Diferencia %
Ni/Ce-0.2	61125.2	329589.3	0.19	0.2	7%
Ni/Ce-1	236908.4	239408.8	0.99	1	1%
Ni/Ce-4	498784.7	120446.5	4.14	4	4%
Ni/Ce-16	687125.1	43584.4	15.77	16	1%

1.5. Reducción a Temperatura Programada de H₂ (TPR-H₂)

Los perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores preparados se muestran en la figura 4.5. El NiO puro presenta 2 picos a 337°C y 369°C; este perfil es consistente con la reducción de especies de Ni²⁺ (o Ni³⁺) a níquel metálico [76-77], la reducción del NiO generalmente se representa con la siguiente reacción:



Los catalizadores con una relación Ni/Ce= 4, 2, 1, 0,5 y 0,2, se observa preferencialmente 3 picos de reducción entre 245°C , otro a 355°C y un hombro alrededor de 300-320°C; el pico de reducción a 245°C está relacionado con la reducción de especies de oxígeno adsorbidas [10-78]. Generalmente se propone que la formación del enlace Ni-Ce-O en el óxido mixto Ce_{1-x}Ni_xO por la incorporación del ion Ni²⁺ dentro de la red del CeO₂ , lo cual conduce a la generación de vacantes de oxígeno, por lo tanto, especies de oxígeno muy reactivas serían formadas, las cuales son fácilmente reducibles y puede estar relacionado con el consumo de H₂ a baja temperatura [10], mientras que el hombro entre 300-320°C y el pico a 355°C son atribuibles a especies Ni²⁺ [39], Cabe destacar la concordancia entre los resultados del TPH-H₂ y los del XRD , ya que ambos evidencian la formación parcial del óxido mixto cuando la composición en Ce es alta. Es necesario indicar que en los TPR de los catalizadores Ni/Ce-8 y Ni/Ce-16, el pico que se observa a 355°C se desplaza a temperaturas mayores cuando el contenido de Ce es menor, lo que indica que pequeñas cantidades de cerio modifica la naturaleza de las especies de Ni en el los catalizadores . En el TPR del CeO₂ puro aparecen un pico de baja intensidad característico de consumo de H₂ a 490 °C, asociado con la

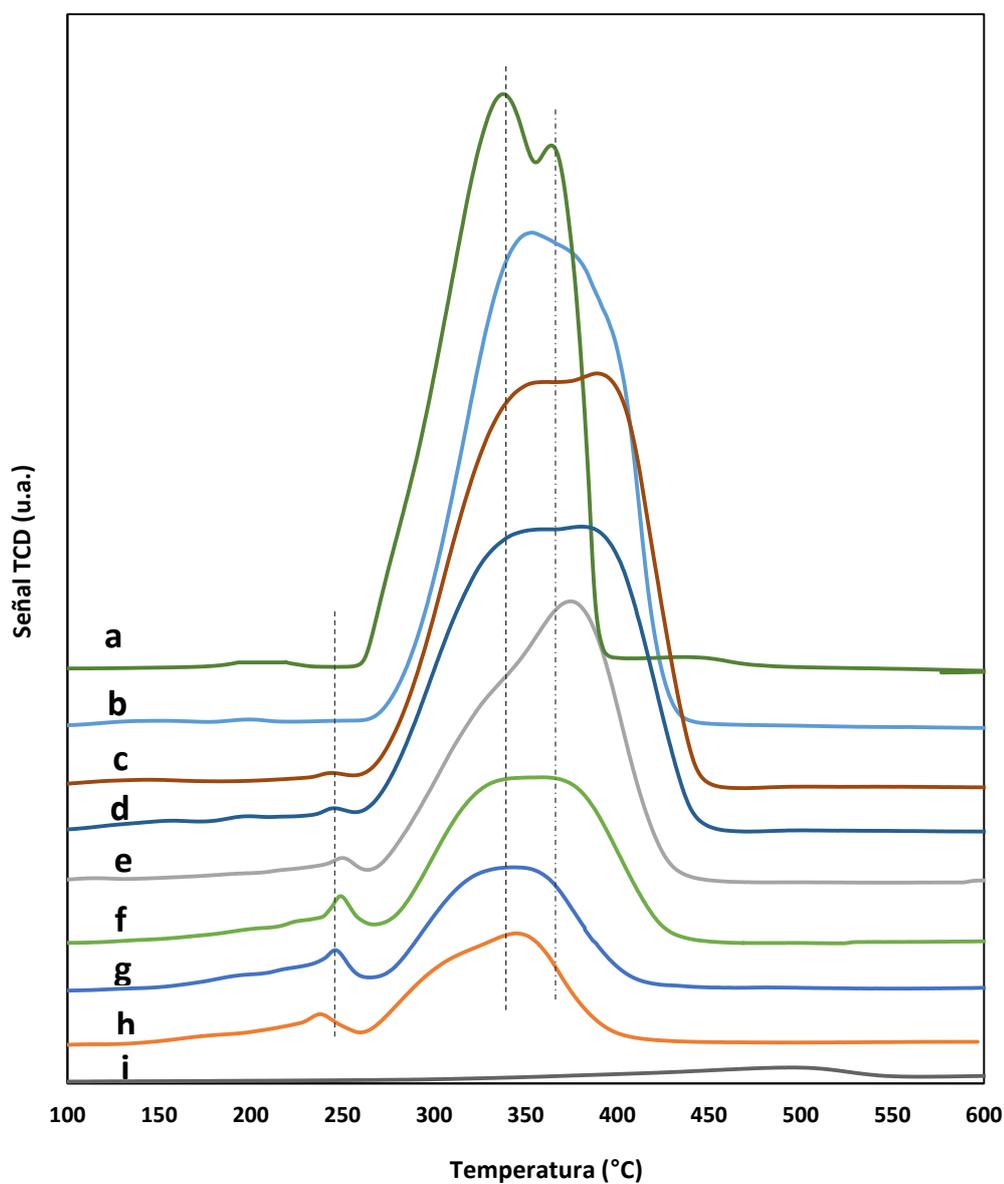


Figura. 4.5: Perfiles H₂-TPR de catalizadores preparados por gel-coprecipitación : a)NiO ,b)Ni/Ce-16, c)Ni/Ce-8, d)Ni/Ce-4 ,e)Ni/Ce-2 , f)Ni/Ce-1 ,g)Ni/Ce-0.5 , h)Ni/Ce-0.2 i)CeO₂ .

reducción de óxido de Ce no estequiométrico superficial [79], además se observa la aparición leve de un pico más allá de los 600°C (está afuera del rango de estudio), probablemente relacionado con la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ bulk, característico de una estructura cristalina tipo fluorita [80].

El consumo de H₂ de los catalizadores se muestra en la tabla 4.4 tomando en cuenta la ecuación 4.10 y el consumo de H₂ obtenido a partir por medio del software ChemiSoft TPx #272, en la cual se observa que el consumo de H₂ es linealmente dependiente del porcentaje en masa del NiO en el catalizador, esto demuestra que el NiO es consumido en su totalidad en los experimentos de TPR-H₂ [25].

Tabla 4.5 Cálculo del consumo hidrógeno (TPR-H₂) de los catalizadores preparados.

Catalizador	Contenido de NiO (W% NiO)	Consumo de H ₂ experimental (mL.g ⁻¹)
NiO	100	305.3
Ni/Ce-16	87.4	272.85
Ni/Ce-8	77.6	232.36
Ni/Ce-4	63.4	194.93
Ni/Ce-2	46.5	134.08
Ni/Ce-1	30.3	93.05
Ni/Ce-0.5	17.8	50.49
Ni/Ce-0.2	8	22.75

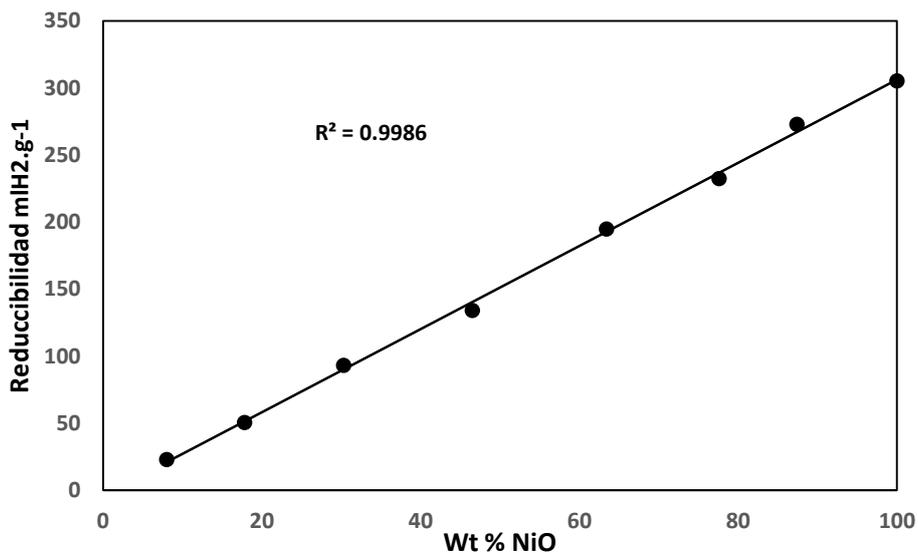


Figura. 4.6: Consumo de hidrogeno obtenido en los experimentos de TPR-H₂ vs Wt% NiO en los catalizadores.

1.6.Desorción a temperatura programada con NH₃ (TPD-NH₃)

Los termogramas de desorción de NH₃ se muestran en la figura 4.7, en base a las temperaturas en las cuales el NH₃ desorbe se pueden identificar 2 tipos de sitios ácidos los cuales se nombraran de la siguiente forma: los tipos A (sitios ácidos débiles) que desorben a temperaturas menores de 200°C y los tipos B (sitios ácidos fuertes) que desorben a temperaturas mayores de 400°C. La técnica TPD-NH₃ nos permite conocer la naturaleza de los sitios ácidos (tipo Bronsted o Lewis) [39],

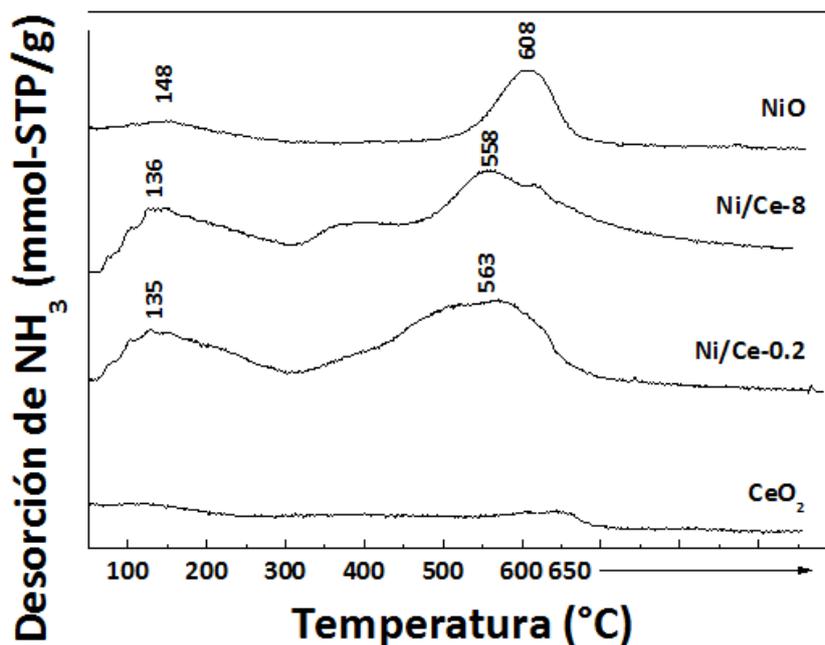


Figura 4.7. Perfiles de TPD-NH₃ de los catalizadores mixtos y de los óxidos simples de NiO y CeO₂.

Se observa en la figura 4.7 que al igual que el NiO, los catalizadores mixtos presentan perfiles similares a diferencia del CeO₂ en el cual pequeñas cantidades de NH₃ es desorbida, indicando que el CO₂ no tiene características ácidas apreciables [81], esto se muestra en la tabla 4.5, lo cual indicaría que la ácidos de los catalizadores mixtos se debe a la presencia del NiO en estos, pero a diferencia del NiO los catalizadores mixtos presentan en mayor proporción sitios ácidos débiles que los fuertes lo cual se representa por la relación los sitios ácidos A/B en la tabla 4.5.

Tabla 4.6. *Propiedades ácidas de los catalizadores mixtos y puros.*

Catalizadores	Sitios ácidos (mmol NH ₃ -STP/g)*		
	A	B	A/B
	<200°C	<400°C	
NiO	2	16	0.13
Ni/Ce-8	10	25	0.4
Ni/Ce-0.2	11	23	0.47
CeO ₂	0	3	-

*El cálculo de los sitios ácidos de muestra en el Anexo A.6.

En la tabla 4.6, se presenta la distribución de los sitios ácidos sobre el área superficial del catalizador. Los catalizadores mixtos presentan poca distribución de los sitios ácidos en su superficie, respecto al NiO.

Tabla 4.7. *Propiedades ácidas de los catalizadores mixtos y puros por superficie.*

Catalizadores	Sitios ácidos Totales (mmol NH ₃ -STP)	Total/S _{BET}
NiO	18	0.64
Ni/Ce-8	24	0.27
Ni/Ce-0.2	25	0.29
CeO ₂	3	0.06

1.7. Desorción a temperatura programada de Oxígeno (TPD-O₂)

Los termogramas de TPD-O₂ se muestra en la figura 4.8, cuatro especies de oxígeno adsorbido en los metales de transición como el NiO han sido descritos en la literatura [49]. Estas especies las cuales desorben según el incremento de temperatura, corresponde para el O₂(α alrededor de 30°C) ,O₂⁻ (β <360°C) y O⁻ (γ en 380°C -490°C) y δ > 600°C) .En nuestro caso se identificó 3 picos relacionados a 3 especies de oxígeno en el óxido de níquel de los cuales los lábiles (beta) están relacionados a la oxidación no selectiva, y los menos lábiles (delta) con la oxidación selectiva ; además se puede observar que el Ce presente en el catalizador inclusive en baja composición (Ni/Ce-8 y Ni/Ce-16) puede modificar la distribución de estas especies aumentando los tipos delta en comparación de los beta , lo cual favorecería a la selectividad [32]

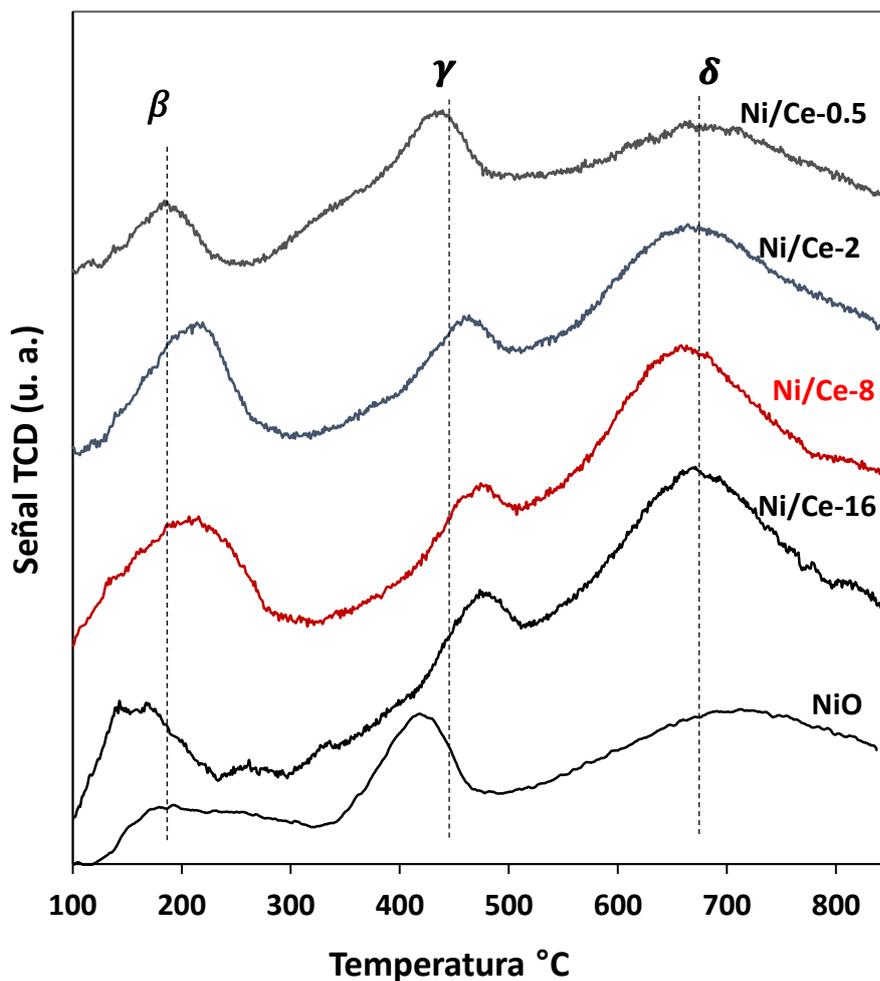


Figura 4.8 Perfiles de TPD-O₂ de los catalizadores mixtos y el óxido simple de NiO .

En la tabla 4.7 se muestran las temperaturas de los picos de los termogramas de la figura 4.8 y en la tabla 4.8 se muestran las áreas de los picos de estos termogramas , cabe señalar que los catalizadores que presentan menor composición en Ce (Ni/Ce-16 y Ni/Ce-8) presentan mayor valor en las áreas de especies de oxígeno δ en comparación con el NiO.

Tabla 4.8. *Temperatura de desorción de las especies de oxígeno de los catalizadores mixtos y del NiO.*

Catalizador	Temperatura (°C)		
	β	γ	δ
Ni/Ce-0.5	200	433	~678
Ni/Ce-2	209	463	671
Ni/Ce-8	209	469	661
Ni/Ce-16	156	482	678
NiO	~189	409	~715

Tabla 4.9. *Área de los picos obtenidos de los termogramas de TPD-O₂*

Catalizador	Especies de oxígeno (Area $\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}$)		
	β	γ	δ
NiO	0.044	0.091	0.252
Ni/Ce-16	0.098	0.128	0.696
Ni/Ce-8	0.111	0.095	0.538
Ni/Ce-2	0.084	0.078	0.398
Ni/Ce-0.5	0.035	0.103	0.277

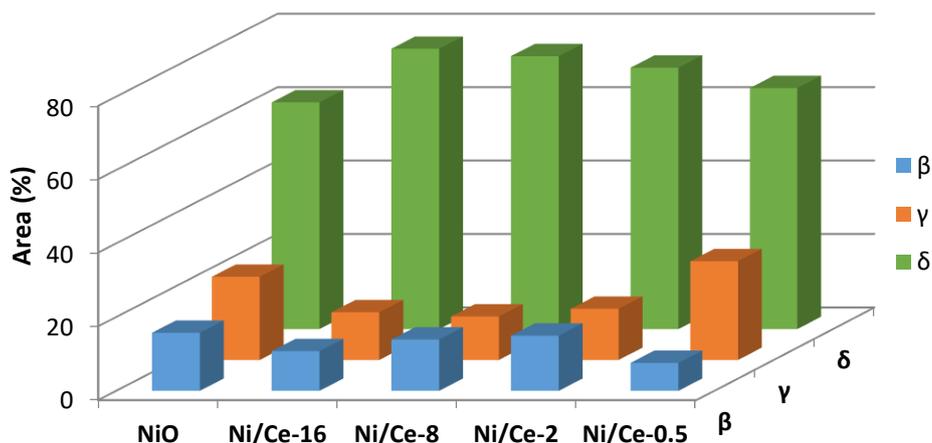


Figura 4.9. Porcentaje en área de los picos de las especies de oxígeno obtenidos de los termogramas de TPD- O_2 de los catalizadores mixtos y el óxido simple de NiO .

En la figura 4.9 se muestra las el porcentaje en área de cada especie de oxígeno respecto al total de ellas para cada catalizador, lo cual puede brindar información de la proporción en la cual dicha especie de oxígeno está presente en el catalizador; en nuestro caso , la especie δ es la que posee mayor presencia, esto posiblemente se deba a la utilización del Ácido Oxálico en la preparación como se explicó en el capítulo 3 Sección 2.2 el efecto que posee el agente precipitante en las especies de oxígeno , además se puede apreciar que los catalizadores mixtos presentan mayor proporción de la especie de oxígeno nucleofílica δ (del 67-77%) a diferencia del NiO (66%) y a menor sea la composición en Ce del catalizador mayor es la proporción de especie δ , es decir el Ni/Ce-16 presenta el mayor porcentaje de la especie δ (77%) y el Ni/Ce-0.5 (67%) el menor. En forma general se podría decir que en los catalizadores mixtos el favorecimiento a las especies nucleofílicas δ respecto a las electrofílicas β es mayor que en el caso del NiO .

2. Actividad catalítica en la reacción ODH

La actividad de los catalizadores basados en óxidos de níquel y cerio en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiado bajo las condiciones de temperatura entre 200°C y 350°C con una relación de W/F constante (0.48 g.s.mL⁻¹). Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los únicos productos detectados en todos los catalizadores. Las pérdidas de carbono observados en este trabajo no superaron el 5% según [44].

En la figura 4.10 se muestra la variación de la conversión con la temperatura de reacción. Se observa que el catalizador que posee menor conversión es el CeO₂, el catalizador NiO presenta una conversión intermedia y los catalizadores mixtos, poseen mayor conversión que los óxidos puros en el rango de 200°C a 300°C, siendo la muestra Ni/Ce-8 el que presenta mayor conversión incluso a bajas temperaturas (200°C). Esta mayor conversión de los catalizadores mixtos no solamente se debe a un aumento del área superficial, tamaños de cristal más pequeños, sino también a la posible modificación de la naturaleza de los sitios activos Ni producidos por la presencia de pequeñas cantidades de Ce, que se verificó por el análisis TPR.

Para temperaturas mayores de 300°C, los catalizadores mixtos presentaron una disminución en la conversión de etano, aparentemente debido a la desactivación que puede ser producida por la formación de CO y/o C (coque) que se pudo formar por la combustión del etano o del etileno, como apuntan algunos autores [82].

En la figura 4.11 se muestra la variación de la selectividad a etileno respecto a la conversión de etano a 300°C. Solo los catalizadores NiO y Ni/Ce-8 presenta un ligera variación de la selectividad con la conversión, que sugiere que el etileno formado en el rango de conversión estudiado es estable respecto a formación de CO y al menos no se descompone [40], en cambio en la muestra Ni/Ce-0.2 presenta una clara disminución de la selectividad con la conversión, que indicaría que no es estable en las condiciones estudiadas [77].

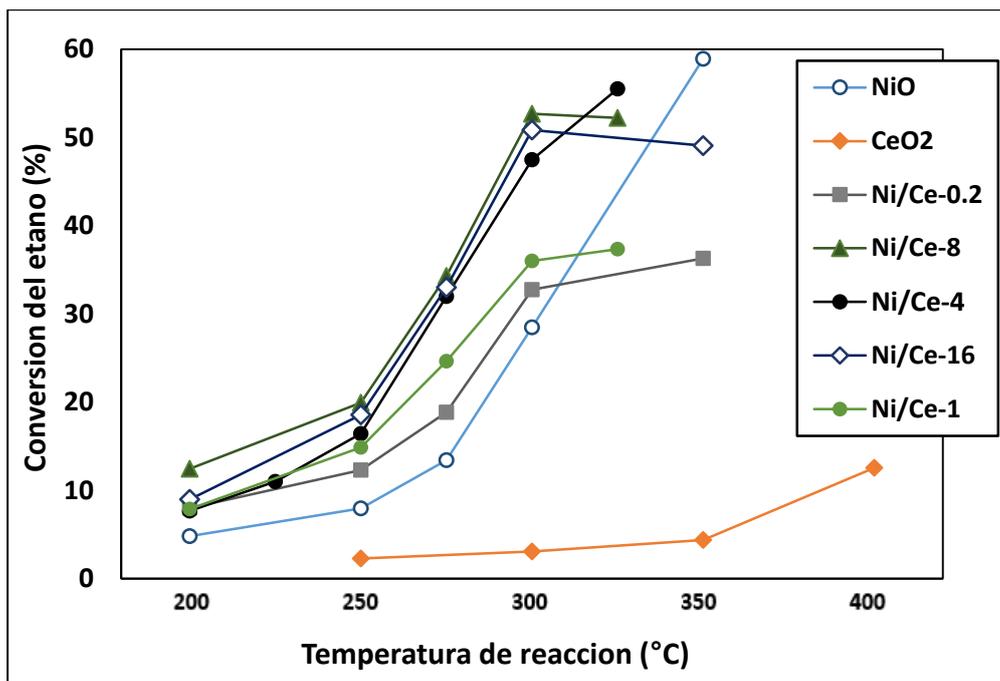


Figura 4.10. Variación de la conversión respecto a temperatura de reacción. (condiciones de reacción: Rango de $T = 200\text{-}350^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$ y $W/F = 0.48 \text{ g.s/mL}$ constante)

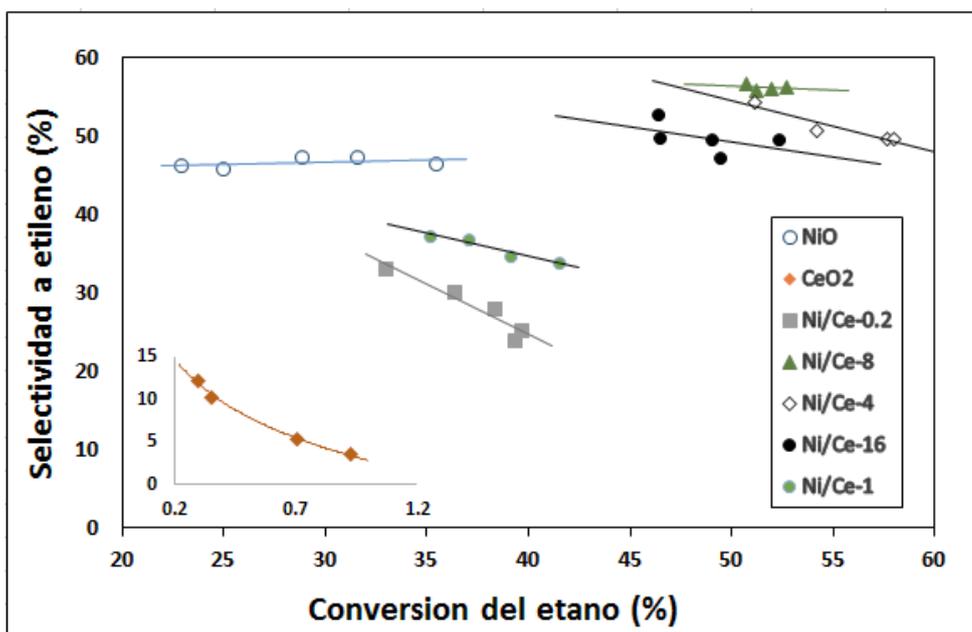


Figura 4.11. Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano a 300°C (condiciones de reacción: $T = 300^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$).

En la tabla 4.9 se puede comparar el comportamiento de los catalizadores a las temperaturas de reacción de 275°C y 300°C (W/F =0.48 gs/mL), respectivamente. En cualquier caso los catalizadores mixtos poseen mayor conversión que los puros, principalmente el Ni/Ce-8 presenta la mayor conversión y selectividad.

Tabla 4.10. Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: $T = \text{variable}$, $W/F = 0.48 \text{ gs/mL}$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).

Catalizadores	275°C		300°C	
	Conversión (%)	Selectividad (%)	Conversión (%)	Selectividad (%)
NiO	13.4	40.6	28.5	53.1
Ni/Ce-16	32.9	33.4	50.8	39.6
Ni/Ce-8	32.3	46.4	52.7	56.8
Ni/Ce-4	31.9	44.2	51.49	51.3
Ni/Ce-2	25.3	35.2	38.4	38.7
Ni/Ce-1	24.6	33.8	36.0	36.8
Ni/Ce-0.5	23.1	25.6	34.3	28.5
Ni/Ce-0.2	22.9	16.2	32.8	12.4
CeO ₂	2.7	7.8	3.1	8.4

La eficiencia de los catalizadores mixtos de óxidos de Ni-Ce preparados , principalmente el Ni/Ce-8, se debe posiblemente a las propiedades redox, el termograma H₂-TPR muestra que la reductibilidad (que se relaciona con la capacidad de extraer átomos de H) disminuye de la siguiente forma NiO > Ni/Ce-0.2 > Ni/Ce-0.5 > Ni/Ce-1 > Ni/Ce-2 y Ni/Ce-4 > Ni/Ce-16 > Ni/Ce-8, el aumento de la selectividad se puede relacionar con la disminución de la

reducibilidad de los sitios activos de Ni, lo cual permite la extracción del H sin una combustión completa del sustrato, como presenta el Ni/Ce-8.,

semejante al comportamiento observado en los catalizadores de Ni-Nb [25,32]. En cambio para catalizadores con Ni/Ce <4, los termogramas H₂-TPR muestran que la reducibilidad es mayor que la observada en Ni/Ce-8 y Ni/Ce-16 y son similares al NiO (en temperatura de reducción). Esto podría explicarse considerando la presencia de NiO y una fase CeO₂ que contiene especies de Ni con Ce_xNi_{1-x}O, lo cual se dedujo del análisis de XRD, además en casos similares la presencia del Ce_xNi_{1-x}O ha sido propuesto por Shan et al. [73].

La acidez está relacionada con la selectividad y actividad de los catalizadores en ODH, como se sabe no es conveniente la presencia de sitios ácidos fuertes, que según la técnica de TPD-NH₃ es donde el NH₃ que desorbe a altas temperaturas, ya que estos sitios tienen mucha afinidad con las olefinas [3], la presencia de Ce en los catalizadores mixtos de Ni-Ce favorece la formación de sitios ácidos débiles en comparación con los fuertes, esto puede favorecer al desarrollo de la reacción de ODH evitando la re-adsorción del etileno.

Los experimentos TPD-O₂ explican claramente las modificaciones de las especies de oxígeno presente en los catalizadores preparados; como se observó en la tabla 4.8 incorporaciones de pequeñas cantidades de Ce favorece la formación de especies menos lábiles δ las cuales podrían ser responsables de la mayor selectividad de los catalizadores con menor contenido de Ce (Ni/Ce >4), situación diferente se produce con un contenido alto de Ce que favorece a la formación de especies lábiles como β las cuales se relaciona con procesos de oxidación no selectiva [32], cabe resaltar que al no haberse evidenciado la incorporación del Ce⁴⁺ a la estructura del NiO, según los difractogramas de XRD, el efecto sinérgico de las fases de NiO y CeO₂ es una de las posibles explicaciones de estas modificaciones observadas en el análisis de TPD-O₂.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

1. Conclusiones

- 1.1. El catalizador Ni/Ce-8 preparado por el método de gel-coprecipitación utilizando como agente precipitante ácido oxálico, mostraron la mejor actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno, en relación con los demás catalizadores preparados. La conversión obtenida para este catalizador fue de 52% a un W/F constante (0.48 g.s.mL^{-1}) y la selectividad en función de la conversión de etano se obtuvieron variando la relación W/F desde 0.200 hasta 1.200 g.s/mL en el cual se obtuvo un valor de selectividad de 49% a 300°C .

- 1.2. Los termogramas TGA de los oxalatos indicaron que los productos finales fueron óxidos metálicos. Los catalizadores mixtos presentaron mayor área superficial específica ($77\text{-}94 \text{ m}^2/\text{g}$) que los óxidos puros NiO y CeO_2 ($27\text{-}47 \text{ m}^2/\text{g}$). Los termogramas H_2 -TPR evidenciaron la existencia de modificaciones en la naturaleza de los sitios reducibles inclusive con pequeñas composiciones de Ce, además estos sugieren la presencia de especies tipo $\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ para los catalizadores $\text{Ni/Ce} \leq 4$. Los difractogramas XRD de los catalizadores con relación molar $\text{Ni/Ce} \geq 4$ evidenciaron que estos presentan una segregación de fases y cuando $\text{Ni/Ce} \leq 2$ existe además el óxido mixto $\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$. Los termogramas TPD- NH_3 mostraron que pequeñas cantidades de Ce puede reducir la acidez del NiO, favoreciendo a la presencia de sitios ácidos débiles en vez de los fuertes. Los termogramas TPD- O_2 evidenciaron la presencia de tres especies de oxígenos. La incorporación de Ce en la preparación disminuyó las especies lábiles e incrementó las menos lábiles (más selectivas).

- 1.3. La mejora en la actividad en los catalizadores mixtas podría deberse al aumento del área superficial, disminución del tamaño de cristal y disminución del carácter reductor, en el caso de la selectividad, la mejora de los catalizadores con $Ni/Ce \geq 4$ podría atribuirse a la disminución de su carácter ácido, pero principalmente la reducción de las especies de oxígeno lábiles β y el aumento de las especies menos lábiles δ que evidencia interacción sinérgica de las fases NiO-CeO₂.

2. Recomendaciones

- 2.1. Realizar caracterizaciones a los catalizadores después de llevarse a cabo la reacción de ODH para confirmar la formación de C y CO, los cuales pueden ser responsables de desactivación, así como monitorear la disminución del área superficial para evaluar el tiempo de vida útil del catalizador. La evaluación catalítica se debe de realizar con concentraciones de gases que se aproximen a la escala industrial, como por ejemplo de 10% C₂H₆, 10% O₂ y 80% He.
- 2.2. Para conocer el proceso de reoxidación de los sitios de Ni es necesario evaluar el proceso de intercambio de oxígeno del bulk del catalizador hacia su superficie (proceso por el cual el CeO₂ es conocido), una técnica que podría brindar información respecto a este proceso es el intercambio isotópico de Oxígeno a temperatura programa (TPIE).
- 2.3. Para el estudio del mecanismo de reacción se debe de realizar experimentos cinéticos los cuales se realizan variando los siguientes parámetros: concentración de los gases (C₂H₆ y O₂), temperatura de reacción en el rango de 200-300°C y la relación W/F (tiempo de contacto), posteriormente los datos obtenidos son evaluados por medio de la simulación de dicho mecanismo utilizando el programas como *Scientist*.

- 2.4.** Sintetizar los catalizadores másicos soportados de Ni-Ce sobre diferentes soportes como γ -Al₂O₃, TiO₂, además del uso de soportes con estructuras jerarquizadas , los cuales podrían mejorar la conversión y selectividad de los catalizadores másicos.

Referencias bibliográficas

1. R. Brelsford,(2014). “Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth”, *Oil & Gas Journal*, 90-91.
2. T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, (2008), “Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs”, *Energy*, 33, 817-833.
3. C.A. Gartner, A. C. van Veen, and J. A. Lercher ,(2013); “Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects” ; *ChemCatChem* ,5(11), pages 3196–3217.
4. Osinergmin,(29 de junio de 2017),”Composición del gas natural de Camisea”, http://www.osinerg.gob.pe:8888/SPH/html/gas_natural/cultura_gas_natural/prevencion_datos utiles/prevencion_composicion_gas.htm.
5. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola,(2007) Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?, *Catalysis Today* ,127,1–4,113-131.
6. T. Blasco , J. M. Lopez Nieto,(2004), “Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts” ,*Applied Catalysis A*, 252 ,428-438.
7. P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez,(2004); “Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTaNbO mixed metal oxide catalysts”; *Journal of Catalysis*, 225,428–438.
8. B Solsona, M.I Vázquez, F Ivars, A Dejoz,2007, “Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo–V–Nb–Te mixed-oxide catalysts”, *Journal of Catalysis*, 252(2), Pages 271-280.
9. Heracleous E., Lemonidou A. A, (2010). “Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me”, *Journal of Catalysis*. ; 270: pp. 67-75.
10. Young-Mei L, Lu-Cun W, Miao C, Jie X, Yong C, He-Yong H, Kang-Nian Fan,(2009), “Highly Selective Ce–Ni–O Catalysts for Efficient Low

- Temperature Oxidative Dehydrogenation of Propane”, *Catalysis Letters*, 130, 3, 350-354.
11. P Boizumault-Moriceau, A Pennequin, B Grzybowska, Y Barbaux , (2003), “Oxidative dehydrogenation of propane on Ni-Ce-O oxide: effect of the preparation method, effect of potassium addition and physical characterization”, *Applied Catalysis A: General*, 245, 1, 2003, 55-67.
 12. Landon J., Demeter E., (2012). Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes, *ACS Catalysis*. ; 2: pp. 1793–1801.
 13. H. Zimmermann, R. Walzl, (2000), “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, (págs. 135-178), Wiley-VCH, Weinheim.
 14. A.S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, E. Ranzi,(1999), “High Selectivities to Ethylene by Partial Oxidation of Ethane” ,*Science*, 285, 712.
 15. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, (2001) Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis A: General* , 221, 397-419.
 16. M. Stocker, (2008), “Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials” *Angew. Chem*, 47, 9200.
 17. J. D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartze, M. Volland, R. Diercks, (2007), “Cambio de materias primas en la industria química”. *Chemie Ingenieur Technik.*, 79, 521
 18. J.L.G . Fierro, (2005), “*Metal Oxides: Chemistry and Applications*”, CRC EXPRESS, pag 492
 19. M. M. Barsan ; F.C.Thyrion;(2003), “Kinetic study of oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Co molybdate catalyst” .*Catalysis. Today* ,81 ,159.
 20. J.D. Michaels ,D.L Stern , R.K. Grasselli; (1996), “Oxydehydrogenation of propane over Mg-V-Sb-oxide catalysts” ; *Catalysis . Letters* . ,42,135.
 21. Bielanski, A. and Haber,(1979), “Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides”, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 1979, 19, 1–41.

22. Grasselli, R.K. and Burrington, J.D.,(1981), “Selective oxidation and ammoxidation of propylene by heterogeneous catalysis”. *Advances in Catalysis.* , 30, 133–163.
23. Gellings, P.J. and Bouwmeester, H.J.M. (2000) “Solid state aspects of oxidation catalysts. *Catalysis. Today* 2000, 58, 1–5.
24. Barbaux, Y., Elamrani, A., and Bonnelle, J.-P. (1987), “Catalytic oxidation of methane on MoO₃–SiO₂ : mechanism of oxidation with O₂ and N₂O studied by surface potential measurements”. *Catalysis. Today* 1987, 1, 147–156.
25. E. Heracleous, A. A. Lemonidou, (2006), “Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance”, *Journal of Catalysis*, 237, 162
26. J. A. Lercher, F. N. Naraschewski, (2011), “Nanostructured Catalysts—Selective Oxidations”, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, pp. 5.
27. T. Xie, K. B. McAuley, J. C. C. Hsu, D. W. Bacon, (1994), “Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 33, 449.
28. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, (2006), “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering”, *Chemical Reviews*, 106, 4044.
29. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, (2001), “Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO₃/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis.* , 198, 232 .
30. P. Viparelli, P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, J. C. Volta, (1999), “Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts” ,*Applied. Catalysis. A* 1999, 184, 291.
31. Bielanski, A. and Haber,(1979), “Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides”, *Catalysis Reviews-Science and Engineering.* 1979, 19, 1–41.

32. B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, (2010); “Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation”, *Applied Catalysis A: General*, 390, 200, 148–157.
33. Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, (2015), “On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies”, *Journal of Catalysis*, 322, ,118-129.
34. H.H. Kung, (1994), “Oxidative Dehydrogenation of Light (C2 to C4) Alkanes” *Advances in Catalysis.*, 40, 1.
35. F. Cavani, F. Trifiró, (1995), “The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins”, *Catalysis Today* 24, 307.
36. E. Morales, J.H. Lunsford, (1989), “Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst”, *Journal of Catalysis*. 118, 255.
37. Y. Liu, (2002), *US Patent n°6 436 871 , 6 417 422* , Symyx Technologies.
38. Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2012). Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x catalyst. *Chemical Engineering Science*, 84(8): pp. 48-56.
39. B. Solsona B., Concepción P., Demicol B., Hernández S., Delgado J.J., Calvino J.J., López Nieto J.M., (2012). Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts, *Journal of Catalysis*. 295: 104-114.
40. B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, (2012) , “Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂ -promoted NiO catalysts”. *Journal. Catalysis*. 295, 104.
41. B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vázquez,(2011), *Journal.of Catalysis*. 280, 28.
42. Y. Wu, J. Gao, Y. He, T. Wu,(2012), *Applied Surface Science*. 258, 4922.
43. Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, (2014),“A study of Ni–Al–O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene”, *Applied Catalysis A: General*, 471, 107-117.

44. Smoláková, L., Botková, Š. & Čapek, L., (2013). Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(10): 1905-1913.
45. B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vázquez ; (2011), “Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni–W–O mixed metal oxide catalysts”; *Journal of Catalysis*, 280, I 1, 28-39.
46. Julian R. H. Ross, (2012), “*Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*”,(1 ed) , UE.,ELSEVIER B. V., 97-112.
47. Hirsra M. Torres Galvis and Krijn P. de Jong, (2013), “Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review”, *ACS Catalysis*, 3, pp. 2130-2149.
48. Y. Yao, D.J. Graziano, M. Riddle, (2016), “ Prospective Energy Analysis of Emerging Technology Options for the United States Ethylene Industry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (12), 3493–3505.
49. M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Seiyama, (1976), “Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. 1. Chemisorption of oxygen on nickel oxide”, *Journal of Physical Chemistry A*, 80 (18), pp 1989–1994.
50. A. Trovarelli, (2002), “*Catalysis by Ceria and Related Materials*”, (2 Ed), Imperial College Press, 407-409.
51. A.Trovarelli, C. Leitenburg, M Boaro, G. Dolcetti, (1999), “The utilization of ceria in industrial catalysis”, *Catalysis Today*, 50, 2 1999, 353-367.
52. A.Trovarelli, C. Leitenburg, M Boaro, G. Dolcetti,(2001), “Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts”, *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324, 584-591.
53. R. X. Valenzuela, G. Bueno, V. Cortes Corberan, Y. Xu, (2000), “Selective oxide hydrogenation of ethane with CO₂ over CeO₂-based catalysts”, *Catalysis Today*, 61, 1–4, 43-48.

54. M.Machli, C.Boudouris, S.Gaabb, J.Find, A.A.Lemonidou, J.A.Lercher,(2006) , “Kinetic modelling of the gas phase ethane and propane oxidative dehydrogenation” ,*Catalysis Today*, 112, 1–4, 53-59.
55. D.Jing ,Sun Qia, Zhang Yulong ,Chen Songying, Wu Dong ,(1996), “A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods” , *Applied Catalysis A: General* , 139, 1–2, 75-85.
56. X.R. Zhang, L.C. Wang, C. Z. Yao, Y. Cao, W.L. Dai, H. Y. He, and K.N. Fan, (2005), “A highly efficient Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst via gel-coprecipitation of oxalate precursors for low-temperature steam reforming of methanol”, *Catalysis Letters*. 102, 3–4 .
57. Y. Altaş, H. Tel , (2001), “Structural and thermal investigations on cerium oxalate and derived oxide powders for the preparation of (Th,Ce)O₂ pellets”, *Journal of Nuclear Materials*, 298, 3, 316-320.
58. S. B. Bagherzadeh, M. Haghghi, N. Rahemi,(2017) “Novel oxalate gel coprecipitation synthesis of ZrO₂-CeO₂-promoted CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst for fuel cell-grade hydrogen production from methanol: Influence of ceria-zirconia loading”, *Energy Conversion and Management*, 134, 88-102
59. Webb P. A., Orr C.; contributors Camp R. W., Olivier J. P., Yunes S, (1997). *Analytical methods in fine particle technology*, Norcross: Micromeritics. Chapter 3.
60. Malet P., Caballero A., (1988). The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.*; 84 (7): pp. 2369-2375.
61. Varian, “*Manual de requerimientos de filtros de gas para el instrumento, Varian 450 GC Gas chromatograph*”,(1 ed). Numero de serie: GC 09075060.
62. Bortolozzi J. P., Weiss T., Gutierrez L. B., Ulla M. A, (2014). Comparison of Ni and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in granulated and structured forms: Their

possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction, *Chemical Engineering Journal*; 246: pp. 343-352.

63. M.Hurtado,(2016), tesis de licenciatura “*Preparacion de catalizadores basados en oxido mixtos de niquel (II) y hierro (III) para la deshidrogenacion oxidativa del etano*”, Universidad Nacional de Ingenieria, Lima ,Perú .
64. D. K. Kim, K. Stöwe, F. Müller, W. F. Maier ;(2007),“Mechanistic study of the unusual catalytic properties of a new Ni single bond Ce mixed oxide for the CO₂ reforming of methane” ; *Journal of Catalysis*, 247, 1, 101-111.
65. N. Yisup, Y. Cao, W. Feng, Wei-Lin Dai and Kang-Nian Fan; (2005), “Catalytic oxidation of methane over novel Ce–Ni–O mixed oxide catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation”; *Catalysis Letters* 99, 3–4.
66. E. W. Farland , Horia Meltiu.(2013), “Catalysis by doped Oxides”, *Chemical Reviews*, 113 , 4391–4427.
67. Y. Ma, Q. Suna, D. Wub, W. Fanb, Y. Zhangc, J. Denga, (1998), “A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation”, *Applied. Catalysis A: General* 171, 45-55.
68. Nenglin Cheng,(1994), “*Solvent Handbook*”, Chemical Industrial Press, Beijing, pp. 284, 751, 799, 896.
69. Brinker C., Scherer G,(1990), “*Sol-Gel Science*” ,*EE.UU.* , Academic Press.
70. Zhimeng X. Li X, Li D. H. Xudong S. Takayasu I. Takamasa I. , (2008) , “Nanocrystalline Scandia Powders Via Oxalate Precipitation: The Effects of Solvent and Solution pH”, *Journal of American Ceramic Society* , 91 (2) 603–606.
71. Livage J., Henry M., Sanchez C., (1988), “Sol-Gel chemistry of transition metal oxides”, *Progress in Solid State Chemistry*,18 (4) 259-341.
72. Rao C. N. R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. , (2004), “Metal Carboxylates with Open Architectures”, *Angewandte Chemie*, 43, 1466 – 1496.

73. Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, (1997), “A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties” , *Applied Catalysis A: General* 158, 105-120.
74. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska,(1985), “Reporting physisorption data for gas/solid systems” *Pure and Applied Chemistry*. 57 , 603.
75. W. Harkins, G. Jura,(1943), “An Absolute Method for the Determination of the Area of a Fine Crystalline Powder”, *Journal of Chemical Physics* 11, 430.
76. T. Takeguchi, S. Furukawa, M. Inoue, (2001), “Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂–ZrO₂ Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO₂–ZrO₂ Catalysts for Partial Oxidation of Methane ” *Journal of Catalysis*. 202, 14–24.
77. J. T. Richardson, B.Turk, M.V.Twigg, (1996), “Reduction of model steam reforming catalysts: effect of oxide additives”, *Applied Catalysis A: General*, 148, 97–112.
78. W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li., (2003) ,“Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation”, *Applied Catalysis A: General*,246, 1–9.
79. M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Graziani, (2001), “Oxygen Storage Behavior of Ceria–Zirconia-Based Catalysts in the Presence of SO₂”, *Topics in Catalysis*, 16: 299-306.
80. G. Picasso, R. Cruz, M. Sun Kou ,(2015), “Preparation by co-precipitation of Ce–Mn based catalysts for combustion of n-hexane”, *Materials Research Bulletin*, 70, 621-632.
81. Y. Shen ,D. Zheng ,B. Yang ,S. Ni ,S. Zhu , (2012), "Synergetic catalysis of ceria and titania for selective reduction of NO",*Journal of Rare Earths*, V30, . 5, 431.
82. Barbosa A. L., (2002), Tesis doctoral: “*Estudio de la combustión de metano sobre catalizadores basados en óxidos de hierro*”, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza , España.

Anexos

A.1. Cromatogramas de calibración de los estándares de etano, etileno y dióxido de carbono

A.1.1. Etano (FID y TCD)

Los cromatogramas de la curva de calibración del etano utilizando como detector el FID (Figura A.1) tiene el siguiente tiempo de retención de 1.07 ± 0.01 .

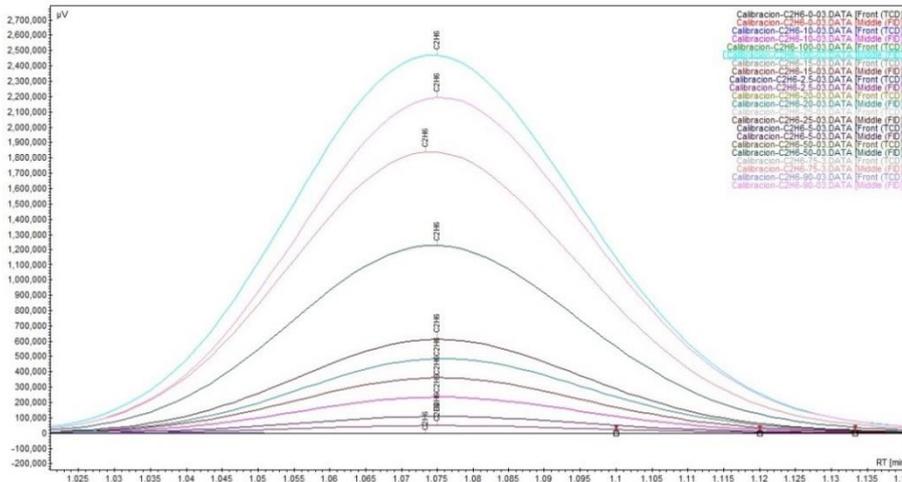


Figura A.1. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.

Los cromatogramas de la curva de calibración del etano utilizando como detector el TCD (Figura A.2) tiene el siguiente tiempo de retención de 1.01 ± 0.01 .

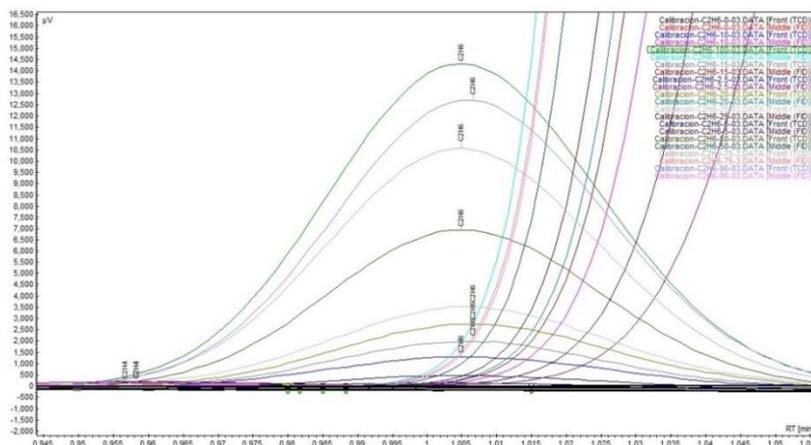


Figura A.2. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el TCD.

A.1.2. Etileno (FID y TCD)

Los cromatogramas de la curva de calibración del etileno utilizando como detector el FID (Figura A.3) tiene el siguiente tiempo de retención de 0.96 ± 0.01 .

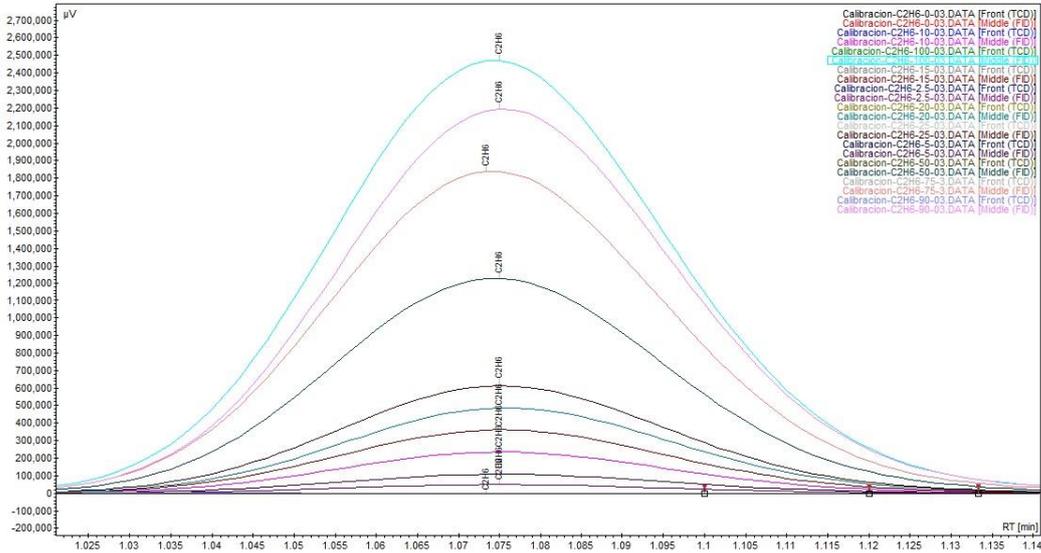


Figura A.3. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.

Los cromatogramas de la curva de calibración del etileno utilizando como detector el TCD (Figura A.4) tiene el siguiente tiempo de retención de 0.89 ± 0.01 .

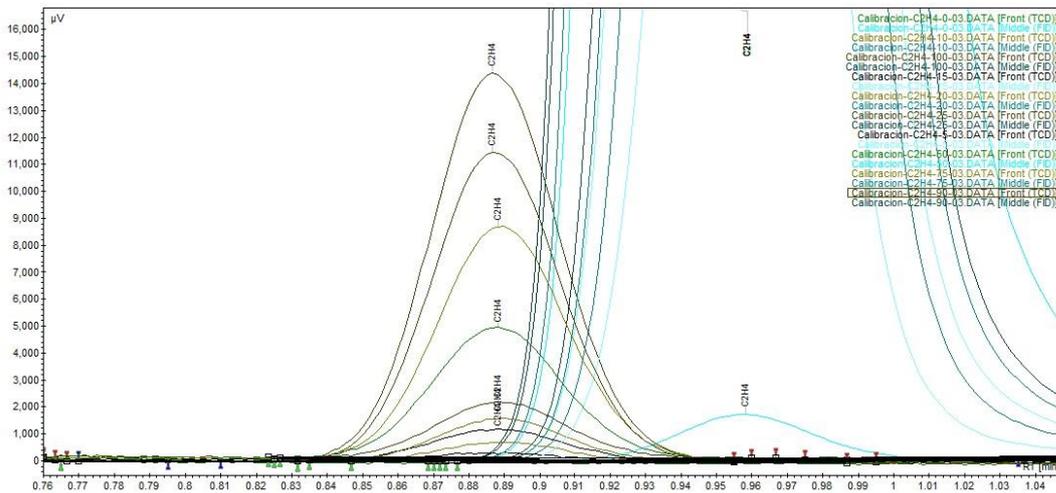


Figura A.4. Cromatogramas de la curva de calibración del etileno utilizando detector TCD.

A.1.3. Dióxido de carbono (TCD)

Los cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD (Figura A.5) tiene el siguiente tiempo de retención de 0.89 ± 0.01 .

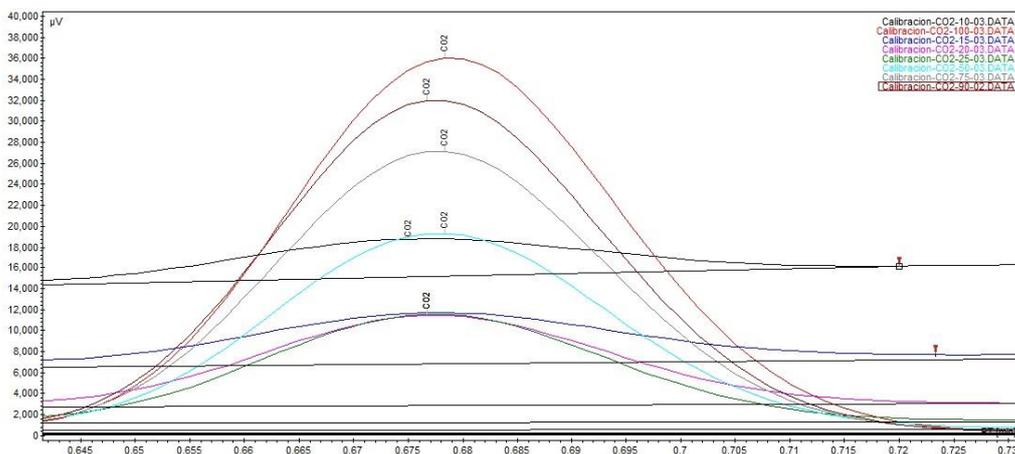


Figura A.5. Cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono usando el detector TCD.

A.2. Cromatogramas del catalizador Ni/Ce-8 a diferentes temperatura 200, 250, 300 y 325°C.

El catalizador que presentó la mayor conversión fue el Ni/Ce-8, a continuación se mostrará sus cromatogramas. Primero, los cromatogramas del etano y etileno utilizando como detector el FID

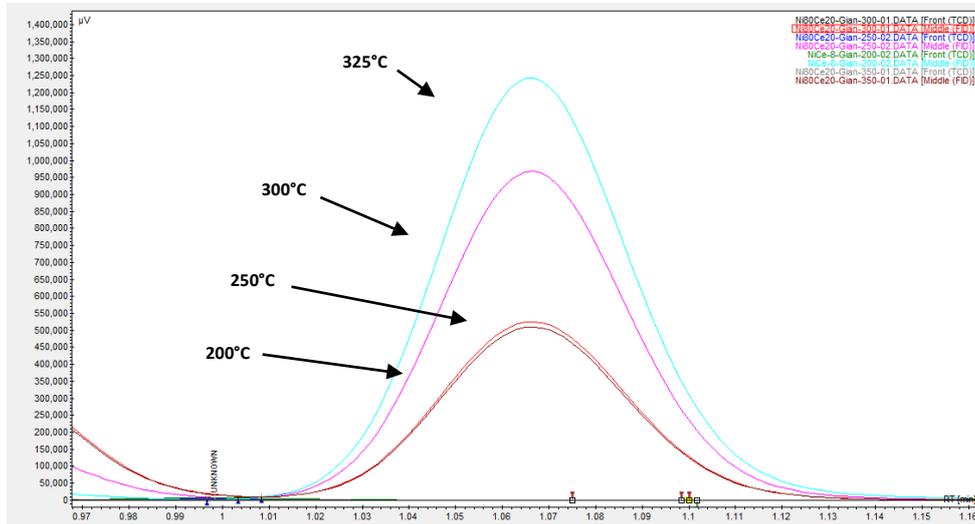


Figura A.6. Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector el FID.

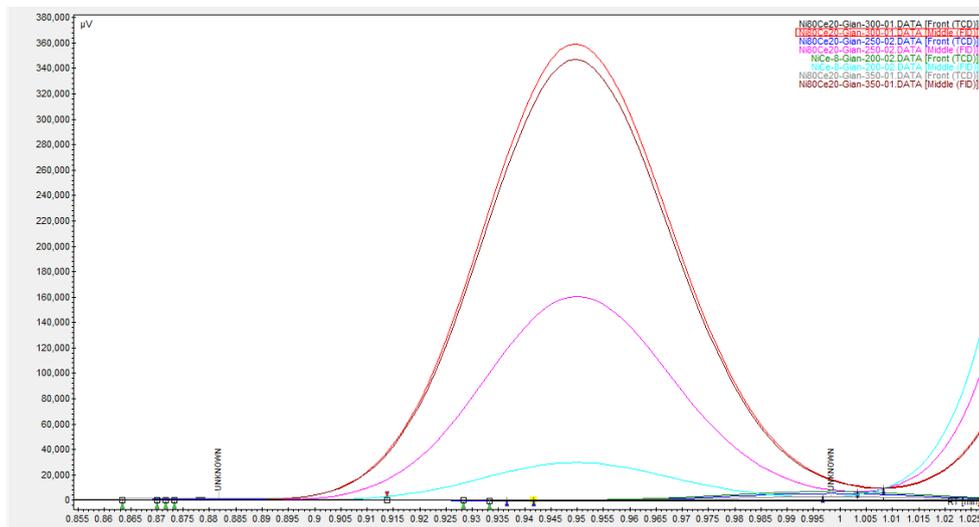


Figura A.7. Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector el FID.

Segundo, los cromatogramas del etano utilizando como detector la TCD .

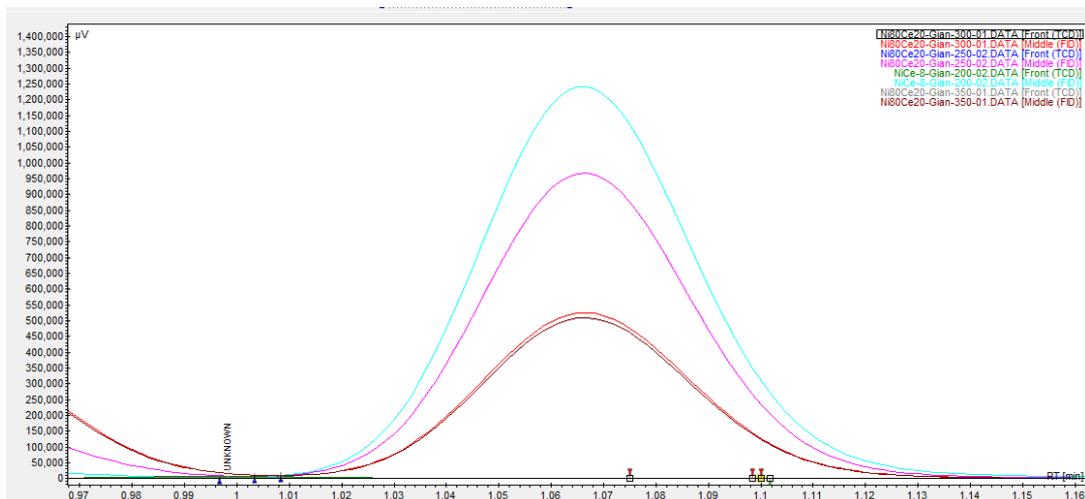


Figura A.8. Cromatogramas de conversión de etano del catalizador Ni/Ce-8 utilizando detector TCD.

Tercero, los cromatogramas del etileno utilizando como detector la TCD.

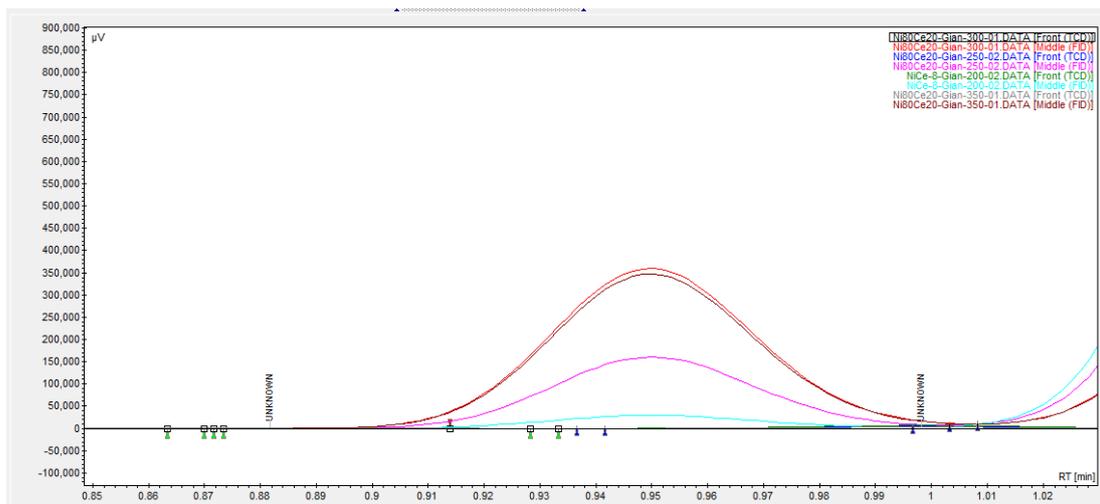


Figura A.9. Cromatogramas de conversión de etileno del catalizador Ni/Ce-8 utilizando detector TCD.

Por último, los cromatogramas del dióxido de carbono utilizando como detector la TCD (Figura A.10).

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

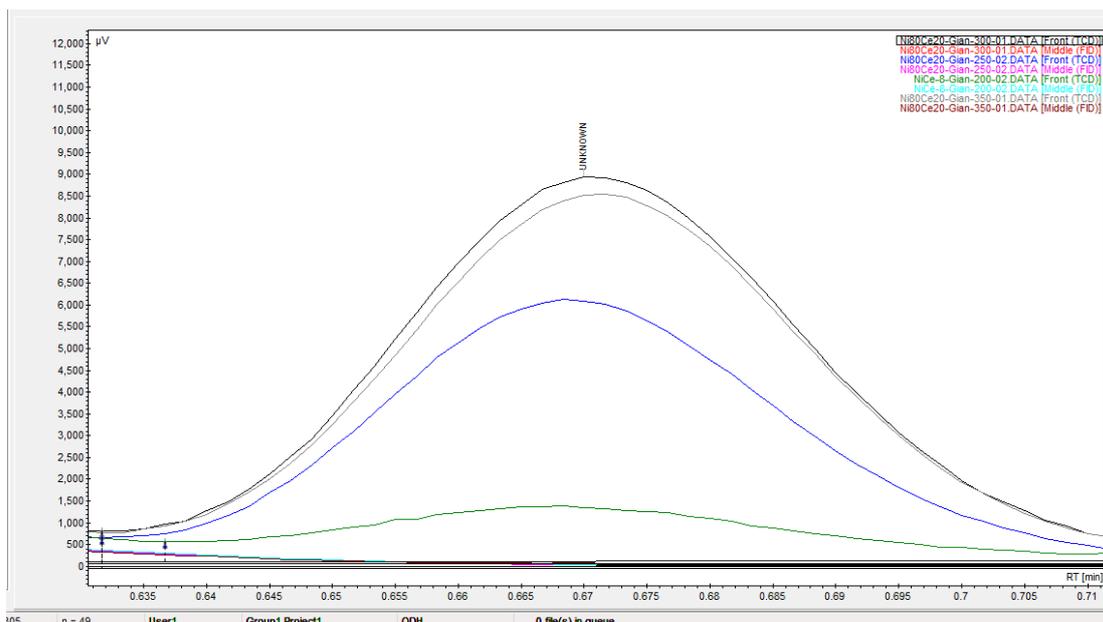


Figura A.10. Cromatogramas de conversión de dióxido de carbono del catalizador Ni/Ce-8 utilizando el detector la TCD.

A.3. Cromatogramas del catalizador Ni/Ce-8 a diferentes relaciones de W/F desde 0.40 hasta 1.20 g.s/mL.

El catalizador Ni/Ce-8 presentó la mayor conversión y selectividad. Primero, los cromatogramas del etano utilizando como detector el FID (Figura A.11).

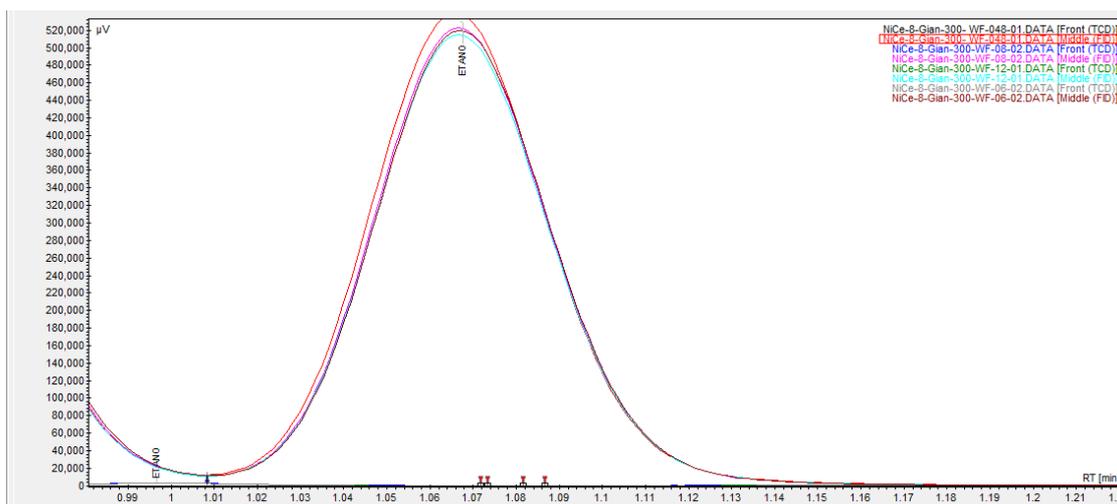


Figura A.11. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando el detector FID (Ni/Ce-8).

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

Segundo, los cromatogramas del etileno utilizando el detector FID (Figura A.12).

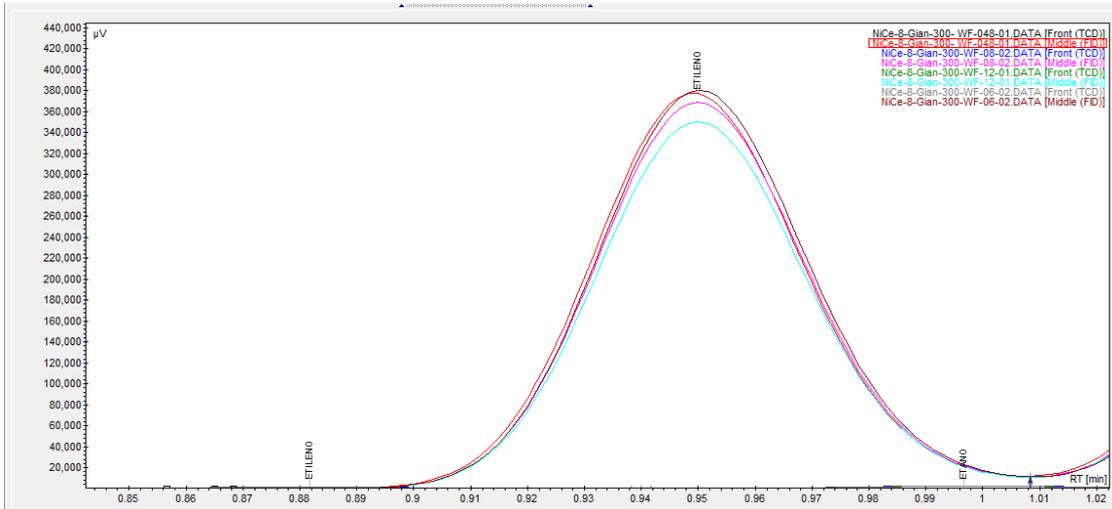


Figura A.12. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando el detector FID (Ni/Ce-8).

Tercero, los cromatogramas del etano utilizando el detector TCD (Figura A.13).

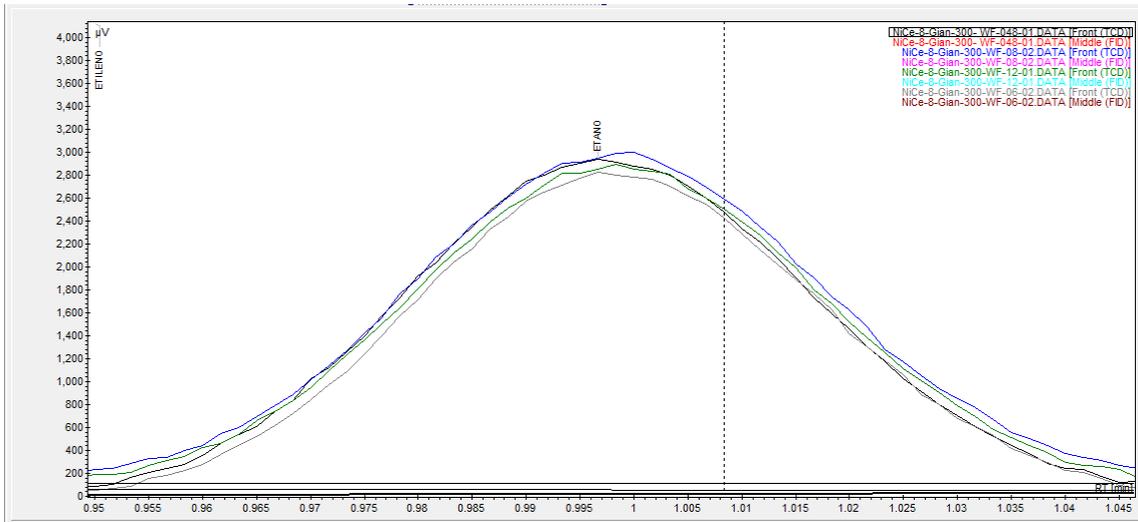


Figura A.13. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando el detector TCD (Ni/Ce-8).

Cuarto, los cromatogramas del etileno utilizando el detector TCD (Figura A.14).

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

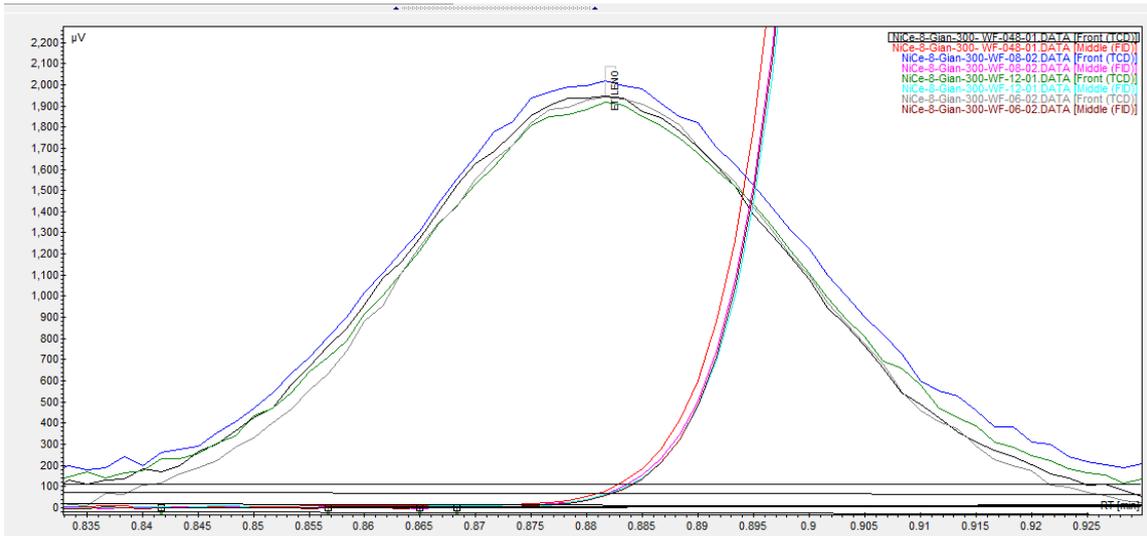


Figura A.14. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando el detector TCD (Ni/Ce-8).

Por último, los cromatogramas del dióxido de carbono utilizando el detector TCD (Figura A.15).

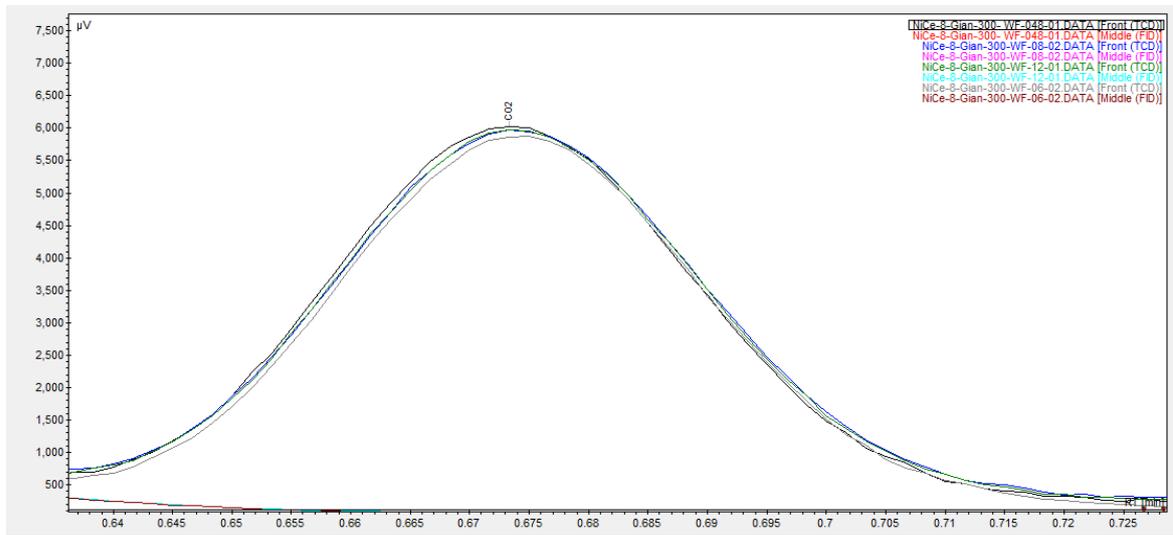


Figura A.15. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando el detector TCD (N/Ce-8).

A.4. Cromatogramas del etano, etileno y dióxido de carbono utilizando la TCD y FID del catalizador Ni/Ce-8

Los tiempos de retención de los gases de etano, etileno y dióxido de carbono en el FID y el TCD se muestran en la tabla A.1.

Tabla A.1. Los tiempos de retención de los gases etano, etileno y dióxido de carbono.

Gas	FID (Rt±0.01)	TCD (Rt±0.01)
C ₂ H ₆	1.07	1.01
C ₂ H ₄	0.96	0.88
CO ₂	---	0.67

Los cromatogramas correspondientes a los gases mencionados se muestran en las siguientes figuras. En este gráfico se observan que el orden de salida de cada gas es la siguiente en el detector TCD: nitrógeno, dióxido de carbono, etileno y etano (Figura A.16). Para el caso del FID etileno y etano (Figura A.17).

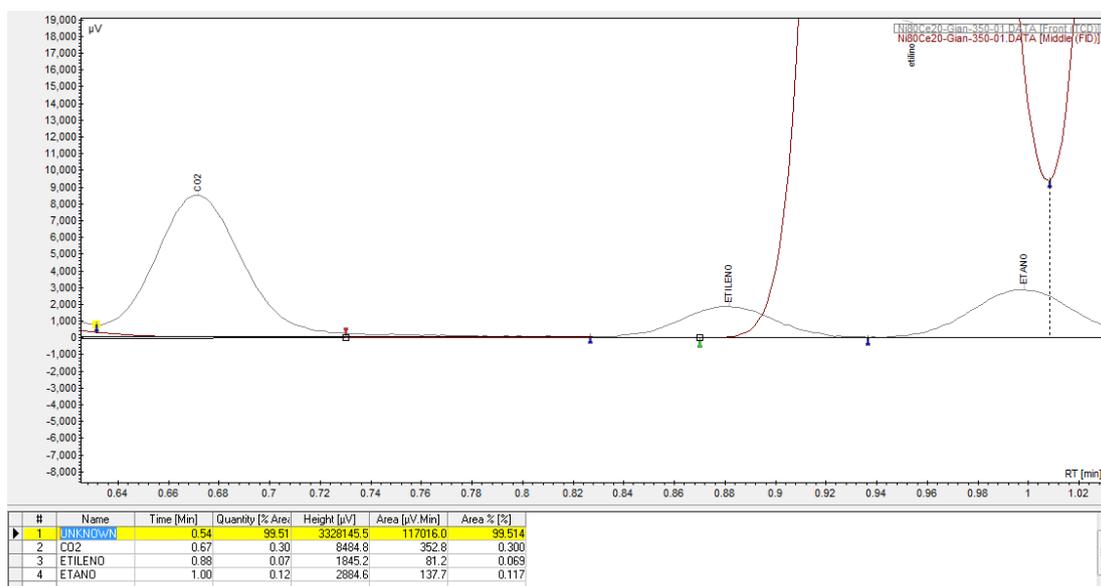


Figura A.16. Cromatogramas de los gases dióxido de carbono, etano y etileno..

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de Níquel y Cerio para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

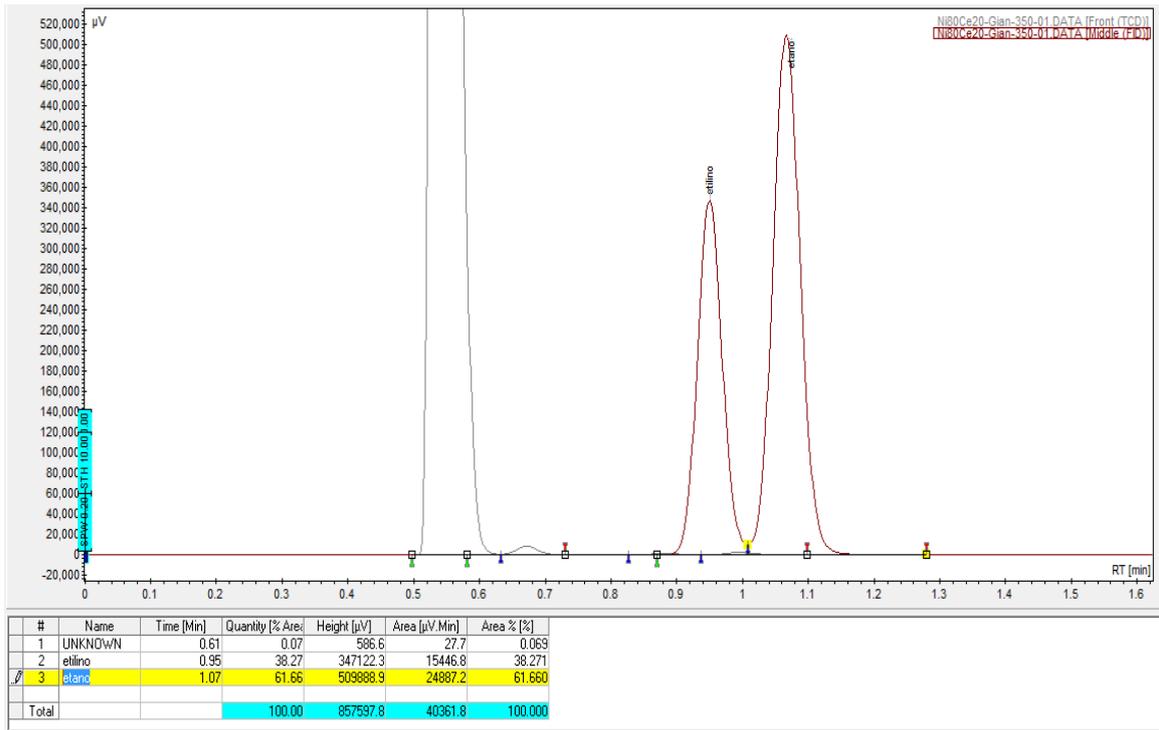


Figura A.17. Cromatogramas de los gases etileno y etano.

A.5. Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.

La ecuación de (2.26) se tiene que la relación estequiometrica entre el etano y el oxígeno que es de 1:1/2. Con la finalidad de evitar la formación de monóxido de carbono y coque, se utilizó una relación de etano y oxígeno de 1/1 .

Dado que las concentraciones de los gases de alimentación son 0.5% C₂H₆/N₂ y 5% O₂/N₂, para lograr la relación C₂H₆/O₂=1/1 se debe disminuir la concentración del oxígeno para que sea 0.5% O₂/N₂ , se debe tener lo siguiente:

1. Las presiones de los reguladores másicos deben de tener iguales presiones que la atmosférica (14,7 PSI).

2. Considerando las variables de los flujos son F_1 : flujo del etano, F_2 : flujo del oxígeno, F_3 : flujo del nitrógeno y F_t : flujo total, se tienen las siguientes relaciones:

$$F_1 = \frac{F_t}{2} \quad (\text{A.1})$$

$$F_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]F_t}{2[\text{O}_2]} \quad (\text{A.2})$$

$$F_3 = \frac{F_t}{2} - F_2 \quad (\text{A.3})$$

$$F_1 = F_2 + F_3 \quad (\text{A.4})$$

$$F_t = F_1 + F_2 + F_3 \quad (\text{A.5})$$

F_t es el flujo total de la alimentación donde se considera para el cálculo de la relación W/F o tiempo de contacto, es decir, $F=F_t$.

A.6. Cálculo de los sitios ácidos del análisis de Desorción a Temperatura Programada de NH₃.

Para el cálculo de los sitios ácidos se utilizó la siguiente curva de calibración del gas NH₃ en el detector TCD del equipo Chemisorb 2720:

$$[mmol.NH_3] = 12.913[Area] + 0.02$$

Donde : [mmol.NH₃] es la cantidades de minimoles del gas NH₃.

[Area] es el área de los picos del termograma deTPD-NH₃.

Los valores de la masa utilizada así como el área de los picos de los termogramas de la figura 4.6.

Tabla A.2. Calculo de los Sitios Ácidos por TPD-NH₃

Catalizador	Masa (g)	Pico	Temperatura (°C)	Area	mmol NH3 STP/g
NiO	0.0173	A	148	0.00119	2.0
		B	608	0.02014	16.18
Ni/Ce-8	0.0164	A	136	0.0110634	9.93
		B	558	0.02989	24.75
Ni/Ce-2	0.0267	A	135	0.02237	11.56
		B	563	0.04775	23.84
CeO ₂	0.0216	B	651	0.00354	3.04

A.7. Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ce para la deshidrogenación oxidativa del etano”



Catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce para la deshidrogenación oxidativa del etano

Gianmarco Zambrano^a, Gino Picasso^{a*}, Maria del Rosario Sun-Kou^b

^aLaboratorio de Investigación de Físicoquímica (LABINFIS-UNI), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

^bDepartamento de Ciencias-Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

*gpicasso@uni.edu.pe

RESUMEN

Se realizó la síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de NiO-CeO₂ para la deshidrogenación oxidativa del etano (ODH). Los catalizadores fueron preparados por el método de gel-coprecipitación con ácido oxálico como agente precipitante, con una relación Ni/Ce de 0.2 a 16. El análisis textural realizado por sorción de N₂ (método BET), mostró que todos los catalizadores a base de óxidos mixtos fueron mesoporosos y presentaron mayor superficie (77-94 m²/g), respecto a los óxidos simples (27-47 m²/g). Los difractogramas XRD mostraron la estructura cúbica compacta atribuida al NiO, con presencia de la fase fluorita en las muestras ricas en Ce. Los termogramas TPR evidenciaron que la reducibilidad de las muestras mixtas inicialmente decrece con el contenido de Ce por los picos de reducción que se desplazan hacia altas temperaturas. Los ensayos catalíticos se realizaron con los catalizadores a base de óxidos simples y mixtos Ni/Ce=8, Ni/Ce=0.2. El catalizador Ni/Ce=8 presentó el mayor aumento en la conversión y en selectividad respecto a los óxidos simples, a temperaturas entre 250°C a 300°C. El incremento en la conversión observada estaría relacionado con el incremento del área superficial y la selectividad a etileno, con la modificación de la fuerza del enlace Ni-O por su interacción con Ce, que ocasionó la disminución de la reducibilidad.

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa del etano, etileno, óxido de níquel, óxido de cerio

ABSTRACT

In this work, the synthesis, of catalysts based on Ni-Ce oxides was performed for oxidative dehydrogenation of ethane was performed. The NiO-CeO₂ oxides were prepared by decomposition of the oxalates formed by the gel-coprecipitation method with at. Ni/Ce ratio from 0.2 to 16. The surface area of mixed catalysts was higher (77-94 m²/g) than their single oxide counterparts (27-47 m²/g) and their adsorption isotherm depicted mesoporous surfaces. The XRD diffractograms of mixed samples showed a compact cubic structure of NiO with the presence of fluorite phase in the Ce-rich samples. The thermograms TPR-H₂ showed that the reducibility of Ni-species initially decreases when increasing the Ce-content, at the same time, the reduction peaks shift to higher temperatures with the Ce-content. The catalytic experiments were performed with the mixed catalysts Ni/Ce=8, Ni/Ce=0.2 and also with the pure simple oxides. The sample Ni/Ce=8 presented better activity and selectivity compared with simple oxides at relative low temperatures (250°C-300°C). The enhancement of activity may be related to the remarkable increase of the surface area of catalyst; meanwhile the selectivity to ethylene was more assigned to the modification of Ni-O strength via interaction with Ce which caused decreasing of reducibility.

Keywords: Oxidative dehydrogenation of ethane, ethylene, nickel oxide, cerium oxide.

1. Introducción

Etileno es uno de los productos más importantes de la industria química con una producción anual mundial de 120×10^6 toneladas en el 2008 [1]. El etileno se utiliza para sintetizar polímeros de estireno, óxido de etileno, cloruro de vinilo, monómeros de acetato de vinilo, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etanol, y muchos otros productos básicos e intermedios.

El craqueo con vapor, es decir, la pirólisis a alta temperatura, es el proceso industrial más utilizado para la producción de etileno. Otro método posible para obtener etileno es la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH), aunque no se ha aplicado todavía en gran escala. La ventaja que presenta sobre el craqueo con vapor es la alta conversión de etano, a temperaturas de reacción potencialmente más bajas con relación al craqueo que usa alrededor de 400-600°C y el hecho de que la reacción es exotérmica. Por eso, esta técnica ha estimulado un interés creciente, pero es limitado por la termodinámica de dicha reacción, la desactivación catalítica y consideraciones energéticas.

Los catalizadores basados en NiO son adecuados para la reacción de ODH que opera a temperaturas de 300 a 400°C. Si bien el catalizador NiO es muy reactivo hacia el etano, sin embargo, exhibe baja selectividad a etileno [2]. La selectividad mejora apreciablemente si es soportado en un óxido como por ejemplo, Al_2O_3 , ZrO_2 o si es usado como matriz de un óxido mixto, dopado con promotores como Nb y Sn [3].

El éxito en el uso de la ceria y materiales basados en CeO_2 es principalmente debido a la combinación de una elevada capacidad de transporte de oxígeno, junto con la capacidad de cambiar fácilmente entre los estados reducidos y oxidados (es decir, Ce^{3+} - Ce^{4+}), que incrementa la velocidad de reacción en reacciones con mecanismos redox [4]. Los catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce han sido reportados como eficientes en la reacción ODH del propano [5], además, de mostrar la influencia de la dispersión de la fase de NiO para incrementar la conversión y la selectividad de la reacción [6].

En este trabajo se ha estudiado la deshidrogenación oxidativa del etano sobre catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce y establecer la relación de la conversión y la selectividad de los catalizadores con sus propiedades texturales, reductivas y estructurales a temperaturas de reacción de 200°C a 400°C.

2. Experimental

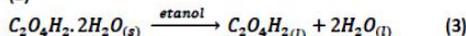
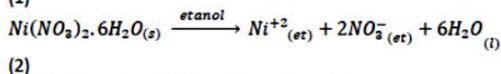
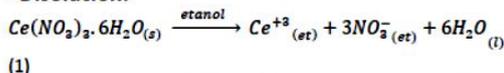
Todos los reactivos de partida utilizados fueron de grado analítico y QP.

2.1 Preparación de los catalizadores

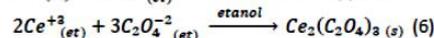
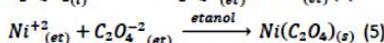
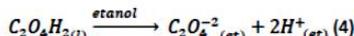
Los catalizadores se prepararon disolviendo cantidades predeterminadas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en etanol, con un exceso del 30% de ácido oxálico ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$). La mezcla de mantuvo en agitación a temperatura ambiental, seguido de una evaporación del solvente a 50°C. El precipitado obtenido en forma de gel se secó en una estufa a 120°C durante toda la noche, luego se calcinó a 500°C por 2h. Los catalizadores preparados se denominaron como Ni/Ce-x, donde x es la relación atómica Ni/Ce. En este trabajo se prepararon catalizadores con x = 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 8 y 16.

Las reacciones involucradas se muestran a continuación:

• Disolución:



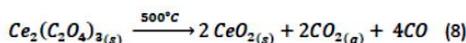
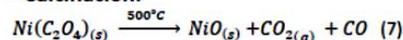
• Precipitación (formación del gel):



• Secado:

Se evapora el agua y etanol.

• Calcinación:



2.2 Caracterización de catalizadores

Sorción de N_2 (método BET). Para la medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t del Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (UNI), que permite la determinación el registro de la isoterma de adsorción de N_2 en todo el rango de presiones parciales P/P_0 a la temperatura de 77 K. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas con helio durante 2 h a 250 °C con el propósito de

eliminar el agua fisisorbida y las impurezas superficiales en el material. Todos los puntos de la isoterma se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total aproximado 30 puntos ($P/P_0 = 0,05-0,95$) y con un tiempo de equilibrio de 7s en cada punto. El área BET se calculó en el rango de P/P_0 entre 0,05 a 0,33, correspondiente a la adsorción en una monocapa; y la distribución de poro fue determinada por el método BJH (Barrett- Joyner-Halenda) usando la curva de desorción de la isoterma.

Reducción a temperatura programada (TPR). Para este análisis se usó el equipo Micromeritics Chemisorb 2720. Los experimentos fueron realizados en un horno usando 30 mg de muestra y calentando en un rango de temperatura de 30°C hasta 650°C y empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo 25ml/min de una mezcla reductora gaseosa (10% de H_2/N_2). Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de Ag_2O .

Difracción de Rayos X (XRD). Para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractor Krystalloflex D5000 con 30 kV y 15 mA. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido entre 20° y 70° a una velocidad de 0,02°/s. Para determinar el tamaño de la cristalita se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, donde D es el tamaño de la cristalita, K es una magnitud adimensional cercana a 0,9 (factor de forma del cristal), β es el ancho medio del pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X.

Análisis termogravimétrico (TGA). Para el análisis de la pérdida de peso de los oxalatos por efecto térmico se usó un equipo TA Instruments modelo SDT-Q600. Los termopares usados fueron Pt/Pt-Rodio 13% (tipo R). La masa de muestra utilizada fue de 100 mg y el calentamiento se realizó con una rampa de 10°C/min en el rango

de temperaturas de 20°C hasta 900°C y con un flujo de aire sintético (79% N_2 y 21% O_2) de 100 mL/min.

Desorción a temperatura programada. Los perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) se registraron utilizando el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, ubicado en la Facultad de Ciencias de la UNI. Los ensayos se realizaron en un rango de temperatura entre 25°C hasta 950°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla 10% NH_3/He . El detector TCD fue calibrado a través de cantidades conocidas de amoniaco.

Actividad catalítica

La actividad de los catalizadores se evaluó en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo con un diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud y con temperaturas de reacción entre 200°C a 400°C. Los catalizadores se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las de cuarzo (150 μm). El flujo total de alimentación de los gases al reactor fue de 50 mL/min a una relación $W/F = 0,48 \text{ g.s/mL}$ (W : masa del catalizador y F : flujo total del sistema). Los reactantes fueron 99% N_2 UHP, 0,5% O_2/N_2 y 0,5% C_2H_6/N_2 . La masa utilizada de catalizador en cada test fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. Para obtener los diferentes valores de selectividad a temperatura de reacción constante (300°C), se varió la relación W/F de 0.4 a 1.2 g.s/mL. Los productos de reacción obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN-450 con una columna empacada Carpack B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO_2).

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la pérdida de peso del óxido mixto NiC_2O_4 , que se obtuvo al calcinar el gel, la cual ocurre en 3 pasos con la formación final del NiO a partir del NiC_2O_4 [7]. En la tabla 1 se muestran los valores de la pérdida de masa del NiC_2O_4 con la formación de CO y CO_2 . Los resultados obtenidos concuerdan aproximadamente con los experimentales basados en la estequiometría de las reacciones.

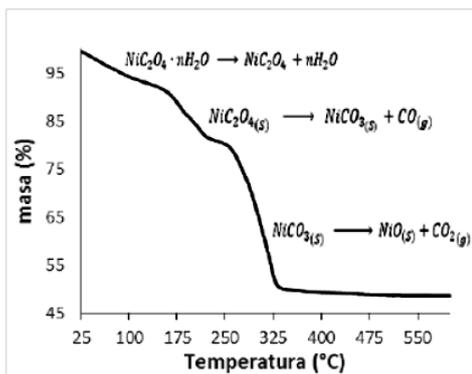


Figura 1. Termograma TGA de la descomposición del $NiCe_2O_4$.

Tabla 1. Valores de la pérdida de masa experimental del $NiCe_2O_4$ comparado con su respectivo valor teórico

Compuesto	T(°C)	Pérdida exp.(%)	Pérdida teo.(%)
$NiCe_2O_4$	250	19.83	19.08
$NiCO_3$	325	37.64	37.07

Las isotermas obtenidas de los catalizadores con $Ni/Ce \leq 2$ se muestran en las figura 2. Se puede observar que las isotermas son del tipo IV correspondientes a sólidos mesoporosos con poros posiblemente cilíndricos [8]. Las isotermas de los catalizadores con relación $Ni/Ce \geq 4$ (figura 3) son del mismo tipo pero con poros laminares ya que el bucle de histéresis es del tipo H3. Se realizó el cálculo de la distribución de tamaño de poro por el método BJH en la curva de desorción, el cual mostró un aumento del diámetro del poro cuando el contenido de Ni aumentó [9].

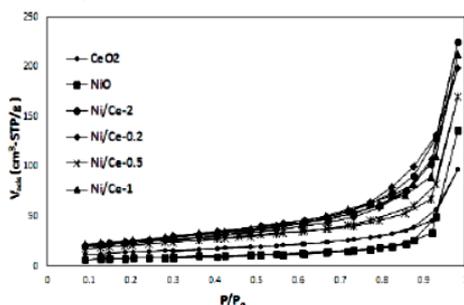


Figura 2. Isotermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con $Ni/Ce \leq 2$.

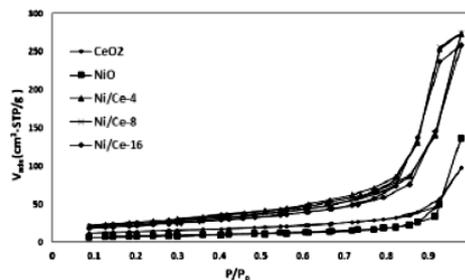


Figura 3. Isotermas de adsorción de los catalizadores simples y mixtos con $Ni/Ce \geq 4$.

Los óxidos mixtos preparados por el método gel-coprecipitación presentaron mayores áreas superficiales que los correspondientes a los óxidos simples puros preparados por el mismo método (tabla 2). La introducción de la ceria en la estructura del NiO ha incrementado el área superficial en un promedio del 50%, que es compatible con el ensanchamiento de los picos XRD observados respecto al de NiO, reflejando menor tamaño de partícula.

Tabla 2. Áreas superficiales de los catalizadores preparados

Catalizador	Ni/Ce	Ni/(Ni+Ce) %	S_{BET} (m^2/g)
NiO	-	100	28
Ni/Ce-16	16	94.1	77
Ni/Ce-8	8	88.8	88
Ni/Ce-4	4	80	96
Ni/Ce-2	2	66.7	89
Ni/Ce-1	1	50	92
Ni/Ce-0.5	0.5	33.3	77
Ni/Ce-0.2	0.2	14.3	84
CeO ₂	0	0	48

Los perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores preparados por gel-coprecipitación se muestran en la figura 4. El NiO puro presenta 2 picos a 337°C y 369°C; este perfil es consistente con la reducción de especies de Ni^{2+} (o Ni^{3+}) a níquel metálico [10-11]. En los catalizadores con una relación $Ni/Ce = 4, 2, 1, 0.5$ y 0.2 , se observa preferencialmente 3 picos de reducción entre 245°C, otro a 355°C y un hombro alrededor de 300-320°C; el pico de reducción a 245°C está relacionado con la reducción de especies de oxígeno adsorbidas [12-13].

Generalmente se propone que la formación del enlace Ni-Ce-O por la incorporación del ion Ni^{2+} dentro de la red del CeO_2 , conduce a la generación de vacantes de oxígeno, por lo tanto, especies de oxígeno muy

reactivas serían formadas, las cuales son fácilmente reducibles y puede estar relacionado con el consumo de H₂ a baja temperatura [14], mientras que el hombro entre 300-320°C y el pico a 355°C son atribuibles a especies Ni²⁺ [4]. Es necesario indicar que en los TPR de los catalizadores Ni/Ce-8 y Ni/Ce-16, el pico que se observa a 355°C se desplaza a temperaturas mayores cuando el contenido de Ce es menor, lo que indica que pequeñas cantidades de cerio modifica la naturaleza del enlace Ni-Ce. En el TPR del CeO₂ puro aparecen un pico de baja intensidad característico de consumo de H₂ a 490 °C, asociado con la reducción de óxido de Ce no estequiométrico superficial [15].

El consumo de H₂ de los catalizadores se muestra en la tabla 3, la cual muestra que los cálculos coinciden aproximadamente con los experimentales y que el consumo de H₂ es linealmente dependiente del porcentaje en masa del NiO en el catalizador, esto demuestra que el NiO es consumido en su totalidad en los experimentos de TPR-H₂.

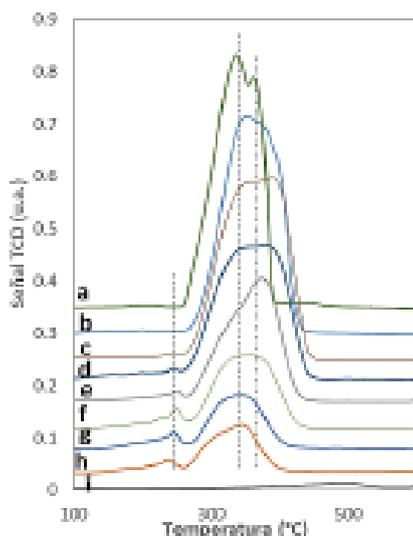


Figura 4. Perfiles H₂-TPR de los catalizadores preparados por gel-coprecipitación: a)NiO, b)Ni/Ce-16, c)Ni/Ce-8, d)Ni/Ce-4, e)Ni/Ce-2, f)Ni/Ce-1, g)Ni/Ce-0.5, h)Ni/Ce-0.2 y i)CeO₂.

Tabla 3. Cálculo del consumo hidrógeno (TPR-H₂) de los catalizadores preparados.

Catalizador	Consumo de H ₂ teórico (mL/g)	Consumo de H ₂ experimental (mL/g)
NiO	299,9	305,3
Ni/Ce-16	262,1	272,85
Ni/Ce-8	232,8	232,36
Ni/Ce-4	190,2	194,93
Ni/Ce-2	139,3	134,08
Ni/Ce-1	90,7	93,05
Ni/Ce-0.5	53,4	50,49
Ni/Ce-0.2	23,9	22,75

En la figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores NiO, CeO₂ y Ni/Ce-16. Se puede apreciar que solo aparecen las fases cristalinas de NiO (JCPDS: 780643) y CeO₂ (JCPDS:43-1002) [4]; el CeO₂ presenta estructura tipo fluorita y el Ni/Ce-16 presenta unos picos de una composición multifásica de CeO₂ y principalmente de NiO (estructura tipo NaCl). Esto puede sugerir que la sustitución parcial de Ni²⁺ por el Ce⁴⁺ en la estructura del NiO no tuvo lugar debido a que el Ce⁴⁺ (94 pm) es mucho más grande que el Ni²⁺ (78 pm), por lo que el Ce⁴⁺ no puede ingresar a la estructura del NiO y formar un óxido mixto [14,11], pero tampoco se observa en caso inverso, es decir, la formación del óxido mixto por medio de la sustitución del Ce⁴⁺ por Ni²⁺ debido a la composición elevada de Ni (94,1%); esto concuerda con lo discutido con los resultados del TPR, en los cuales al no observarse para el Ni/Ce-16 la presencia de especies de oxígeno reactivas a baja temperatura (245°C), tal sustitución no ocurrió en la estructura del CeO₂.

Como se puede observar, existe un ensanchamiento en el pico de máxima intensidad de la fase CeO₂ en el catalizador mixto Ni/Ce-16, que significa un menor tamaño promedio de partícula de la fase fluorita en este catalizador como se muestra en la tabla 4. Esto también se observó en las demás muestras mixtas, que se evidencian con las mayores superficies específicas obtenidas (tabla 2).

Tabla 4. Tamaño de cristallita del catalizador Ni/Ce-16 y de los óxidos simples.

Catalizador	Ni/(Ni+Ce) %	NiO tamaño cristall* (nm)	CeO ₂ tamaño cristall* (nm)
NiO	1	36	
Ni/Ce-16	94.1	17	8
CeO ₂			13

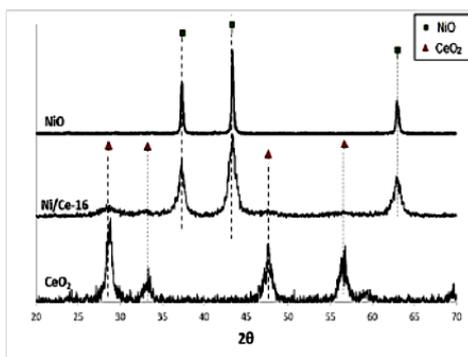


Figura 5: XRD de los catalizadores NiO, CeO₂ y Ni/Ce-16.

Los perfiles TPD-NH₃ de los catalizadores se muestran en la figura 6. La naturaleza de los sitios ácidos puede ser de tipo Bronsted (ácidos débiles) o Lewis (ácidos fuertes), pero por la técnica TPD-NH₃ no es posible identificar el tipo de ácido [16]. En base a la temperatura (tabla 5), se puede identificar los sitios ácidos A, a temperaturas menores a 150°C, B entre 150 a 500°C y C a T > 500°C. Los sitios C que tienen relación con los ácidos fuertes, predominan en las muestras mixtas.

Tabla 5. Propiedades ácidas de los catalizadores (mmol NH₃-STP/g) de NiO, Ni/Ce-8, Ni/Ce-0.2 y CeO₂. A: <150°C, B: 150-500°C, C: >500°C

Catalizador	A	B	C
NiO	11	0	16
Ni/Ce-8	6	1	25
Ni/Ce-2	11	0	23
CeO ₂	-	-	3

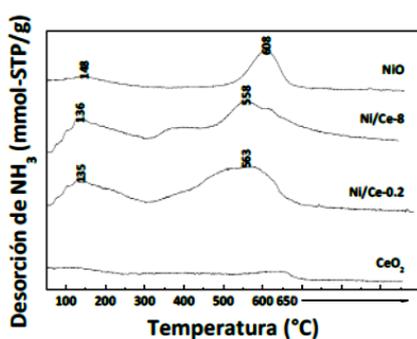


Figura 6. TPD de NH₃ de los catalizadores simples NiO y CeO₂ y mixtos Ni/Ce-2 y Ni/Ce-8.

Actividad catalítica

En la figura 7 se muestra la variación de la conversión con la temperatura de reacción. Se observa que el catalizador que posee menor conversión es el CeO₂, el catalizador NiO presenta una conversión intermedia y los dos catalizadores mixtos, Ni/Ce-0.2 y Ni/Ce-8, poseen mayor conversión que los óxidos puros en el rango de 200°C a 300°C, siendo la muestra Ni/Ce-8 el que presenta mayor conversión incluso a bajas temperaturas (200°C). Esta mayor conversión de los catalizadores mixtos no solamente se debe a un aumento del área superficial, sino también a la posible modificación de la naturaleza de los sitios activos Ni producidas por la presencia de pequeñas cantidades de Ce, que se verificó por el análisis TPR.

Para temperaturas mayores de 300°C, los catalizadores mixtos presentaron una disminución en la conversión de etano, aparentemente debido a la desactivación que puede ser producida por la formación de CO y/o C (coque) que se pudo formar por la combustión del etano o del etileno, como apuntan algunos autores [17].

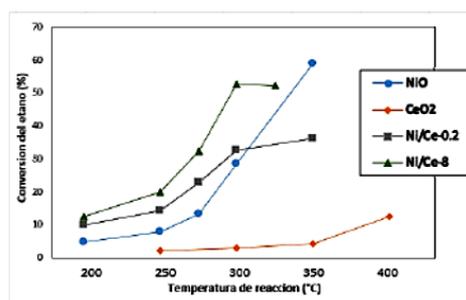


Figura 7. Variación de la conversión respecto a temperatura de reacción. Tiempo de contacto W/F = 0,48 gs/mL.

En las tablas 6 y 7 se puede comparar el comportamiento de los catalizadores a las temperaturas de reacción de 250°C y 275°C (W/F = 0.48 gs/mL), respectivamente. En cualquier caso los óxidos mixtos poseen mayor conversión que los puros, principalmente el Ni/Ce-8 presenta la mayor conversión y selectividad.

Tabla 6: Resultado del test catalítico a T=250°C

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
NiO	8,0	26,5
Ni/Ce-8	20,9	44,0
Ni/Ce-0.2	19,4	19,2
CeO ₂	2,4	6,3

Tabla 7: Resultado del test catalítico a T=275°C

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
NiO	13,4	40,6
Ni/Ce-8	32,3	46,4
Ni/Ce-0.2	22,9	16,2
CeO ₂	2,7	7,8

En la figura 8 se muestra la variación de la selectividad a etileno respecto a la conversión de etano a 300°C. Solo los catalizadores NiO y Ni/Ce-8 presenta un ligera variación de la selectividad con la conversión, que sugiere que el etileno formado en el rango de conversión estudiado es estable y al menos no se descompone [4], en cambio en la muestra Ni/Ce-0.2 presenta una clara disminución de la selectividad con la conversión, que indicaría que no es estable en las condiciones estudiadas [10].

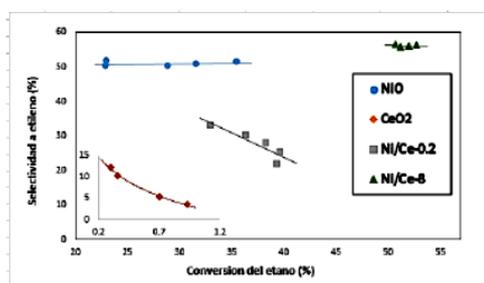


Figura 8. Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano a 300°C.

La eficiencia de los catalizadores mixtos de óxidos de Ni-Ce-O preparados, principalmente el Ni/Ce-8, se debe posiblemente a las propiedades redox, el termograma H₂-TPR muestra que la reductibilidad disminuye de la siguiente forma NiO > Ni/Ce-0.2 > Ni/Ce-8, que se relaciona con la capacidad de extraer átomos de H, que en este caso es intermedia, permitiendo la extracción del H sin una combustión completa del sustrato, como presenta el Ni/Ce-8. La gran selectividad del Ni/Ce-8 (a temperaturas bajas) puede estar relacionada también con la menor reductibilidad de los catalizadores ocasionado por la fuerza del enlace Ni-O-Ce, semejante al comportamiento observado en los catalizadores de Ni-Nb [18]. La mayor presencia de sitios ácidos a temperaturas altas (>500°C) podría también influir como factor contribuyente en la formación de sitios selectivos superficiales (tabla 5).

En cambio para catalizadores con Ni/Ce <4, los termogramas H₂-TPR muestran que la reductibilidad es mayor que la observada en Ni/Ce-8 y Ni/Ce-16 y son similares al NiO (en temperatura de reducción). Esto podría

explicarse considerando la presencia de NiO y una fase CeO₂ que contiene especies de Ni con Ce_{1-x}NiO₂ propuesto por Shan et al. [19].

4. Conclusiones

Se prepararon catalizadores basados en Ni-Ce por el método de gel-coprecipitación. Los termogramas TGA de los oxalatos indicaron que los productos finales fueron óxidos metálicos. Los catalizadores a base de óxidos mixtos presentaron mayor área superficial específica (77-94 m²/g) que los óxidos puros NiO y CeO₂ (27-47 m²/g).

Los termogramas H₂-TPR evidencian modificaciones en la naturaleza de los sitios reducibles inclusive con pequeñas composiciones de Ce, además estos sugieren la presencia de especies tipo Ce_{1-x}NiO₂ para los catalizadores Ni/Ce ≤ 4. Los difractogramas XRD de las muestras Ni/Ce-16 y CeO₂ evidencia que el Ni/Ce-16 presenta una segregación de fases. De los catalizadores probados el catalizador Ni/Ce-8 presenta la mayor conversión y selectividad a bajas temperaturas de reacción (250°C- 300°C) comparada con los óxidos puros. La mejora en la actividad en las muestras mixtas podría deberse al aumento del área superficial y, en el caso de la selectividad, la mejora podría atribuirse a la disminución de su carácter reductor que evidencia mayor interacción Ni-Ce.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (INNOVATE PERU CONVENIO n° 229-FINCYT-IA-2013), al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima-Perú (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo.

6. Referencias

1. H. Zimmermann, R. Walzl, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
2. C.A. Gartner, A. C. van Veen, J. A. Lercher. *Chem.Cat.Chem.* 11 (2013) 3196–3217.
3. E. Heracleous, A. A. Lemonidou. *J. Catal.* 270 (2010) 67.
4. B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López Nieto. *Catal. Today*, 180

- (2012) 51-58.
5. L. Jalowiecki-Dehamel L, Ponchel A, Lamonier C, D’Huysser A, Barbaux, *Langmuir* 17 (2001) 1511.
 6. P. Boizumault-Moriceau, A. Pennequin, B. Grzybowska, Y Barbaux. *Appl. Catal. A* 245 (2003) 55-67.
 7. Y. Altaş, H. Tel. *J. Nuclear Mat*, 298 (2001) 316-320.
 8. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
 9. N. Wang, K. Shen, L. Huang, X. Yu, W. Qian, W. Chu. *ACS Catal.*, 3 (2013) 1638–1651.
 10. J. T. Richardson, B. Turk, M. V. Twigg, *Appl. Catal. A* 148 (1996) 97–112.
 11. T. Takeguchi, S. Furukawa, M. Inoue, *J. Catal.* 202 (2001) 14–24.
 12. Y. M. Liu, L. C. Wang, M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan. *Catal. Lett.* 130 (2009) 350–354.
 13. W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li. *Appl. Catal. A*, 246 (2003) 1–9.
 14. Y. M. Liu, L. C. Wang, M. Chen, J. Xu, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 350-354.
 15. M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, M. Graziani, *Topics in Catal.* (2001), 16: 299-306.
 16. G. Picasso, R. Cruz, M. Sun Kou, *Mat. Res. Bull.* 70 (2015) 621-632.
 17. Barbosa A. L., Tesis doctoral: Estudio de la combustión de metano sobre catalizadores basados en óxidos de hierro, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza (2002).
 18. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162–174.
 19. W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 1–9.

A.8 Certificado de análisis de metales por ICP-MS



SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS
QUÍMICOS S.A.C. SLAB

INFORME DE ENSAYO IE-080221-07

1. DATOS DEL CLIENTE

- 1.1 Cliente : GIANMARCO ZAMBRANO PUMA
1.2 RUC o DNI : 46721618
1.3 Dirección : No Precisa
1.4 Proyecto : PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE NIQUEL (II) Y CERIO (IV) PARA EL DESHIDROGENACION OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO

2. FECHAS

- 2.1 Inicio : 08 de Febrero de 2021
2.2 Finalización : 15 de Febrero de 2021
2.3 Emisión de informe : 16 de Febrero de 2021
2.4 Observaciones : ---

3. CONDICIONES AMBIENTALES DE ENSAYO

- 3.1 Temperatura : 20.2°C
3.2 Humedad Relativa : 54.8 %

4. ENSAYO SOLICITADO Y METODO UTILIZADO

- 4.1 Ensayo solicitado : Determinación de Níquel, Determinación de Cerio
4.2 Método utilizado : Absorción atómica

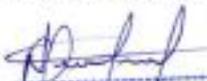
5. DATOS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

- 5.1 Muestras : Muestras sólidas (catalizadores)
5.2 Cantidad entregada : 1 a 2 gramos por muestra
5.3 Muestreo : Realizado por el cliente

TABLA N°1: DATOS DE LAS MUESTRAS

Código de Laboratorio	Tipo de Muestra	Descripción
S-1390	Muestra Sólida en Polvo	NIce-0.2
S-1391	Muestra Sólida en Polvo	NIce-1
S-1392	Muestra Sólida en Polvo	NIce-4
S-1393	Muestra Sólida en Polvo	NIce-16

- Los Resultados pertenecen a las muestras entregadas al laboratorio
- Queda prohibida la copia parcial de este informe sin el consentimiento por escrito de SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS QUÍMICOS SAC.


NOELYA MORAN CORREA
QUÍMICA
CQP. 1281



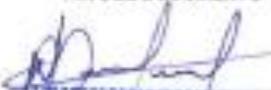
6. RESULTADOS

TABLA N° 2: RESULTADOS OBTENIDOS

Código de Laboratorio	Descripción	Método	Ni, mg/Kg	Ce, mg/Kg
S-1390	NIce-0.2	Absorción atómica	61125.2	329589.3
S-1391	NIce-1	Absorción atómica	236908.4	239408.8
S-1392	NIce-4	Absorción atómica	496784.7	120446.5
S-1393	NIce-16	Absorción atómica	687125.1	43584.4

- Los Resultados pertenecen a las muestras entregadas al laboratorio
- Queda prohibida la copia parcial de este informe sin el consentimiento por escrito de SISTEMA DE SERVICIOS Y ANÁLISIS QUÍMICOS SAC.

"FIN DEL DOCUMENTO"


NOELYA MORÁN CORREA
QUÍMICA
C&P, 1281