

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BASADOS EN ÓXIDOS DE Ni-Ti MÁSICOS Y
SOPORTADOS EN γ -ALÚMINA PARA LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

IVAN WIMPLE BALDEON ORTIZ

ASESOR:

Dr. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ

2020

Dedicado a mis padres, por la motivación y cariño que siempre me brindan; esta tesis, como muchos de mis logros se los debo a ustedes. ¡Gracias!

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco a mis padres Edgar e Inez, y en especial a mis hermanos: Jerson y Dennis, por la confianza y el apoyo incondicional que me hicieron sentir en todo momento.

Quiero agradecer infinitamente a mi asesor, el Dr. Gino Picasso, por su comprensión, apoyo y consejos durante el desarrollo del proyecto. Y por dejarme ser parte del grupo de investigación en fisicoquímica, que él formó y que es digno de admiración y respeto.

Quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio: Jose Luis Cconislla, Mario Hurtado, Charles Pizan, y a todos los que pertenecen a la familia de LABINFIS por su amistad y consejos.

RESUMEN

La producción de etileno a nivel comercial se realiza principalmente por craqueo con vapor de etano y por craqueo térmico, pero requiere altas temperaturas de operación ($T > 700^{\circ}\text{C}$) lo que produce reacciones secundarias. La obtención de etileno empleando la tecnología catalítica por reacciones de deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano permite obtenerlo con alta selectividad, aplicando menores temperaturas de operación ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) y, por tanto, ahorro de energía.

En el presente trabajo se prepararon catalizadores basados en óxidos de níquel (NiO) y óxidos mixtos de níquel-titanio (Ni-Ti) máxicos y soportados en gama alúmina para su aplicación en la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano para la obtención de etileno.

En la primera parte se prepararon los catalizadores máxicos mediante los métodos de evaporación de solvente y sol-gel utilizando distintos solventes (agua, etanol y 2-propanol) con el fin de observar el efecto del solvente en la preparación de los catalizadores, seguidamente se estudió el efecto del agente polimerizante y el efecto de la temperatura de calcinación. Los resultados de esta primera parte indican que es conveniente la síntesis de los catalizadores por sol-gel utilizando etanol como solvente y como agente polimerizante, ácido cítrico en combinación con etilenglicol en una proporción de 1:3 respectivamente; a la temperatura de calcinación de 500°C . Los resultados de análisis por termogravimetría (TGA) confirman que a esta temperatura (500°C), los catalizadores llegan a ser térmicamente estables resultando óxidos de elevada pureza.

En los catalizadores de óxidos mixtos de Ni-Ti, la inserción de titanio a la estructura del óxido de níquel resulta en una disminución del tamaño de cristalita, que fue determinada por el análisis de difracción de rayos X (XRD). Esta interacción puede ser observada en los resultados de Laser Raman donde se observa la aparición de modos vibracionales a 583 cm^{-1} , 701 cm^{-1} y 756 cm^{-1} que evidencian la formación de al menos una nueva fase. En la redistribución de los iones Ti^{4+} en la red cristalina del níquel, la poca reducibilidad de los iones Ti^{4+} inhibe la reducción de las especies de Ni^{2+} provocando un ensanchamiento de la banda de reducción a temperaturas más elevadas. Asimismo, el incremento del área superficial permite que las especies de Ni^{2+} estén más expuestas al gas reductor provocando un ensanchamiento de bandas de reducción hacia menores temperaturas. El análisis por XPS del catalizador mixto de Ni-Ti muestra que los espectros de Ni2p y Ti2p presentan bandas en las que hay una modificación evidente producto de la inserción de titanio en el catalizador de óxido de níquel.

Los catalizadores másicos fueron soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un porcentaje del 20% en peso mediante la técnica de mecano síntesis. Los espectros XRD muestran señales alrededor de $2\theta = 37.2^\circ$ mas intensas que las detectadas a 43.3° ; este cambio de intensidades estaría siendo provocado por la formación de aluminatos de níquel superficiales (NiAl_2O_4) producto de una fuerte interacción entre el óxido de níquel y el soporte catalítico, que evita la reducción de cierta cantidad de níquel. Este fenómeno fue observado mediante el análisis de TPR- H_2 , donde las especies de níquel que están formando aluminatos se reducen difícilmente producto de la fuerte interacción entre la fase activa y el soporte catalítico disminuyendo el valor de la relación entre H/Ni.

Los resultados catalíticos en el ODH del etano han mostrado que el catalizador másico con 15% de Ti (NiTi15) alcanzó una energía de activación de 88.01 KJ/mol, y una selectividad de casi el 86.9% a una temperatura de reacción de 400°C y fue el catalizador másico más selectivo. Su contraparte soportada en alúmina con la misma densidad superficial incrementa su selectividad a etileno a 93.3% resultando ser el mejor catalizador de este trabajo. La energía de activación determinada para este catalizador soportado mediante la medición de la velocidad de reacción a diferentes temperaturas ha ocasionado el incremento de los oxígenos nucleofílicos en relación a los oxígenos electrofílicos (determinado por la técnica XPS) esto trajo como consecuencia el aumento en la selectividad a etileno.

ABSTRACT

Commercial ethylene production is primarily by steam cracking of ethane and thermal cracking, but it requires high operating temperatures ($T > 700^\circ\text{C}$) to produce side reactions. The use of catalytic technology to obtain ethylene by reactions of oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane permit to obtain high selectivity, lower operating temperatures ($\sim 400^\circ\text{C}$) and additionally, energy saving.

In this work, some bulk and alumina-supported catalysts based on nickel oxides (NiO) and mixed nickel-titanium oxides (Ni-Ti) were prepared for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane toward ethylene. Before the test experiments, the preparation conditions were studied in order to obtain some catalysts with the highest specific surface area. The catalysts prepared were synthesized through methods of sol-gel and solvent evaporation with water, ethanol and 2-propanol as a solvent. Then, the effect of polymerizing agent and the calcination temperature were studied, finding the highest specific surface area with the sol-gel procedure in ethanol as a solvent and the ratio of 1:3 particularly for citric acid and ethylene glycol respectively as polymerizing agents. The effect of the calcination temperature was evaluated, being 500°C calcination temperature optimum for obtaining catalysts oxides with high surface area. The results of thermogravimetric analysis (TGA) show that 500°C the catalysts become thermally stable.

In mixed nickel-titanium oxide catalysts, the insertion of titanium into the crystal lattice of nickel oxide results in a decrease in crystallite size, which was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). This interaction can be observed by appearance of new vibrations modes in the Laser Raman Spectroscopy. That modes observed at 583 cm^{-1} , 701 cm^{-1} and 756 cm^{-1} evidencing the formation of a different crystalline phase to NiO.

The low reducibility of Ti^{4+} ions redistributed in the nickel crystal lattice inhibits the reduction of Ni^{2+} species causing a widening of the band towards lower temperatures in the graphics of TPR- H_2 . The spectra XPS analysis of the mixed Ni-Ti catalysts shows the modifications in deconvolution peaks of species Ni2p and Ti2p at the mixed catalysts.

The mass catalysts were supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 wt. %) by the mechano-synthesis method. The XRD pattern shows the characteristic peak of nickel oxide around $2\theta = 37.2^\circ$ more intense than peaks detected at 43.3° , the highest peak in bulk NiO. This change in intensities is being caused by the formation of surface nickel aluminates (NiAl_2O_4) as a result of a strong interaction between the active phase (nickel oxide) and the catalytic support. The TPR of H_2 analysis shown some differences in supported catalysts, the hardly

reducibility of the nickel species which are forming aluminates decreasing on the value of the ratio between H/Ni as a certain amount of nickel is not reduced.

The catalytic tests shown that the mass catalyst with 15% of Ti (NiTi15) reached an activation energy of 88.01KJ/mol, and a selectivity of almost 86.9% at a reaction temperature of 400 ° C and it was the most selective mass catalyst. Its equivalent alumina supported with the same surface density (the number of charged metal atoms per nm² of specific surface=8.3 atoms/nm²) increases its selectivity toward ethylene to 93.3%, turning out to be the best catalyst for this work. The activation energy determined for this supported catalyst by measuring the reaction rate at different temperatures has caused the increase in nucleophilic oxygen in relation to electrophilic oxygen (determined by the XPS technique) this resulted in the increase in selectivity an ethylene.

Tabla de Contenido

CAPITULO I.....	15
1.1. INTRODUCCION.....	15
1.2. PANORAMA GENERAL (GENERALIDADES)	15
1.2.1. Gas natural (GN).....	15
1.2.2. Usos del Gas Natural	16
i. Uso energético	16
ii. Uso no energético	17
1.2.3. Etano y Etileno.....	18
1.2.4. Catalizadores	18
a. Características del catalizador.....	18
b. La superficie activa	19
c. Óxido de Níquel (NiO).....	19
d. Polimorfos del óxido de titanio (TiO ₂).....	20
1.2.5. <i>Importancia del área de superficie activa y de la estructura del catalizador</i>	21
1.2.6. <i>Soporte catalítico, Alúmina (Al₂O₃)</i>	22
1.3. ANTECEDENTES	23
1.3.1. Deshidrogenación oxidativa de etano:	24
1.4. ESTADO DEL ARTE	26
1.4.1. Los óxidos metálicos como catalizadores.....	26
1.4.2. Catalizadores basados en óxidos de Ni	26
1.4.3. Catalizadores de Ni-O	28
1.4.4. Catalizadores Ni-Ti	29
1.4.5. Catalizadores soportados y métodos de preparación de catalizadores	31
1.5. HIPÓTESIS	32
1.6. OBJETIVOS.....	35
1.6.1. Objetivo General	35

1.6.2. Objetivos Específicos.....	35
CAPITULO II.....	36
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.1. Preparación de catalizadores másicos:	36
2.1.1. Efecto del solvente en el método de preparación:	38
a. Método de evaporación de solvente.	38
b. Método Sol-Gel.....	40
2.1.2. Efecto del agente polimerizante	43
2.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación	47
2.2. Preparación de catalizadores soportados:	51
2.2.1. Soportado de Catalizadores por el método de mecano-síntesis... ..	51
2.3. Equipos de Caracterización:	53
2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	53
2.3.2. <i>Textura física</i>	53
a. Sorción con N ₂ (método BET).....	53
2.3.3. <i>Composición Química</i>	54
a. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS)..	54
b. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	55
2.3.4. <i>Evaluación química de la superficie</i>	56
a. Adsorción-Desorción de O ₂ la Temperatura Programa	56
2.3.5. <i>Evaluación química del Bulk</i>	56
a. Temperatura Programada de Reducción (TPR-H ₂).....	56
2.3.6. <i>Fase estructural</i>	57
a. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS-UV-vis):	57
b. Espectroscopía RAMAN.	58
c. Difracción de rayos X (DRX)	59
2.3.7. Evaluación catalítica	59
CAPITULO III.....	60

3.	RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN	60
3.1.	CARACTERIZACION DE CATALIZADORES MÁSICOS	60
3.1.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	60
3.1.2.	Fisorción BET	64
3.1.3.	Temperatura Programada de Reducción (TPR-H₂)	66
3.1.4.	Difracción de rayos X (DRX)	69
3.1.5.	Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS-UV-vis): ... 72	
3.1.6.	Espectroscopía RAMAN	76
3.1.7.	Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS)	78
3.1.8.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	81
3.1.9.	Adsorción-Desorción de O₂ a Temperatura Programada	91
3.2.	CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOPORTADOS	95
3.2.1.	Fisorción BET	95
3.2.2.	Temperatura Programada de Reducción (TPR-H₂)	97
3.2.3.	Difracción de rayos X (DRX)	100
3.2.4.	Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS)	103
3.2.5.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	104
4.	EVALUACIÓN CINÉTICA	106
5.	RESUMEN DE RESULTADOS	118
6.	CONCLUSIONES	121
7.	COMENTARIOS Y SUGERENCIAS	122
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

Lista de Tablas

Tabla 1. Composición del Gas natural de Camisea (2014-2017)	16
Tabla 2. Estructura química del etano (Wade 2011).	18
Tabla 3. Fórmulas y propiedades físicas del etano y etileno (Wade 2011).	18
Tabla 4. Soportes de uso frecuente y sus superficies específicas respectivas.	19
Tabla 5. Resumen de investigaciones para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno usando diferentes tipos de catalizadores basados en NiO.	27
Tabla 6. Reactivos de partida utilizados en la preparación de los catalizadores basados en óxidos de Ni-Ti.	36
Tabla 7. Superficie específica de los catalizadores preparados por evaporación de solvente.	40
Tabla 8. Superficie específica de los catalizadores preparados por sol-gel.	42
Tabla 9. Superficie específica de los catalizadores preparados por sol-gel.	46
Tabla 10. Fórmula química y notación de los catalizadores preparados mediante el método de sol-gel que serán caracterizados y evaluados catalíticamente.	48
Tabla 11. Áreas superficiales de los catalizadores (m^2/g) preparados por sol-gel a distintas temperaturas de calcinación	50
Tabla 12. Fórmula y notación de los catalizadores soportados preparados por impregnación húmeda.	52
Tabla 13. Áreas superficiales de los catalizadores soportados en alúmina.	52
Tabla 14. Pérdida de masa del ácido cítrico monohidratado en cada etapa de reacción.	61
Tabla 15. Pérdida de masa del acetato de níquel tetrahidratado en cada etapa de reacción.	62
Tabla 16. Áreas superficiales y tamaños de poro de los catalizadores máxicos y soportados.	66
Tabla 17. Resumen de resultados de TPR, y valores de los volúmenes de H ₂ consumidos por el NiO y de los óxidos máxicos NiTi.	67
Tabla 18. Propiedades estructurales de los catalizadores máxicos investigados según XRD.	71
Tabla 19. Longitud de onda de las transiciones detectadas para Ni mediante DRS (Priecel et al. 2011).	73
Tabla 20. Energía de banda prohibida de transición directa	75
Tabla 21. Posición de picos de absorción Raman para el TiO ₂	77
Tabla 22. Resultados del análisis por EDS.	80
Tabla 23. Parámetros de ajuste del carbono C1s: energía de enlace (eV), Porcentaje total de área, valor de FWHM (eV) para cada energía de paso y separación de cada componente espectral (eV).	82
Tabla 24. Posición aproximada de picos fotoelectrónicos del Níquel (eV)	82
Tabla 25. Parámetros de ajuste del carbono Ni2p: energía de enlace (eV), Porcentaje total de área, valor de FWHM (eV) para cada energía de paso y separación de cada componente espectral (eV).	84
Tabla 26. Parámetros de ajuste del Ti2p, con forma de línea GL(30)	87
Tabla 27. Parámetros de ajuste del Ti2p, con forma de línea LA(1.5,4,70)	89
Tabla 28. Parámetros de ajuste del O1s, para los catalizadores máxicos NiO y NiTi15 y para los catalizadores soportados en alúmina NiO(15%)/Al, NiTi5(5%)/Al y NiTi10(5%)/Al.	91
Tabla 29. Resultados de Temperatura programada de desorción de O ₂ .	93

Tabla 30. Áreas superficiales y tamaños de poro de los catalizadores másicos y soportados.	97
Tabla 31. Resumen de resultados de TPR de H ₂ consumido por catalizador soportado.	100
Tabla 32. Tamaño de cristalita de los principales planos <i>de los catalizadores soportados investigados según XRD.</i>	102
Tabla 33. Resultados de EDS de los catalizadores soportados.	104
Tabla 34. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de T: 400°C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.60 g.s/mL).	108
Tabla 35. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de T: 250-500 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.60 g.s/mL constante).	110
Tabla 36. Resultados de Selectividades de los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de W/F= 0.2-1.2 g.s/mL, T: 400 °C y C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1).	112
Tabla 37. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores soportados (condiciones de reacción: Rango de T: 400°C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.80 g.s/mL).	116
Tabla 38. Resumen de resultados de los catalizadores de NiO y Ni-Ti másicos y soportados en alúmina.	121
Tabla 39. Resumen de resultados de trabajos similares al desarrollado.	123

Lista de Figuras

Figura 1. Cadena de valor de la industria petroquímica (Tamayo et al. 2014)	17
Figura 2. Estructura cristalina del óxido de níquel (NiO).	20
Figura 3. Fases cristalinas del TiO ₂ a) Brookita, b) Anatasa y c) Rutilo	20
Figura 4. Representación de las moléculas de etano y oxígeno aproximándose a un sitio activo dentro de un poro en el que los gases reactantes se adsorben en la superficie y se produce la desorción como producto (etileno) fuera del poro.	21
Figura 5. Consumo mundial de etileno – 2016 (Department 2013)	23
Figura 6. Reacciones en la ODH de etano.	25
Figura 7. Transformación grupo etilo en la superficie del catalizador a base de Ni (Håkonsen et al. 2010).	30
Figura 8. Ruta resumida de reacción de ODH etano sobre catalizadores a base de NiO de referencias.	30
Figura 9. Representación esquemática de un catalizador soportado.	31
Figura 10. Esquema de la red cristalina entre el catalizador de NiO no estequiométrico (izquierda) y el catalizador dopado con Ti (derecho) (Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b).	33
Figura 11. Esquema metodológico de la de optimización de las variables experimentales para la preparación de los catalizadores	37
Figura 12. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de evaporación del solvente.	39
Figura 13. Acetato de níquel (derecha) e isopropoxido (trietanolaninato) de titanio (IV) (izquierda)	40
Figura 14. Reacción del método con precursor de citrato.	41
Figura 15. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de sol-gel.	42
Figura 16. Ilustración esquemática que muestra la solución química y reacciones involucradas en el proceso Pechini (Ochoa Muñoz et al. 2009).	44
Figura 17. Formación de ésteres entre el etilenglicol (EG) y el ácido cítrico (AC).	45
Figura 18. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de sol-gel (efecto del agente polimerizante).	47
Figura 19. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO (a), NiTi5 (b), NiTi10 (c), NiTi15 (d) y NiTi20 (e) sintetizados por el método de sol-gel y calcinados entre 500 y 750°C. Distribución de tamaño de poro según BJH de los catalizadores calcinados hasta 500°C (f).	49
Figura 20. Distribución de áreas superficiales determinados por BET a distintas temperaturas de calcinación.	50
Figura 21. Equipo de molienda Minitem MLW km1 con cámara de ágata para síntesis mecánica.	51
Figura 22. Equipo de sorción de N ₂ .	54
Figura 23. Equipo EVO 10MA (Izquierda), Muestras de catalizadores (Derecha).	55
Figura 24. Equipo de Temperatura programada de reducción-desorción Micromeritics TPD / TPR 2900.	57
Figura 25. Análisis Termogravimétrico de la muestra de ácido cítrico monohidratado	60
Figura 26. Análisis Termogravimétrico de la muestra de acetato de níquel tetrahidratado	62
Figura 27. Análisis Termogravimétrico de una muestra de gel citrato de Ni-O.	64
Figura 28. Isotermas de sorción de los catalizadores máxicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.	65

Figura 29. Diámetro de poro de los catalizadores máxicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.	65
Figura 30. Reducción a temperatura programada de los catalizadores máxicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.	68
Figura 31. Difractogramas XRD de los catalizadores máxicos NiO, NiTi5 y NiTi10, NiTi15 y NiTi20.	70
Figura 32. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores máxicos: (a) NiO, (b) NiTi5, (c) NiTi10, (d) NiTi15 y (e) NiTi20.	73
Figura 33. Espectros de reflectancia difusa transformados por Kubelka-Munk de los catalizadores máxicos de NiO y NiTi utilizadas para la estimación del intervalo de banda directo	75
Figura 34. Espectros de laser Raman de los catalizadores máxicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20, además del espectro Raman del Oxido de Titanio.	77
Figura 35. Espectros EDS del catalizador NiO y la distribución elemental de Ni y O en la superficie del oxido de níquel (NiO)	79
Figura 36. Espectros EDS de los catalizadores NiTi5 y la distribución elemental de Ni y Ti en la superficie del oxido.	79
Figura 37. Espectros EDS de los catalizadores NiTi 10 y la distribución elemental de Ni y Ti en la superficie del oxido.	80
Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de C1s para el NiO y NiTi15.	81
Figura 39. Espectros XPS de alta resolución de Ni2p para el NiO y NiTi15.	83
Figura 40. Espectros XPS de alta resolución de Ti2p de NiTi15 con función GL(30)	87
Figura 41. Espectros XPS de alta resolución de Ti2p de NiTi15 con función LA(1.5,4,70)	88
Figura 42. Espectros XPS de alta resolución de O1s para los catalizadores máxicos NiO y NiTi15 y para los catalizadores soportados en alúmina NiO(15%)/Al, NiTi5(5%)/Al y NiTi10(5%)/Al.	90
Figura 43. Perfiles TPD-O ₂ de los catalizadores NiO-ev, NiO-SG y NiO(10%)/Al. (ev: obtenido por evaporación de solvente, SG: obtenido por Sol-Gel).	92
Figura 44. Isotermas de sorción de los catalizadores soportados: NiO(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi5(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi10(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi15(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi20(20%)/ Al ₂ O ₃ .Y el soporte γ - Al ₂ O ₃	95
Figura 45. Diámetro de poro de los catalizadores soportados NiO(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi5(20%)/Al ₂ O ₃ , NiTi10(20%)/Al ₂ O ₃ .Y el soporte γ - Al ₂ O ₃ .	96
Figura 46. Reducción a temperatura programada de los catalizadores máxicos NiO y NiTi15, y los catalizadores soportados: NiO(20%)/Al y NiTi15(20%)/Al.	98
Figura 47. Reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados.	99
Figura 48. Difractogramas de los catalizadores soportados sobre gama alúmina.	101
Figura 49. Espectros EDS del catalizador NiTi10(10%)/Al y la distribución elemental de Ni y Al en la superficie del oxido.	103
Figura 50. Espectros EDS del catalizador NiTi10(15%)/Al y la distribución elemental de Ni y Al en la superficie del oxido.	104
Figura 51. Espectros XPS de alta resolución de C1s (a), Ni2p3/2 (b) y Al2p3/2 (c) de los catalizadores soportados NiO (15%)Al, NiTi5 (5%)Al y NiTi10 (5%)Al.	105
Figura 52. Conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores máxicos (condiciones de reacción: Rango de Temperatura: 250-450 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.60 g.s/mL constante).	107

Figura 53. Consumo de etano (línea negra), producción de etileno (línea azul) y producción de CO ₂ (línea roja) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de T: 250-450 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.60 g.s/mL constante).	108
Figura 54. Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores másicos (Rango de T: 400 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y rango de W/F =1.20 - 0.20g.s/mL).	111
Figura 55. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.	113
Figura 56. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.	114
Figura 57. Conversión del etano en función a T de los catalizadores soportados sobre γ-Al ₂ O ₃ (Rango de T: 250-500 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y W/F=0.6 g.s.mL).	115
Figura 58. Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores másicos (Rango de T: 400 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y Rango de W/F=1.20 - 0.20 g.s/mL).	116
Figura 59. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.	117
Figura 60. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.	117

CAPITULO I

1.1. INTRODUCCION

La deshidrogenación oxidativa de etano (ODH de etano) es una importante alternativa para la transformación de etano a etileno, mediante la utilización de catalizadores que permitan esta transformación de manera selectiva. El etano es el segundo componente principal del gas natural (entre el 5-10%), convirtiéndolo en una fuente potencial de etileno, que es una de las sustancias más importantes en la industria química pues encabeza la lista de los productos químicos orgánicos producidos en el mundo en términos de volumen (Martínez-Huerta et al. 2006).

Así mismo, la producción de etileno a nivel comercial se realiza principalmente por craqueo con vapor de etano y por craqueo térmico de materias primas tales como aceite de nafta, propano y gas natural. Sin embargo, el proceso térmico requiere altas temperaturas de operación ($T > 700^{\circ}\text{C}$) que incluye altos costos por uso de energía, además provoca reacciones secundarias no deseadas las cuales reducen su eficiencia. Este tipo de reacciones ocasionan contaminación térmica; así, por temas económicos y ecológicos, es de interés industrial obtener etileno empleando la tecnología catalítica por reacciones de deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano aplicando menores temperaturas de operación ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) comparadas con la tecnología térmica (Bondaletov and Bondaletova 2016; Håkonsen, Walmsley, and Holmen 2010).

En este contexto, los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti han mostrado mayor selectividad a etileno en los procesos ODH respecto al catalizador de óxido de níquel (NiO), que es un catalizador activo, pero no selectivo. La adición de metales de transición (Ti, Ga, Li, Mg, Al, Nb) como dopantes en el óxido de níquel mostró ser un método eficaz para aumentar la selectividad a etileno (Popescu et al. 2014)

Hay que mencionar que el uso de soportes catalíticos como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permite el desarrollo del proceso catalítico en un sistema de mayor superficie de contacto y variedad de sitios ácidos superficiales. Además, la aplicación de óxidos metálicos como el Ni-Ti constituye una tecnología de gran interés, considerando los bajos costos de los materiales de partida.

1.2. PANORAMA GENERAL (GENERALIDADES)

1.2.1. Gas natural (GN)

El gas natural comercial es una mezcla de hidrocarburos simples que se encuentra en estado gaseoso y está compuesta, aproximadamente, por 95% de metano (CH_4). En el

Perú, el gas natural de Camisea cuya composición se muestra en la tabla 1 (donde destaca la elevada concentración de etano: 10.284%), la fuente energética fue importante en el desarrollo de la economía del País.

Tabla 1. Composición del Gas natural de Camisea (2014-2017)

Parámetros	Valor
Composición del GN (% en volumen):	
- Metano	88.166
- Etano	10.284
- Propano	0.535
- Iso-Butano-n-Butano	0.025
- Pentano	0.002
- Dióxido de Carbono	0.262
- Oxígeno	0.000
- Nitrógeno	0.0725
- Azufre	0.000

*A 1,013 bar y 15,6 °C

1.2.2. Usos del Gas Natural

El gas natural se ha empleado como un agente energético y como elemento básico (figura 1):

i. Uso energético

Tiene aplicaciones diversas: cocción de alimentos, calefacción de ambientes, combustibles para motores de combustión interna, etc. Al no contener azufre ni plomo, su uso representa una disminución de hasta 97% de emisiones contaminantes con respecto a los combustibles líquidos, lo que favorece el cuidado del medio ambiente. En el sector industrial, el gas natural reemplaza ventajosamente a otros combustibles, como el carbón o el querosene, siendo ideal para la industria de la cerámica, cemento, fabricación de vidrio, entre otros, que emplean varios tipos de equipos (hornos, secadores y calderas). También brinda beneficios al sector residencial, comercial y de transporte, por ser una fuente de energía barata y menos contaminante, y representa ahorros significativos frente a los combustibles que habitualmente se utilizan en estos sectores (ANDINA/Difusión 2015; Tamayo et al. 2014).

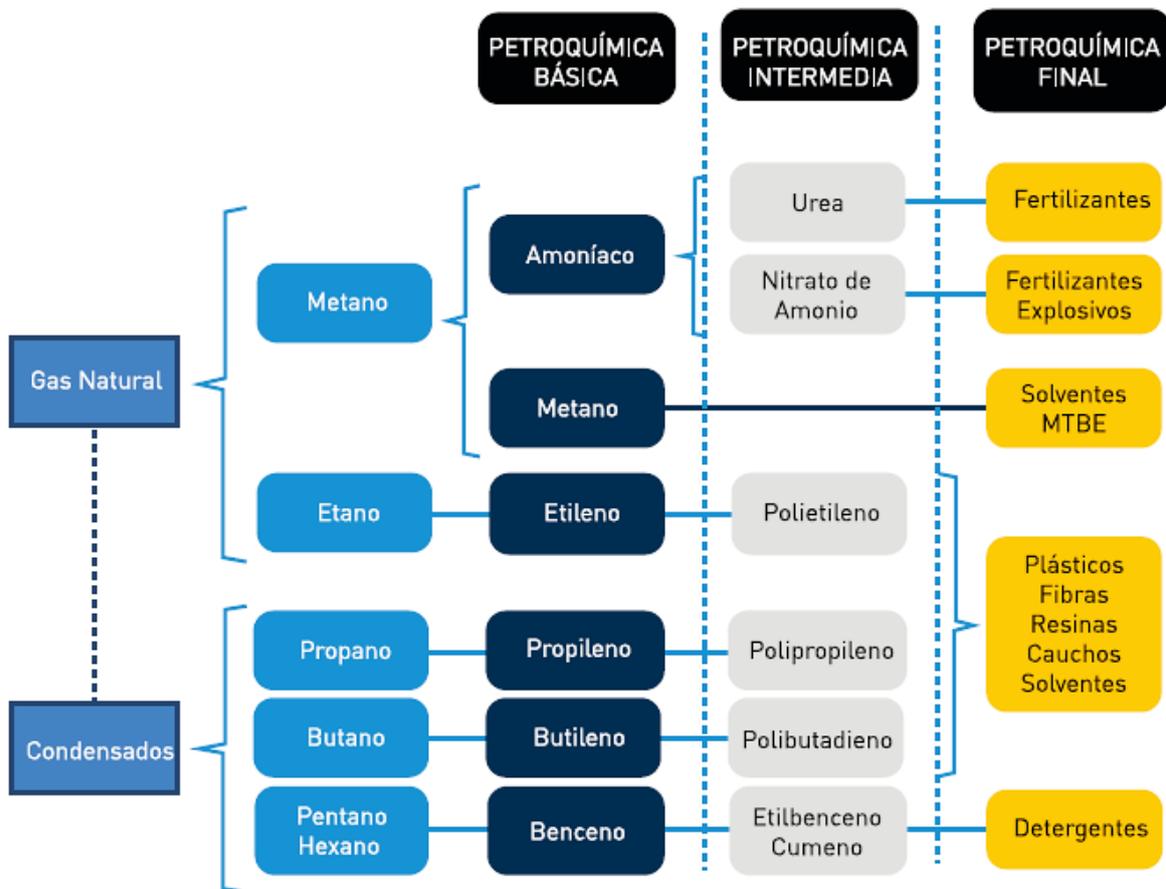


Figura 1. Cadena de valor de la industria petroquímica (Tamayo et al. 2014)

ii. Uso no energético

El gas natural es utilizado como materia prima en la industria petroquímica y para la producción de amoníaco y urea en la industria del fertilizante. El metano y el etileno constituyen la materia base en procesos fundamentales de la petroquímica (Tamayo et al. 2014). El etileno es utilizado como materia prima en la fabricación de plásticos, fibras y otros productos químicos orgánicos que se utilizan como materia prima en las industrias de envasado, transporte y construcción, así como una multitud de mercados industriales y de consumo. Los usos finales no durables o consumibles (en particular los envases) representan más de la mitad del consumo de derivados de etileno en todo el mundo. Una resina plástica en particular, el polietileno, representa casi el 62% del consumo total de etileno (Alshammari et al. 2016).

1.2.3. Etano y Etileno

La estructura tridimensional del etano, C_2H_6 tiene la forma de dos tetraedros unidos (Tabla 2). Cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 con cuatro enlaces sigma, formados por los cuatro orbitales híbridos sp^3 donde todos los ángulos de enlace se aproximan a 109.5° (Wade 2011).

Tabla 2. Estructura química del etano (Wade 2011).

Compuesto	Estructura de Lewis
Etano C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Tabla 3. Fórmulas y propiedades físicas del etano y etileno (Wade 2011).

Compuesto	N° de carbonos	Estructura	Fórmula	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Etano	2	$H-(CH_2)_2-H$	C_2H_6	-89	-183
Etileno	2	$CH_2=CH_2$	C_2H_4	-104	-169.2

1.2.4. Catalizadores

En los procesos catalíticos de ODH de etano, el catalizador es componente principal del sistema reaccionante.

a. Características del catalizador

Las propiedades más importantes que debe reunir un catalizador son: La actividad, la selectividad y la estabilidad. Estas propiedades aumentan la velocidad de reacción, mejoran el rendimiento a determinada especie y mantiene sus cualidades, respectivamente. La pérdida de estabilidad en el catalizador se atribuye a efectos de envejecimiento, ensuciamiento y envenenamiento, que pueden ser originados por la sinterización, por depósito de sustancias ajenas o por la adsorción de sustancias extrañas que bloquean los sitios activos del catalizador (Droguett 1983).

La mejor opción para obtener buenos resultado es en superponer un compuesto de gran área específica llamada “soporte catalítico” con una delgada capa del agente activo que se

distribuye en pequeños gránulos o cristalitas, exponiendo 16 GJ una superficie mayor. La tabla 4 muestra varios ejemplos de soportes catalíticos de elevada superficie específica de uso frecuente en catálisis química:

Tabla 4. Soportes de uso frecuente y sus superficies específicas respectivas.

Sustancia Soporte	superficie específica (m²/g cat)
Carbón Activado	500-1500
Gel de sílice	200-800
Alúminas activadas (γ y η -Al ₂ O ₃)	100-500
Sílico - Alúminas (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	200-500
Arcillas naturales	100-200
Kieselguhr	~1
α -Alúmina	<1

Respecto a la actividad catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores es mínima o inexistente, su participación se reduce a servir de soporte a la fase activa. Sin embargo, algunos soportes como la γ -Al₂O₃ o la sílico-alúmina usado en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del óxido metálico y dan lugar a un catalizador bifuncional (Droguett 1983).

b. La superficie activa

Un catalizador selectivo puede tener en su superficie diferentes tipos de especies activas, y una distribución múltiple de sitios activos. Estos sitios activos pueden catalizar no solo una, sino varios tipos de reacciones químicas. Para el caso de la reacción de ODH, las especies activas comúnmente utilizadas son los óxidos metálicos.

En este trabajo, se intenta obtener catalizadores de óxidos de níquel-titanio con elevada superficie específica con el fin de aumentar la velocidad de reacción en la superficie resultante, para conseguir esto, es deseable obtener un material altamente dispersado.

c. Óxido de Níquel (NiO)

El óxido de níquel es un semiconductor de tipo p, en el que las vacantes y los agujeros de níquel son los defectos predominantes. Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo como se muestra en la figura 2 (Droguett 1983; Wade 2011).

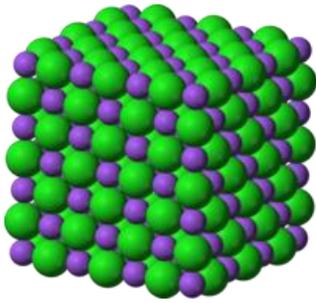


Figura 2. Estructura cristalina del óxido de níquel (NiO).

d. Polimorfos del óxido de titanio (TiO₂)

Este óxido alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: Brookita, Anatasa y Rutilo (ver Figura 3) (Promnopas et al. 2016). Sin embargo, sus fases más conocidas son la fase anatasa y rutilo. El rutilo presenta una estructura tetragonal y la anatasa una estructura octaédrica. La fase anatasa, es ampliamente utilizada como catalizador por sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad (Ochoa Muñoz, Urbano, and Paez 2009).

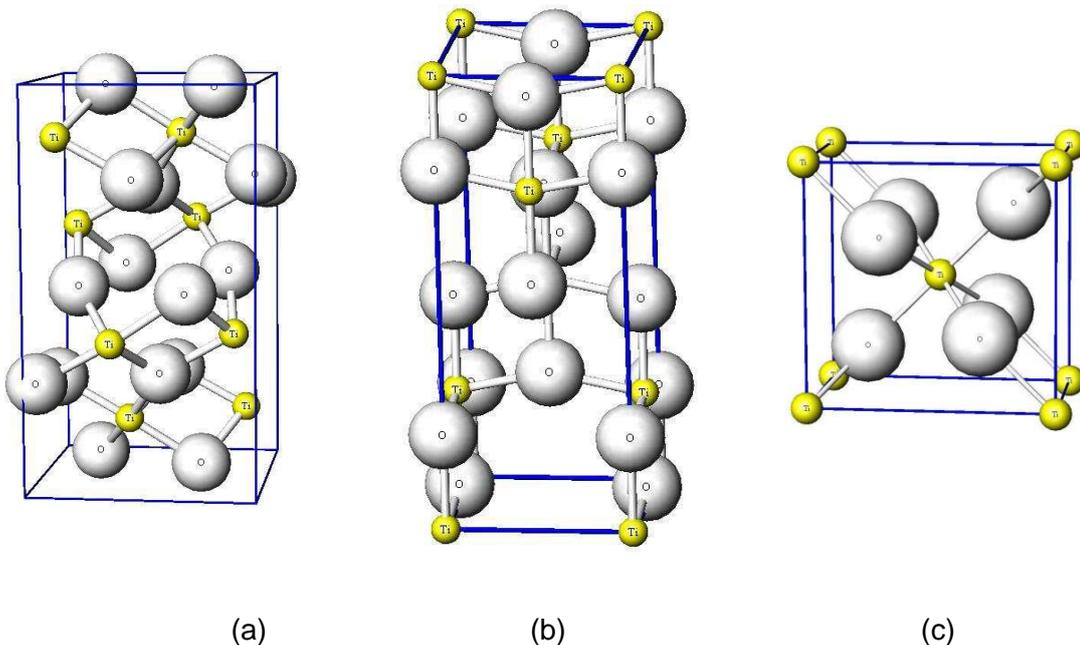


Figura 3. Fases cristalinas del TiO₂ **a)** Brookita, **b)** Anatasa y **c)** Rutilo

Tanto la brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs y son transparentes en el espectro visible (ancho de energía de banda prohibida en torno a 3 eV) (Promnopas et al. 2016). Es también conocido que, entre los 750°C y los 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo (Promnopas et al. 2016).

1.2.5. *Importancia del área de superficie activa y de la estructura del catalizador*

El proceso de ODH de etano es una reacción catalítica heterogénea sobre la superficie de un óxido que tiene que difundir por el poro haciendo colisiones con las paredes y con las moléculas en fase gaseosa dentro del poro. De esta manera, el número relativo de colisiones superficiales con respecto a las colisiones en fase gaseosa dependerá del diámetro de poro y de las condiciones de reacción (presión y temperatura). Una vez adsorbidos en la superficie activa, las especies adsorbidas derivadas de la molécula de C_2H_6 pueden reaccionar con una especie equivalente resultante de la difusión y adsorción de la molécula de O_2 para dar el producto adsorbido C_2H_4 ; el C_2H_4 entonces se desorbe del sitio activo y se difunde fuera del poro como se muestra en la figura 4. (Droguett 1983; Gärtner, vanVeen, and Lercher 2013; Rodríguez et al. 2010)

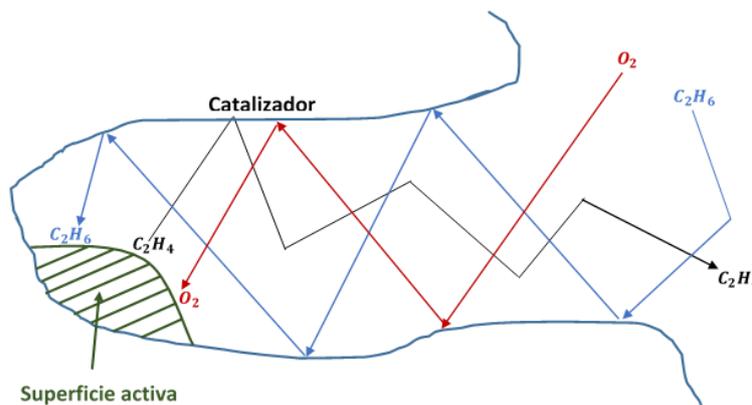


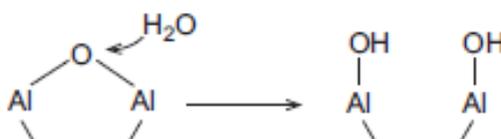
Figura 4. Representación de las moléculas de etano y oxígeno aproximándose a un sitio activo dentro de un poro en el que los gases reactantes se adsorben en la superficie y se produce la desorción como producto (etileno) fuera del poro.

Asimismo, la velocidad de reacción puede determinarse teniendo en cuenta la velocidad de adsorción de C_2H_6 o O_2 , o por la reacción superficial de C_2H_6 con O_2 o por desorción del producto C_2H_4 ; Sin embargo, la velocidad puede verse afectada por las velocidades de difusión hacia o desde la superficie y también hacia dentro o fuera del poro. Por lo tanto, además de tener una superficie catalítica activa alta, el catalizador debe tener superficies exterior e interior fácilmente accesibles (Droguett 1983).

1.2.6. Soporte catalítico, Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina es uno de los soportes comúnmente utilizados en la preparación de catalizadores heterogéneos. Esto se debe en gran medida a su elevada área superficial, poros relativamente grandes de fácil accesibilidad y bajo costo (Droguett 1983). Otra ventaja de este óxido es su estabilidad química, es relativamente inerte, difícilmente forma compuestos con los componentes soportados y además del hecho de que presentan cierta acidez.

De las llamadas alúminas de transición, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la más utilizada como soporte de catalizadores. Sin embargo, en procesos térmicos estas alúminas pueden sufrir cambios, así, las alúminas de transición sufren transformaciones estructurales a temperaturas superiores a 873 K, y todas se transforman en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindón) a temperaturas alrededor de 1473 K; El corindón tiene una estructura de espinela bien cristalizada mientras que las alúminas de transición se describen como estructuras de pseudo-espinelas deformadas. Las alúminas de transición tienen áreas superficiales relativamente altas, además de tener superficies ácidas debido a la presencia superficial de grupos hidroxilo formado ya sea durante la descomposición del precursor o por interacción posterior con agua de la atmósfera tal como se muestra en la ecuación 1 (Busca 2014):



Ec. 1

Las especies superficiales de Al-OH tienen carácter ácido de Bronsted que dan lugar a protones en la disociación y, por tanto, actúan como ácidos sólidos. Si la superficie de la alúmina no está completamente hidratada, o se deshidrata parcialmente en la calcinación, la superficie tiene una mezcla de ácido de Lewis y ácido de Bronsted. Es esta acidez que hace que la alúmina sea particularmente adecuada como soporte para la preparación de catalizadores heterogéneos: además de proporcionar "sitios" en los que pueden adsorberse precursores de componentes catalíticos, estos grupos OH tienen carácter ácido, lo que puede contribuir al comportamiento catalítico del catalizador soportado (Busca 2014; Ross 2012).

1.3. ANTECEDENTES

Actualmente, Estados Unidos, Europa Occidental e India son los principales fabricantes de nuevas plantas de etileno que utilizan etano como materia prima, aunque México, Brasil y Rusia también lo utilizarán. En Latinoamérica, Braskem-Idesa en México comenzó a usar en el 2016 etano para la producción de etileno (Department 2013).

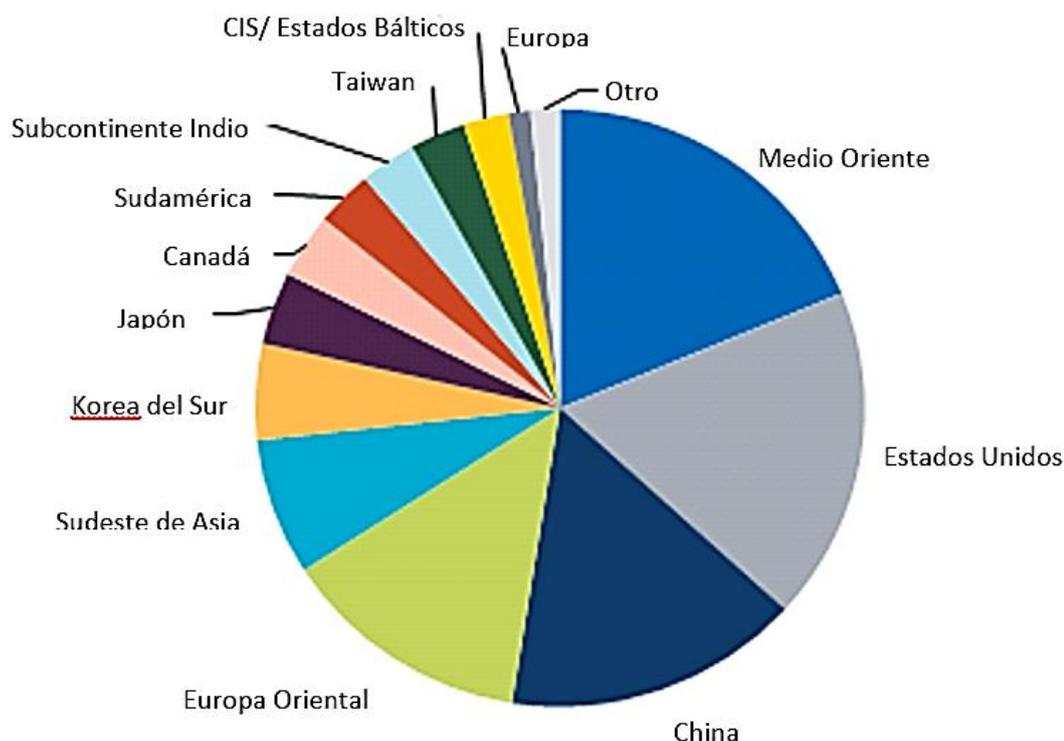


Figura 5. Consumo mundial de etileno – 2016 (Department 2013)

El proceso más utilizado en la industria para la producción de etileno es el craqueo con vapor de hidrocarburos; el proceso de deshidrogenación catalítica de alcanos cuya reacción se muestra en la ecuación 2, es fuertemente endotérmica y de equilibrio limitado:

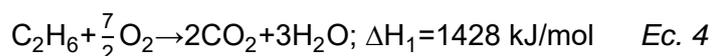
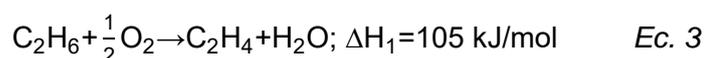


Esta reacción se lleva a cabo en reactores de lecho fijo a elevadas temperaturas (aprox. 800 °C), altas corrientes de reactivos, donde los materiales adecuados tienen que ser resistentes al calor, debido a que alcanzan temperaturas de hasta 1100 °C en los tubos de reacción. Este proceso, a pesar de ser un estándar para la producción de etileno, tiene algunas desventajas como: la energía total demandada para producir etileno a etano (16 GJ t⁻¹) y nafta (23 GJ t⁻¹), tratándose entonces de un proceso muy intensivo de energía. Una porción del producto de la corriente de gas combustiona para generar calor, provocando la obtención de CO₂ y NO_x. La producción de CO₂ es de 1 a 1,6 toneladas por tonelada de

etileno, producto del calentamiento externo. Además, cantidades notables de coque se forman en el interior de las paredes del reactor, por lo que se requiere hacer periódicamente mantenimiento al reactor para la eliminación de coque (Ren, Patel, and Blok 2006).

1.3.1. Deshidrogenación oxidativa de etano:

Según las investigaciones anteriores la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) se emplea en pequeña escala. Las ventajas respecto a la opción térmica es más conceptual: elevada conversión de etano, temperaturas de reacción (400-600°C) cotejando con el craqueo a vapor, tiempo de contacto corto, operación adiabática y reducidos volúmenes de reactor (Cavani, Ballarini, and Cericola 2007; Rodriguez et al. 2010) y el hecho de que las reacciones son irreversibles y exotérmicas. Todo esto ha estimulado un interés creciente en este proceso, cuyo sistema de reacciones está representado por las siguientes ecuaciones (Rodriguez et al. 2010):



El crucial inconveniente de la ODH de etano es la limitación de las reacciones de oxidación total no deseadas del etano, tanto de etano como de etileno producido, que puede tener lugar a la formación de CO, CO₂ y agua (Rodriguez et al. 2010). Además, que la alimentación de O₂ hace necesaria la imposición de medidas preventivas para la fuga térmica y los posibles estallidos. Esta última vía de reacción es provocada por la inserción de oxígeno en el enlace de hidrogeno durante la activación primaria o en la adición de oxígeno al etileno, se observa en la Figura 6 (Gärtner et al. 2013).

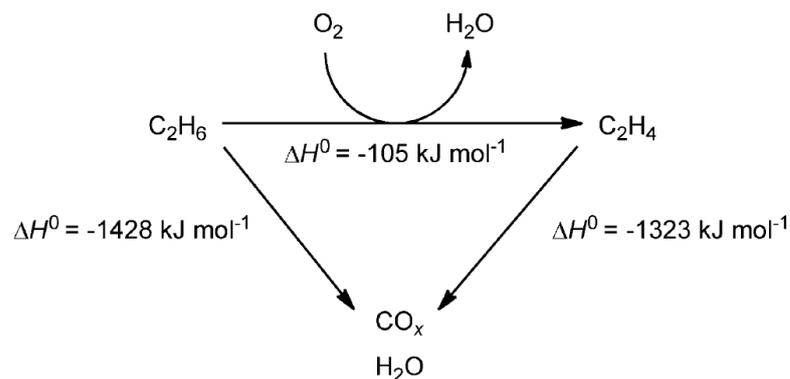


Figura 6. Reacciones en la ODH de etano.

Se podría incluir iones o átomos de oxígeno en la última, siendo primordial prever la re-adsorción de etileno y separarlo del O_2 . Teniendo en cuenta que los compuestos oxigenados son intermediarios en la oxidación total. El etileno se emplea tales como polimerización, requiere muy alta pureza de la olefina (Gärtner et al. 2013).

En estos últimos años, se han estado llevando a cabo muchas investigaciones vinculadas con la ODH de etano. El desarrollo de catalizadores selectivos a etileno, hace que la mayoría de estos trabajos se centren en ciertos aspectos específicos que afectan a la reactividad de estos catalizadores. Por ejemplo, en el caso de catalizadores de óxidos metálicos, la reactividad es afectada por características morfológicas, el grado de aglomeración, características ácido-base, el estado de valencia del metal bajo condiciones de reacción, las propiedades electrónicas de los catalizadores, entre otras (Cavani et al. 2007).

En este contexto, una estrategia atractiva para el diseño de nuevos catalizadores basados en NiO es la sustitución isomorfa de especies activas de metal. Por ejemplo, titanio en el óxido de níquel; el principal inconveniente en estos sistemas es que no siempre mantienen la estructura si se incorporan altos contenidos de metal; además, las especies de titanio incorporados a veces pueden ser retirados fácilmente de la estructura durante la reacción. En este trabajo se explorarán diferentes variables experimentales en la preparación de los catalizadores por el método sol-gel como uso del solvente, temperatura de calcinación, influencia de agentes aglomerantes, entre otros.

1.4. ESTADO DEL ARTE

1.4.1. Los óxidos metálicos como catalizadores

Los óxidos metálicos son utilizados generalmente como componentes activos en reacciones catalíticas de oxidación, en condiciones oxidantes o en reacciones en las que la reducción del óxido se evita mediante limitaciones cinéticas o termodinámicas (Ross 2012).

En las reacciones de oxidación selectiva como en el caso del ODH, el óxido utilizado catalíticamente activo actúa frecuentemente mediante el mecanismo de Mars Van Krevelen (MVK), en el que se produce una secuencia de reducción y oxidación sobre la superficie del óxido. Esto generalmente requiere que los iones metálicos del óxido que constituye la fase activa tengan una variedad de posibles estados de oxidación.

Por otra parte, los óxidos no reductibles generalmente funcionan como soportes inertes que ayudan a estabilizar las partículas del catalizador másico, por ejemplo alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), magnesia (MgO) y zirconia (ZrO_2) (Cavani and Trifirò 1999). Sin embargo, incluso con estos óxidos relativamente estables, hay evidencia de que la interfase metal-soporte proporciona un tipo especial de sitio activo, y que las reacciones catalíticas que ocurren sobre los catalizadores soportados dependen de sitios, tanto en la superficie metálica como en la superficie del óxido cerca de la interfaz, incluso utilizando iones de oxígeno pertenecientes al soporte en la reacción (Cavani and Trifirò 1999).

1.4.2. Catalizadores basados en óxidos de Ni

Los métodos de preparación de catalizadores empleados en ODH del etano son diversos. Así, los métodos de evaporación de solvente, precipitación y sol-gel son los que mayormente se han utilizado. Recientemente, Haibo Zhu (Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016a) publicó un estudio en el que utiliza el método sol-gel para la síntesis de catalizadores basados en óxido de níquel para el estudio de la ODH de etano, obteniendo buenos resultados en selectividad a (~90%). Otras investigaciones plantean métodos de síntesis como la evaporación de solvente (Heracleous and Lemonidou 2010; Zhu et al. 2012, 2014, 2015) y precipitación (Wu et al. 2005, 2012; Yingxin, Jixiang, and Jiyan 2007), con selectividades a etileno mayores al 76% y que en algunos casos, como el estudio de Heracleous (Heracleous and Lemonidou 2010), donde se alcanzaron selectividades a etileno de hasta el 90%.

Tabla 5. Resumen de investigaciones para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno usando diferentes tipos de catalizadores basados en NiO.

Catalizador	Método de Preparación	Condiciones de operación	temperatura de ODH	Referencia
Ni-Me-O	Evaporación	9.1% C ₂ H ₆ /9.1% O ₂ T=300-450°C W/F=0.02-0.71gs/mL	T=400°C X (%) ~16% S (%) ~90%	(Heracleous & Lemonidou, 2010)
Me-Ni-O óxidos, Me=Nb or Ti	Impregnación húmeda, precipitación	C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 3/1/26 (Relación molar) T=350-450°C W/F: 2 g _{cat} h mol C ₂ ⁻¹	T=450°C X (%) <0.9-21.3>% S (%) ~<68.4- 90.8>%	(D. Delgado, 2019)
NiO	Evaporación	C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 3/1/26 (Relación molar) T=350-450°C W/F: 2-4 g _{cat} h mol C ₂ ⁻¹	T=450°C X (%) 7.5% S (%) ~33.3%	(D. Delgado, 2018)
NiO/Al ₂ O ₃	Coprecipitación	C ₂ H ₆ :N ₂ O: Ne = 4:4:2 (Relación molar) T=350-500°C W/F: 0.05 -0.6 gs mL ⁻¹	T=480°C X (%) ~35% S (%) ~70%	(Yanliang Zhou, 2019)
NiO/SDA1100	Impregnación húmeda incipiente	10% C ₂ H ₆ , 10% O ₂ y 80% N ₂ T=300-450°C W/F = 0.6 g.s./sccm).	T=500°C X: 13.6 μmol _{ethylene} /S·g _{Nickel} 1.32 × 10 ⁻² μmol _{ethylene} /S·m ²	(Justin L. Park, 2019)
Nb-Ni, Ni-W, Ni-Mo, Ni-Zr, Ni-V, Ni-Ta Ni- Ti	Precipitación, Sol-Gel, Evaporación	10% C ₂ H ₆ /5% O ₂ 10% C ₂ H ₆ /10% O ₂ T=200-400°C F=10mL/min W/F=0.6gs/mL	T=350°C X (%) =19 S (%) =76 T=330°C X (%) >20 S (%) >90	(Pillay, Mathebula, & Friedrich, 2009; B. Solsóna et al., 2011; Benjamín Solsóna, Concepción, Hernández, Demicol, & Nieto, 2012; Wu et al., 2012, 2005; Zhu et al., 2014, 2012, 2015)
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O _x	Evaporación	10-20% C ₂ H ₆ /5% O ₂ T=300-400°C F=40-100mL/min W/F=0.24gs/mL	T=400°C X (%) =30 S (%) =82	(Santander et al., 2014)
NiFe-0.9/γ- Al ₂ O ₃	coprecipitación	C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 T=250-400°C W/F=0.48gs/NmL	T=400°C S (%) =94%	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
Ni-Me/Al ₂ O ₃	Evaporación /Impregnación húmeda	C ₂ H ₆ /O ₂ = 7:7 T=300-500°C F=77mL/min W/F=0.02-1.33gs/mL	T=400°C X (%) =13.7 S (%) =84.2	(Heracleous & Lemonidou, 2006, 2010)
(NiLa-M, La/Ni: 0.08)/Al ₂ O ₃	Método de capa por lavado y método de inmersión	6% C ₂ H ₆ , 6% O ₂ y He como balance de gas T=300-450°C W/F=0.48gs/NmL	T=400°C S: 444g _{Ethylene} /Kg _{Ni} h)	(P. Brussino, 2019)
Ni-Nb-O	Evaporación	C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 T=300-400°C W/F=0.54gs/mL	T=350°C X (%) =33 S (%) =78	(Savova, Loridant, Filkova, & Millet, 2010)

Siendo: X(%) : porcentaje de conversión, S(%): porcentaje de selectividad a etileno.

Los resultados catalíticos de estas últimas investigaciones evidencian que es importante el control del tamaño de partícula y la formación de los poros, de modo que el método de preparación por sol-gel nos brinda la ventaja de controlar el tamaño de partícula y de conseguir una mejor distribución de las especies en los catalizadores.

1.4.3. Catalizadores de Ni-O

Un material ampliamente utilizado en catálisis es el óxido de níquel (NiO), que es empleado además en cátodos de baterías, sensores de gas, películas electrocrómicas, y materiales magnéticos. Investigaciones al respecto, muestran que además de ser eficaz y barato, los óxidos nano-escalados basados en óxidos de níquel demostraron ser catalizadores prometedores para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODH). Específicamente, se trata de un óxido no estequiométrico con vacíos catiónicos en los que se pueden encontrar grandes cantidades de radicales de oxígeno electrofílico, que son especies fuertemente oxidantes, los cuales son responsables de su elevada actividad catalítica. Esta elevada cantidad de oxígenos electrofílicos es a la vez su principal desventaja, ya que en la ODH de etano probablemente se produzca la oxidación total del hidrocarburo a CO₂ (Cavani and Trifirò 1999).

Los resultados de las investigaciones realizadas a este óxido (NiO) mostraron que su selectividad puede ser mejorada drásticamente en la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a baja temperatura mediante la adición de componentes activos, tales como: Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta (Pillay, Mathebula, and Friedrich 2009; Santander et al. 2014; Solsona et al. 2011, 2012; Wu et al. 2005, 2012; Yingxin et al. 2007; Zhu et al. 2012, 2014, 2015); estas investigaciones muestran resultados catalíticos con diferentes niveles de actividad y selectividad que están vinculados con la naturaleza del metal añadido, es decir, los metales dopantes están muy dispersos en el NiO y que a consecuencia de esto, cambian la estructura cristalina de la red de NiO, el tamaño de partícula, áreas superficiales, la acidez superficial y mayor temperatura de reducción del catalizador mixto respecto con el catalizador másico (NiO). Como consecuencia de lo expuesto, se modifican las características ácido-base, producto del aumento o disminución de la cantidad de oxígeno electrofílicos (no selectivos) o nucleofílicos (selectivos) superficiales, favoreciendo la oxidación parcial del etano.

En todos los óxidos mixtos de níquel reportados en la literatura, con la excepción de los dopados con Ta, los dopantes modificaron la red cristalina de la celda de NiO, que se contrae o se expande en función del radio del catión dopante. Estos estudios muestran el efecto de la carga del metal dopante en la valencia final del sistema. Por ejemplo, en los

experimentos de TPD-O₂, el aumento de la valencia del catión dopante (del +1 al +5) reduce tanto la cantidad de oxígeno no estequiométrico (electrofílico) como la labilidad de las especies de oxígeno. En resumen, los catalizadores de óxido de níquel dopados con metales de transición tienen diferentes niveles de actividad y selectividad en la ODH de etano, dependiendo de la naturaleza de su metal dopante; en función de la valencia de la especie dopante se puede aumentar o disminuir los radicales de oxígeno electrofílicos no selectivos del NiO. Estas especies de oxígeno electrofílicas catalizan las reacciones de oxidación total de etano a CO_x, de modo que su mitigación y control favorece a la oxidación parcial, selectiva a etileno.

1.4.4. Catalizadores Ni-Ti

Adicionalmente, los óxidos mixtos de níquel-titanio (Ni-Ti) también fueron reportados en estudios de ODH (Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b). Este catalizador de NiO dopado con diferentes contenidos de TiO₂ preparados por un método modificado de sol-gel y calcinados a 400 °C mostró ser uno de los catalizadores con mejores actividades catalíticas. Estos catalizadores presentaron ciertas ventajas que radica en su tamaño de partícula inferior a 8 nm causado por el contenido de TiO₂ que influye en el tamaño de grano, y como consecuencia de esto, se facilitó la formación de sitios selectivos a la formación de etileno.

En el trabajo de Hainbo Zhu (Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b), el análisis XRD indicó que el parámetro de red de las partículas aumenta con el contenido de TiO₂, mientras que los resultados del XPS mostraron que los estados de los iones níquel y titanio superficiales cambiaron debido a la interacción puente Ti-O-Ni. La incorporación de metales de transición como titanio en la red cristalina de NiO disminuye el número de agujeros (h⁺) localizadas en la red de oxígeno (O²⁻+h⁺→O^{•-}), que es la principal razón para la mejora del rendimiento catalítico (es conocido que el O^{•-} favorece la oxidación completa de etano a CO₂). En efecto, algunos trabajos concluyen que las especies electrofílicas O^{•-}, a veces llamado O⁻, en la superficie NiO juega un papel importante en la reacción de etano ODH (Heracleous and Lemonidou 2010; Hurtado Cotillo et al. 2019; Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b).

Estas especies de O^{•-} formadas en este mecanismo, son las responsables de la activación del enlace C-H, que conduce a una escisión homolítica del enlace C-H que es la etapa determinante de velocidad en la reacción de etano (Heracleous and Lemonidou 2010). Las especies O^{•-} atacan al enlace C-H resultando en la abstracción de H[•] proveniente del

etano, que forma un radical etílico en la superficie del NiO. En un semiconductor, se encontrará suficientes electrones en la banda de conducción para acoplarse con uno de estos electrones formando una unión localizada. Se supone que se coordinará con la "superficie" como etil, sin especificar el sitio de coordinación. Así, según el mecanismo planteado, el radical etilo superficial conduciría a etileno por eliminación beta de H o puede reaccionar aún más el $O^{\bullet-}$ para dar CO_2 .

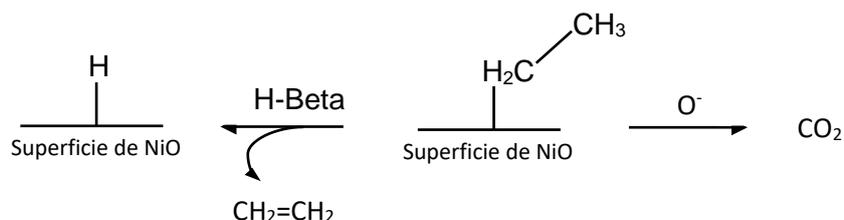


Figura 7. Transformación grupo etilo en la superficie del catalizador a base de Ni (Håkonsen et al. 2010).

Es evidente que la alta concentración de la especie $O^{\bullet-}$ conduce a una mayor formación de CO_2 . Por lo tanto, este oxígeno electrófilo $O^{\bullet-}$ es el probable responsable de la oxidación fuerte del etano (Hurtado Cotillo 2017a; Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b). El predominio de los oxígenos nucleofílicos como consecuencia del dopado con titanio conduciría a una mayor selectividad hacia etileno. Sobre la base de este entendimiento, una vía de reacción para ODH etano sobre NiO se puede generalizar en la figura 8.

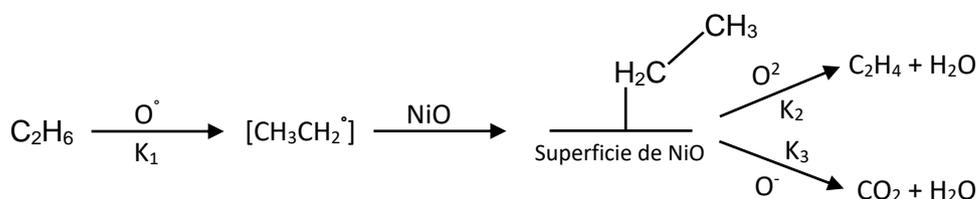


Figura 8. Ruta resumida de reacción de ODH etano sobre catalizadores a base de NiO de referencias.

1.4.5. Catalizadores soportados y métodos de preparación de catalizadores

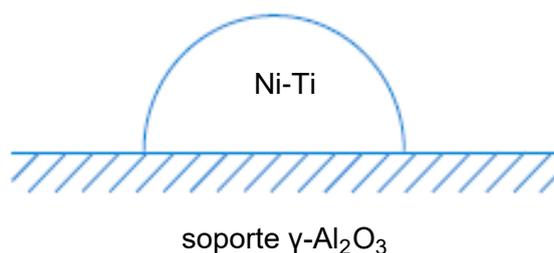


Figura 9. Representación esquemática de un catalizador soportado.

Un catalizador másico soportado es aquel en el que las cristalitas del catalizador másico están dispersadas sobre la superficie de un soporte. Se han desarrollado métodos de síntesis de catalizadores con tamaños muy pequeños, con diámetros de partículas del orden de nanómetros, impregnados sobre soportes de elevada área superficial. La disposición de estos cristalitas sobre el soporte es que el catalizador másico se encuentra generalmente dentro de los poros del soporte y que éstos poros son suficientemente grandes para permitir la difusión de los reactivos a través de su superficie (Droguett 1983).

Se publicaron trabajos sobre la actividad catalítica de óxidos de níquel soportados sobre SiO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO y portadores de diatomita (Anderson et al. 1994; Hurtado Cotillo 2017b; Lin et al. 2009; Yingxin et al. 2007; Zhang et al. 2002) en reacciones de deshidrogenación oxidativa. Algunos de estos estudios reportan que la actividad y selectividad de catalizadores soportados con óxido de níquel fueron fuertemente afectadas por las propiedades físico-químicas de los soportes. Por ejemplo, se formaron la fase de solución sólida de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ en Ni/MgO y la fase espinela NiAl_2O_4 en $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a la interacción fuerte metal-soporte, lo que podría aumentar la dificultad en la reducción del catalizador, y como consecuencia, se podría mejorar la reacción de ODH (Heracleous and Lemonidou 2010). El TiO_x generado por la reducción parcial de TiO_2 podría bloquear la superficie de níquel activo, mejorando su selectividad a etileno a costa de una disminución de la actividad de Ni/TiO_2 . Algo similar se reportó en el sistema $\text{Ni}/\text{diatomita}$ que provocó la disminución de su actividad catalítica mejorando la selectividad a etileno; y en el mismo estudio se reporta buenos resultados catalíticos sobre catalizadores de Ni/SiO_2 , lo que sugiere que el catalizador de Ni/SiO_2 es también un catalizador prometedor para la ODH de etano (Yingxin et al. 2007). Este resultado se atribuye a la mayor área superficial de níquel activo del catalizador y la fuerza moderada de adsorción para el hidrógeno.

En muchas de las publicaciones de catalizadores no soportados utilizados para la ODH de etano no mencionan la importancia del área superficial de los catalizadores, debido a que, en cierto tipo de reacciones controladas, el área superficial es relativamente poco importante ya que la velocidad de reacción se determina por el área superficial externa, estando la velocidad de reacción relacionada con la velocidad de suministro de reactivo a la superficie externa del catalizador. Sin embargo, en las reacciones en las que la velocidad se determina por la velocidad de reacción superficial, el área del catalizador se convierte en el factor más importante (Droguett 1983; Kung 1994; Rodríguez et al. 2011). Así, la necesidad en este proyecto de plantear un mecanismo cinético que se adecúe al óxido mixto propuesto de Ni-Ti con elevada área superficial y la relación que tendría el área superficial en la eficiencia de las reacciones hacen importante el estudio de este factor. Por lo tanto, es importante sintetizar y estabilizar la superficie del catalizador que facilite el acceso de los reactivos por su superficie.

Se ha reportado la síntesis de catalizadores de NiO soportados (NiO-CuO, NiO-TiO₂ y NiO-CeO₂) por el método de sol-gel, en los que estos catalizadores soportados exhiben fuertes interacciones metal-soporte, que aumentan la estabilidad y la actividad de los catalizadores a temperaturas bajas (Zhu et al. 2012, 2014, 2015). El aporte de este trabajo consiste en obtener catalizadores másicos de óxidos de níquel –titanio con contenidos de titanio de entre 5 y 20% mediante la optimización del método de sol-gel, y soportarlos en alúmina, para ver el efecto del soporte en las propiedades catalíticas del óxido mixto de níquel-titanio.

1.5. HIPÓTESIS

El supuesto de utilizar catalizadores de óxidos mixtos de Ni-Ti para la obtención de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa del etano, se fundamenta en reportes en los que la inserción de iones metálicos en la estructura del óxido de níquel da como resultados catalizadores con propiedades particulares que los transforma en altamente eficaces, selectivos, estables térmicamente y de bajo costo.

El óxido de níquel se ha reportado como un oxidante fuerte en las reacciones de ODH, la adición de metales en su estructura tales como Ti conllevaría a la modificación estructural del NiO haciéndolo menos estequiométrico, esto podría permitir la disminución del número de agujeros (h⁺) localizadas en la red de oxígeno.



Según reportes, el oxígeno electrofílico ($O^{\bullet-}$) producido por los agujeros h^+ en el NiO favorece la oxidación completa de etano a CO_2 por lo que la adición titanio podría favorecer la disponibilidad de oxígenos nucleofílicos O^{2-} responsables de la selectividad a etileno, tal como se muestra en la figura 10.

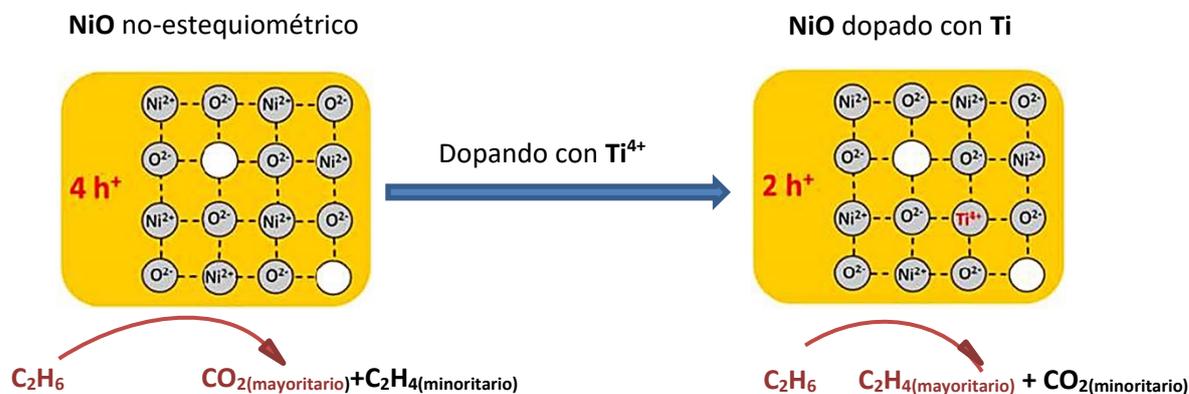


Figura 10. Esquema de la red cristalina entre el catalizador de NiO no estequiométrico (izquierda) y el catalizador dopado con Ti (derecho) (Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b).

Por otro lado, también se afirma que la disponibilidad de oxígenos nucleofílicos se da como consecuencia de la modificación estructural de la red cristalina del NiO, siendo importante la cantidad de titanio insertado en la red, sin embargo ¿Qué porcentaje de promotor sería el óptimo para obtener mejores selectividades?; para responder esta interrogante se pretende estudiar el NiO a distintos porcentajes de promotor de titanio.

La disponibilidad de sitios activos se pretende lograr optimizando el método de preparación de los catalizadores másicos, mediante la variación de parámetros como el tipo de precursor, el solvente utilizado, los agentes polimerizantes y la temperatura de calcinación óptima; teniendo como principal objetivo el obtener óxidos mixtos de elevada área superficial. Esta disponibilidad de sitios activos también se pretende incrementar soportando estos catalizadores en óxidos de elevada área superficial, química y térmicamente estables como la γ -alúmina, que permitirá una mejor dispersión del catalizador. Cuando el NiO es soportado, el níquel adopta estructuras tetraédricas al interactuar con la superficie de la alúmina, una interacción fuerte incluso puede llegar a formar estructuras de tipo espinela que conlleva a una pérdida de catalizador por interacción con la alúmina, la adición de los promotores como el Ti permitiría una interacción más débil entre metal-soporte, ya que estos promotores podrían ocupar los defectos superficiales del soporte en lugar del Ni, disminuyendo así la interacción entre Ni-soporte, que favorecería a una mayor cantidad de sitios activos en la superficie. Lo que nos

conlleva a la pregunta ¿Cuál sería la cantidad óptima de carga metálica para obtener una mayor distribución a nivel superficial?

Por lo anterior, se ha decidido estudiar el óxido mixto de níquel a distintos porcentajes de promotor de titanio $Ni_{(1-x)}Ti_xO$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), para conocer el porcentaje de promotor óptimo que nos permita obtener catalizadores activos, selectivos a las reacciones de interés, estables, económicas y de fácil accesibilidad.

Se propone el método de sol-gel para la obtención de los catalizadores másicos; este método nos permitiría la obtención no solo de catalizadores de elevadas áreas superficiales, sino también una distribución homogénea entre las especies metálicas, que es uno de los objetivos en nuestro trabajo, ya que el dopado con titanio permitiría disminuir la cantidad de oxígenos electrofílicos responsables de la oxidación total del etano y aumentar la disponibilidad de oxígenos nucleofílicos superficiales responsables de la selectividad a etileno.

1.6. OBJETIVOS

1.6.1. Objetivo General

Desarrollar catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel-titanio, másicos y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno

1.6.2. Objetivos Específicos

- a.** Preparar catalizadores de elevada superficie específica basados en el óxido mixto de Ni-Ti mediante la optimización de variables tales como el tipo de solvente, el efecto de agente polimerizante y la temperatura de calcinación en el método de preparación por sol-gel. Los catalizadores con mejores prestaciones catalíticas serán soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de mecano-síntesis.
- b.** Caracterizar los catalizadores por distintas técnicas para conocer su estabilidad térmica: análisis termogravimétrico (TGA); textura física: sorción de N_2 ; composición química: Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS); evaluación química de la superficie: temperatura programada de desorción de O_2 (TPD- O_2); evaluación química del bulk: temperatura programada de reducción (TPR- H_2) y evaluación de la fase estructural mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía de Laser Raman (LRS) y difracción de rayos X (XRD). A los catalizadores de mejor rendimiento catalítico se le hará estudios de XPS con el fin de poder obtener información de los efectos producidos por el titanio en el óxido de níquel.
- c.** Realizar los test catalíticos para la deshidrogenación oxidativa de etano de los óxidos mixtos de Ni-Ti másicos y soportados en γ -alúmina en el reactor de lecho fijo para estudiar la actividad, selectividad a etileno y estabilidad de los catalizadores.

CAPITULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron los mencionado reactivos de inicio que se mencionan en la tabla 6:

Tabla 6. Reactivos de partida utilizados en la preparación de los catalizadores basados en óxidos de Ni-Ti.

N°	N° CAS	Sustancia	Marca	Fórmula química	Peso formula (g/mol)	Pureza (%)
1	546-68-9	(trietanolaminoato) Isopropóxido de Titanio	Sigma-Aldrich	$TiC_8H_{18}NO_4$	253,12	80 wt% en isopropanol
2	13478-00-7	Nitrato de Níquel (II) hexahidratado	Merck	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,81	99.99
3	77-92-9	Ácido cítrico	Sigma-Aldrich	$C_6H_8O_7$	192,13	99.0
4	64-17-5	Etanol	Merck	C_2H_5OH	40,07	96.0
5	1344-28-1	Óxido de aluminio (III)	Sigma-Aldrich	$\gamma-Al_2O_3$	101,96	99.0
6	107-21-1	Etilenglicol	Merck	$C_2H_6O_2$	62,07	99.8
7	6018-89-9	Acetato de níquel tetrahidratado	Sigma-Aldrich	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	248,84	98.0
8	67-63-0	2-propanol	Merck	C_3H_8O	60.10	98.0
9	-	Agua desionizada	Mili Q	H_2O	18.01	-

2.1. Preparación de catalizadores másicos:

En este trabajo, se han planteado dos métodos de preparación: el método sol-gel y el método de evaporación de solvente. En el método de sol-gel se ha variado el tipo de solvente (etanol, agua y 2-propanol) y el agente polimerizante (ácido cítrico y etilenglicol). Estos métodos se han seleccionado considerando la obtención de fases con alta dispersión y tamaño adecuado de partícula para promocionar la selectividad a etileno.

Esta primera parte consistió en establecer el método de preparación que permita obtener sólidos mesoporosos de elevadas áreas superficiales. Los catalizadores preparados en esta primera etapa fueron el óxido de níquel (**NiO**) y el óxido de níquel-Titanio, con 5% de titanio en relación molar al Ni (**NiT15**), siguiendo el esquema de preparación que se muestra en la figura 11 donde las variables fueron: el método de preparación, el efecto del tipo de solvente, y el efecto del agente polimerizante. Al final se estudió la variación de la temperatura de calcinación y su efecto en el área superficial del catalizador. Estos óxidos

sintetizados, fueron sometidos a ensayos de sorción de N₂ para la determinación de sus áreas de superficie específica, mediante el cálculo de acuerdo al método BET (Brunnauer-Emmett-Teller); método que se explica en la sección 2.3.2 (a).

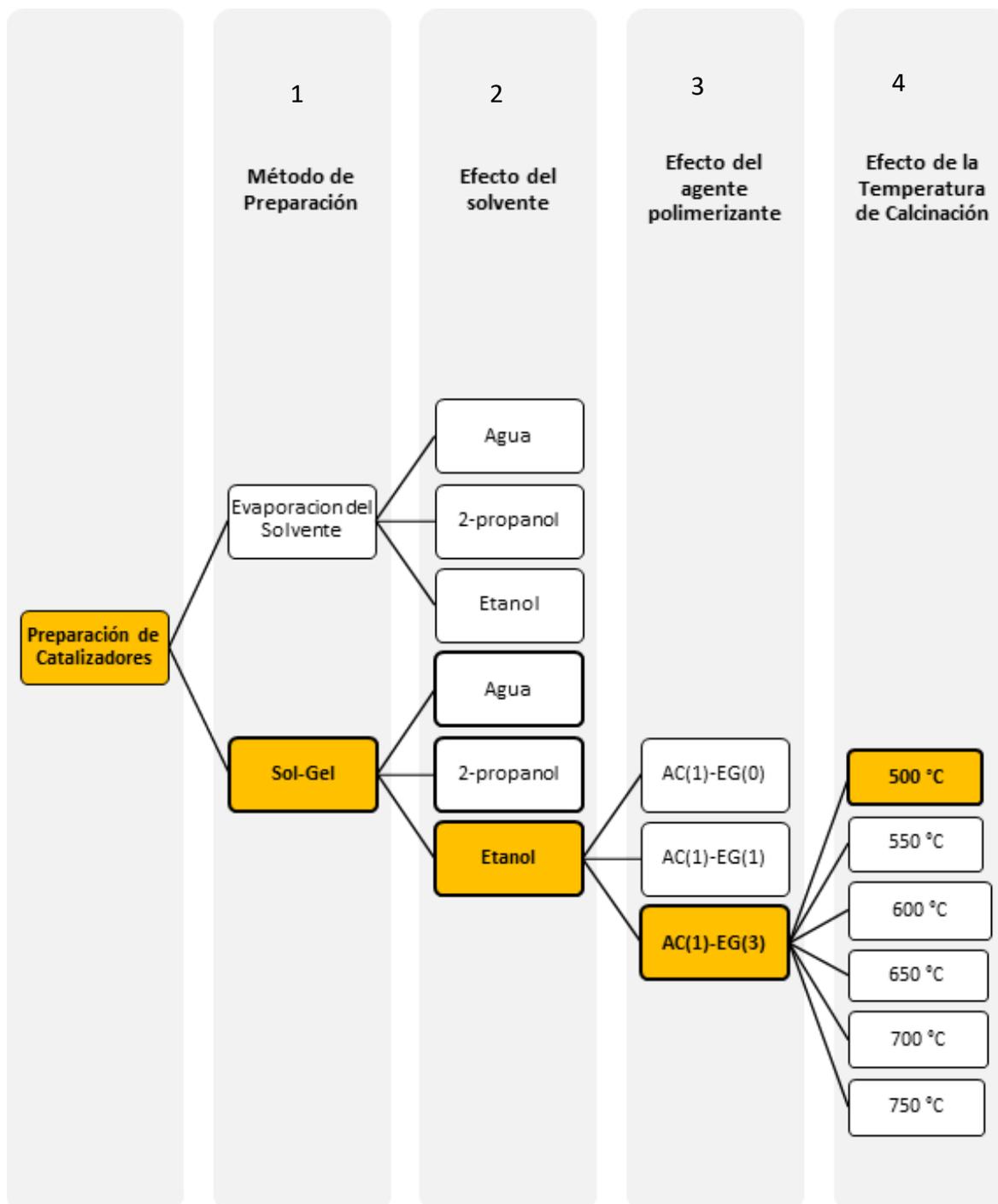


Figura 11. Esquema metodológico de la de optimización de las variables experimentales para la preparación de los catalizadores

2.1.1. Efecto del solvente en el método de preparación:

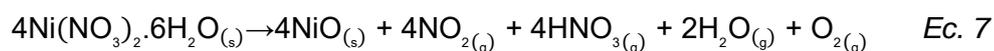
a. Método de evaporación de solvente.

El método de evaporación de solvente es el más común en la preparación de catalizadores; consiste en la disolución de las sales precursoras de los óxidos para luego ser sometida a calentamiento hasta la evaporación del solvente, como consecuencia se forma el óxido buscado. Se sintetizaron el óxido de níquel (NiO) y el óxido mixto de níquel-titanio que contiene 5% de titanio en relación molar al níquel (NiTi5).

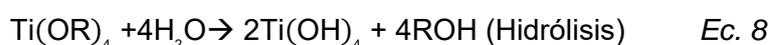
Los agentes precursores utilizados fueron: nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y solución de isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$) (80 wt. % en isopropanol). Se prepararon los catalizadores siguiendo el siguiente procedimiento: Se diluyeron 3.8 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 198.3 μL de $\text{TiC}_8\text{H}_{18}\text{NO}_4$ en 100mL de solvente y se agitó por una hora. La mezcla se calentó a 80°C hasta la total evaporación del solvente. Después se secó por 4 horas a 120 °C. En el caso del NiO no se agrega el precursor de titanio, sin embargo, el procedimiento es el mismo. Los solventes utilizados en la preparación de estos catalizadores fueron agua y etanol.

Los catalizadores obtenidos fueron calcinados a 550 °C durante 4 horas en atmosfera de aire de 25mL/min con una rampa de calentamiento de 2°C/min. En el método de evaporación de solvente utilizado, las especies Ni^{2+} se solvatan; que al ser evaporadas tiene lugar la formación del óxido por descomposición del agente precursor.

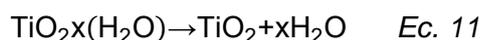
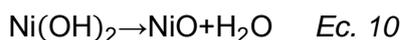
Para la formación del NiO, (Brockner, Ehrhardt, and Gjikaj 2007):



Como se observa en la ecuación 7, la descomposición de la molécula de nitrato de níquel da lugar a la formación del óxido. Lo mismo ocurre con el catalizador NiTi5, donde además de la descomposición de nitrato de níquel, se produce la descomposición de la solución de isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$) (80 wt. % en isopropanol). Las reacciones de la descomposición de un alcóxido de titanio son mencionadas (Ban, Ohya, and Takahashi 2003; Donald W. Murphy 1995; Mahshid, Askari, and Ghamsari 2007):



La disolución de los agentes precursores permite una distribución homogénea de los óxidos metálicos formados, esto es importante en el caso del catalizador mixto donde se requiere que la distribución metálica en el catalizador sea lo más homogénea posible. La calcinación además de la deshidratación completa de los precursores, permite la formación de óxidos con elevada pureza a temperaturas mayores a los 500°C, tal como se muestran en las siguientes ecuaciones:



Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a sorción de N₂ para determinar su superficie específica:

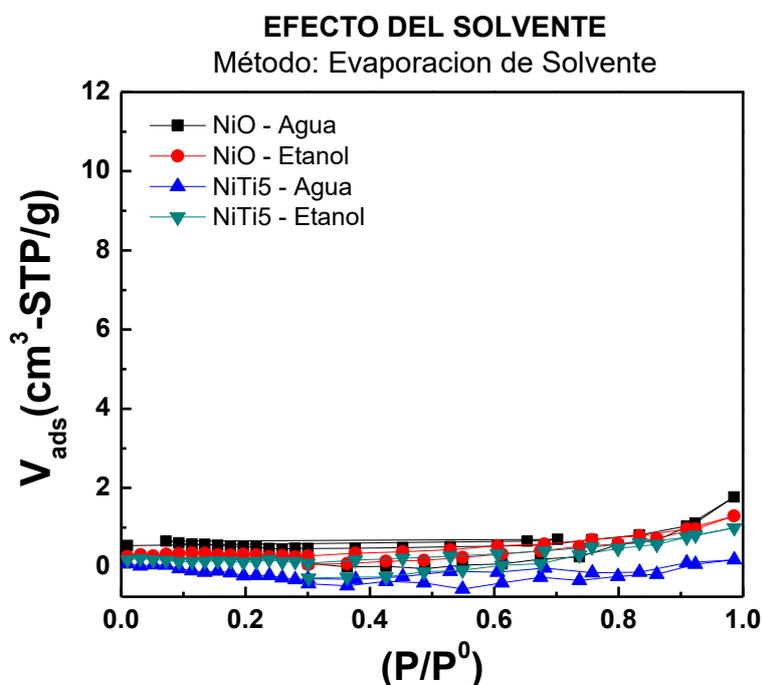


Figura 12. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de evaporación del solvente.

Las isotermas resultantes mostradas en la figura 12 corresponden a superficies pequeñas que no permite distinguir la existencia de histéresis, probablemente debido a que los óxidos sintetizados por este método de preparación están formados por cristales grandes no porosos y de poca área superficial, cuyo resultado se manifiesta en la tabla 7.

Tabla 7. Superficie específica de los catalizadores preparados por evaporación de solvente.

Superficie específica (m ² /g)		
Solvente	Agua	Etanol
NiO*	1.4	0.9
NiTi5*	0.3	0.4

(*) preparados por el método de evaporación de solvente

b. Método Sol-Gel

El método sol-gel ha sido muy utilizado en la preparación de diversos catalizadores basados en óxidos mixtos (Anastasescu et al. n.d.; Ban et al. 2003; Ochoa Muñoz et al. 2009; Ochoa, Ortegón, and Páez 2010). Se basa en reacciones de hidrólisis y polimerización de precursores de alcóxido para la formación de quelatos con cationes metálicos. La formación del sol ocurre debido a la condensación entre el alcohol y el quelato ácido en condiciones de calentamiento y agitación, resultando un polímero con dispersión homogénea de cationes metálicos. Luego, para obtener los óxidos en la fase deseada se realiza un tratamiento térmico adecuado para la eliminación de la parte orgánica.

Inicialmente se seleccionaron los precursores metálicos, que en nuestro caso fueron el acetato de níquel tetrahidratado como precursor para la síntesis del óxido de níquel. Luego en la síntesis del óxido mixto de níquel-titanio, se agregó adicionalmente isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV). Estos precursores conducen hacia formación de partículas coloidales o geles poliméricos.



Figura 13. Acetato de níquel (derecha) e isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) (izquierda)

Para la formación de los óxidos se disolvieron cantidades de acetato de níquel (NiCH₃COO·4H₂O) e isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) al 80% en isopropanol (TiC₈H₁₈NO₄) en 100 mL de solvente; después, se añadieron 10 g de ácido cítrico a esta mezcla y se agitó por dos horas, y luego se calentó la solución a 50°C en agitación por 1h. La solución resultante se agitó a 80°C durante aproximadamente 2 h para eliminar el exceso de solvente y luego se elevó la temperatura de la solución a aproximadamente

110°C durante 1 h, temperatura a la que se da la formación de un xerogel, que luego fue deshidratado a 250°C durante 2h en un horno mufla. La calcinación de los polvos formados se realizó a 550 °C durante 4 horas con una rampa de 2°C/min en un flujo de aire.

El método de sol-gel utilizado se basó en la polimerización del ácido cítrico (figura 14 y 16) para generar un gel híbrido, en el que los multi-componentes están uniformemente distribuidos. El ácido cítrico es un ácido orgánico multifuncional relativamente fuerte que en solución acuosa pierde fácilmente el H⁺ (pK1 = 2.91) y el pH de la solución acuosa de ácido cítrico generalmente está en el rango de 0-2 dependiendo de la concentración (Ochoa Muñoz et al. 2009).

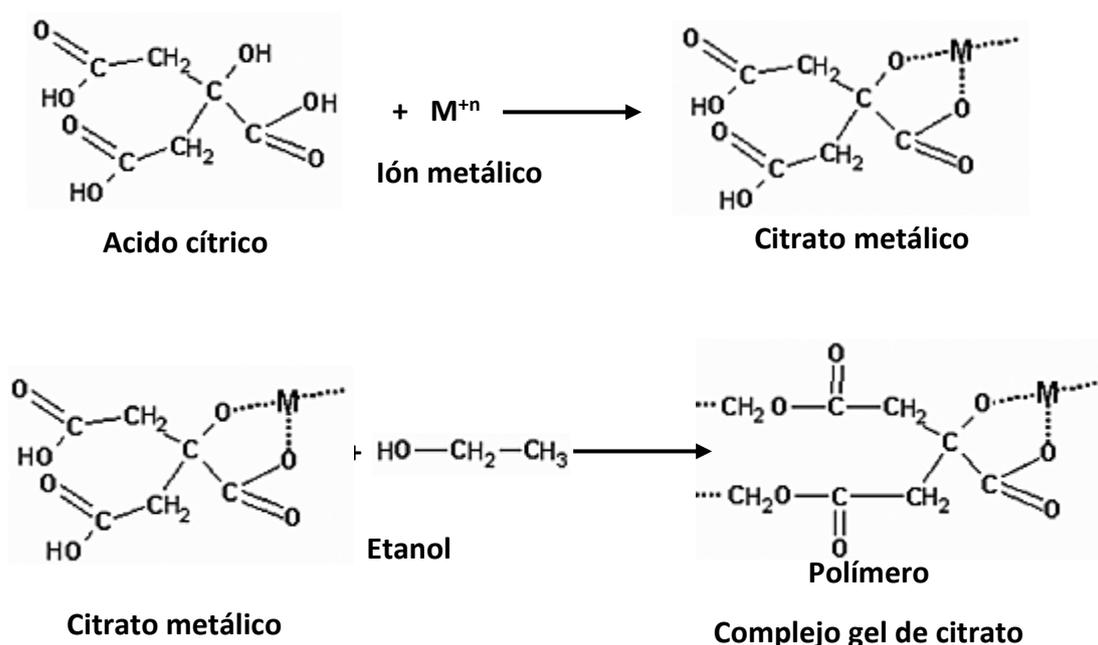


Figura 14. Reacción del método con precursor de citrato.

La cantidad de ácido cítrico adicionado como agente polimerizante a la solución se tomó de acuerdo a algunos trabajos (Anastasescu et al. n.d.; Donald W. Murphy 1995; Ochoa Muñoz et al. 2009; Ochoa et al. 2010; Zhu et al. 2015; Zhu, D. Rosenfeld, et al. 2016b), en los cuales la relación que mejor resulta y que brinda mayores áreas, es cuando el metal y el ácido cítrico están en una relación de 1:3 respectivamente. El sol formado en la reacción, utilizando como solvente al agua, tenía un pH: 3-4; esto brinda condiciones ácidas de reacción producto de la naturaleza de los precursores: ácido cítrico, acetato de níquel e isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) al 80% en isopropanol, por lo que se asume que esta misma acidez se presenta en la síntesis en la que se utiliza etanol y 2-propanol como solventes.

Los catalizadores basados en óxidos metálicos fueron sometidos a sorción de N₂ para determinar su área superficial. Las isothermas resultantes de los catalizadores preparados por el método de sol-gel tuvieron diferencias en función al tipo de solvente utilizado en la síntesis: agua, 2-propanol, etanol. Los catalizadores con mayores y menores áreas superficiales resultantes, fueron cuando el solvente utilizado fue el etanol y 2-propanol, respectivamente.

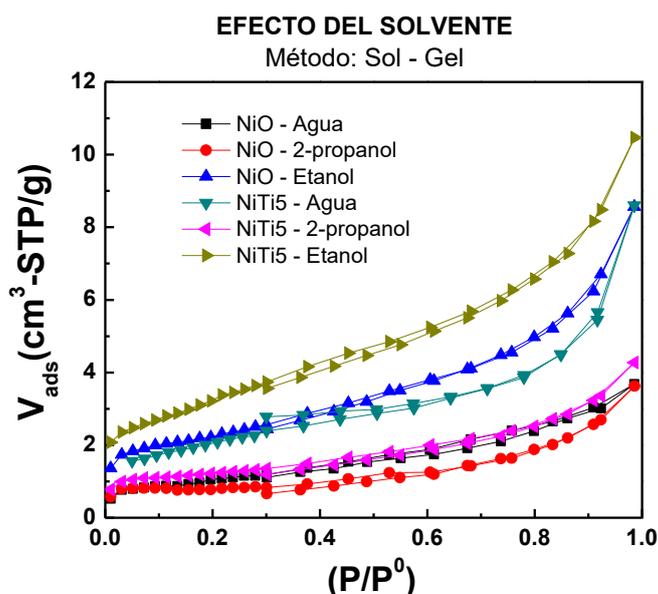


Figura 15. Isothermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de sol-gel.

El NiO preparado con agua destilada como solvente, resulto tener áreas superficiales similares a los catalizadores sintetizados con solvente de 2-propanol. Las isothermas de los catalizadores NiTi5 preparado con agua como solvente, y los catalizadores de NiO y NiTi5 preparados con etanol como solvente presentan isothermas de tipo IV característicos de solidos micro-mesoporosos con histéresis de tipo H1, que podrían tratarse de poros de tipo cilíndrico (Ross 2012).

Tabla 8. Superficie específica de los catalizadores preparados por sol-gel.

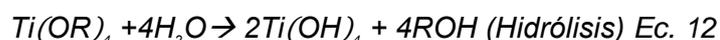
Solvente	Superficie específica (m ² /g)		
	Agua	2-propanol	etanol
NiO**	3.7	1	7.9
NiTi5**	6.9	6.8	11.6

(**) preparados por el método Sol-gel

El isopropanol a diferencia del etanol, tiene menos acidez y por lo tanto el ácido cítrico tendrá menos solubilidad que en etanol, lo que provocará que los tiempos de reacción se incrementen, desfavoreciendo la distribución metálica homogénea en el sol. Estudios recientes reportaron que la distribución homogénea de cationes metálicos como el Ti, Nb, Co o Sn en la red cristalina del níquel, aumenta la superficie específica del óxido formado (Heracleous and Lemonidou 2010; Hurtado Cotillo et al. 2019; Zhu, D. C. Rosenfeld, et al. 2016).

En el procedimiento sol-gel utilizado, los óxidos sintetizados en solvente etanol registraron mayores superficies específicas, ya que el etanol participa activamente en la polimerización del ácido cítrico en la formación del citrato metálico (figura 14), favoreciendo así a la distribución metálica homogénea en el sol formado; lo contrario ocurre cuando se utiliza al 2-propanol como solvente (Tabla 8); la baja solubilidad del ácido cítrico en este solvente permite una distribución no homogénea de los cationes Ni²⁺ y Ti⁴⁺, que probablemente resulta en la formación de fases segregadas de NiO y TiO₂, que son óxidos de bajas áreas superficiales.

El precursor de titanio: isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) al 80% en isopropanol reacciona rápidamente en presencia de agua formando hidróxido de titanio, según la ecuación 12:



La formación de hidróxido de titanio puede llegar a formar óxidos de fase segregada al momento de la calcinación, esta podría explicar las bajas áreas superficiales de los óxidos sintetizados en medio acuosos. Lo que se busca realmente es que el titanio no se segregue en forma de óxido, sino que se inserte en la estructura del níquel, modificando sus parámetros de red, lo que generaría una variación en el tamaño de cristalita que podría a la vez aumentar el área de superficie específica. Por estas razones, el método de sol-gel de citrato con etanol como solvente resultó ser el mejor método para preparar los óxidos mixtos con los precursores planteados.

2.1.2. Efecto del agente polimerizante

Considerando que el etanol permitió áreas superiores, se prepararon los catalizadores de NiO y NiTi5 por el método de sol-gel utilizando etanol. Para obtener el efecto del agente polimerizante, se hizo la comparación utilizando una mezcla entre ácido cítrico y etilenglicol como agentes polimerizantes, conservando siempre la relación de 1:3 entre metal y agente polimerizante.

La base de estas variaciones se sustenta en el método de Pechini (Ochoa Muñoz et al. 2009); este método utiliza precursores poliméricos de sales metálicas, etilenglicol y ácido cítrico por tratamiento térmico a baja temperatura. Este método permite una mezcla a nivel molecular de los cationes metálicos mediante la polimerización del ácido cítrico. Estudios al respecto (Ban et al. 2003; CHEN et al. 2006; George and Anandhan 2014; Ochoa Muñoz et al. 2009; Shen and Lua 2014) muestran que este proceso tiene varias ventajas respecto a otros métodos sol-gel, y que además incluyen composiciones homogéneas de bajo costo, alta pureza y bajas temperaturas de tratamiento térmico.

El método de Pechini se basa en la polimerización de citratos metálicos utilizando etilenglicol. La adición del etilenglicol conduce a la formación de un éster orgánico (Ochoa Muñoz et al. 2009), cuya reacción de polimerización se promueven mediante tratamiento térmico.

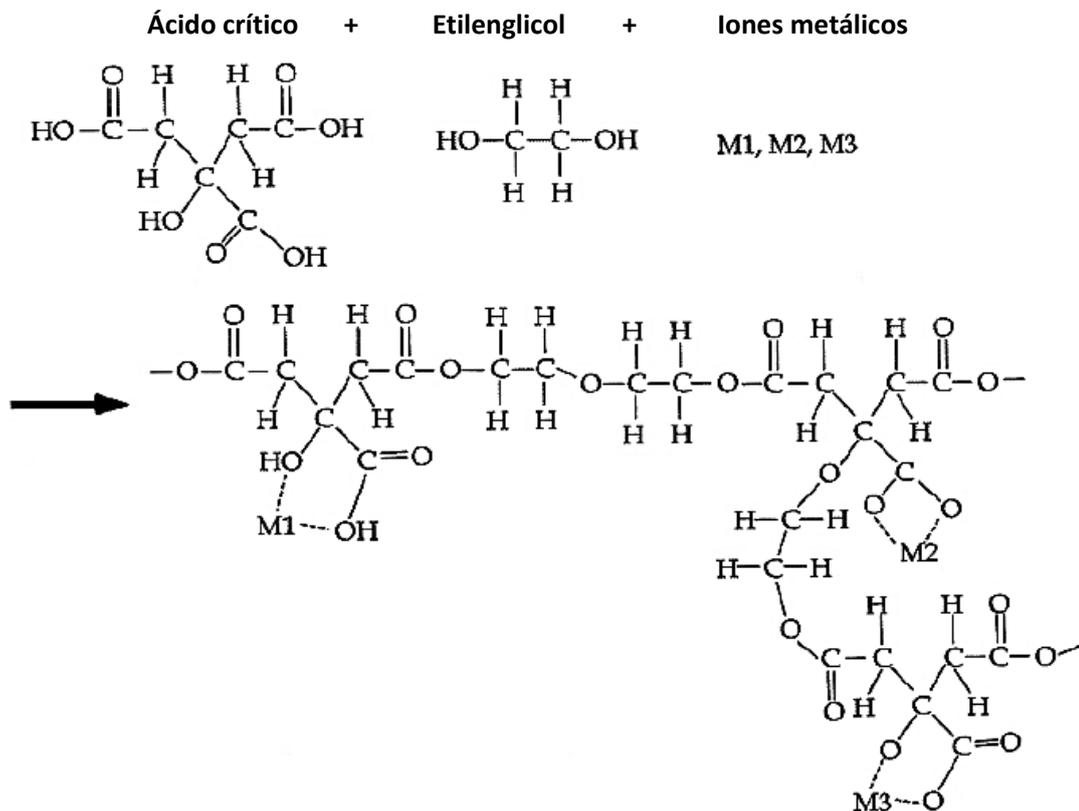


Figura 16. Ilustración esquemática que muestra la solución química y reacciones involucradas en el proceso Pechini (Ochoa Muñoz et al. 2009).

El etilenglicol participa en la reacción de poliesterificación para formar una red polimérica tridimensional con el Ni y el Ti, en el que el etilenglicol y el ácido cítrico están en exceso para formar el complejo metal-citrato. La temperatura debe aumentarse a 100-130 ° C para acelerar la formación de poliéster. Luego se observa formación del gel, la temperatura se

mantiene hasta la eliminación del exceso de etanol y etilenglicol. Así, durante la primera etapa del crecimiento del polímero, la solución proporciona el entorno necesario para evitar la segregación de los cationes metálicos y, más tarde, la red polimérica relativamente rígida atrapa cationes y preserva la homogeneidad inicial de la solución. El ácido cítrico (AC) es muy soluble en etilenglicol (EG), y proporciona una amplia gama de relaciones AC: EG lo que permite ajustar las condiciones de reacción.

Estudios anteriores del espectro ^{13}C -RMN para mezclas entre AC:EG demuestran la formación de ésteres (Ochoa Muñoz et al. 2009). Sin embargo, se debe tener en cuenta que la formación de ésteres es un proceso reversible.

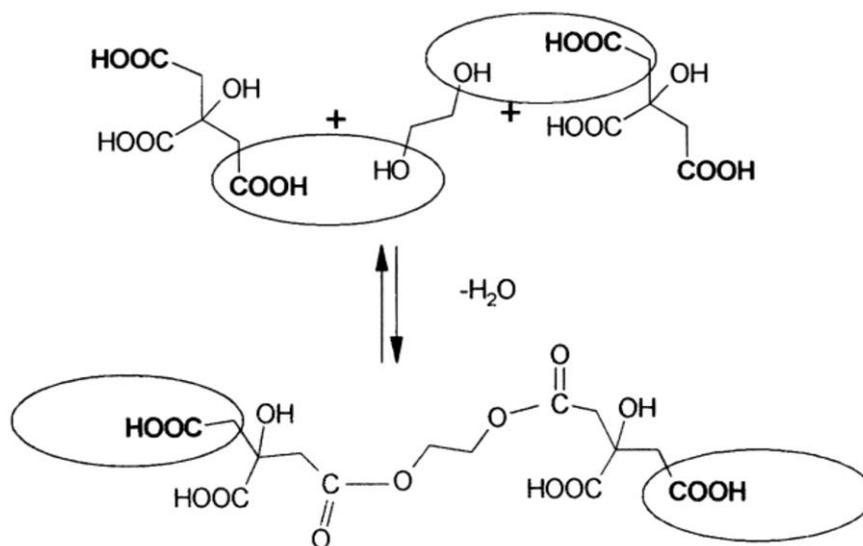


Figura 17. Formación de ésteres entre el etilenglicol (EG) y el ácido cítrico (AC).

El exceso de etilenglicol está relacionado a la solubilidad del ácido cítrico; una alta concentración de ácido cítrico con un ligero cambio de pH, temperatura o concentración de la sal metálica podría generar su precipitación. Otra razón para usar un exceso de EG está relacionada con la necesidad de eliminar el agua de la mezcla de reacción. En este contexto a través de la evaporación de los solventes, el vapor de etilenglicol eliminará también el agua generado en la reacción, evitando así la formación de hidróxidos metálicos como el $\text{Ti}(\text{OH})_2$.

En la síntesis de los catalizadores el procedimiento utilizado fue el siguiente: Se disolvieron cantidades de $\text{NiCH}_3\text{COO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e isopropóxido de titanio al 80% en isopropanol en 100 mL de solvente. Después, se añadieron 10 g de ácido cítrico (AC) y se agitó por una hora;

luego se agregó lentamente una cantidad de etilenglicol (EG) y se agitó por dos horas y luego se eleva la temperatura de la solución en agitación a 50°C por 1h. La proporción molar de etilenglicol (EG) y ácido cítrico (AC) utilizado fueron: AC(1):EG(0), AC(1):EG(1) y AC(1):EG(2). La solución resultante se agitó a 80°C durante 2 h para eliminar el agua. Calentando adicionalmente la solución a 110°C durante 1h, temperatura en la que se observó la formación de un gel polimérico conocido como xerogel a través de la reacción de poliesterificación (Ban et al. 2003). Después de que se completara la polimerización (formación del xerogel), se evaporó el exceso de disolvente en el horno mufla a 250°C durante 2h; la matriz polimérica del gel se convierte a óxido produciéndose un aerogel que está compuesto de óxidos y carbonatos.

La calcinación de los polvos formados se realizó a 550 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min., con un flujo de aire de 25mL/min.

Las isothermas resultantes de los catalizadores preparados por el método sol-gel, presentados en la figura 18, se clasifican como tipo IV característicos de sólidos micro-mesoporosos con histéresis de tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos. La tabla 9 muestra que la variación en la proporción de AC:EG tiene un efecto directo en el aumento de la superficie específica. Así, los catalizadores preparados con una relación AC:EG de 1:2 presentaron una superficie específica mayor, duplicando su valor para NiO y 3.6 veces mayor para NiTi5 en comparación con los óxidos obtenidos con una relación de AC:EG de (1:1), por lo que fue favorable aplicar un exceso de EG. A partir de estos resultados, se eligió la relación de agente polimerizante AC:EG (1:2) y etanol como solvente para la preparación de catalizadores vía sol gel. Para el análisis del efecto de la temperatura de calcinación, se sintetizaron los catalizadores de Ni_(1-x)Ti_xO (x: 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20) utilizando el método sol-gel, y cuya notación empleada se muestra en la tabla 10.

Tabla 9. Superficie específica de los catalizadores preparados por sol-gel.

Agente polimerizante	Superficie específica (m ² /g)		
	AC-EG (1:0)	AC-EG (1:1)	AC-EG (1:2)
NiO**	7.9	7.6	13
NiTi5**	11.6	19.6	71

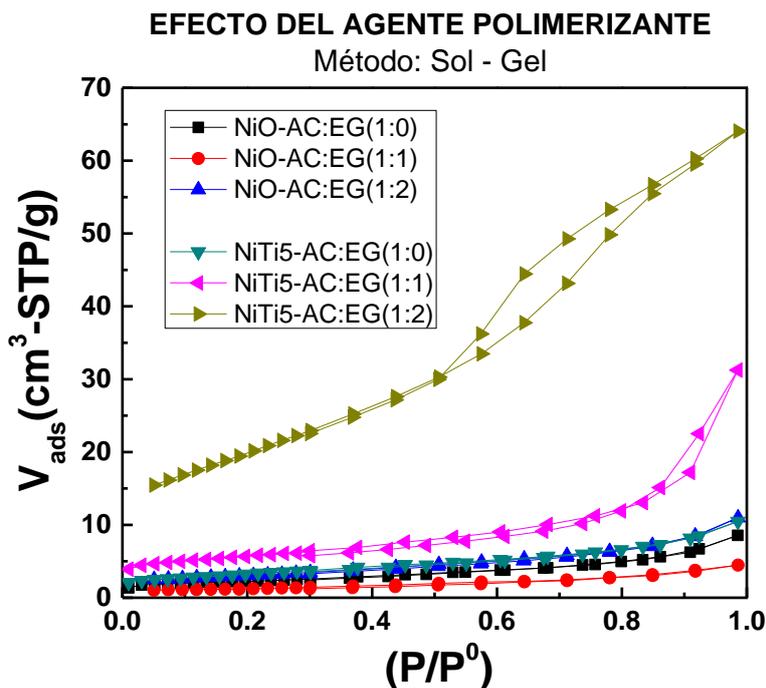


Figura 18. Isotermas de sorción de los catalizadores NiO y NiTi5 sintetizados por el método de sol-gel (efecto del agente polimerizante).

2.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación

La temperatura de calcinación es también un factor importante en la preparación de los óxidos metálicos; la calcinación tiene un impacto fuerte en la actividad de los catalizadores, así una calcinación a baja temperatura puede generar una acumulación de carbonatos no eliminados que podrían afectar los sitios activos del catalizador, y una calcinación a muy altas temperaturas puede generar fenómenos de sinterización o aglomeración de partículas, cuyo efecto principal es la disminución del área superficial, disminuyendo la cantidad de sitios activos del catalizador. La calcinación está vinculado al análisis termogravimétrico TGA, cuyos resultados se verán en el capítulo III. Los resultados mostraron que la temperatura mínima de calcinación debe ser de 500 °C, pues según el análisis TGA se observó que a partir de esta temperatura se obtienen óxidos de elevada pureza. Así, la calcinación de los geles deshidratados o xerogel se realizó en tres etapas, en la primera etapa se elevó la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde la temperatura ambiente (aprox. 20 °C) hasta 150 °C, temperatura en la que se mantuvo la mufla por 1 hora; luego se elevó la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 350 °C, temperatura en la que se mantuvo la mufla durante 1 hora; luego se elevó nuevamente la temperatura hasta 500 °C con una rampa de

calentamiento de 2 °C/min, temperatura a la que se mantuvo por 4 horas. Finalmente se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente. Todo el proceso de calcinación se realizó con un flujo de aire de aproximadamente 25 mL/min y las temperaturas de calcinación estudiadas fueron: 500, 550, 600, 650, 700 y 750°C. Un resumen de los catalizadores preparados por sol gel modificado con diferentes temperaturas de calcinación se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Fórmula química y notación de los catalizadores preparados mediante el método de sol-gel que serán caracterizados y evaluados catalíticamente.

N°	Fórmula química	Notación
1	NiO	NiO
2	Ni _{0.95} Ti _{0.05} O	NiTi5
3	Ni _{0.90} Ti _{0.10} O	NiTi10
4	Ni _{0.85} Ti _{0.15} O	NiTi15
5	Ni _{0.80} Ti _{0.20} O	NiTi20

El resultado del análisis BET de los catalizadores calcinados mostrados en la figura 19, a la temperatura de 500°C (temperatura a la que se registró superficies específicas más altas) mostró isothermas del NiO, NiTi5 y NiTi20 de tipo IV característicos de sólidos micro-mesoporosos con histéresis de tipo H1 de poros cilíndricos en todas las temperaturas de calcinación, sin embargo los catalizadores de NiTi10 y NiTi15 mostraron isothermas de tipo IV con histéresis de tipo H3 de sólidos de estructura laminar, el cual se hace más evidente a las temperaturas de calcinación de 550 °C y disminuye la histéresis de tipo laminar a 600 °C y 650 °C, esto posiblemente por el hecho que el titanio permite la formación de este tipo de poros (CHEN et al. 2006; Mahshid et al. 2007).

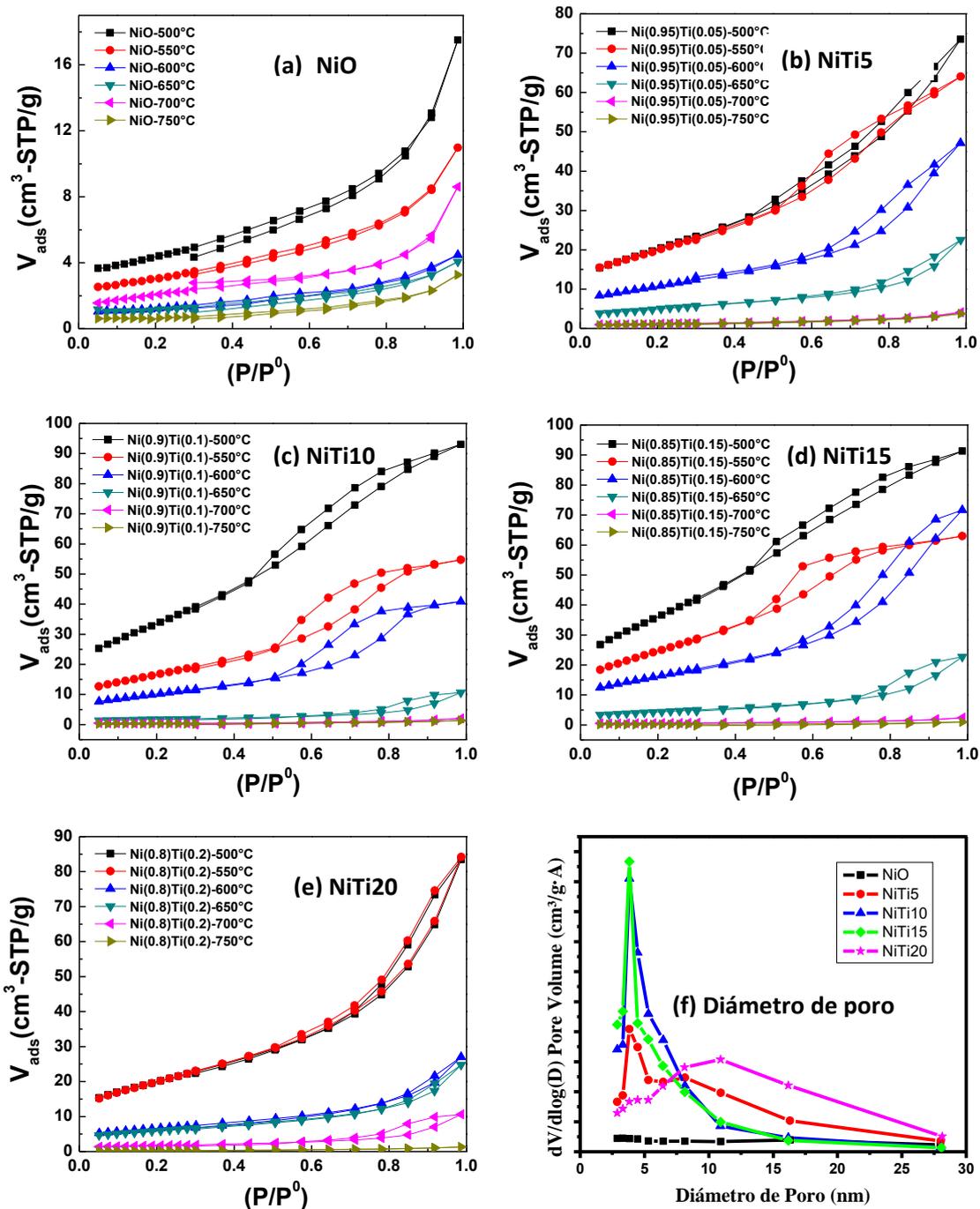


Figura 19. Isothermas de sorción de los catalizadores NiO (a), NiTi5 (b), NiTi10 (c), NiTi15 (d) y NiTi20 (e) sintetizados por el método de sol-gel y calcinados entre 500 y 750°C. Distribución de tamaño de poro según BJH de los catalizadores calcinados hasta 500°C (f).

Tabla 11. Áreas superficiales de los catalizadores (m^2/g) preparados por sol-gel a distintas temperaturas de calcinación

Catalizador	NiO	NiTi5	NiTi10	NiTi15	NiTi20	
Temperatura de Calcinación (°C)	500	15	73	122	132	71
	550	11	71	60	90	71
	600	4	38	37	60	23
	650	4	18	6	16	21
	700	7	4	1	2	8
	750	2	4	1	1	4

La tabla 11 muestra los resultados de las áreas superficiales en los que se puede observar la marcada diferencia entre las distintas temperaturas de calcinación. Además, la figura 19(f) muestra que el tamaño de poro está entre 3 y 5 nm en los catalizadores de 5 a 15% de titanio, y de 11 nm en el catalizador con 20% de titanio a una temperatura de 500°C. Además, se observa en la figura 20 una disminución progresiva en el área superficial mientras aumenta la temperatura de calcinación, así a temperaturas mayores a 650 °C se produce una sinterización fuerte de los catalizadores.

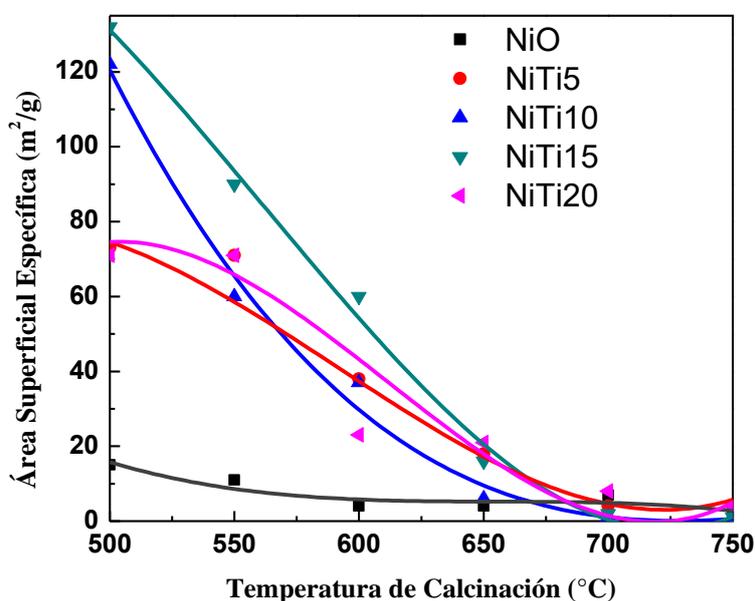


Figura 20. Distribución de áreas superficiales determinados por BET a distintas temperaturas de calcinación.

A partir de los resultados obtenidos en esta primera etapa (optimización del método de preparación de los catalizadores másicos), se sintetizaron los catalizadores mostrados en la tabla 11, los cuales fueron preparados utilizando el método sol-gel, con solvente etanol

y relación de agente polimerizante de 1:2 respecto al ácido cítrico y al etilenglicol respectivamente. Los catalizadores fueron calcinados con un flujo de aire de 25mL/min en tres etapas, en la primera etapa a 150°C por una hora, la segunda etapa a 350°C por una hora y por último a 500°C por 4 horas; La rampa de calentamiento para subir de una temperatura a otra fue de 2 °C/min. Al terminar la calcinación en la mufla se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente y se guardaron para su caracterización y sus test catalíticos.

2.2. Preparación de catalizadores soportados:

2.2.1. Soportado de Catalizadores por el método de mecano-síntesis

Los catalizadores soportados fueron obtenidos mediante el mecano-síntesis, a partir de los óxidos básicos que previamente fueron sintetizados por el método de sol-gel. Todos los catalizadores soportados fueron sintetizados en proporción del 20% de porcentaje en peso de catalizador básico y 80% de soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La molienda se llevó a cabo en un molino de bola Minitem MLW km1 (figura 21), los polvos junto la bola de ágata se colocaron en el equipo y se procedió a la mecano-síntesis por un tiempo de vibración de 30 minutos a temperatura ambiente en atmosfera de aire.



Figura 21. Equipo de molienda Minitem MLW km1 con cámara de ágata para síntesis mecánica.

El método consistió en una mezcla mecánica entre la alúmina y los óxidos básicos, debido únicamente a la acción de molienda continua. La aplicación de energía mecánica provoca una distribución uniforme del catalizador básico sobre la superficie del catalizador soportado. Un resumen de los catalizadores se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Fórmula y notación de los catalizadores soportados preparados por impregnación húmeda.

N°	Fórmula	Notación
1	$[\text{NiO}]_{0.05} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.95}$	NiO(5%)/Al
2	$[\text{NiO}]_{0.15} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.85}$	NiO(15%)/Al
3	$[\text{NiO}]_{0.20} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.80}$	NiO(20%)/Al
4	$[\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}]_{0.05} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.95}$	NiT5(5%)/Al
5	$[\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}]_{0.20} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.80}$	NiT5(20%)/Al
6	$[\text{Ni}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}]_{0.05} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.95}$	NiT10(5%)/Al
7	$[\text{Ni}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}]_{0.20} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.80}$	NiT10(20%)/Al
8	$[\text{Ni}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}]_{0.05} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.80}$	NiT15(20%)/Al
9	$[\text{Ni}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}]_{0.05} [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.80}$	NiT20(20%)/Al

Los resultados mostrados en la tabla 13 confirman el aumento del área superficial producto de la dispersión de los catalizadores másicos sobre la alúmina. Los valores de las superficies de los catalizadores soportados sobre alúmina son del orden de 130 a 200 m²/g. Se puede notar una tendencia a la disminución del área superficial a medida que se incrementa la carga metálica en la alúmina, esto debido probablemente a que la alta dispersión del catalizador activo se da principalmente en los poros de la alúmina, provocando una disminución del área superficial a medida que se incrementa la cantidad de óxido soportado acumulado en los poros.

Tabla 13. Áreas superficiales de los catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	Superficie específica m ² /g	Catalizador	Superficie específica m ² /g
Al ₂ O ₃	197	NiO(20%)/Al	136
NiO	15	NiT5(20%)/Al	172
TiO ₂	12	NiT10(20%)/Al	154
NiO(5%)/Al	201	NiT15(20%)/Al	119
NiO(15%)/Al	154	NiT20(20%)/Al	159

2.3. Equipos de Caracterización:

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel – titanio y óxidos simples fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los compuestos de partida para establecer la temperatura de calcinación de los óxidos sintetizados fue estudiado mediante los análisis termogravimétricos, que se realizaron en un equipo de marca PERKIN ELMER modelo STA 6000, ubicado en el laboratorio de investigación fisicoquímica (LABINFIS) de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima-Perú). Este equipo tiene la capacidad de calcular los cambios de masa que experimenta una muestra al estar expuesta a procesos térmicos en un rango de tiempo (TGA), además nos permite realizar los ensayos de DTA (análisis térmico diferencial) y DSC (calorimetría diferencial de barrido). Los ensayos se realizaron a muestras entre 10-15 mg, con flujo de gas N₂ de 25mL/min y una rampa calentamiento de 10°C/min en un rango entre 35 y 700 °C.

2.3.2. Textura física

- **Técnicas utilizadas:** Sorción con N₂ (método BET).

a. Sorción con N₂ (método BET).

Las propiedades texturales para la determinación de la superficie específica y, el tipo y tamaño de poro de los catalizadores sintetizados fueron estudiadas mediante medidas de sorción de N₂ a la temperatura de nitrógeno líquido (-195 °C) utilizando el equipo Micromeritics GEMINI VII serie t, ubicado en el Laboratorio de Investigación Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Previo a los experimentos de adsorción-desorción, fueron desgasificadas en una corriente de He a 250 °C durante 2 h. El área de superficie específica se determinó por el método BET (Brunnauer-Emmett-Teller) entre un rango de presiones P/P_0 de <0.05 a 0.33 correspondiendo a la adsorción física de una monocapa; los puntos de equilibrio (30 und.) se calcularon mediante el software GAS MICROMERITICS entre el rango de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.98$; el tamaño de poro se determinó con los datos de desorción de N₂ por el método Barrett, Joyner y Halenda.

El método BET (ecuación 13) se basa en el concepto de adsorción en multicapas. Esta teoría trata de fuerzas activas en el cambio de estado de gas a líquido, así mismo es el

causante de la energía de enlace de adsorción multimolecular; C es una constante relacionada con el calor de adsorción (Webb, Orr, and Corporation. 1997):

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_m \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde: V_m : Volumen de la monocapa

La superficie BET se determinó mediante la ecuación 14:

$$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 4.356 \cdot V_m \quad \text{Ec. 14}$$



Figura 22. Equipo de sorción de N_2 .

2.3.3. Composición Química

- **Técnica a utilizar:** Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

a. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS).

Las composiciones metálicas de algunos de los catalizadores preparados fueron determinadas por espectroscopía dispersión de energía de rayos X (EDS).

El análisis se realizó en el área de Física de la Universidad Nacional de Ingeniería, con un microscopio de barrido de marca Carl Zeiss modelo EVO 10MA equipado con LaB6 operado con 1.7 A. el detector utilizado fue el de Oxford EDS X-MAX 20 con una distancia de trabajo de 8.5mm.

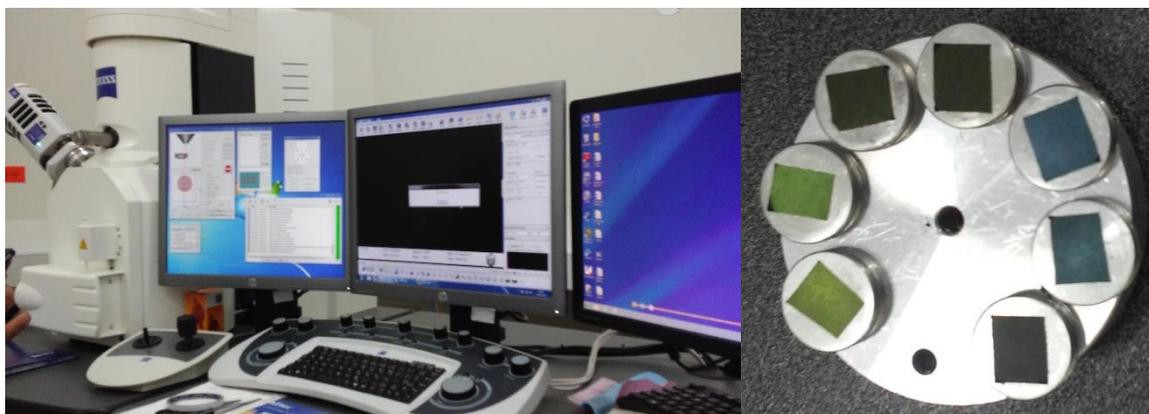


Figura 23. Equipo EVO 10MA (Izquierda), Muestras de catalizadores (Derecha).

b. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis XPS para la determinación de las especies de Ni, Ti y O presentes en los catalizadores se llevó a cabo usando un espectrofotómetro comercial UNISPECS UHV ubicado en Centro de investigación de nanomateriales del Instituto Politécnico Nacional – Ciudad de México, en condiciones por debajo de 5×10^{-7} Pa de presión, además se usó la línea de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) como la fuente de ionización y energía que introduce el analizador se fijó a 10 eV. El ruido inelástico de espectros de alta resolución Ni 2p_{3/2} Fe 3p, 3p Ni, Ti 2p, Al 2p y O 1s, extrayendo el uso del método de Shirley. La composición se determinó por las proporciones relativas de las áreas de pico para la sensibilidad atómica corregidos factores de Scofield con una precisión de $\pm 5\%$. Los espectros se deconvolucionaron usando una función de tipo Voigtiana con combinaciones de Gauss (70%) y de Lorentz (30%). La anchura a media altura osciló entre 1,4 y 2,5 eV, y el estado de los picos se calculó con una exactitud de $\pm 0,1$ eV.

Como referencia se utilizó pico característico al carbono adventicio C – C con energías de enlace (BE) entre 284.4 y 284.8eV. Las áreas de los picos se estudiaron después del ajuste de los espectros experimentales con las curvas Gaussianas/Lorentzianas y de la eliminación del fondo (función de Shirley).

2.3.4. Evaluación química de la superficie

- **Técnica a utilizar:** Adsorción-Desorción de O_2 a Temperatura Programa:

a. Adsorción-Desorción de O_2 la Temperatura Programa

El análisis TPD- O_2 fue usado para calcular la cantidad de oxígeno no estequiométricos en el área del catalizador. Este análisis consistió en cuatro etapas, en la primera etapa se colocó aproximadamente 200mg de catalizador a desgasificar con atmosfera de He a una temperatura de 250°C por una hora; la segunda etapa consiste en la adsorción de oxígeno por parte del catalizador, para esto la muestra es sometida a una atmosfera de oxígeno a temperatura ambiente por un tiempo de una hora, luego en una tercera etapa se hace una purga con gas He por una hora más y la última etapa consiste en la desorción del oxígeno adsorbido mediante el flujo de helio con una rampa de calentamiento de 10 °C/min (25 °C - 850 °C).

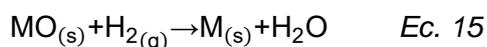
Los perfiles de desorción a temperatura programada de O_2 se registraron utilizando el equipo comercial Micromeritics TPD / TPR 2900. El programa a utilizar para la detección de la desorción de O_2 por conductividad térmica será mediante el software ChemiSoft TPx#272. La respuesta del detector de termconductividad (TCD) del equipo, fue calibrada a través de la muestra de Ag_2O .

2.3.5. Evaluación química del Bulk

- **Técnica a utilizar:** Temperatura Programada de Reducción (TPR).

a. Temperatura Programada de Reducción (TPR- H_2).

El efecto en la reducibilidad de los óxidos sintetizados, provocado por la modificación estructural del NiO por inserción de Ti; y el efecto en la reducibilidad de los catalizadores de NiTi soportados en gama alúmina fue estudiado mediante TPR- H_2 . La reducción a temperatura programada consistió en someter a los catalizadores a un ambiente altamente reductor ($10H_2/N$) que permitió la reducción de este; la detección se realiza por el cambio de conductividad térmica de la mezcla de gases que atraviesan la muestra. La ecuación 15 describe el proceso de reducción a temperatura programada; las gráficas generadas indicaron picos por cada especie reducida, es decir el consumo de hidrógeno es proporcional a la cantidad de óxido reducido. La ecuación de reducción general es:



Las pruebas de reducción a T programada se efectuaron en un rango de 25°C - 800°C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de gas (10% H₂/N₂) de 25 mL/min en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 (figura 24) con un horno de calentamiento programable que alcanza una temperatura límite de 1100 °C (10% H₂/N₂, N₂: gas inerte). Los resultados nos indicaron que la variación de la concentración del gas reductor se dio por la reducción de las especies.

Los consumos experimentales se calcularon con el uso de la ecuación 16 que es la curva de calibración del equipo en el que se tomó como material de referencia la reducción del óxido de plata:

$$V_{H_2}(\text{STP})=2.3044(\text{Área de pico})+0.07$$

Ec. 16

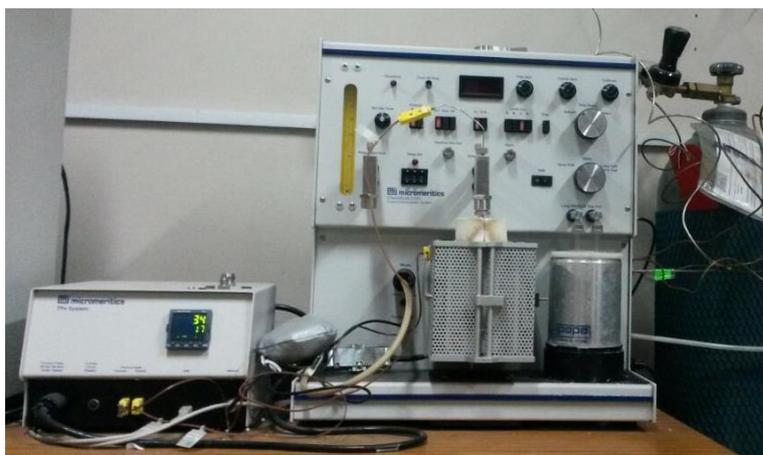


Figura 24. Equipo de Temperatura programada de reducción-desorción Micromeritics TPD / TPR 2900.

2.3.6. Fase estructural

- **Técnicas a utilizar:** Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis, Espectroscopía RAMAN y Difracción de Rayos X.

a. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS-UV-vis):

En esta técnica nos muestra de manera cualitativa las bandas que se les asigna al tipo de coordinación (tetraédrica y octaédrica) y a los catalizadores que contienen níquel y titanio. La reflectancia se define:

$$R^\infty = I/I_0 \quad (0 < R < 1) \quad \text{Ec. 17}$$

Donde I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra, mientras que I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra. Para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa, la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y de la de referencia (MgO):

$$R^{\infty'} = R^\infty R_{\text{referencia}} \quad \text{Ec. 18}$$

Para relacionar la cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida por:

$$35 (R^{\infty'}) = 1 - R^{\infty'} \quad 22R^{\infty'} = \text{coeficiente de absorción molar} \\ \text{coeficiente de dispersión} = k_s \quad \text{Ec. 19}$$

La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra longitud de onda (nm), también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignado a las señales de absorción.

Los espectros de reflectancia de UV-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer UV- vis Lambda 35, equipada con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de las muestras. Se utilizó MgO como material de calibración (blanco). La adquisición de datos fue de 200-1000 nm con una velocidad de 60 nm/min.

b. Espectroscopía RAMAN.

El estudio de nuevas bandas de vibración originadas por posibles cambios de fase provocados por la inserción de Ti en la estructura cristalina del NiO fue estudiado mediante el análisis de los espectros Raman. Estos análisis se realizaron en el laboratorio de Investigación Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias-UNI, en un equipo de marca modelo Horiba Yvon XPLORE con una cámara CCD como un detector usando 50X objective, 1800 l/mm of grating, un hole de 500 μm , un slit de 100 μm s y un filtro D1. Se utilizó Laser verde con longitud de onda 532 nm sobre un rango de aproximado de 100-1700 cm^{-1} . La potencia del láser se variará dependiendo de la resolución de los picos.

c. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permitió identificar las estructuras cristalinas. El soporte se caracterizó por esta técnica en un difractómetro de rayos X D-500 de Siemens Instruments y se utilizó la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) con un filtro de níquel con un voltaje de 35 KV, 20 mA y una velocidad de barrido de 0.01 grados cada 0.1 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 4° y 70° . La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de los patrones de difracción obtenidos con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas de A.S.T.M. del Joint Committee on Power Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S). Esta caracterización se realizó en el Instituto Politécnico Nacional de México.

2.3.7. Evaluación catalítica

Para la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo de cuarzo de 13mm de diámetro interno, cuya temperatura es seguida con un termopar tipo K. Se usó una masa de 200 mg de catalizador, mezclado con 800 mg de cuarzo en polvo para evitar problemas de taponamiento. Todos los catalizadores se tamizaron con un tamaño de malla de $150\mu\text{m}$. Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 99% N_2 UHP, 99.9 % O_2 UHP y 5% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$.

El flujo total de la alimentación de los gases fue variable dependiendo de la reacción, pero estuvo entre 60 y 10 mL/min a una relación $W/F = 0.2- 1.0$ gs/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). Entre un rango de temperaturas de 250°C hasta 500°C .

Los productos se obtuvieron usando un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbopack B y los detectores: FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO_2).

La conversión y selectividad fueron calculadas en base al balance de materia mediante las expresiones:

$$\text{Conversión} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_6]_0} \quad \text{Ec. 20}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]} \quad \text{Ec. 21}$$

Es primordial que el etileno y el dióxido de carbono se detecten en mayor cantidad en todos los catalizadores. Mediante un balance de carbonos se encontró que las pérdidas de carbono observados en este trabajo no superaron el 5%.

CAPITULO III

3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES MÁSICOS

3.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) de tres muestras de los compuestos precursores: ácido cítrico monohidratado, acetato de níquel (II) tetrahidratado y una muestra de gel deshidratado de citrato de níquel o Xerogel, en un flujo de oxígeno de 25mL/min.

La figura 25 muestra el análisis termogravimétrico (TGA) del ácido cítrico monohidratado, en esta figura se pudo identificar 4 etapas principales de pérdida de masa. Estas pérdidas de masa fueron comparadas con las ecuaciones 21 al 25 propuestos por Mahmood (Barbooti and Al-Sammerrai 1986).

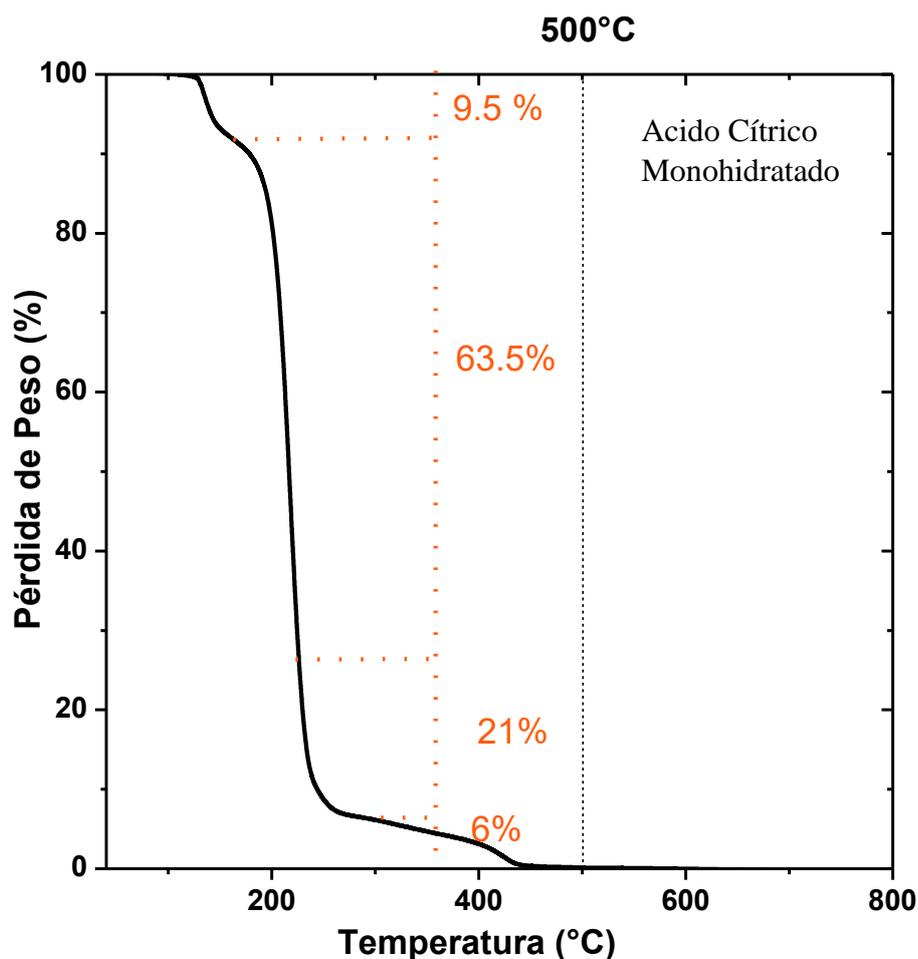
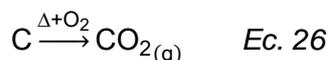
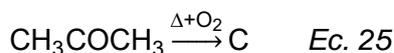
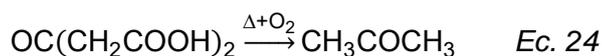
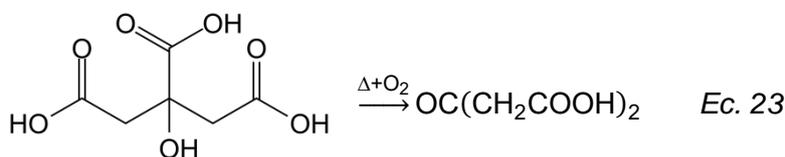
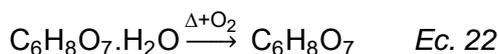


Figura 25. Análisis Termogravimétrico de la muestra de ácido cítrico monohidratado

Tabla 14. Pérdida de masa del ácido cítrico monohidratado en cada etapa de reacción.

Intervalo de temperatura (°C)	Masa inicial (%)	Masa final (%)	Pérdida de masa Experimental (%)	Pérdida de masa Teórica (%)
20-150	100.0	90.5	9.5	8.6
150-220	90.5	27.0	63.5	63.8
220-300	27.0	6.0	21	22.0
300-430	6.0	0.0	6	5.7

Según Mahmood (Barbooti and Al-Sammerrai 1986), la primera etapa de pérdida (Ec. 22) con una disminución de ~9.5% de masa, se produce entre un intervalo de temperaturas de 20-150°C; esta etapa se atribuye a la deshidratación o pérdida de un equivalente de agua. La segunda pérdida de masa (Ec. 23 y Ec. 24) se registra entre 150 y 220°C con pérdida de masa de aproximadamente 63.5%, que se asignó a la descomposición del ácido cítrico deshidratado en una etapa inicial a $\text{OC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, seguido por otra descomposición a CH_3COCH_3 asignado a la eliminación de moléculas de CO_2 y H_2O . La tercera etapa (Ec. 25) entre 220-300°C es también producto de una descomposición asignado a la eliminación de CO_2 , sin embargo, se puede observar que hay un 6% remanente; esto se asignó a la presencia de carbono producto de una oxidación incompleta, con carbono remanente el cual se elimina en una cuarta etapa (6%) entre 300-430°C. Esto, debido a que el carbono remanente es muy estable, por lo cual requiere más energía para poder oxidarlo por lo que esta etapa tiene el intervalo de temperatura más grande. No se produce más pérdidas de masa, por lo que se concluye que todo el ácido cítrico es eliminado poco antes de los 450 °C. Esta descomposición coincide con la pérdida de masa teórica, por lo que se puede afirmar que la descomposición del ácido cítrico tiene 4 etapas, con pérdidas de masa tal como se muestra en la tabla 14.



La descomposición termogravimétrica del acetato de níquel se llevó a cabo en 3 etapas, similar a los propuestos por (George and Anandhan 2014; De Jesus et al. 2005), y además se pudo identificar una etapa adicional que muestra una ligera ganancia de masa tal y como se muestra en la figura 26.

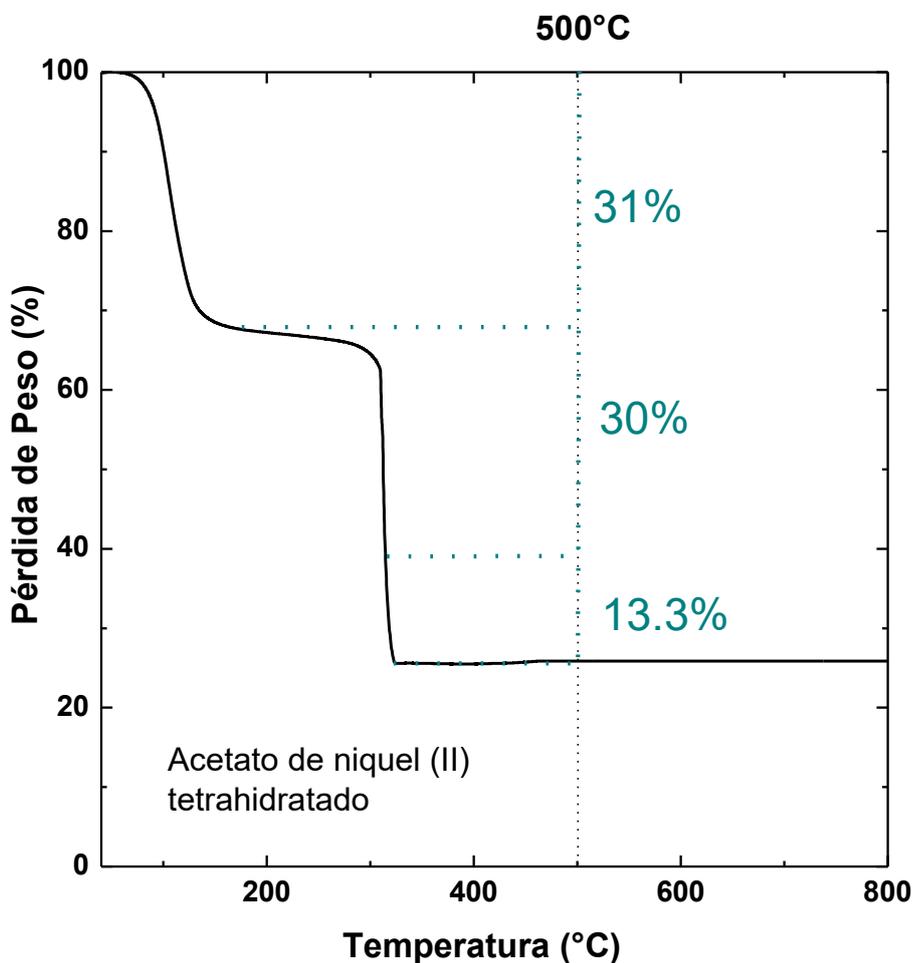
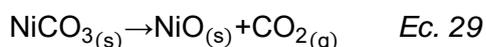
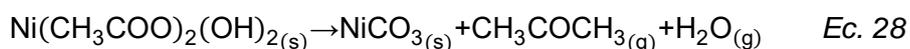


Figura 26. Análisis Termogravimétrico de la muestra de acetato de níquel tetrahidratado

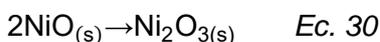
Tabla 15. Pérdida de masa del acetato de níquel tetrahidratado en cada etapa de reacción.

Intervalo de temperatura (°C)	Masa inicial (%)	Masa final (%)	Pérdida de masa Experimental (%)	Pérdida de masa Teórica (%)
20-150	100.0	69.0	31	33.7
150-300	69.0	39.0	30	30.5
300-350	39.0	25.7	13.3	13.9

La descomposición del acetato de níquel fue relacionada con la propuesta por George et al. (George and Anandhan 2014), que propone la descomposición del acetato de níquel en 3 etapas bien definidas. Así, la primera etapa registra una pérdida de masa de aproximadamente 31% entre 20-150°C, que se atribuye a la descomposición y deshidratación parcial del acetato; en esta etapa se produce 0.28 moles de ácido acético y 3.72 moles de agua por mol de acetato de níquel tetrahidratado según la Ec. 27:



En la segunda etapa, se produce una pérdida de masa (30%) entre 150 y 300°C aproximadamente, en este intervalo se produce una deshidratación seguido de la descomposición de una mol de acetona produciéndose la formación de un carbonato de níquel (Ec. 28), este carbonato tiene una etapa seguida de descomposición (tercera etapa, Ec. 29), en la que pierde un 13.3% de peso por eliminación una mol de CO_2 para la formación de óxido de níquel (NiO).



El óxido de níquel (NiO) se forma a temperaturas entre 350-500°C aproximadamente, sin embargo, la figura 27 muestra que hay un ligero incremento a partir de 400 °C, debido probablemente a que el NiO formado puede cambiar de estructura cristalina y convertirse en Ni_2O_3 produciéndose así un óxido con apariencia de color negro tal y como se indica en la ecuación 30.

Teniendo en cuenta la descomposición térmica de los compuestos de partida analizados anteriormente, la curva de TGA del gel precursor de citrato de Ni del catalizador NiTi5 se presentan en la Figura 29. La pérdida de peso para este precursor se dio en 4 etapas, la primera etapa registra una pérdida de peso de un 7% a temperaturas debajo de los 120°C, en este rango se produce una desorción exotérmica de H_2O , proveniente del gel hidratado. En una segunda etapa se observa dos señales fuertes entre 120 y 230°C donde se genera una descomposición térmica del gel citrato con una pérdida de peso del 56% que se le asigna a descomposición térmica del acetato de níquel lo cual provoca la eliminación de ácido acético, acetona y agua, luego se observa una disminución de peso entre 250°C y 300°C atribuido a la combustión oxidativa del residuo de gel citrato resultante de la segunda

etapa (Barbooti and Al-Sammerrai 1986) con una pérdida de peso de aproximadamente 25%. Una cuarta etapa registra la pérdida de masa de 12% que es atribuido a la oxidación del carbono remanente, tal como se propuso para la descomposición del acetato de níquel. Se observa además que a partir de aproximadamente 450°C no hay pérdida de peso evidente, por lo que se concluye que la temperatura mínima para la pirolisis total de gel orgánico en presencia de aire es alrededor de 450°C. Se usa una temperatura mayor de 450°C para calcinar el gel de citrato resultante de la síntesis del catalizador (500°C) con el fin de eliminar las especies orgánicas y promover la cristalización de la fase inorgánica deseada en los catalizadores preparados.

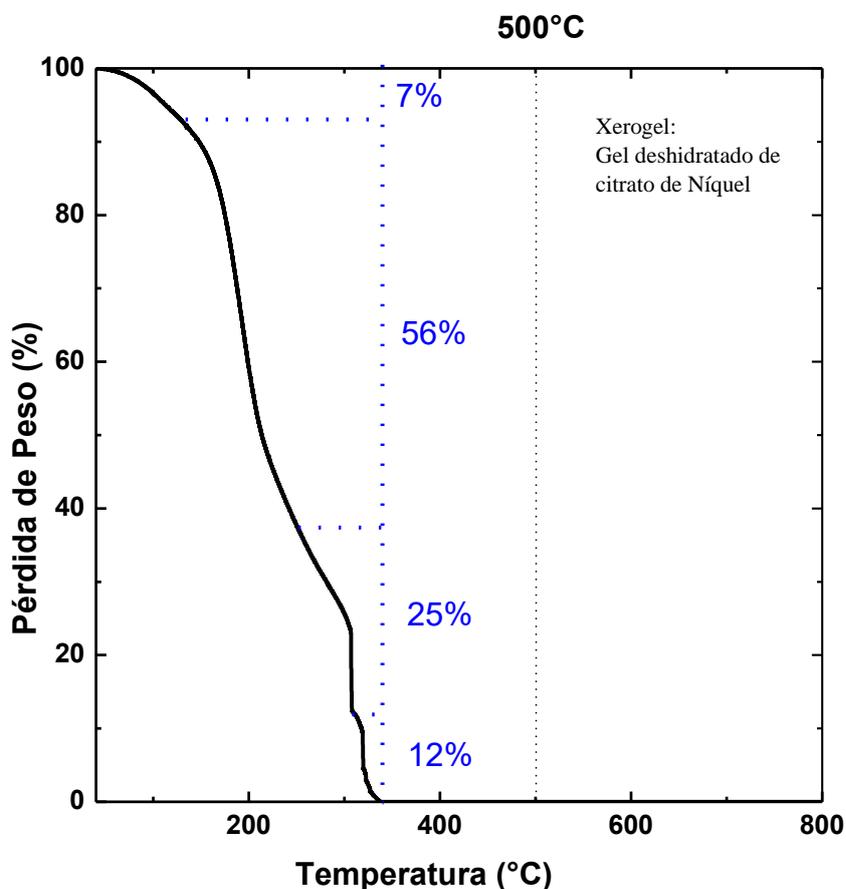


Figura 27. Análisis Termogravimétrico de una muestra de gel citrato de Ni-O.

3.1.2. Fisisorción BET

Se realizaron los tests de sorción de N₂ para determinar la superficie específica de los catalizadores máxicos (figura 28) mediante el cálculo de acuerdo con la distribución del método BET.

Las isotermas mostradas en la figura 28 de los catalizadores NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20 son de tipo IV, características de sólidos micro-mesoporosos que presenta histéresis de

tipo H1, propio de poros de tipo cilíndricos. Puede observarse además, que el NiO, a diferencia de los otros catalizadores ya mencionados, exhibe una isoterma que forma rápidamente la monocapa y que en la formación de las multicapas adsorbe bajas cantidades de nitrógeno; esto se debe a la baja área superficial que presenta este óxido, producto de su macro-mesoporosidad, que lo diferencia de los otros óxidos mixtos (Ni-Ti-O) sintetizados.

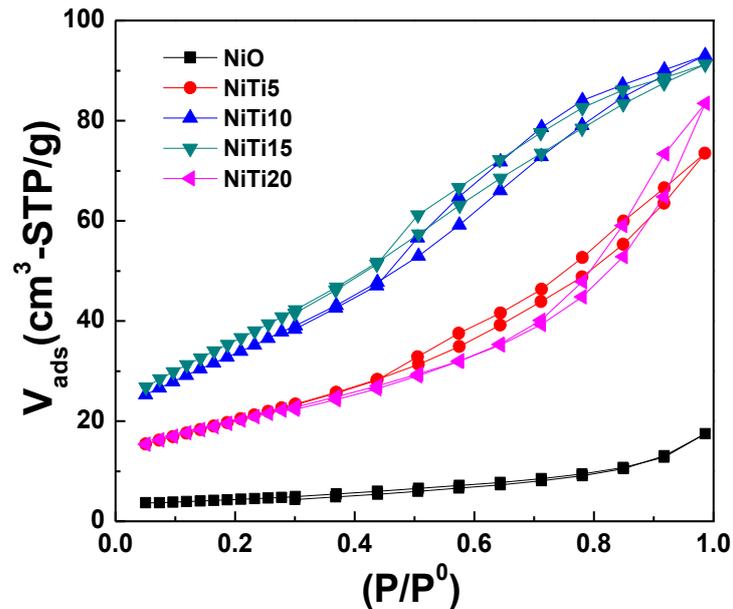


Figura 28. Isotermas de sorción de los catalizadores máscicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.

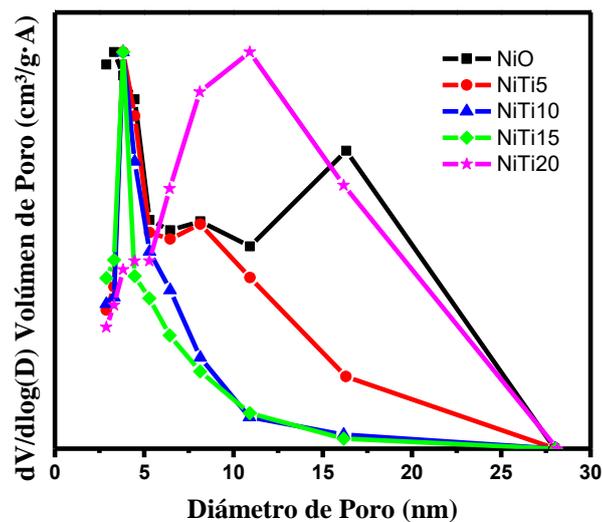


Figura 29. Diámetro de poro de los catalizadores máscicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.

La dispersión de los diámetros de poro de los catalizadores másicos sintetizados se muestra en la figura 29, donde puede observarse que los catalizadores presentan poros de tamaños no uniformes. Así, el NiO presenta mayoritariamente poros con diámetros diferentes de 4, 8 y 16nm a diferencia de los catalizadores de óxidos mixtos de Ni-Ti, que presentan poros de menor tamaño. La distribución de poros del catalizador NiTi5 presenta picos en los tamaños de poro de 4 y 8nm aproximadamente, mientras que los catalizadores NiTi10 y NiTi15 tienen mayoritariamente poros de aproximadamente 4 nm de diámetro. El catalizador NiTi20, a diferencia del resto presentó mesoporos de mayor tamaño entre 10 y 12 nm.

Tabla 16. Áreas superficiales y tamaños de poro de los catalizadores másicos y soportados.

Catalizador	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño de Poro (nm)
NiO	15	8.4
NiTi5	73	6.4
NiTi10	122	4.9
NiTi15	132	4.7
NiTi20	71	8.3

3.1.3. Temperatura Programada de Reducción (TPR-H₂).

La evaluación química del bulk fue realizado por ensayos de TPR-H₂. El NiO y los óxidos de Ni-Ti mostraron bandas de reducción a distintas temperaturas dentro del rango entre 100°C y 700°C. De los óxidos estudiados, el NiO en particular, exhibió solo un pico de reducción relativamente estrecho con un máximo a 460°C que se produce por la reducción de una sola especie de Ni. El resultado del cálculo de consumo de hidrogeno indica la reducción de los iones Ni⁺² a Ni metálico. Según las investigaciones reportadas, Ni⁺² se reduce a una sola etapa (Ni⁰) de acuerdo a la siguiente reacción (Arena, Dario, and Parmaliana 1998; Brockner et al. 2007; Iwamoto et al. 1976; Kotsev and Ilieva 1993):



Las deconvoluciones de las curvas de TPR de H₂ de los catalizadores másicos se muestran en la figura 30. El análisis de TPR de H₂ del NiO mostró una sola banda de reducción con

pico en 460°C; este pico principal de reducción es asignado a la reducción de $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ del catalizador de óxido de níquel puro. Sin embargo, el patrón de TPR de H_2 del NiO sufre modificaciones en los óxidos mixtos de Ni-Ti; probablemente debido a la añadidura de Ti^{4+} a la celda del NiO provocó una reorganización de Ni en diferentes estados, es decir que se forman nuevas especies de níquel como el Ni^{2+} de la red cristalina y el Ni^{2+} que se encuentra alrededor de los átomos de titanio. El titanio Ti^{4+} es una especie difícilmente reducible, por lo que se presume que las especies de titanio cercanos a los átomos de níquel (Ni-O-Ti) provocan una fuerte interacción entre las especies Ni^{2+} y las especies de oxígeno, que afecta el balance de cargas (Anderson et al. 1994; Arena et al. 1998; Iwamoto et al. 1976). Por lo que las especies de Ti^{4+} inhiben el proceso de reducción de las especies de Ni^{2+} , provocando un ensanchamiento de las bandas de reducción, por lo que una buena distribución de titanio en la red de níquel provocará que la reducción del catalizador se dé a *temperatura* más elevadas. Esta afirmación se refuerza cuando se hace el cálculo en la relación de consumo de hidrógeno, frente al hidrógeno requerido estequiométricamente para reducir completamente las especies de níquel presentes tanto en el óxido de níquel o en los óxidos mixtos de Ni-Ti (H/Ni). Como se muestra en los resultados de la tabla 17, se calculó una relación de 1 para el óxido de níquel (NiO) indicando que las curvas de reducción registradas pueden ser atribuidas solamente a la reducción completa de cationes Ni^{2+} a níquel metálico, mientras que para los óxidos de níquel-titanio, resultan ser materiales con un menor consumo de H_2 que el requerido para la reducción total de las especies de níquel.

Tabla 17. Resumen de resultados de TPR, y valores de los volúmenes de H_2 consumidos por el NiO y de los óxidos máxicos NiTi.

Catalizador	Peso (g)	Temperatura (°C)	Área total m²/g	V_{H2} teo.	V_{H2} exp.	H/Ni
NiO	0.0355	460	45.4	10.7	10.5	1.0
NiTi5	0.1013	446	109.9	28.9	25.3	0.9
NiTi10	0.0961	439	97.4	26.0	22.4	0.9
NiTi15	0.1046	424	105.0	26.7	24.2	0.9
NiTi20	0.102	437	92.3	24.5	21.3	0.9

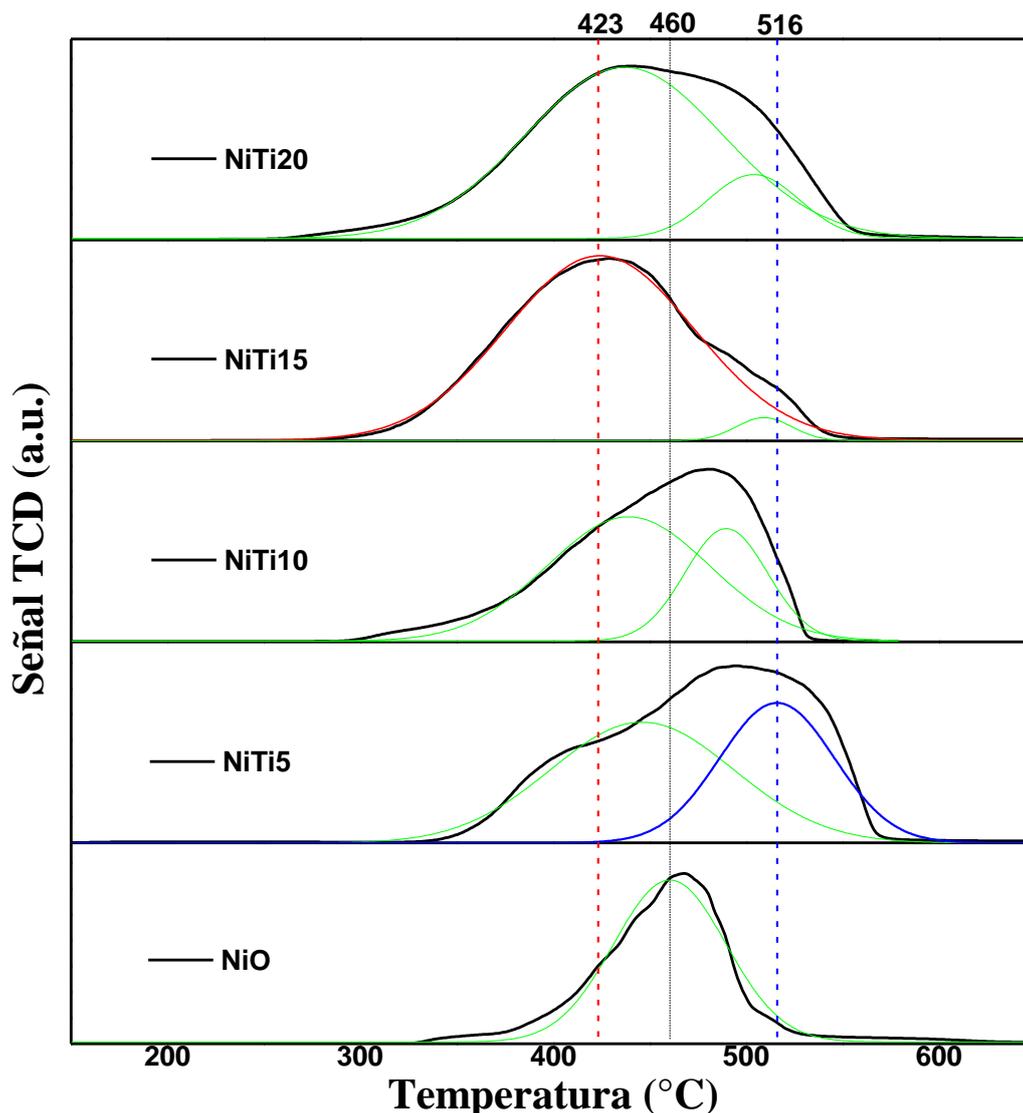


Figura 30. Reducción a temperatura programada de los catalizadores másicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20.

Los TPR muestran que para los catalizadores de níquel-titanio se deconvolucionan en al menos dos picos de reducción, los cuales tienen picos en aproximadamente 423 y 516°C. Los picos ubicados en 516°C se atribuyen a las especies de níquel afectadas por el titanio. Se observa la presencia de especies reducibles a altas temperaturas, principalmente en los catalizadores NiTi5 y NiTi10 que muestran picos de mayor área cercanos a esta temperatura. Estos catalizadores resultaron con mejores selectividades a etileno respecto al resto de los catalizadores másicos. Sin embargo, en las muestras y NiTi15 y NiTi20 comienzan a reducirse a temperaturas más bajas que el NiO puro. En este contexto, la formación de hombros y picos a temperaturas menores que 380°C pueden ser atribuidos a la reducción de las especies de Ni^{3+} en el Ni_2O_3 que se forman por el balance de los

oxígenos electrofílicos provenientes de los oxígenos no estequiométricos del NiO (Heracleous and Lemonidou 2006; Wu et al. 2005).

El perfil TPR del TiO₂ no presentó picos reducibles en el rango de temperatura estudiado, por lo que la reducción de Ti⁴⁺ no es observable a temperaturas menores de 800°C. Por lo que no se presenta en la figura 30.

3.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para la caracterización estructural que permitió determinar las fases presentes en los catalizadores másicos y soportados.

El tamaño de cristalita de los catalizadores másicos se determinó mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (Ec.32):

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Ec. 32}$$

Donde: β_s es el tamaño de cristalita, K es la constante de Scherrer. K varía de 0.68 a 2.08. $K = 0,94$ para cristalitos esféricos con simetría cúbica, T es el ancho medio de pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X (Eduardo et al. 2016; George and Anandhan 2014). En el difractograma el pico con mayor intensidad indica el tamaño de cristalita, en $2\theta \approx 43.3$ para todos los catalizadores.

La distancia interplanar de los catalizadores másicos se determinó mediante la ecuación de la ley de Bragg (Ec. 33):

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Ec. 33}$$

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

La figura 31 presenta los perfiles XRD de los catalizadores másicos, donde las muestras de Ni-Ti exhiben picos de reflexión con anchos mayores al del óxido de níquel, que presenta picos más angostos y definidos respecto a los otros catalizadores. Esto es producto de la disminución en los tamaños de cristalita de los óxidos Ni-Ti que se da como consecuencia de una posible deformación en la estructura cristalina del NiO, generado probablemente por la inserción de átomos de Titanio a la red del óxido de níquel. El tamaño de la cristalita ordenado de mayor a menor fue: NiO > NiTi5 > NiTi20 > NiTi10 > NiTi15 según se muestra en la tabla 18. La distancia interplanar (d_i) fue determinada a partir de la ecuación 33 (Ec. De la Ley de Bragg) en $2\theta = 43.3$ resulta 2.1Å.

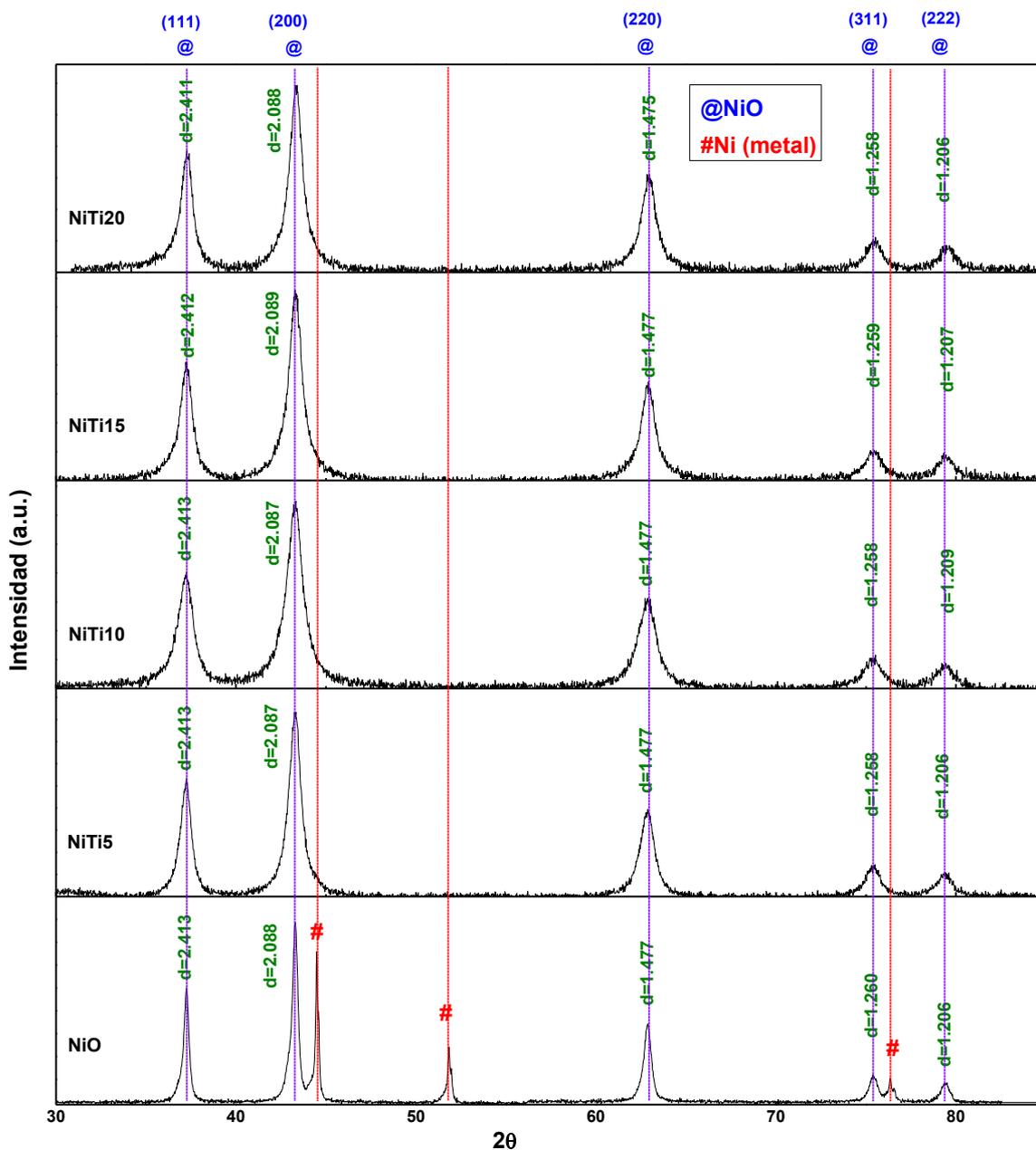


Figura 31. Difractogramas XRD de los catalizadores máxicos NiO, NiTi5 y NiTi10, NiTi15 y NiTi20.

Los ángulos en que los picos de los difractogramas aparecen, se encuentran alrededor de $2\theta=37.2^\circ$, 43.3° , 62.9° , 75.4° y 79.4° ; estos picos son característicos de la estructura cristalina cúbica (fcc) del NiO con los índices de Miller: (111), (200), (220), (311) y (222) del cristal de NiO, respectivamente. La constante reticular calculada fue aproximadamente (a): 4.18 \AA en todos los casos, lo cual concuerda bien con los datos estándar (número de tarjeta JCPDS -47 al 1049). La nitidez y la intensidad de los picos indican la naturaleza cristalina de las muestras preparadas. Por los difractogramas de la figura 31 se puede sustentar la presencia probable de óxidos mixtos de Ni-Ti.

En los perfiles XRD no se encontraron picos vinculados al Ni(OH)₂, lo que indica que Ni(OH)₂ se descompuso completamente en la calcinación, que fue también confirmado mediante la medición con TGA (Figura 27).

Tabla 18. Propiedades estructurales de los catalizadores másicos investigados según XRD.

catalizador	Ángulo (2θ) (°)	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar (Å)	Parámetro de Red (Å)
NiO	43.29	35.8	2.088	4.178
NiTi5	43.31	13.6	2.087	4.177
NiTi10	43.31	12.0	2.087	4.180
NiTi15	43.27	9.1	2.089	4.178
NiTi20	43.29	12.1	2.088	4.174

En el difractograma de la especie NiO (figura 31) se presentan también picos en 2θ= 44.47°, 51.81° y 76.34° que son atribuidos a la presencia de níquel metálico. La presencia de níquel metálico se fundamenta en la metodología utilizada para la preparación de los catalizadores. Como se ha descrito anteriormente, el método sol-gel busca la obtención de sólidos con tamaño de partículas controladas y dispersión homogénea de sus componentes metálicos. En particular, en los métodos de síntesis de óxidos de níquel, estos tienden a oxidarse fácilmente. Sin embargo, la metodología sol-gel descrita para la preparación de los óxidos mixtos de níquel-titanio, utiliza al etilenglicol (EG) como agente para prevenir la aglomeración. El etilenglicol es un agente reductor de uno de los métodos más estudiados en la generación de nanopartículas de níquel (Ayyappan et al. 1996; Shen and Lua 2014), tal como se muestra en la siguiente reacción:



Este método de síntesis fue descrito por Fievet (Fievet et al. 1989) y colaboradores, a partir de un hidróxido de níquel (II) como precursor metálico. Mientras que Kurihara (Kurihara

and Suib 1993) y colaboradores obtuvieron por este método NPs de Ni a partir de acetato de níquel y EG. Por lo descrito, la presencia de níquel en estado metálico se fundamenta en la reacción entre el acetato y el etilenglicol descrita en las ecuaciones 34 y 35.

3.1.5. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS-UV-vis):

Se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para estudiar la simetría y la coordinación de las especies de níquel presentes en los catalizadores másicos y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; las transiciones para el $\text{Ni}^{2+} 3d^8$ generalmente se ubican alrededor de 930-1660 nm para la transición 1 ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$), 570-1000 nm para la transición 2 ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$) y 360-520 nm para la transición 3 ($3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$ (P)) (Jiménez-González et al. 2013).

Los espectros de DRS resultantes en la figura 32 correspondientes a los catalizadores másicos muestran patrones idénticos en el dominio de UV-VIS y NIR donde los catalizadores másicos exhiben picos en distintas longitudes de onda. La región de alta energía (200-500 nm) contiene generalmente las bandas de transferencia de carga, los picos o bandas presentes entre 200 y 350 nm pueden ser por efectos tanto al níquel como al titanio, según Miryam G. et al. (Gil-Calvo et al. 2017) los máximos entre 220 y 345 (pico alrededor de 320 nm) son atribuidos a la transferencia de carga entre metal-ligando del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, sin embargo el titanio también presenta bandas en esta región; los trabajos de Hadi Nur et al. (Nur 2006) y L. Marchese et al. (Marchese et al. 1997) presentan espectros con bandas en la región entre 210 y 280 nm que surge a partir de la transferencia de carga metal-ligando de los sitios tetraédricos del titanio, entre el O^{2-} y el átomo central de Ti (IV).

El trabajo de L. Marchese et al. (Marchese et al. 1997) afirma que la banda resultante entre 200-210 nm y la aparición de un hombro 230 nm se debe al titanio presente en coordinación tetraédrica mientras que el aumento de intensidad de banda que se da a $\lambda \geq 230$ nm se explica por el cambio de coordinación de Ti(IV) tetraédricos a octaédricos (260-330 nm) (Marchese et al. 1997; Nur 2006), esto por inserción de moléculas de agua como extra-ligandos (Marchese et al. 1997).

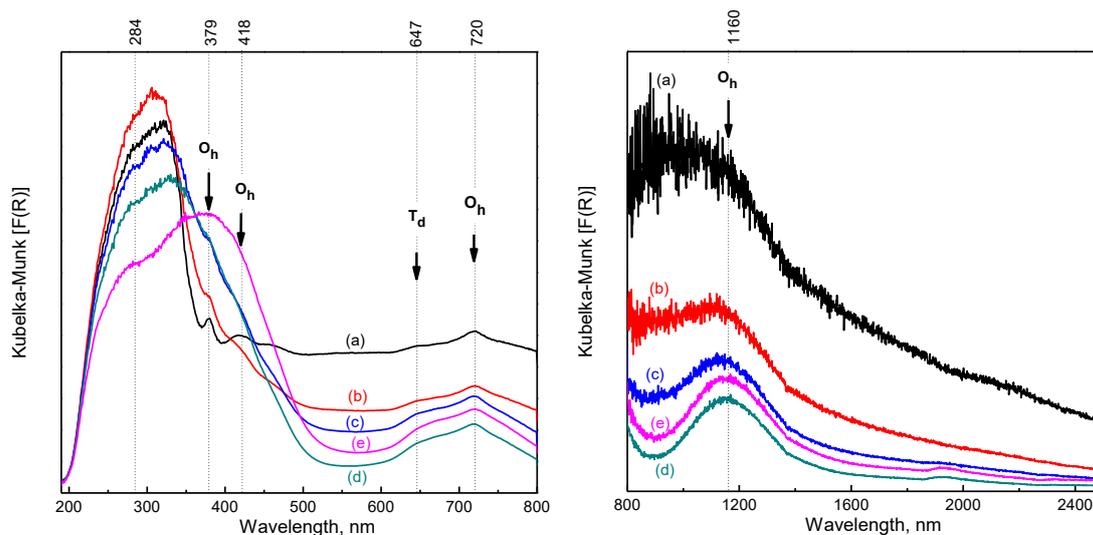


Figura 32. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores másicos: (a) NiO, (b) NiTi5, (c) NiTi10, (d) NiTi15 y (e) NiTi20.

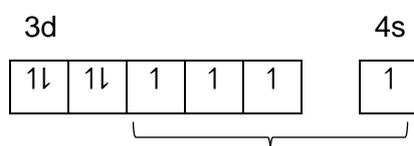
Tabla 19. Longitud de onda de las transiciones detectadas para Ni mediante DRS (Priece et al. 2011).

Longitud de onda (Priece et al.), nm	Longitud de onda experimental, nm	Metal de coordinación	Transición
213	-	Ni ²⁺ (Oh)	$^3A_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}(2)$
248	230	Ni ²⁺ (Oh)	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^1T_{2g}(G)$
276	284	Ni _{3c} ²⁺ (D _{3h} symmetry)	$^3A_2(F) \rightarrow ^3E(P)$
298	320	Ni ²⁺ (-)	Ni ²⁺ -OCT
414	380	Ni ²⁺ (Oh)	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(P)$
593	600	Ni ²⁺ (Td)	$^3T_1 \rightarrow ^3T_1(F)$
626	647	Ni ²⁺ (Td)	$^3T_1 \rightarrow ^3T_1(F)$
714-769	720	Ni ²⁺ (Oh)	$^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}(P)$

Tomando como referencia el trabajo desarrollado por Priece et al. (2011), la tabla 19 presenta las bandas que se originan por las transiciones electrónicas de las especies de níquel de los óxidos sintetizados. Las bandas que se presentan en la figura 32, alrededor de 284 y 310 nm, son entonces atribuidos a la transferencia de carga metal-ligando entre el O²⁻ y el Ni²⁺, y a la transferencia de carga metal-ligando de O²⁻ y Ti (IV) donde además se observa que la banda ubicada alrededor de 310 nm del NiO sufre un desplazamiento a mayores longitudes de onda a medida que aumenta la cantidad de titanio

en el óxido de níquel hasta formarse una banda ancha alrededor de 379 nm en el espectro del NiTi₂₀, esto puede atribuirse a la mayor presencia de titanio en este catalizador coordinado octaédricamente producto de la posible inserción de Ti(IV) en la red de níquel, generando esta banda en 379 nm que además tiene contribución de las transiciones de Ni²⁺ en simetría octaédrica cuyas transiciones se ubican alrededor de 379 y 418 nm que se asociaron a las transiciones d-d de los iones Ni²⁺ (figura 32). Este análisis confirma también la presencia probable de un óxido mixto. Ni-Ti.

Las transiciones alrededor de 379, 418 nm y 720 nm se asociaron a las absorciones de las transiciones 2 y 3 que resultan de las transiciones d-d de los iones Ni²⁺ en simetría octaédrica (Gil-Calvo et al. 2017; Papageridis et al. 2016); la baja intensidad relativa de estas bandas comparadas con el espectro del NiO implica que el Ni²⁺ detectado en un entorno octaédrico no es atribuible a la presencia de una fase de NiO segregada (Gil-Calvo et al. 2017), sino que los iones Ni²⁺ detectados podrían pertenecer al óxido mixto de Níquel-Titanio formado. Las bandas entre 600 y 650 nm asignados a las transiciones del ligando (3T₁(F)→3T_{1g}(P)) (Gil-Calvo et al. 2017) se relacionan con las especies de Ni²⁺ coordinadas tetraédricamente (Jiménez-González et al. 2013; López-Fonseca et al. 2012; Papageridis et al. 2016), en la figura 32 se observa que este pico es de intensidad menor a los picos de Ni²⁺ de coordinación octaédrica por lo que se presenta en forma de hombro a aproximadamente 647 nm, esto se explica debido a que la estructura de níquel es mayoritariamente octaédrica con defectos estructurales que generan níquel tetraédrico, la no estequiometricidad del NiO podrían generar un comportamiento magnético anómalo (Finch and Sinha 1957), el cual puede ser atribuido a la presencia de defectos resultantes de un exceso de oxígeno y un tamaño inusualmente pequeño de cristal. Un enlace tetraédrico d³s se puede visualizar sobre la base de la configuración electrónica modificada del ion Ni²⁺ que está rodeado por 4O⁻ (Finch and Sinha 1957):



Hibridación tetraédrica d³s

Un mecanismo alternativo para explicar la presencia de níquel de simetría tetraédrica es la hibridación de los orbitales vacíos sp³ de Ni²⁺ que se solapan con los orbitales p de ión oxígeno, lo que conduce a la formación de enlaces covalentes coordinados tetraédricamente (Finch and Sinha 1957; Ragupathi, Vijaya, and Kennedy 2017), sobre

esto se puede entonces suponer que la banda alrededor de 647 nm puede tratarse de que parte del óxido de níquel y óxido de níquel-titanio formado tenga estructura de espinela con algunas vacantes y cationes distribuidos en intervalos tetraédricos.

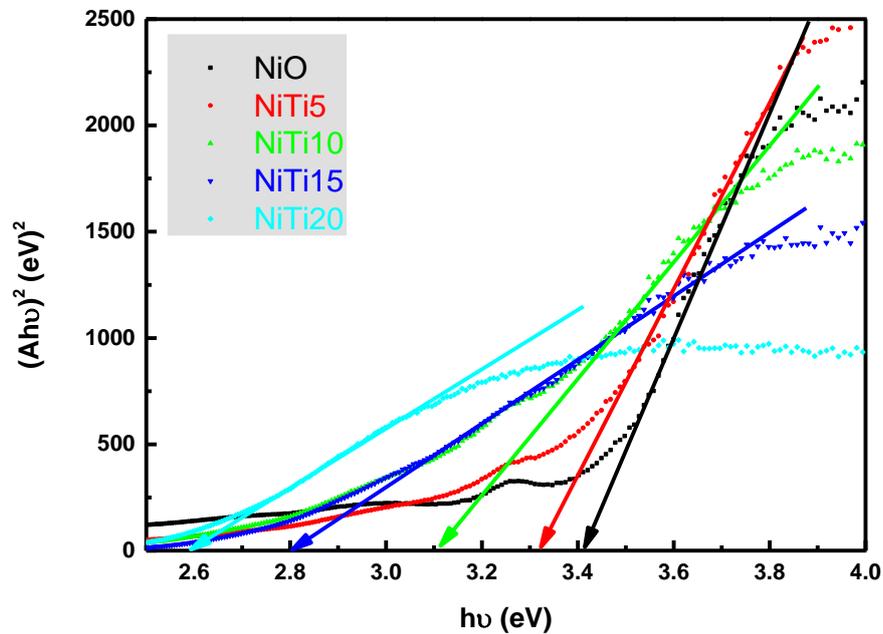


Figura 33. Espectros de reflectancia difusa transformados por Kubelka-Munk de los catalizadores másicos de NiO y NiTi utilizadas para la estimación del intervalo de banda directo

Para evaluar la energía de banda prohibida de las nanopartículas asociadas a su transición directa, $[F(R_{\infty})/hv]^2$ vs. hv se representaron (Figura 33). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 20:

Tabla 20. Energía de banda prohibida de transición directa

Catalizador	NiO	NiTi5	NiTi10	NiTi15	NiTi20
Eg (eV)	3.4	3.3	3.2	2.8	2.6

La función Kubelka-Munk se utilizó para determinar la energía de banda prohibida (bandgap) asociado con una transición indirecta de los catalizadores másicos. Se puede observar que con el aumento del contenido de Ti incorporado en la red de Ni, la energía de banda prohibida del catalizador nanoestructurado disminuye sistemáticamente, que posiblemente está relacionado con la influencia que ejerce el Ti en la estructura del NiO relacionado con la formación de óxido mixto.

3.1.6. Espectroscopía RAMAN.

El análisis de los espectros obtenidos por la espectroscopía Raman de los catalizadores másicos de óxido de níquel y óxidos mixtos de níquel –titanio mostrados en la figura 34 nos ha permitido verificar la posible modificación de los parámetros de red de la estructura cristalina del óxido de níquel por inserción de titanio en la red cristalina, provocando la aparición de nuevas bandas de vibración originadas por posibles cambios de fase.

El óxido de níquel (figura 34) mostró un pico a 541 cm^{-1} se le asigna a la vibración óptica transversal (TO) de primer orden que se genera por defectos en el cristal NiO y a 687 cm^{-1} se le asigna a la vibración óptica longitudinal (LO) (Mironova-Ulmane et al. 2007, 2011). El óxido de níquel puro NiO exhibe un ordenamiento magnético antiferromagnético, con planos de giros opuestos que se repiten en orden alternado a lo largo de la dirección [111]. Por debajo de la temperatura de Néel (525K para el NiO), el ordenamiento magnético en NiO se acompaña de una ligera distorsión romboédrica (Mironova-Ulmane et al. 2007).

La señal Raman de los óxidos de níquel tienen una fuerte dependencia con la temperatura, así, algunas bandas detectadas están fuertemente relacionadas con los defectos superficiales, estos picos son generados por un origen vibratorio de acuerdo a Mironova-Ulmane (Mironova-Ulmane et al. 2007, 2011) de un fonón (1P) ($a \sim 540\text{ cm}^{-1}$), a los 2 modos fonón ($a \sim 685\text{ cm}^{-1}$) y 2LO ($a \sim 1065\text{ cm}^{-1}$). La última banda más fuerte a 1059 cm^{-1} se debe a una contribución en la dispersión de vibraciones de tipo magnon.

Estudios realizados por Guang–Rui Gu (Gu et al. 2003), mostraron la posición de picos Raman asociados a las bandas de absorción características, A1g, B1g, B2g y Eg del TiO_2 para las fases anatasa y rutilo, los cuales se muestran en la tabla 21,

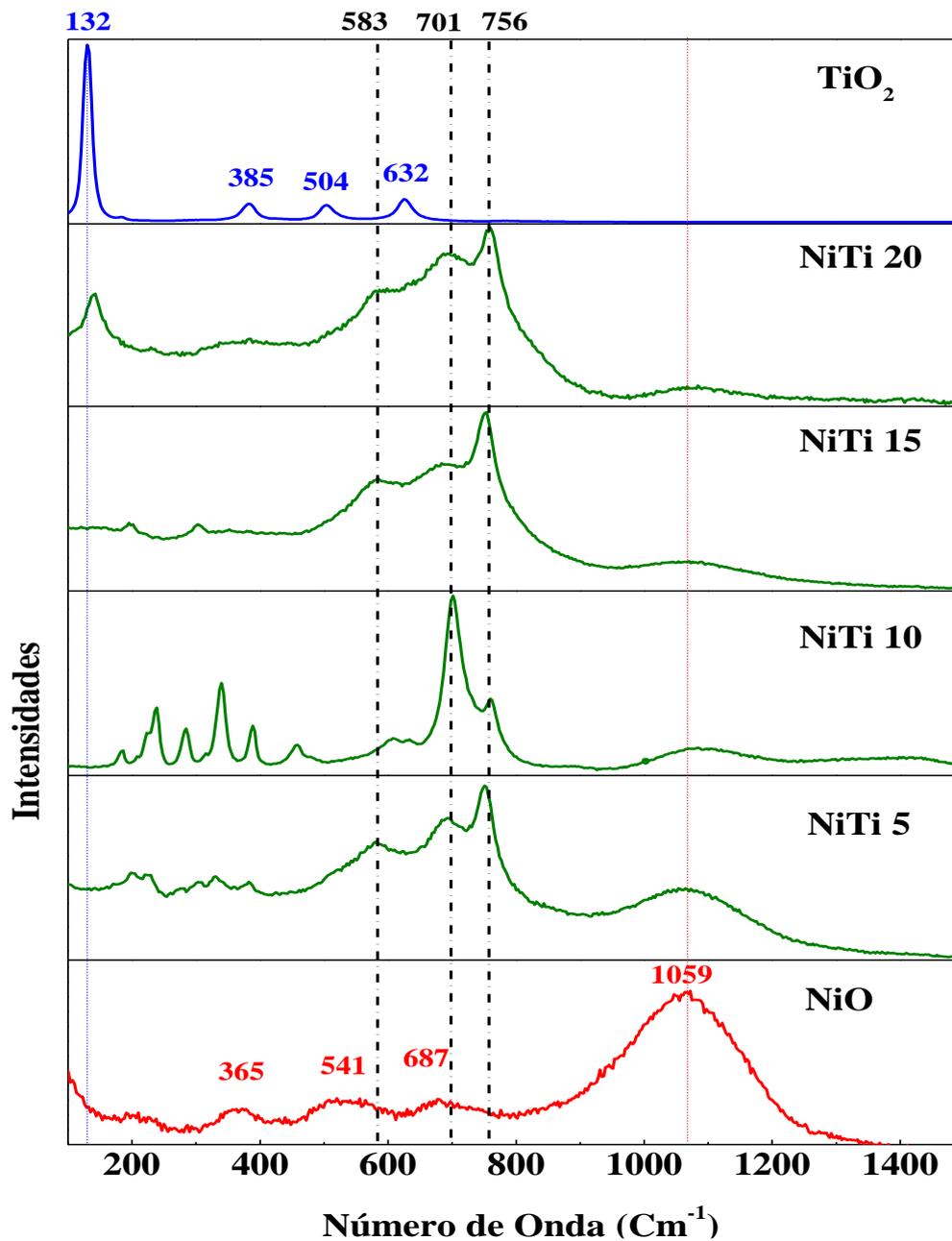


Figura 34. Espectros de laser Raman de los catalizadores másicos: NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20, además del espectro Raman del Oxido de Titanio.

Tabla 21. Posición de picos de absorción Raman para el TiO₂

Modo Vibracional	A1g (cm ⁻¹)	B1g (cm ⁻¹)	B2g (cm ⁻¹)	Eg (cm ⁻¹)	235 (cm ⁻¹)
Rutilo	611	146	-----	458	253
Anatasa	511	396, 511	-----	147, 146, 144	

En la Figura 34 se muestra el espectro Raman del TiO_2 de sigma-aldrich®, donde se observan las bandas de vibración Raman característica de la fase anatasa en 132 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 504 cm^{-1} y 632 cm^{-1} . Los picos a 132 cm^{-1} (Eg), 385 cm^{-1} (B1g), 504 cm^{-1} (A1g) y 632 cm^{-1} (Eg) pertenecen a la fase anatasa del grupo espacial D4h (Gu et al. 2003). No se encontraron picos de fase rutilo probablemente debido fase principal estaba compuesta principalmente por la anatasa el cual presenta picos más intensos que probablemente apantallaron los picos de rutilo. Al analizar los espectros Raman de los catalizadores de Ni-Ti-O, mostró que la existencia de titanio en los catalizadores alteró radicalmente los espectros del NiO. De acuerdo con los resultados de TPR y XRD, hay una fuerte interacción que cambia los parámetros de red, provocado por la inserción de titanio, esto se ve reforzado con el análisis de los espectros Raman, ya que como se muestra en la figura 36, se forman nuevos modos de vibración que cambian de intensidad con la cantidad de titanio agregado. Así, el NiTi5 además del modo de vibración a 1059 cm^{-1} propio del óxido de níquel, presenta nuevos modos de vibración a 583 cm^{-1} , 701 cm^{-1} y 756 cm^{-1} (Ghule et al. 2010; Gu et al. 2003; Mironova-Ulmane et al. 2007, 2011). Esto evidencia la formación de una nueva fase, con modos de vibración que se presume ser producto de la interacción Ni-O-Ti. Asimismo, el espectro Raman del NiTi10 (10% de titanio con 90% níquel) presenta picos más intensos y definidos, dándonos la idea que a este porcentaje de titanio, la red cristalina del NiO es modificada completamente, presentando mayoritariamente la nueva fase formada de Ni-Ti. A partir de este catalizador, al aumentar la cantidad de titanio, aparentemente el exceso de titanio provoca la formación de una nueva fase segregada de TiO_2 , con lo que disminuye las intensidades de la fase formada por la interacción de Ni-Ti, y se produce la formación de un nuevo modo de vibración a 132 cm^{-1} que coincide con el pico más intenso presentado por la fase anatasa del TiO_2 , el cual llega a ser más intenso en el NiTi20. Esta segregación de fases podría ser perjudicial en el comportamiento catalítico de los catalizadores, ya que el TiO_2 no tiene actividad catalítica y es utilizada como soporte catalítico en muchos trabajos. Esto se verificará posteriormente en los tests catalíticos en el ODH del etano de los catalizadores NiTi5 y NiTi10 en comparación con los catalizadores NiTi15 y NiTi20.

3.1.7. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS).

Las composiciones metálicas de algunos de los catalizadores preparados fueron determinadas por espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDS) con el objetivo de verificar si cumplen con la proporción utilizada en la preparación de los catalizadores.

Los datos experimentales son similares de los datos teóricos de los catalizadores de sus composiciones estequiométricas (Tabla 22.). Los espectros EDS de los óxidos simples de NiO, NiTi5 y NiTi10 se muestran en las figuras 35, 36 y 37, respectivamente.

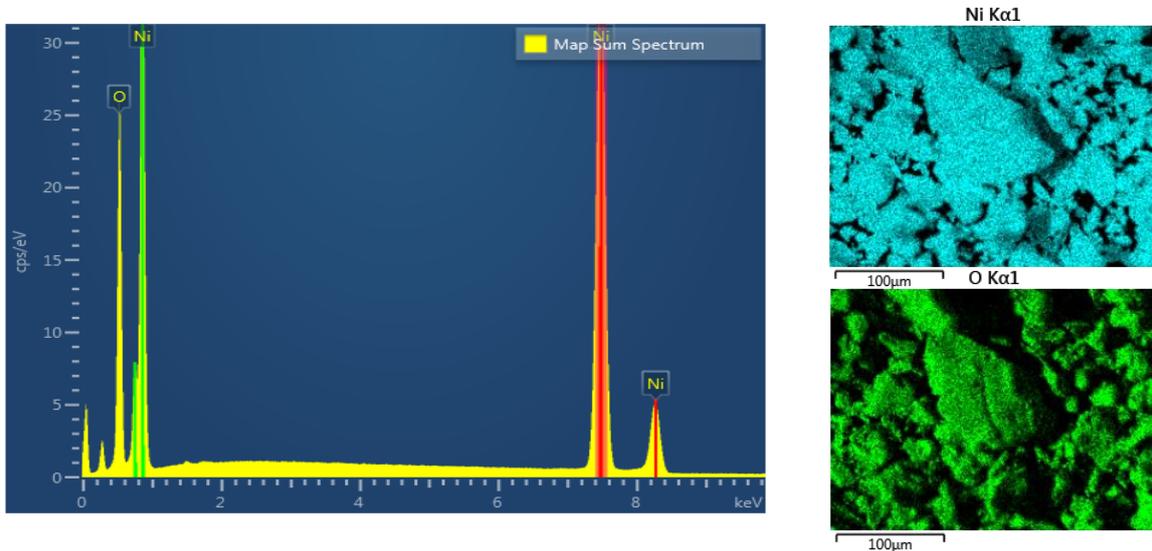


Figura 35. Espectros EDS del catalizador NiO y la distribución elemental de Ni y O en la superficie del óxido de níquel (NiO)

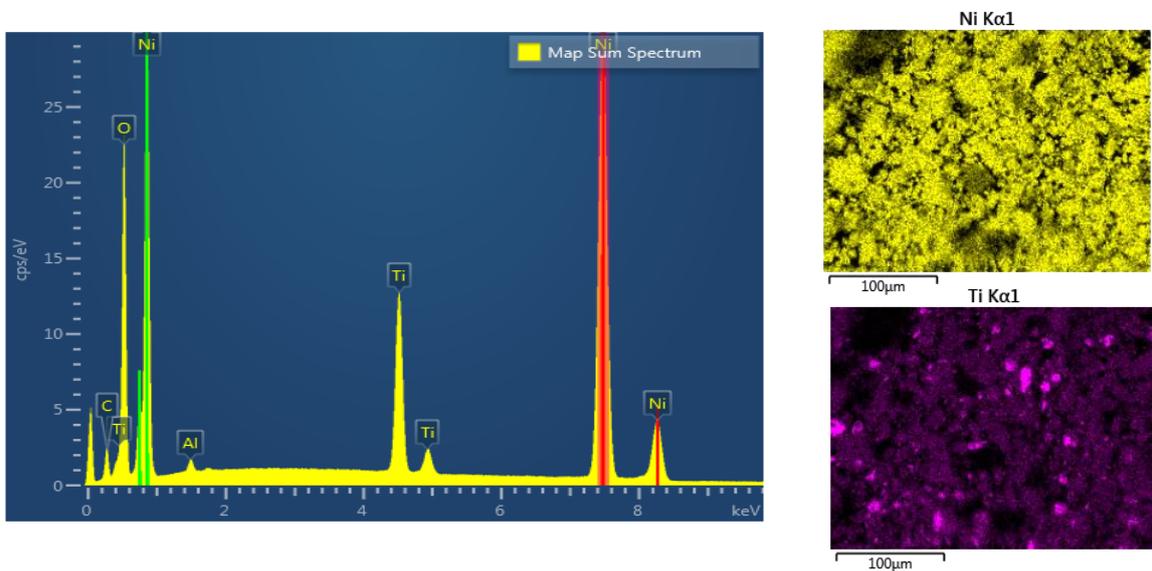


Figura 36. Espectros EDS de los catalizadores NiTi5 y la distribución elemental de Ni y Ti en la superficie del óxido.

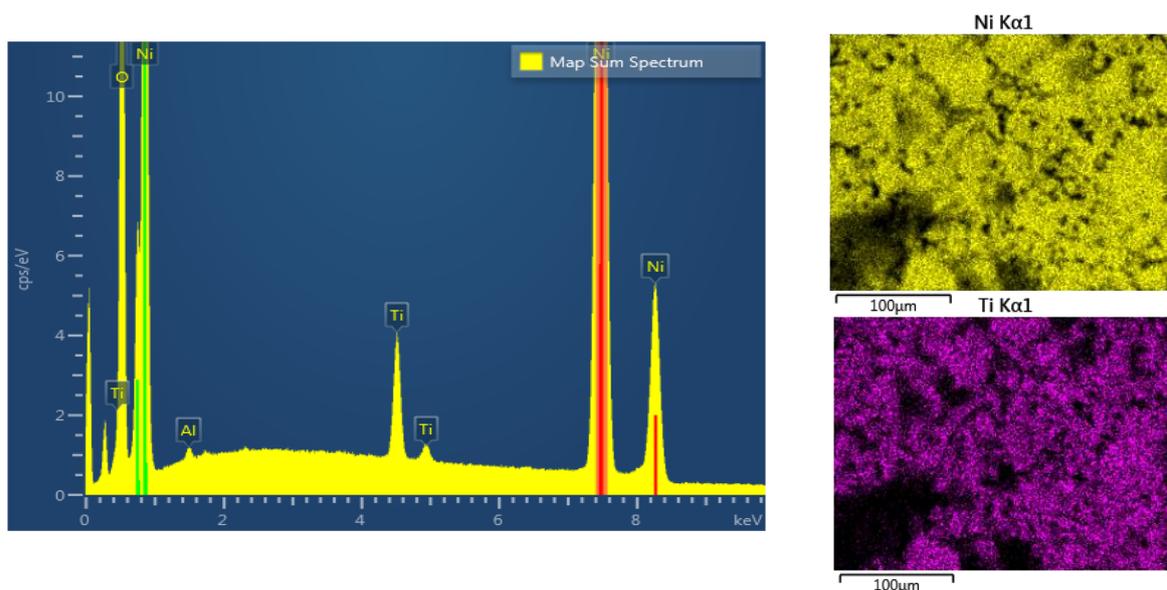


Figura 37. Espectros EDS de los catalizadores NiTi 10 y la distribución elemental de Ni y Ti en la superficie del óxido.

En estas gráficas se reconocieron los picos de Ni en los rayos K β , K α y L α a 8.26 keV, 7.46 keV y 0.85 keV respectivamente. Se reconoció los picos de titanio en los rayos K β , K α y L α a 4.93 keV, 4.51 keV y 0.45 keV respectivamente. Finalmente, se determinó el pico del O $_2$ asignado a un rayo de tipo K α a 0.52 keV. A partir de este análisis se pudo cuantificar la composición química de los catalizadores. Las figuras 35, 36 y 37 muestran los espectros obtenidos por esta técnica.

Tabla 22. Resultados del análisis por EDS.

Muestra	Composición atómica (%) - EDS	Relación Ni/Ti	
		Teórico	Experimental
NiO	Ni(58.0):O(42.0)	-	-
NiTi5	Ni(55.0):Ti(2.6):O(42.3)	19	21.1
NiTi15	Ni(49.6):Ti(8.1):O(41.8)	5.7	6.1

Los resultados de EDS confirman que la composición experimental de los catalizadores preparados coincide con los valores teóricos, por lo que se conservará su formulación inicial.

3.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

A continuación se presentan los espectros XPS de los catalizadores másicos, cuyo análisis fue realizado tomando como referencia los trabajos de Biesinger y otros (Biesinger et al. 2010; De Jesus et al. 2005; Jinlong, Tongxiang, and Chen 2016; Rodríguez et al. 2013; Santos, Pereira, and Carmezim 2018).

Inicialmente se hizo el análisis de los espectros de carbono C1s, para determinar las especies de carbono presentes en los catalizadores y para definir el pico de carbono adventicio. Los resultados detallados se muestran en la tabla 23.

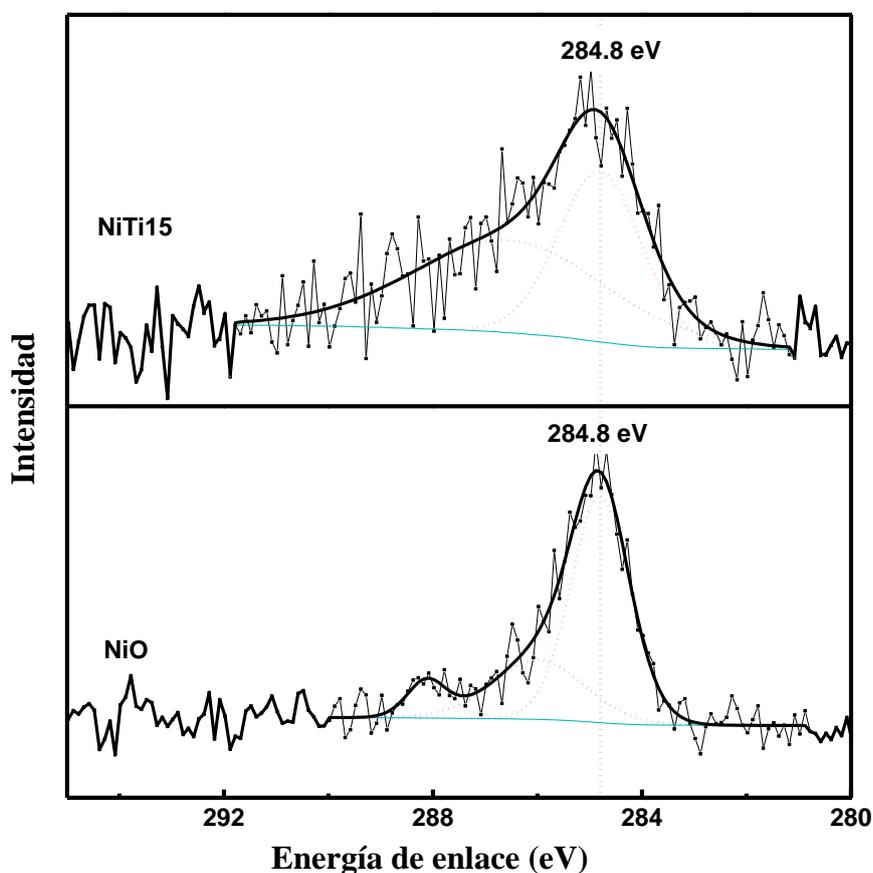


Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de C1s para el NiO y NiTi15.

Los espectros de XPS de los catalizadores másicos basados en óxidos de níquel y óxidos mixtos de níquel-titanio (NiTi15) mostrados en la figura 38, se han corregido considerando el pico de carbono adventicio ($C - C$) a una energía de enlace (en adelante: BE) de 284.8 eV (Biesinger et al. 2009, 2010, 2011). En los espectros del C1s del NiO másico se ha considerado además la presencia de dos picos adicionales pertenecientes a las especies de $C - O$ (286.0 eV) y $C = O$ (288.1 eV) que podrían pertenecer a los compuestos

Tabla 23. Parámetros de ajuste del carbono C1s: energía de enlace (eV), Porcentaje total de área, valor de FWHM (eV) para cada energía de paso y separación de cada componente espectral (eV).

Compuesto	C-C/ C=C Pico 1	%	FWHM _{Pico1} (eV)	C-O Pico 2	$\Delta_{(Pico2-Pico1)}$ (eV)	%	FWHM _{Pico2} (eV)	C=O Pico 3	$\Delta_{(Pico2-Pico1)}$ (eV)	%	FWHM ₁ (eV)
NiO	284.8	65.9	1.31	286.0	1.18	27.2	2.06	288.1	2.15	6.9	0.87
NiTi15	284.8	44.2	1.87	286.5	1.74	55.9	4.38				
NiO(15%)Al	284.0	41.8	1.2	284.9	0.94	52.8	2.27	288.0	3.02	5.4	1.38
NiTi5(5%)Al	284.0	68.7	2	285.3	1.29	22.7	1.95	288.0	2.7	8.6	1.77
NiTi10(5%)Al	284.0	68.7	1.87	285.5	1.47	19.2	1.56	287.5	2.06	12.1	2.26

carbonosos remanentes de los compuestos precursores durante la síntesis de los catalizadores, tales como el acetato de níquel (De Jesus et al. 2005), ácido cítrico y etilenglicol que no han sido eliminados durante la calcinación. El espectro C1s del catalizador NiTi15 muestra también un pico a 286.5 eV (línea azul) que podría pertenecer

a los carbonos de $C - O$ y $C = O$ pertenecientes a los compuestos de partida no eliminados durante la calcinación.

Los estados químicos del Ni y Ti para los catalizadores máxicos NiO y NiTi15 fueron estudiados mediante XPS, según John Moulder y colaboradores (Jolm F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol 1993). El níquel presenta picos fotoelectrónicos a distintas energías tal como se muestra en la tabla 24:

Tabla 24. Posición aproximada de picos fotoelectrónicos del Níquel (eV)

2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p
1009	870	853	111	67

Generalmente se analiza los picos principales pertenecientes a Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2} en un rango entre 845 y 888 eV. Algunos autores como por ejemplo C. Santos y colaboradores (Santos et al. 2018) definen los estados del níquel analizando estos picos (Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2}) y la separación de estos estados ($\Delta \sim 17.6 eV$) mientras que autores como Ragupathi, Juan C. De Jesus y otros (De Jesus et al. 2005; Luo et al. 1996; Ohtsu et al. 2016; Rodríguez et al. 2013; Zhang et al. 2018) identifican los picos de especies

de Ni^{2+} que se presentan como picos intensos o de mayor área del espectro de XPS obtenidos; estos autores trabajan en su mayoría exclusivamente en los picos alrededor de $\text{Ni}2p_{3/2}$ ya que el análisis XPS de las formas de los picos principales de $\text{Ni}2p_{1/2}$ es muy complejo, debido a división de múltiples satélites de $\text{Ni}2p_{3/2}$ que se ubican en las mismas energías que los picos principales de $\text{Ni}2p_{1/2}$ y de pérdida de plasmón.

Biesinger presenta procedimientos prácticos de ajuste de curvas para los diversos estados químicos del níquel, los cuales son aplicados para la identificación de especies de níquel, los valores en que se ubica el Ni^{2+} ($\text{Ni}2p_{3/2}$) están alrededor de 854.4 y 861 eV.

Hong Zhang et al. (Zhang et al. 2018) hace referencia a la presencia de un hombro a energías más altas de la asignada al pico del bulk de NiO que puede ser atribuido a un proceso de screening deslocalizado de unidades de NiO_6 y/o a efectos superficiales, mientras que autores como P. Luo et al. (Luo et al. 1996) identifican la presencia de picos en 856.1 eV pertenecientes a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cuyo satélite se ubica en 862.9 eV.

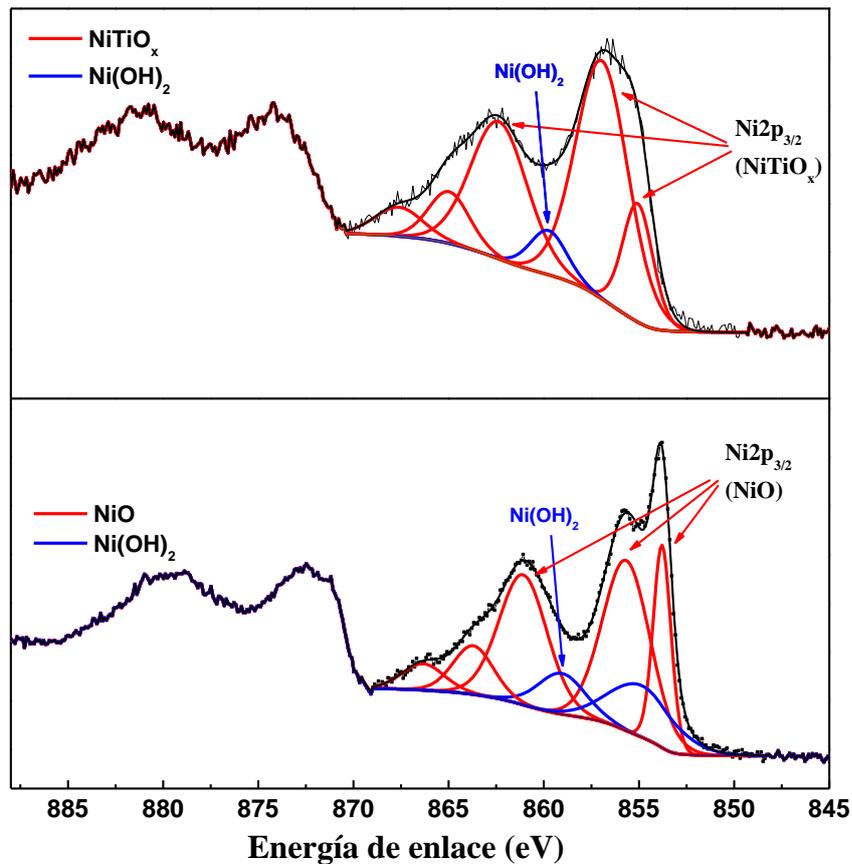


Figura 39. Espectros XPS de alta resolución de $\text{Ni}2p$ para el NiO y NiTi15.

Tabla 25. Parámetros de ajuste del carbono Ni2p: energía de enlace (eV), Porcentaje total de área, valor de FWHM (eV) para cada energía de paso y separación de cada componente espectral (eV).

Componente	Pico 1 (eV)	%	FWHM _{pico1}	Pico 2 (eV)	$\Delta_{(pico2-Pico1)}$ (eV)	%	FWHM _{pico2}	Pico 3 (eV)	$\Delta_{(pico3-Pico2)}$ (eV)	%	FWHM _{pico3}	Pico 4 (eV)	$\Delta_{(pico4-Pico3)}$ (eV)	%	FWHM _{pico4}	Pico 5 (eV)	$\Delta_{(pico5-Pico4)}$ (eV)	%	FWHM _{pico5}
NiO	853.8	13.7	1.10	855.7	1.88	30.8	2.95	861.1	5.42	23.9	2.99	863.7	2.62	7.5	2.49	866.3	2.63	4.3	2.62
Ni(OH) ₂	855.1	12.3	1.86	856.9	1.88	43.1	3.25	862.4	5.42	26.9	3.52	865.0	2.62	7.3	2.55	867.6	2.63	4.8	2.96
Componente	Pico 6 (eV)	%	FWHM _{pico6}	Pico 7 (eV)	$\Delta_{(pico7-Pico6)}$ (eV)	%	FWHM _{pico7}												
NiO	854.9	12.6	3.97	859.1	4.18	7.3	2.92												
Ni(OH) ₂	859.8	5.6	2.27																

Debido a la complejidad de la forma de los picos resultantes del Ni2p, es de mucha importancia la división de multipletes y la estructura de satélites en la interpretación para los compuestos de Ni. En este trabajo se establece necesariamente parámetros de ajuste empíricos específicos en las que se tiene en cuenta la forma de los picos para los diversos compuestos de Ni, las diferencias de energía entre cada pico, el FWHM y que las relaciones de área las cuales están restringidas para cada especie (Biesinger et al. 2009, 2011). Así se llegan a identificar 7 picos en la deconvolución del NiO de los cuales 5 (línea roja de la figura 39) se identifican como características de este rango de energías para el Ni. De estos 5 picos, los picos ubicados a 853.8, 855.7 y 861.1 eV se clasifican como picos principales pertenecientes a Ni2p_{3/2} mientras que los picos menos intensos ubicados en 863.7 y 866.3 eV se asignan como picos satélites (Grosvenor et al. 2006; Mansour 1994) (figura 39).

Teniendo en cuenta que nuestros resultados de análisis termogravimétrico (TGA) de nuestros compuestos de partida y el gel de citrato de níquel, y con la confirmación de algunos autores como G. Gibin et al. y otros (George and Anandhan 2014; De Jesus et al. 2005; Li and Liu 2012; Wang et al. 2005) quienes demuestran que a una temperatura de calcinación de 500 °C se obtienen fases de NiO de alta pureza.

En particular, Juan C. De Jesus et al. (De Jesus et al. 2005) realiza la descomposición a distintas temperaturas de calcinación a partir de Ni(OH)₂ donde concluye que a temperaturas arriba de 500°C se forma NiO puro, por lo que la cantidad de Ni(OH)₂ presente en nuestros catalizadores calcinados a 500°C por 4 horas debe ser despreciable o debe

encontrarse en cantidades muy pequeñas. Teniendo en cuenta estas afirmaciones se pudieron identificar dos picos extras en 854.9 y 859.1 eV que se les asigna como picos de Ni(OH)₂ remanente, ya que estos picos se encuentran cerca a los picos de mayor área del Ni(OH)₂ reportados por Biesinger (855.7 eV y 861.5 eV) (Biesinger et al. 2009, 2010).

En la deconvolución de los multipletes del catalizador mixto de NiTi15, se identificaron los picos característicos de las especies de Ni2p, sin embargo se observa un corrimiento de los picos a energías más altas (aprox. 1.2 eV), la reducción de un pico principal de Ni2p_{3/2} que se encuentra alrededor de 855 eV respecto al área de los picos registrados para el XPS del NiO, y un incremento de áreas en los picos ubicados alrededor de 856.9 y 862.4 eV. Teniendo en cuenta los espectros estudiados por Biesinger, esta forma de los espectros podría tener la contribución de dos especies de Ni2p: el NiO estaría presente ya que se registran picos característicos a este óxido y la segunda especie podría tratarse de Ni(OH)₂; además presenta forma similar al espectro reportado para el Ni2p del NiFe₂O₄, sin embargo otros autores como N. Ohtsu et al. (Ohtsu et al. 2016) informan que esta especie podría tratarse de Ni₂O₃ o NiTiO₃. Como ya se explicó anteriormente, la calcinación de los catalizadores reducen al mínimo la presencia de hidróxidos, y en los trabajos en Ohtsu y Biesinger (Biesinger et al. 2011; Ohtsu et al. 2016) encontramos reportados que la interacción del níquel con otros metales como Fe y Ti generan espectros similares a los obtenidos. Teniendo en cuenta estas afirmaciones, creemos que el pico en 856.9 eV puede ser asignado a la interacción del Ni2p en el NiTiOx.

Además, en el espectro de Ni para el NiTi5 se puede observar un pico de poca intensidad similar al encontrado en el NiO, que se le asigna a la presencia de especies de Ni(OH)₂ en aproximadamente 859.8 eV.

Los perfiles de XPS medidos, no solo se originan a partir de efectos atómicos de los sólidos, sino también por efectos del instrumento utilizado. Por lo que en los espectros anteriormente trabajados para los catalizadores máxicos se describieron con funciones mixtas de Gauss-Lorentz. Sin embargo, el espectro de Ti presentó diferencias significativas en la deconvolución de las bandas de energía.

La literatura proporciona numerosos ejemplos de estudios que implican al TiO₂, sin embargo, solo algunos se centran en el correcto ajuste de XPS o procedimientos de cuantificación. En este contexto es importante definir: la posición de BE de Ti2p_{3/2}, los valores de división de FWHM o Ti2p_{1/2}-2p_{3/2} y los datos de carga corregida del carbono adventicio C1s.

Se tomó como referencia el estudio que realiza Biesinger (Biesinger et al. 2010) sobre las especies de titanio para establecer los parámetros de ajuste para los espectros Ti2p, Biesinger toma los parámetros de ajuste espectral para el Ti2p_{3/2} compilados de la base de datos NIST y referencias bibliográficas seleccionadas. De esta manera, se estableció el valor de C1s a 284.6 eV para el carbono adventicio.

Inicialmente los espectros de Ti2p para los catalizadores máxicos (figura 40) se describieron de manera similar al trabajado en la deconvolución de O1s y Ni2p; es decir en las funciones mixtas de Gauss-Lorentz con un 70% de la función Gaussiana y 30% Lorentziana (GL (30)), valores recomendados en trabajos anteriores (Biesinger et al. 2009, 2010, 2011; Espinós, Fernández, and González-Elipe 1993; Ghule et al. 2010; Gu et al. 2003; De Jesus et al. 2005; Jinlong et al. 2016; Mironova-Ulmane et al. 2007, 2011; Ohtsu et al. 2016; Prielcel et al. 2011; Rodríguez et al. 2013; Santos et al. 2018). De esta manera, el ajuste de picos arrojó que para el Ti (IV) (TiO₂) el valor de la energía de enlace del 2p_{3/2} se ajustaba mejor a 460.0 eV. Los datos que se tomaron en cuenta incluyen algunos parámetros ya establecidos, tales como el pico de Ti2p_{1/2} es más amplio que el pico de Ti2p_{3/2}, el pico Ti2p_{1/2} para cada especie está restringido a una energía fija por encima del pico Ti2p_{3/2} y la relación de intensidad de los picos de Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2} también está limitada a una relación de 2:1.

Teniendo en cuenta estas observaciones, los valores BE para Ti(II) resultaron de 456.9 eV y para el Ti (III) de 458,6 eV, que probablemente están estructuralmente ordenados de forma flexible y que están obligados a tener anchos iguales (Biesinger et al. 2010), además de ser un poco más amplios que los picos de óxido de Ti (IV) tal y como se muestra en la figura 40. Sin embargo, estos resultados no coinciden con los datos reportados con Biesinger. La comparación se realiza en la Tabla 26

La diferencia de energías entre la reportada en la literatura y el análisis realizado es mayor a 1eV; esta es una diferencia considerable y es considerada para algunos autores como inválida. Además, el estado de oxidación del Ti en el precursor fue de (IV) y no existe evidencia anterior de otros estados de oxidación provocados en la síntesis ni en la calcinación, por lo que se hace muy improbable que se presenten estados de oxidación (II y III) y en áreas que sugieren altos contenidos de las especies de titanio con estos estados de oxidación. Debido a estas incoherencias se realizó una evaluación diferente.

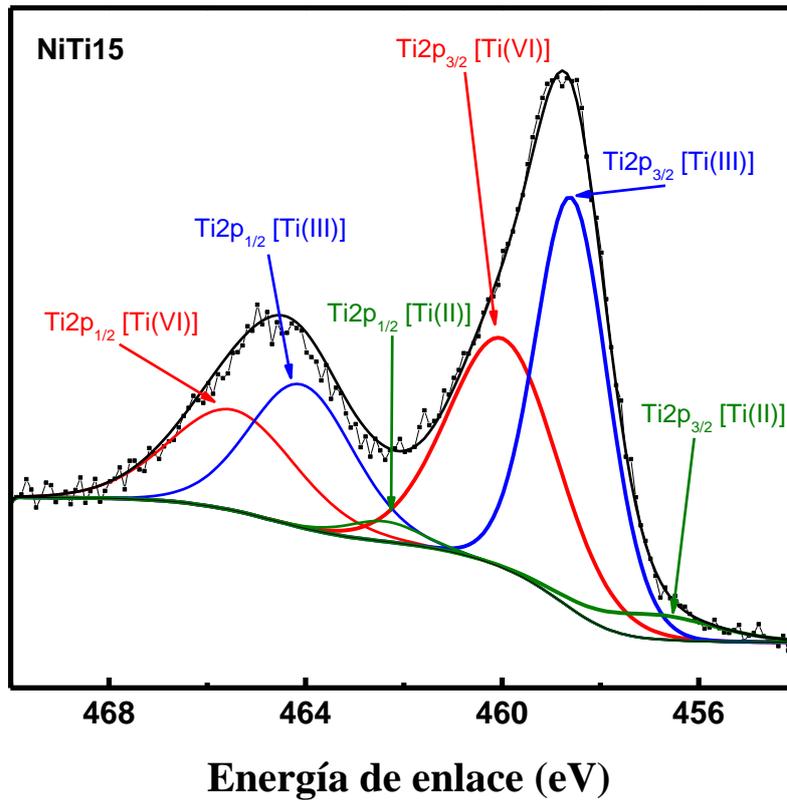


Figura 40. Espectros XPS de alta resolución de Ti2p de NiTi15 con función GL(30)

Tabla 26. Parámetros de ajuste del Ti2p, con forma de línea GL(30)

Especie	Ti (IV)	Ti (III)	Ti (II)
Biesinger et al.	458.66	457.13	455.34
NiTi15 [GL(30)]	460.0	458.6	456.9

GL(30): relación Gauss-Lorentz: 70-30%.

Es posible que los espectros registrados muestren desviaciones de los perfiles idealizados debido a una variedad de efectos producto de la naturaleza del material, tales como: acoplamiento Spin-orbital, procesos Shake-off Shake, interacciones electrón-fonón, estado químico, carga diferencial en superficie de la muestra; e instrumentales como: La función de respuesta del analizador de electrones (que puede ser asimétrica), ampliación de fonones, y otros (Zatsepin, Zhidkov, and Zatsepin 2014). Además de las consideraciones mencionadas, la forma de un pico también está influenciada por la elección del algoritmo de fondo utilizado para eliminar los llamados electrones extrínsecos. Se utilizaron los fondos de Shirley precisamente para eliminar la mayor asimetría posible de los datos registrados similar al utilizado para el Ni2p y C1s.

Para este caso se utilizó la implementación de la forma de línea Lorentziana asimétrica de Casa XPS, que incluye un parámetro que especifica el ancho de gaussiano utilizado para convolutar la curva Lorentziana, es decir, LA (α , β , m), donde m es un número entero entre 0 y 499 que define el ancho del gaussiano (XPS 2006).

Para el catalizador NiTi15, la asimetría registrada puede ser consecuencia del mecanismo de transferencia de energía. Así, cuando un fotón es absorbido por el óxido, la energía transferida puede causar la excitación de la estructura electrónica y atómica de los átomos superficiales. Por lo tanto, un electrón expulsado de la superficie después de la absorción de un fotón de una energía dada, aparece con energía cinética dependiente de algo más que simplemente el estado de nivel de núcleo inicial del electrón. Una proporción de la energía fotónica puede contribuir a las oscilaciones atómicas asociadas con los enlaces dentro de una molécula y no está disponible para el fotoelectrón como energía cinética (XPS 2006).

Este es probablemente la causa por el cual se plantea una deconvolución asimétrica, utilizando la forma de Lorentz, tal y como se muestra en la figura 41 donde se utilizan los parámetros establecidos en estudios anteriores pero con una convolución Lorentziana de LA(1.5,4,70), el cual se ajusta mejor a la gráfica obtenida.

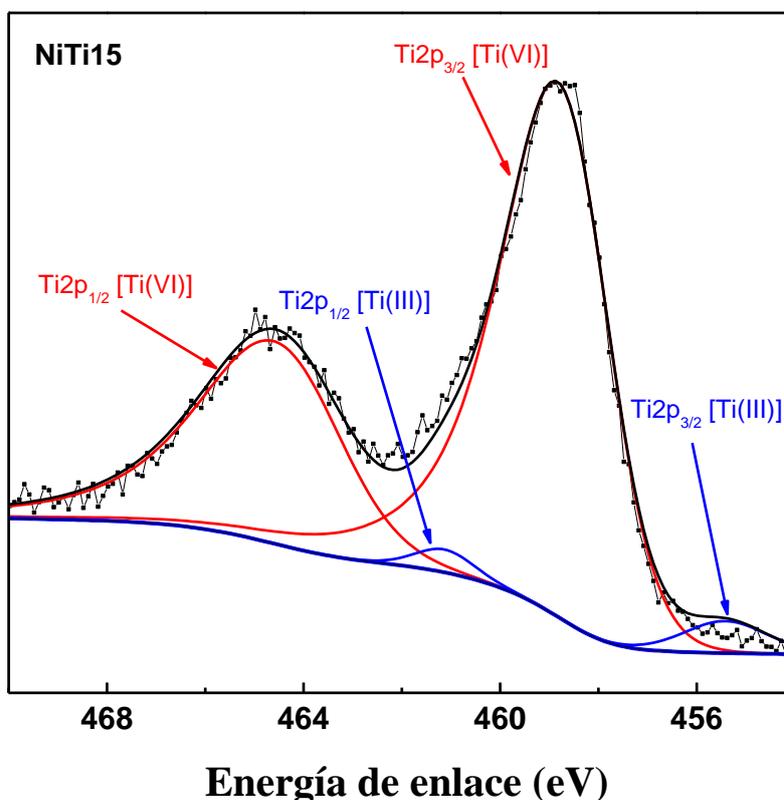


Figura 41. Espectros XPS de alta resolución de Ti2p de NiTi15 con función LA(1.5,4,70)

Tabla 27. Parámetros de ajuste del Ti2p, con forma de línea LA(1.5,4,70)

Compuesto	Ti 2p _{3/2}	FWHM (eV)	Ti 2p _{1/2}	FWHM (eV)
	(eV)	Ti 2p _{3/2}	(eV)	Ti 2p _{1/2}
Oxido de Ti(II)	455.42	2.00	461.14	1.40
Oxido de Ti(IV)	458.62	2.36	464.34	3.12

Una explicación coherente es la asimetría provocada por las deficiencias en la transferencia de energía. En este contexto, podemos utilizar un argumento muy utilizado en espectrometría Raman, en el cual las moléculas de estado excitado regresan rápidamente al estado fundamental; para vibraciones, esto ocurre después de unos pocos picosegundos (10 -12 pico segundos). Esta relajación se denomina tiempo de vida (o tiempo de correlación de amplitud) τ_a . Inicialmente, todas las moléculas excitadas vibran juntas (de manera coherente), pero el movimiento y las pequeñas diferencias en las frecuencias vibratorias lo aleatorizan con el tiempo. El espectrómetro puede detectar sólo a las moléculas que vibran coherentemente. A medida que el tiempo de vida coherente τ_c disminuye, los componentes aleatorios interfieren y se cancelan entre sí. Aunque la energía vibratoria no se pierde realmente, el espectrómetro no puede detectar estas vibraciones (Bradley 2015).

En este contexto, el TiO₂ es conocido como un buen fotocatalizador, además de que sus electrones reaccionan con menor energía respecto a otros óxidos como es el NiO. En el caso del análisis por XPS del óxido mixto de Ni-Ti, probablemente haya una deficiencia en la transferencia de carga entre el Ti de la red y los átomos vecinos. Esta afirmación refuerza la teoría de un dopamiento de titanio en la estructura del NiO, en el que se afirma que los átomos de titanio están rodeados de una gran cantidad de átomos de níquel, que tienen una velocidad de transferencia de carga diferente y que como consecuencia se genera una distribución asimétrica resultando en una forma de línea Lorentziana.

Los espectros XPS de los oxígenos O1s de los catalizadores analizados fueron interpretados de manera separada debido a que vinculan un factor importante en relación con la conversión y selectividad de los catalizadores sintetizados. Así, el óxido de níquel y los óxidos mixtos de Ni-Ti tienen diferentes especies de oxígeno, tanto superficiales como

en el bulk, las cuales para el análisis de los espectros XPS se agruparon en dos grupos importantes: Oxígenos electrofílicos y Oxígenos nucleofílicos.

Las condiciones a la que son sometidos los catalizadores en el análisis por XPS permiten clasificar los oxígenos detectados. Los catalizadores son sometidos a presiones inferiores a 10^{-10} mbar; una presión a la cual no existen los oxígenos adsorbidos de tipo α , y permite la detección de oxígenos superficiales de la red y los pertenecientes a parte del bulk con una profundidad de detección de aproximadamente 10nm; esta profundidad de detección nos brinda prácticamente información del bulk de nuestros catalizadores. Así, el pico detectado alrededor de 531.5 eV se atribuyó a los oxígenos electrofílicos (O^- , O^{2-}) y los picos detectados alrededor de 530 eV se atribuyó a los oxígenos nucleofílicos (O_2^-) (Chen and Zheng 2003).

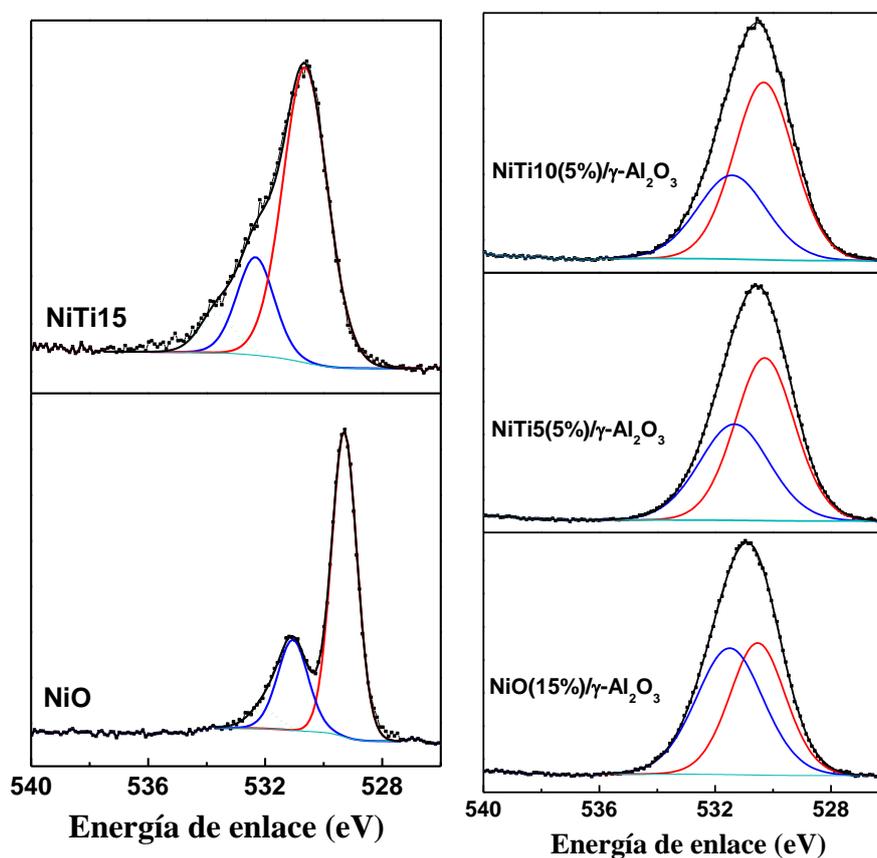


Figura 42. Espectros XPS de alta resolución de O1s para los catalizadores máscicos NiO y NiTi15 y para los catalizadores soportados en alúmina NiO(15%)/Al, NiTi5(5%)/Al y NiTi10(5%)/Al.

Tabla 28. Parámetros de ajuste del O1s, para los catalizadores máscicos NiO y NiTi15 y para los catalizadores soportados en alúmina NiO(15%)/Al, NiTi5(5%)/Al y NiTi10(5%)/Al.

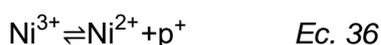
Componente	O1s - picos 1		FWHM _{Pico1} (eV)	O1s –picos 2		$\Delta_{(Peak2-Peak1)}$ (eV)	FWHM _{Pico2} (eV)
	Oxígenos nucleofílicos	%		Oxígenos electrofílicos	%		
NiO	529.3	73.8	1.03	531.1	1.75	26.2	1.23
NiO(15%)Al	530.5	46.5	2.26	531.5	0.97	53.5	2.72
NiTi5(5%)Al	530.3	59.1	2.43	531.3	1.04	40.9	2.84
NiTi10(5%)Al	530.3	64.7	2.43	531.4	1.1	35.3	2.8
NiTi15	530.6	81.6	1.75	532.1	1.5	18.4	1.5

Los oxígenos juegan un papel importante en la reacción catalítica. Según Haber y Bielanski (Bielański and Haber 1979) y Sokolovskii (Sokolovskii 1990), las especies de oxígeno nucleofílico (O^{2-}) son las principales responsables de la oxidación selectiva parcial de hidrocarburos, mientras que las especies de oxígeno electrófilo (O^- , O^{2-}) están involucradas en la oxidación profunda, lo que lleva a la formación de productos CO_x .

El área del pico de oxígeno nucleófilo se incrementa en proporción al oxígeno electrofílico cuando se inserta Ti en la estructura. Se observa además que los catalizadores soportados siguen esta tendencia de aumentar la cantidad de oxígenos nucleofílicos cuando se incrementa la cantidad de titanio en la estructura (Tabla 28).

3.1.9. Adsorción-Desorción de O_2 a Temperatura Programada

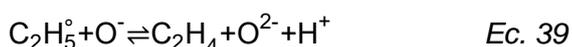
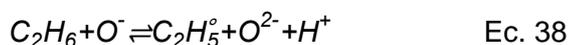
Al igual que el NiO, algunos catalizadores utilizados para la oxidación de alcanos ligeros son óxidos semiconductores de tipo p con agujeros positivos p^+ como portadores de carga principal, que están correlacionados con la pareja redox Ni^{3+}/Ni^{2+} a través de un equilibrio permanente (Skoufa, Heracleous, and Lemonidou 2015):



Estos agujeros corresponden a vacantes de electrones en la banda de valencia del O^{2-} y pueden representarse en términos de sitios químicos por O^- según la reacción (Heracleous and Lemonidou 2006):



Se ha demostrado que estas especies de oxígeno electrofílicas (O^-) son capaces de escindir el primer enlace C-H de una molécula de alcano ligero que conduce a un radical del cual un segundo hidrógeno puede ser rápidamente extraído (Heracleous and Lemonidou 2006):



El análisis TPD- O_2 se usó para determinar la cantidad de oxígenos no estequiométricos que se encuentra en el área del catalizador. En este contexto, las especies de oxígeno que pueden encontrarse en la superficie de los óxidos metálicos tienen distintas características como su carga (neutros o cargados) y su posición (el cual difiere de los oxígenos de la red cristalina), esto implica que tengan distintas energías de enlace o adsorción que trae como resultado que la desorción de estos tipos de oxígeno se verifique a distintas temperaturas. Las especies de oxígeno adsorbidas por los catalizadores que han sido reportados en los artículos científicos son O , O^- , O_2 y O^{2-} (Iwamoto et al. 1976). La interacción superficie-oxígeno atómico, es mayor en su forma atómica que molecular compensado la elevada energía que se requiere para desenlazar el doble enlace del oxígeno molecular. A pesar de ello, el oxígeno molecular tiene mayores sitios activos en comparación al oxígeno atómico. (Kotsev and Ilieva 1993; Zhang et al. 2002).

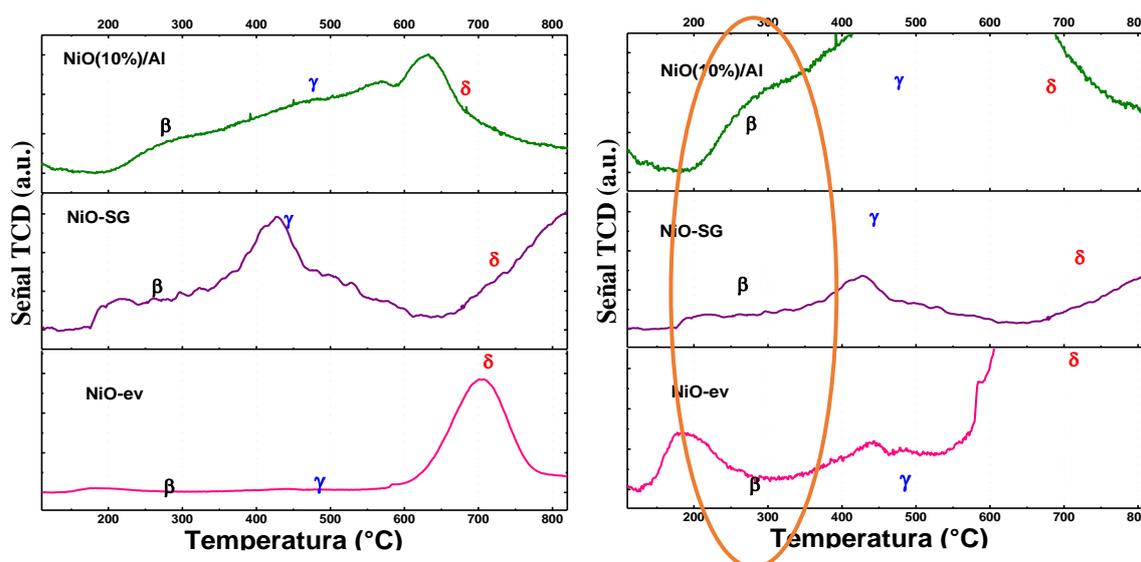


Figura 43. Perfiles TPD- O_2 de los catalizadores NiO-ev, NiO-SG y NiO(10%/Al). (ev: obtenido por evaporación de solvente, SG: obtenido por Sol-Gel).

Las diferentes energías de enlace de los oxígenos superficiales generan normalmente cuatro picos de desorción que son los que se registran en los óxidos, se muestran en la figura 43. Los oxígenos de **tipo α** , se desorben fácilmente a temperaturas menores de 30 °C, esta especie es asignada al oxígeno molecular (O_2). Los oxígenos de **tipo β** (O^{2-}) se desorben en un rango de 320-360°C. Los otros átomos de oxígeno (O^-) se adsorben con mayor fuerza (a elevada temperatura. Los oxígenos de **tipo γ** se desorben en el rango de 420-450 °C en tanto los oxígenos de **tipo δ** pertenecen a la adsorción de oxígeno entre 520-700°C (Zhang et al. 2002). A su vez, la desorción de oxígeno a temperaturas mayores a 750 °C corresponderá a la vaporización del oxígeno de la red cristalina. Estos resultados son comparados con estudios anteriores basados en estudios de Resonancia de Espín Electrónico (EPR) en donde se estudian los tipos de oxígeno asignado a cada temperatura.

Tabla 29. Resultados de Temperatura programada de desorción de O_2 .

TPD- O_2				
Catalizador	Tipo β (O^{2-}) (mmol/g)	Tipo γ (O^-) (mmol/g)	Tipo δ (mmol/g)	TOTAL (mmol/g)
NiO*	46.8	41.9	1335.9	1424.6
NiO**	54.1	118.2	150.7	323.1
NiO(10%)/Al	207.0	442.2	1069.9	1719.1

(*) preparado por el método de evaporación de solvente

(**) preparado por el método sol-gel

El catalizador NiO se sintetizó por el sistema de evaporación del solvente mostró un pico grande de desorción de oxígeno tipo δ a 700°C y dos picos pequeños a 500°C (tipo γ (O^-)) y 200 °C (tipo β (O^{2-})). Debido a los resultados obtenido nos indica que la síntesis por evaporación de solvente provocó un NiO no estequiométrico, obteniendo un exceso de especies de oxígenos en la superficie que difícilmente se puede remover. Las especies O^- y O^{2-} pueden oxidar al hidrocarburo (enlaces Π).

A diferencia del catalizador NiO*, el catalizador sintetizado por el método de sol-gel (NiO**) presenta una disminución considerable en las señales de desorción de oxígeno de tipo β

(O^{2-}) y oxígenos tipo γ (O^-) lo cual podría favorecer a la selectividad hacia etileno en la reacción de ODH de etano. En la figura 43 se observa además que hay una fuerte disminución en la cantidad de desorción del oxígeno tipo δ respecto al óxido NiO^* , por lo que se podría afirmar que este método de preparación (sol-gel) tiene un impacto considerable en la disminución de la fuerza de adsorción de oxígeno en la superficie, con lo cual los oxígenos adsorbidos se desorben a menores temperaturas y con mayor facilidad, sin embargo se puede observar que a partir de 700 °C hay un ligero incremento de la señal, esto posiblemente se deba a la vaporización del oxígeno de la red cristalina del óxido.

El perfil TPD- O_2 de la muestra $NiO(10\%)/Al$ presentó un ligero incremento en las señales respecto al NiO^* respecto a los oxígenos de tipo β (O^{2-}) y oxígenos tipo γ (O^-) donde además se observa que el pico perteneciente al tipo δ aminoró en intensidad y a baja temperatura dando una señal débil reportada para este óxido, mostrando que este óxido mixto $NiO(10\%)/Al$ tiene impacto al tipo δ .

La cantidad de oxígeno desorbido total (Tabla 29) muestra la caída del oxígeno de tipo β y γ liberados por los óxidos sintetizados por el método sol-gel. El catalizador NiO^* libera un total de 1424 mmol/g, el cual disminuye en gran medida con el catalizador NiO^{**} que libera solo 323.1 mmol/g. Este resultado muestra que las especies de Ni preparadas por el método sol-gel aminoran la existencia del oxígeno no estequiométrico provocado por las especies catiónicas en NiO. Según Heracleous et al. sugiere que los sitios de adsorción en la superficie NiO responsables de estos picos están fuertemente afectados por la calidad de la muestra o por su preparación. Como se estudiará posteriormente el NiO preparado por sol-gel tiene mejor comportamiento catalítico.

3.2. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOPORTADOS

3.2.1. Fisisorción BET

Las isothermas de los catalizadores soportados NiO(20%)/Al, NiTi5(20%)/Al, NiTi10(20%)/Al mostrados en la figura 44, tienen forma muy similar a la isoterma de la γ -Al₂O₃. Inicialmente se forma una monocapa y después se produce la unión de moléculas de gas en sitios ya ocupados (formación de multicapas). El aumento abrupto al final es debido a la adsorción de gas a partir de la condensación de N₂ dentro de los poros. Estos catalizadores tienen isothermas de tipo IV (micro-mesoporosos) con histéresis de tipo H1 de poros de tipo cilíndrico. Los catalizadores soportados NiTi15(20%)/Al y NiTi20(20%)/Al presentan isothermas tipo II correspondiente a superficies poco porosas o macroporosa, puede ser que la mayor presencia de Ti haya cambiado la textura inicial de la alúmina, mitigando la formación de micro y mesoporos.

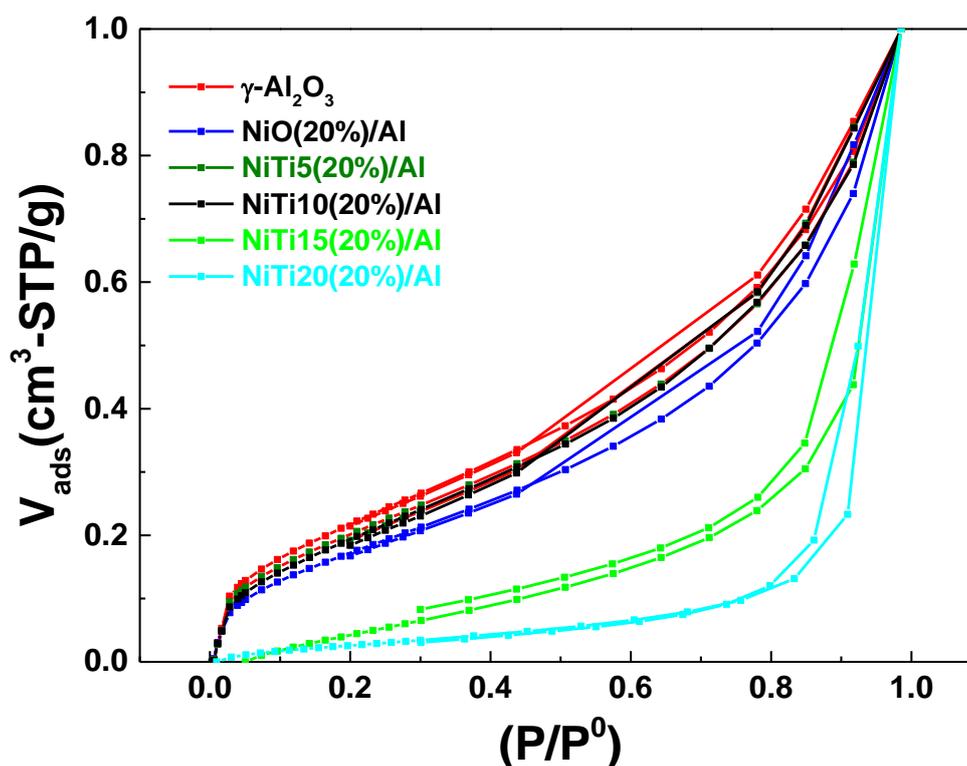


Figura 44. Isothermas de sorción de los catalizadores soportados: NiO(20%)/Al₂O₃, NiTi5(20%)/Al₂O₃, NiTi10(20%)/Al₂O₃, NiTi15(20%)/Al₂O₃, NiTi20(20%)/Al₂O₃. Y el soporte γ -Al₂O₃

La tabla 30 muestra los valores de las áreas superficiales de los catalizadores soportados donde se observa la existencia de mayor proporción de mesoporosidad que microporosidad. Además, se observa que inicialmente hay un aumento del tamaño de poro (determinado por método BJH) respecto al soporte de gamma alúmina cuando el

catalizador es soportado con oxido de níquel. Así, el NiO (20%)/Al₂O₃ registra un tamaño de poro de aproximadamente 6.4 nm; tamaño menor al registrado para la γ -Al₂O₃ que registra un tamaño de poro alrededor de 11 nm aproximadamente. Es probable que esta disminución del tamaño de poro se haya dado producto de la dispersión de los catalizadores másicos en los poros del soporte, disminuyendo el volumen de poro y como consecuencia la disminución del tamaño de poro. En los otros catalizadores soportados se observa un tamaño de poro casi uniforme alrededor de 5.9 nm, esto puede explicarse debido a que el catalizador másico se distribuye en el área superficial de la alúmina acumulándose en los poros, trayendo como consecuencia la ligera disminución de su tamaño de poro. Como resultado de esto, hay una disminución significativa de las áreas superficiales cuando la alúmina es soportada con los óxidos de Ni-Ti. Los catalizadores soportados presentan mayor área superficial que los másicos que tendrá un rol importante en la actividad catalítica.

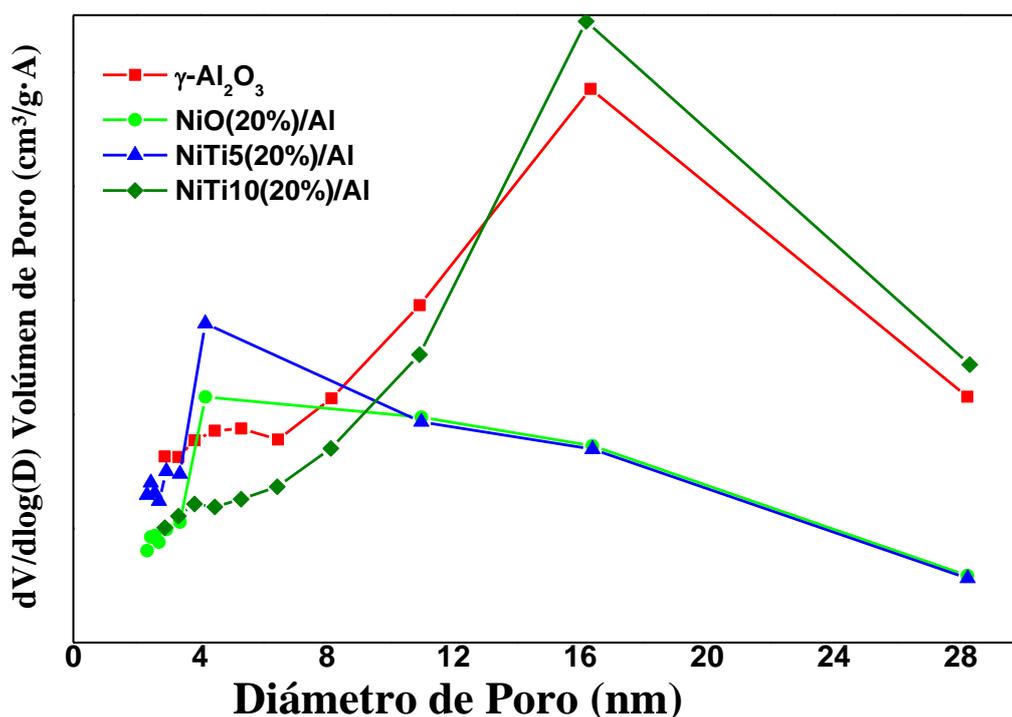


Figura 45. Diámetro de poro de los catalizadores soportados NiO(20%)/Al₂O₃, NiTi5(20%)/Al₂O₃, NiTi10(20%)/Al₂O₃. Y el soporte γ - Al₂O₃.

Tabla 30. Áreas superficiales y tamaños de poro de los catalizadores másicos y soportados.

Catalizador	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño de Poro (nm)	catalizador	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño de Poro (nm)
TiO ₂	12	8.5	γ-Al ₂ O ₃	197	11.3
NiO	15	8.4	NiO(20%)/Al ₂ O ₃	136	6.4
NiTi5	73	6.4	NiTi5(20%)/Al ₂ O ₃	172	5.8
NiTi10	122	4.9	NiTi10(20%)/Al ₂ O ₃	154	6.1
NiTi15	132	4.7	NiTi15(20%)/Al ₂ O ₃	119	-
NiTi20	71	8.3	NiTi20(20%)/Al ₂ O ₃	159	-

3.2.2. Temperatura Programada de Reducción (TPR-H₂).

Los catalizadores soportados sobre alúmina tienen una misma densidad de carga de metal: 8.3 atomos_{Me}/nm². Entre los catalizadores soportados, el óxido de níquel (NiO) soportado resultó ser el catalizador con la menor temperatura de reducción (figura 46); la elevada labilidad de oxígenos provoca que tenga elevada conversión y poca selectividad a etileno, por lo que este catalizador resulta más oxidante que sus contrapartes. Al introducir Ti en la estructura del sistema mixto, las temperaturas de reducción de los catalizadores soportados se desplazan hacia mayores temperaturas y disminuye en correlación con la disminución del área específica. En el caso de los catalizadores mostrados en la figura 46, el catalizador NiTi5(20%)/Al, la temperatura de reducción aumenta en mayor magnitud que el resto de los catalizadores. El NiTi10(20%)/Al tiene un desplazamiento ni muy fuerte ni muy débil, que refleja una capacidad reductora intermedia. Este efecto se debe a la interacción del Ti con el Ni y posibles interacciones metal-soporte. Este último efecto se ha evaluado al comparar el catalizador másico con el 15% de titanio con el correspondiente soportado con la misma densidad superficial (figura 46).

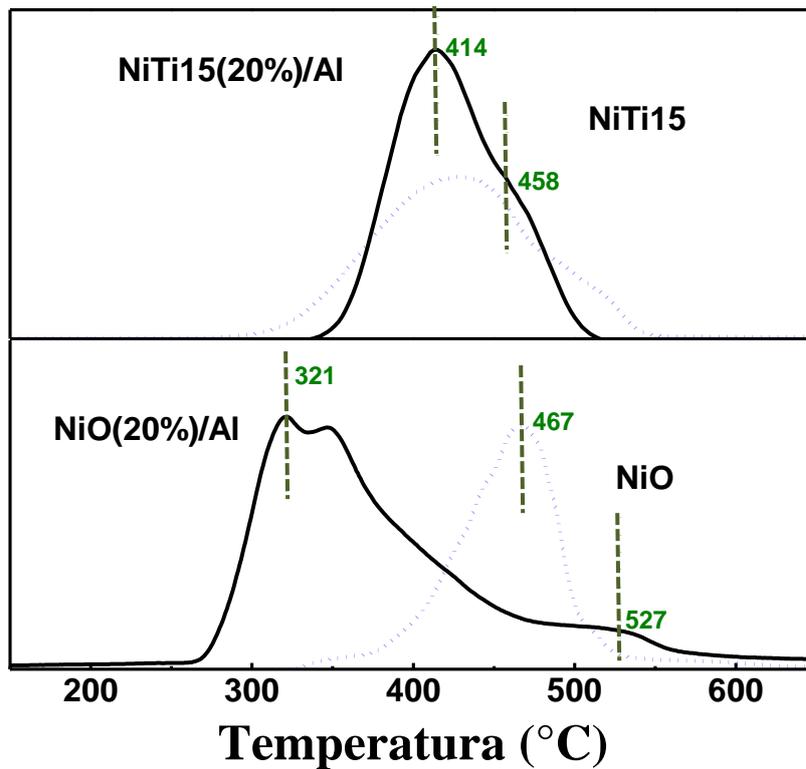


Figura 46. Reducción a temperatura programada de los catalizadores másicos NiO y NiTi15, y los catalizadores soportados: NiO(20%)/Al y NiTi15(20%)/Al.

Los perfiles TPR-H₂ mostrados en la figura 46 muestran el efecto del soporte catalítico de dos catalizadores másicos, el NiO soportado al 20 % se reduce a más bajas temperaturas respecto a su contraparte másico. Esto podría deberse a la mayor dispersión de la fase activa en el soporte, que expone una mayor cantidad de átomos al gas reductor hidrogeno, y como consecuencia se produzca la reducción a menores temperaturas. Sin embargo, podemos observar un hombro a 527 °C, que pertenecen a la reducción de las especies de oxígeno que contribuyen a la selectividad a etileno.

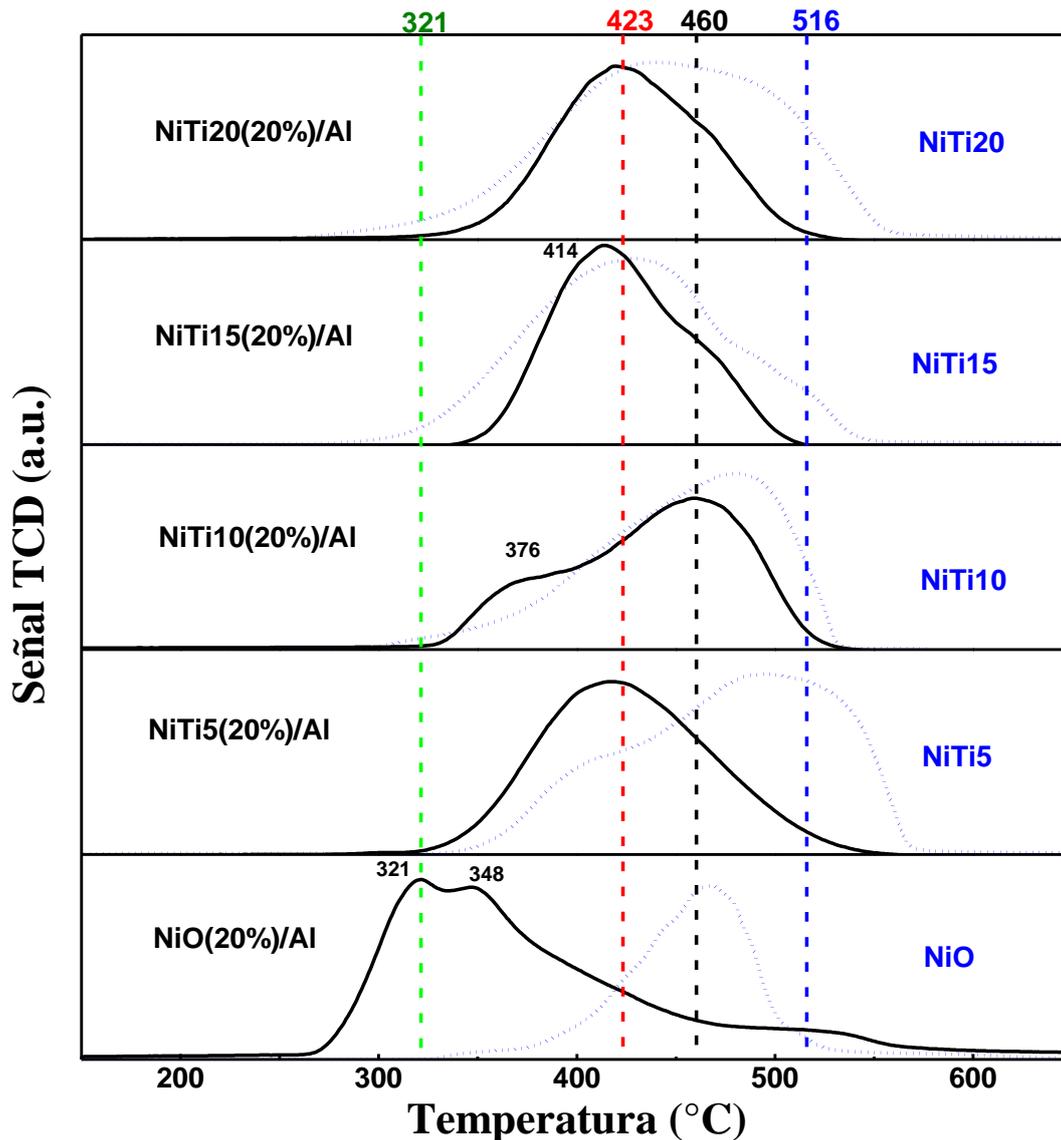


Figura 47. Reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados.

El efecto por la incorporación de titanio en los catalizadores soportados tiene un efecto similar al observado en los catalizadores másicos, produciendo un corrimiento a mayores temperaturas (Figura 47); en la figura 46 podemos observar este comportamiento en el catalizador NiTi15(20%)/Al y su contraparte másico NiTi15, donde el área específica y la alta dispersión permite la disminución en el ancho de banda de reducción; además se observa la formación de un hombro a 458°C que corresponde a la reducción de las especies de oxígeno que contribuyen a la selectividad a etileno.

Estudios similares de catalizadores de níquel soportados en Titania (Sanchis et al. 2017) reportan temperaturas de reducción con picos entre 330 y 350 °C; en este trabajo, los catalizadores soportados reportan picos de reducción a mayores temperaturas (entre 410

y 460 °C), con especies de oxígeno nucleofílicas que contribuyen a la mayor selectividad a etileno.

Tabla 31. Resumen de resultados de TPR de H₂ consumido por catalizador soportado.

Catalizador	Peso (g)	Temperatura de pico (°C)	Área total	V H ₂ Teo.	V H ₂ Exp.	H/Ni
NiO(20%)/Al	0.0505	321	11.4	3.0	2.6	0.9
NiTi5(20%)/Al	0.0412	418	8.6	2.3	2.0	0.8
NiTi10(20%)/Al	0.0435	460	8.3	2.3	1.9	0.8
NiTi15(20%)/Al	0.0421	414	8.0	2.1	1.8	0.9
NiTi20(20%)/Al	0.0449	423	7.2	2.2	1.7	0.8

Donde: V H₂: consumo de volumen de hidrógeno; Teo.: teórico; Exp.: experimental

Donde el valor H/Ni es calculado de la relación atómica entre los moles de hidrógeno consumido y los moles de Níquel sometidos a reducción $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Ni}_{(s)}^0 + \text{H}_2\text{O}$, que tiene relación teórica $\frac{\text{moles H}}{\text{moles Ni}} = 1.0$.

3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La figura 48 presenta los perfiles XRD de los catalizadores de óxido de níquel soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los difractogramas XRD presentan señales en ángulos en $2\theta = 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.4^\circ$ y 79.4° característicos del óxido de níquel.

La aparición de estas reflexiones puede deberse a la acumulación (aglomeración) de cristales de NiO sobre la gama alúmina los cuales superan el límite de detección, haciendo factible su identificación. En todos los difractogramas, la señal detectada alrededor de $2\theta = 37.2^\circ$ resultó tener intensidades similares o mayores respecto a la intensidad detectada a 43.3° , que es la señal más intensa del óxido de níquel. Este cambio de intensidades estaría siendo provocado por la formación de aluminatos de níquel superficiales (NiAl_2O_4), que según los datos de difracción de la carta JCPDS No. 10-0339, tienen su pico más intenso en 37.0° correspondiente a los planos (331).

En los difractogramas de la figura 48, en aproximadamente 37.0° se forma un pico intenso que se le asigna a la contribución de los planos (111) y (311) del óxido de níquel soportado y los aluminatos de níquel respectivamente. Estos aluminatos posiblemente se han formado producto de una fuerte interacción entre el óxido de níquel y el soporte catalítico. Este razonamiento refuerza el análisis por TPR de H₂, donde las especies de níquel que están formando aluminatos sean difícilmente reducibles producto de su fuerte interacción entre la fase activa y el soporte catalítico. Y que como consecuencia de esto se observa

una disminución en el valor de la relación entre H/Ni ya que cierta cantidad de níquel no se reduce.

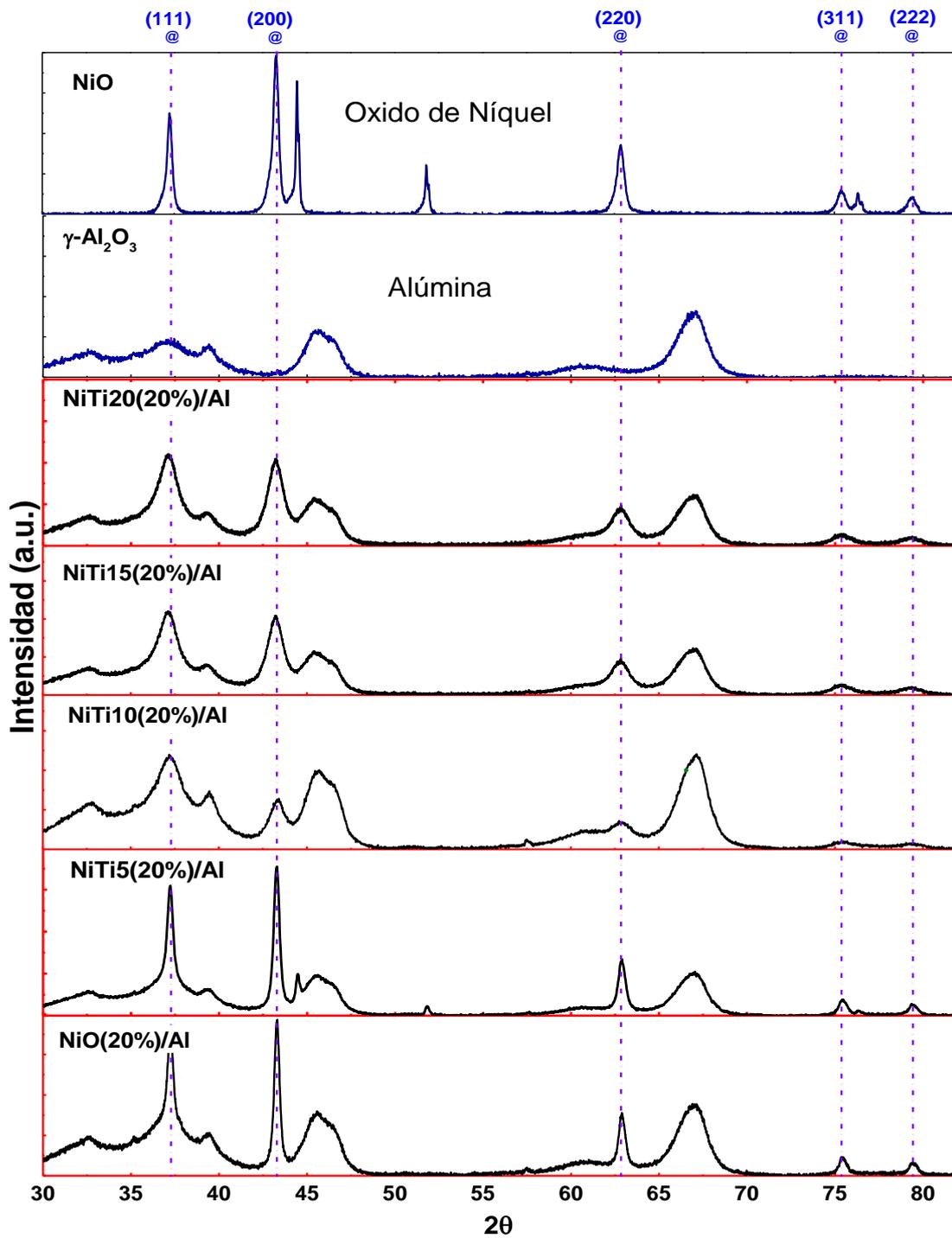


Figura 48. Difractogramas de los catalizadores soportados sobre gama alúmina.

Tabla 32. Tamaño de cristalita de los principales planos de los catalizadores soportados investigados según XRD.

catalizador	Ángulo (2θ) (°)	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar (Å)	Parámetro de Red (Å)
NiO	43.29	35.8	2.088	4.178
NiO(20%)/Al	43.31	33.5	2.087	4.175
NiTi5(20%)/Al	43.3	30.4	2.088	4.176
NiTi10(20%)/Al	43.4	6.4	2.083	4.167
NiTi15(20%)/Al	43.19	8.2	2.093	4.186
NiTi20(20%)/Al	43.3	8.8	2.088	4.176

Basándonos en los resultados del TPR y al análisis XRD de los catalizadores de NiO sobre alúmina, la detección de estas reflexiones (NiO y NiAl₂O₄) podrían deberse principalmente al efecto de la interacción metal-soporte. Es decir, para el caso de los catalizadores mixtos de Ni-Ti, cierta cantidad del catalizador másico podría estar ocupando sitios tetraédricos y octaédricos en interacción con la alúmina, formando aluminatos de níquel superficiales que adoptan la estructura de espinela de la alúmina, que al igual que en el caso del NiO soportado en alúmina mostrado en la figura 48, presenta un pico intenso detectado a 37.2° característico de los aluminatos de níquel. M.H. Lee y colaboradores (Lee et al. 1997) determinaron experimental y computacionalmente que en la alúmina, el aluminio ocupa aproximadamente un 70% de sitios octaédricos intersticiales y el resto en sitios tetraédricos, y que asegura que la superficie está conformada mayoritariamente por sitios tetraédricos (Eduardo et al. 2016; Lee et al. 1997), lo que significa que en la interacción entre un catalizador másico y el soporte, la interacción superficial será inicialmente con los sitios tetraédricos de la superficie, pudiendo así tanto el níquel como el titanio adoptar estas geometrías, formando aluminatos. De esta manera, si los átomos de titanio son los primeros en interaccionar con la superficie, estos estarían ocupando los sitios tetraédricos a consecuencia de la geometría de la alúmina, esto podría permitir la formación de cristales de níquel en geometría de fcc y a consecuencia de una buena dispersión podrían ser detectados. En el caso del óxido de níquel (NiO) soportado en alúmina, cierto porcentaje de níquel estarían ocupando estos sitios tetraédricos, adoptando superficialmente la geometría de tipo espinela de la alúmina, dejando menos cantidad de níquel para formar

la estructura fcc característicos del NiO, por lo que los picos del NiO serían menos detectables.

Un efecto diferente, pero consecuente ocurre cuando la cantidad de titanio aumenta como es el caso del catalizador de NiTi20 soportado. La elevada cantidad de titanio permite una redistribución de titanio y níquel sobre la superficie de la alúmina, sin embargo, el titanio tiene la particularidad de modificar la celda cristalina del níquel, disminuyendo el tamaño de cristalita, aumentando el ancho de bandas y haciéndolo menos detectable en los difractogramas DRX de estos catalizadores.

3.2.4. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS).

Las composiciones metálicas de los catalizadores soportados de Ni preparados fueron determinadas por espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDS) con el objetivo de verificar la proporción nominal utilizada en la preparación de los catalizadores soportados. Los datos experimentales y teóricos son similares en los catalizadores en las composiciones estequiométricas (Tabla 33).

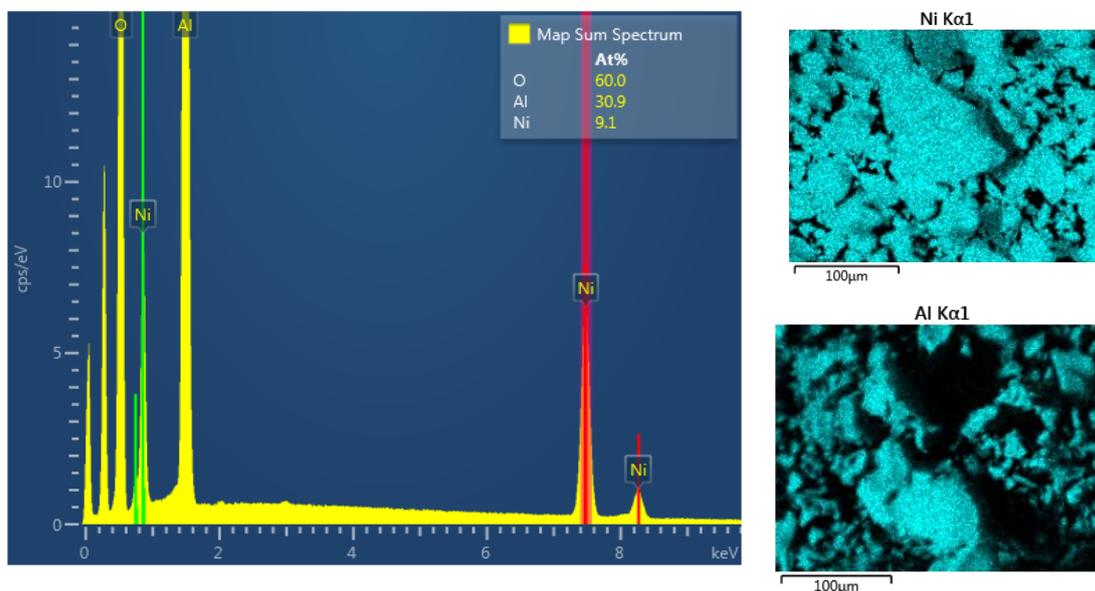


Figura 49. Espectros EDS del catalizador NiTi10(10%)/Al y la distribución elemental de Ni y Al en la superficie del oxido.

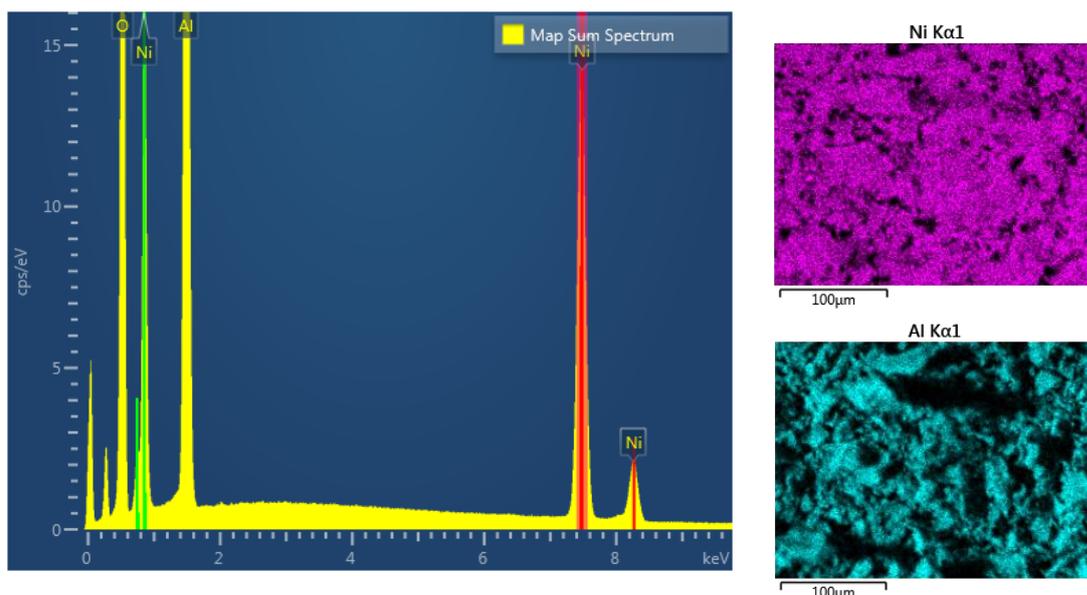


Figura 50. Espectros EDS del catalizador NiTi10(15%)/Al y la distribución elemental de Ni y Al en la superficie del óxido.

Las curvas EDS de los óxidos simples de NiTi10 (10%)/Al y NiTi10 (15%)/Al se muestran en las figuras 49 y 50.

Tabla 33. Resultados de EDS de los catalizadores soportados.

Muestra	Composición atómica (%) -EDS	Relación Ni/Al	
		Teórico	Experimental
NiTi10(10%)/Al	Ni(9.1):Al(30.9):O(60)	0.30	0.29
NiTi10(15%)/Al	Ni(17.5):Al(27.6):O(54.9)	0.68	0.63

A partir de este análisis se pudo cuantificar la composición química de los catalizadores soportados. Los resultados de EDS confirmaron que los valores nominales en la composición metálica de los catalizadores soportados son similares a los reales, por lo que conservan su formulación definida inicialmente.

3.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para los catalizadores soportados, las señales XPS se corrigieron a partir de la señal del carbono adventicio (C-C) a 284.0 eV (Naghash, Etsell, and Xu 2006), este valor se tomó considerando los anteriores estudios de óxidos soportados en alúmina. En la figura 51 se

muestra los espectros XPS del carbono C1s entre energías de enlace de 280 - 295 eV. En los catalizadores soportados que fueron analizados por XPS, se identificó la presencia de otros tipos de carbono a más altas energías (tabla 23); Así, el segundo pico de carbono es atribuido al enlace $C - O / C - OH / C - O - C$ que se encuentra entre 0.9 - 1.5 eV por encima de la energía de enlace (BE) del pico principal (284.0 eV) con similares valores de FWHM; mientras que otros componentes de más alto BE ($C = O / O - C = O$) se reportan a energías de enlace entre 3.5 y 4.0 eV por encima del pico principal (tabla 23).

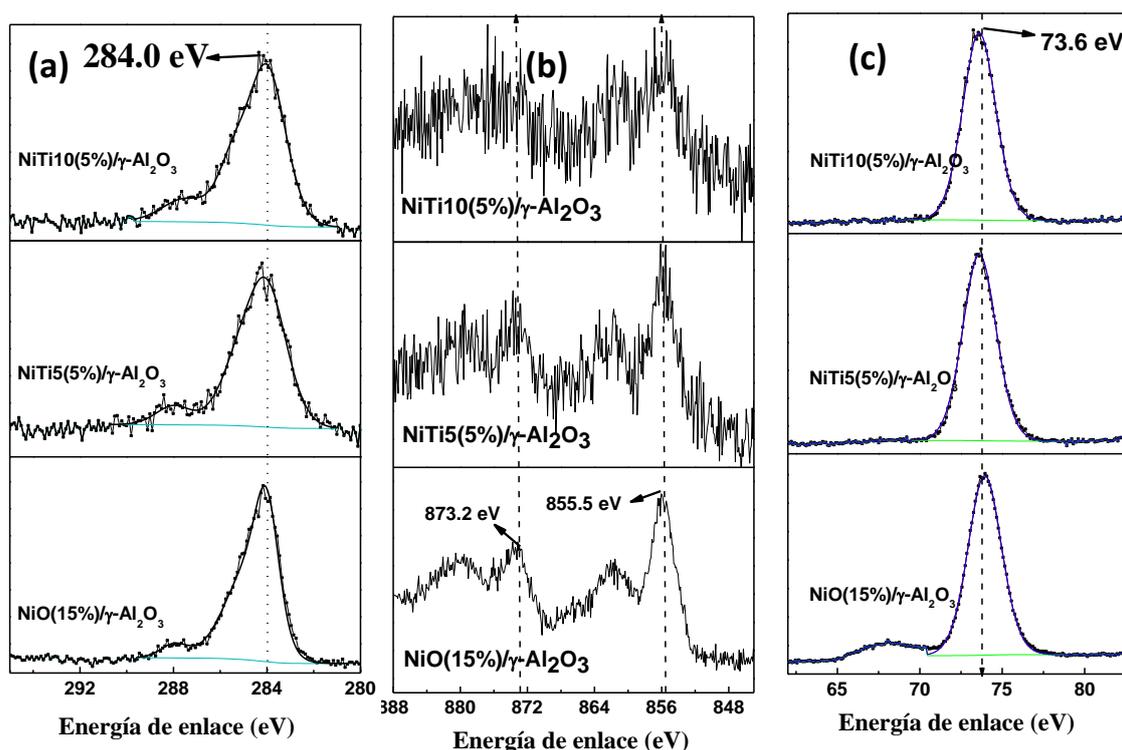


Figura 51. Espectros XPS de alta resolución de C1s (a), Ni2p3/2 (b) y Al2p3/2 (c) de los catalizadores soportados NiO (15%)Al, NiTi5 (5%)Al y NiTi10 (5%)Al.

Se identificaron además los picos característicos de Al2p3/2 perteneciente a la $\gamma - Al_2O_3$ en 73.9, 73.6 y 73.6 eV y FWHM entre 3.36 y 3.39 eV para los catalizadores de NiO (15%)Al, NiTi5 (5%)Al y NiTi10 (5%)Al respectivamente (Figura 51b). En la región de Ni2p se observaron señales débiles con picos característicos de Ni2p3/2 del Ni^{2+} en 855.9, 855.9 y 855.5 eV para los catalizadores de NiO (15%)Al, NiTi5 (5%)Al y NiTi10 (5%)Al respectivamente como se muestra en la figura 51c. Como se mencionó la inserción del Ti en el NiO favoreció la formación de oxígenos nucleofílicos en los catalizadores soportados, que jugará un rol importante en la selectividad a la formación de etileno.

4. EVALUACIÓN CINÉTICA

La evaluación catalítica para los distintos catalizadores másicos y soportados se realizó entre 250 y 500 °C, y con tiempos de contacto W/F entre 1.2 y 0.2 g.s/mL. Los productos de la reacción de deshidrogenación de etano fueron etileno, CO y CO₂ y se evaluó la selectividad a etileno, objetivo principal del presente trabajo.

La temperatura de evaluación catalítica fue establecida en base a dos aspectos: la temperatura de calcinación y el rango de temperaturas de formación del NiO como semiconductor de tipo p. Así, la máxima temperatura de evaluación se estableció a temperaturas inferiores a la temperatura de calcinación (500°C), con el fin de evitar cambiar la estructura cristalina del óxido formada durante la calcinación; las vacantes y agujeros del óxido de níquel no estequiométrico permiten la disposición de especies de oxígeno electrofílicas y nucleofílicas, que como ya se explicó anteriormente, las especies nucleofílicas son predominantes en la selectividad del catalizador, y estas se reducen cuando se disminuye la cantidad de agujeros, efecto causado cuando el NiO se vuelve más estequiométrico. La temperatura establecida a 500°C como temperatura máxima de reacción nos asegura que no haya cambios estructurales que afecten la conversión y selectividad.

4.1. Catalizadores másicos:

La figura 52 muestra la conversión de etano de los catalizadores másicos en función a la temperatura, cuyos resultados se presentan en la tabla 34 y 35. El análisis de la figura 53 (a) muestra la conversión de etano entre 250 y 450 °C del catalizador NiO, donde se puede observar que el NiO presenta buenas conversiones, pero con poca selectividad a etileno. En la gráfica resalta la elevada selectividad a CO₂, y se evidencia que la producción de CO₂ (línea roja) es mayor que la producción de etileno (línea azul), por lo que el NiO responde a ser un catalizador activo, pero no selectivo a etileno.

La incorporación de Ti en el óxido de níquel (a distintas composiciones metálicas) provoca cambios estructurales que afectan las propiedades físicas y químicas de los catalizadores. La variación en las cantidades de oxígenos nucleofílicos y electrofílicos disponibles superficialmente provocados por estos cambios afectan directamente en la selectividad a etileno. En este contexto, se observa que la conversión del catalizador con 5% de titanio (NiTi5) mejora abruptamente respecto al NiO, y va disminuyendo progresivamente mientras aumenta el contenido de titanio en la estructura; como consecuencia se observa que la conversión de los catalizadores NiTi15 y NiTi20 disminuye por debajo de los valores

registrados para el óxido de níquel; esto se explica por la distribución estructural del titanio, que posiblemente a un nivel de dopado mayor a 10%, provoca la segregación de fases, como puede observarse en los espectros de laser Raman, obteniéndose óxidos mixtos de Ni dopado con titanio y TiO_2 segregado por exceso de titanio, la segregación de óxido de titanio no solo provoca la disminución de la superficie específica, también podría estar bloqueando los poros de los sitios activos (Tabla 30), y como consecuencia provoca la disminución de la conversión.

En referencia a la selectividad a etileno, la figura 53 (b)-(e), muestra claramente que hay un considerable incremento de la selectividad por parte de los catalizadores dopados con titanio. En este punto se puede correlacionar el incremento de la selectividad a etileno con el corrimiento de los picos de reducción a mayores temperaturas provocado por la inserción de titanio; el cambio en la labilidad de los oxígenos a estas temperaturas permite la presencia de especies reducibles que intervienen favorablemente en la selectividad a etileno. Se observa también que el aumento de la temperatura provoca la producción de una mayor cantidad de CO_2 , provocando una disminución en la selectividad a etileno. En este grupo de catalizadores, el NiTi5 obtuvo el mejor rendimiento de reacción que llega al 31.2%, mientras que el NiTi15 obtuvo el mejor porcentaje de selectividad a etileno (86.9%), pero con una disminución abrupta en cuanto a la conversión provocado posiblemente por la segregación de fases de TiO_2 que particularmente se caracteriza por migrar hacia la superficie de los catalizadores pudiendo así cubrir cierta cantidad de sitios activos.

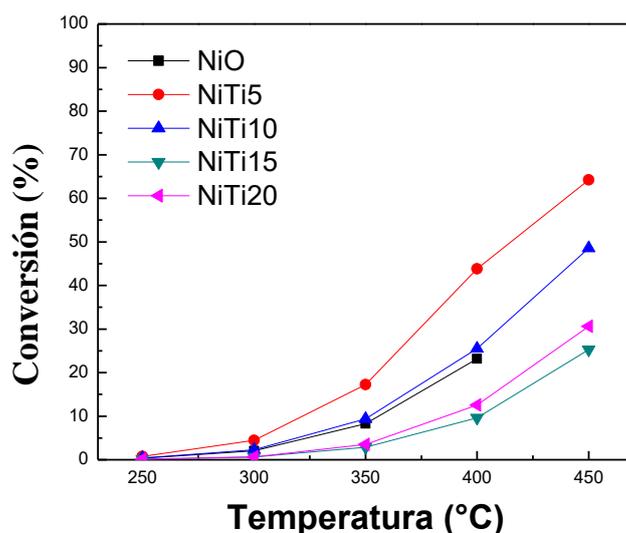


Figura 52. Conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de Temperatura: 250-450 °C, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$ y $\text{W/F}=0.60$ g.s/mL constante).

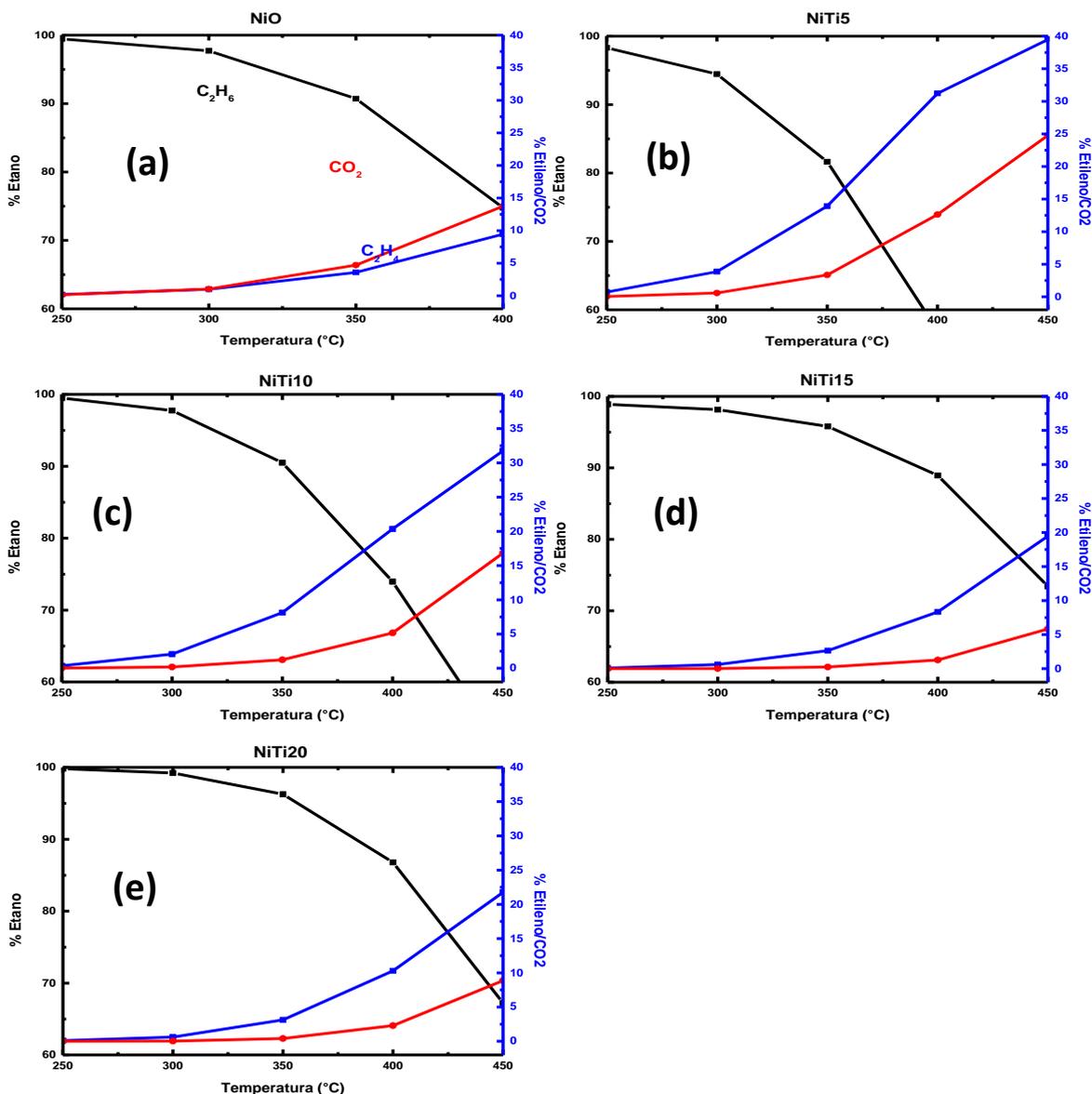


Figura 53. Consumo de etano (línea negra), producción de etileno (línea azul) y producción de CO₂ (línea roja) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores máxicos (condiciones de reacción: Rango de T: 250-450 °C, C₂H₆/O₂=1/1 y W/F=0.60 g.s/mL constante).

Tabla 34. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores máxicos (condiciones de reacción: Rango de T: 400°C, C₂H₆/O₂=1/1 y W/F=0.60 g.s/mL).

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)	Ea (KJ/mol)
NiO550	27.1	25.9	7.0	76.5
NiO	23.2	40.7	9.4	82.6
NiTi5	43.8	71.2	31.2	79.7
NiTi10	25.5	79.8	20.3	81.8
NiTi15	9.6	86.9	8.3	89.9
NiTi20	12.6	81.8	10.3	94.9

Las energías de activación aparente se calcularon a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$r = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Ec. 40}$$

El cual fue linealizada de la siguiente manera:

$$\ln(r) = \ln(A) - \frac{1}{RT} Ea \quad \text{Ec. 41,}$$

Siendo r y T las variables.

Así, el cálculo de r se realizó de la siguiente manera:

$$r = R(\%) \times F_{C_2H_6} \left(\frac{mL}{min} \right) \times \left[C_x \left(\frac{uL}{L} \right) \right] \times \frac{1 mol_{C_2H_6}}{22,4L} \times \frac{60min}{1h} \quad \text{Ec. 42}$$

Por ejemplo, los resultados de los test del catalizador NiO a 400°C se muestran a continuación:

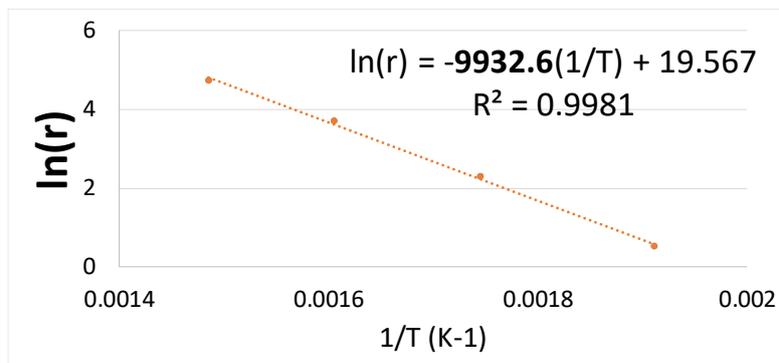
Concentración inicial de etano	45754.7344 ppm
caudal	40 mL/min
W/F	1.2 mg/mL
Conversión	19.10 %

El cálculo de r se realiza reemplazando los datos en la ecuación 42 de la siguiente manera:

$$r_{400^\circ C} = 19.1\% \times \left(40 \frac{mL}{min} \right) \times \left[45754.73 \left(\frac{uL}{L} \right) \right] \times \frac{1 mol_{C_2H_6}}{22,4L} \times \frac{60min}{1h}$$

$$r_{400^\circ C} = 1.498 \cdot 10^{-9} mol_{C_2H_6}/h$$

Este cálculo se hace para todas las temperaturas (300-500°C) y luego se realiza la gráfica de $\ln(r)$ vs $1/T$ (T en kelvin):



Entonces, de la ecuación 41: $\ln(r) = \ln(A) - \frac{1}{RT} Ea$,

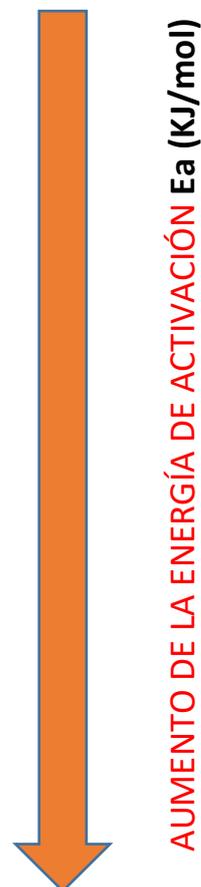
$$\frac{Ea}{R} = 9932.6, \quad R=0.008314 \text{ J/mol.K}$$

$$Ea = 82.6 \frac{kJ}{mol}$$

De esta manera se realiza el cálculo de las energías de activación para todos los catalizadores.

Tabla 35. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores máxicos (condiciones de reacción: Rango de T: 250-500 °C, C₂H₆/O₂=1/1 y W/F=0.60 g.s/mL constante).

NiO				
T(°C)	X(%)	S(%)	R(%)	Ea(KJ/mol)
250	0.3%	56.5%	0.2%	82.6
300	2.0%	48.7%	1.0%	
350	8.3%	43.2%	3.6%	
400	23.2%	40.7%	9.4%	
430	15.5%	29.1%	4.5%	
NiTi5				
T(°C)	X(%)	S(%)	R(%)	Ea(KJ/mol)
250	0.8%	95.3%	0.7%	79.7
300	4.4%	87.0%	3.9%	
350	17.3%	80.6%	13.9%	
400	43.8%	71.2%	31.2%	
450	64.2%	61.5%	39.5%	
NiTi10				
T(°C)	X(%)	S(%)	R(%)	Ea(KJ/mol)
250	0.4%	93.6%	0.4%	81.8
300	2.3%	91.5%	2.1%	
350	9.4%	86.8%	8.1%	
400	25.5%	79.8%	20.3%	
450	48.6%	65.4%	31.7%	
NiTi15				
T(°C)	X(%)	S(%)	R(%)	Ea(KJ/mol)
250	0.1%	95.4%	0.1%	89.9
300	0.6%	96.6%	0.6%	
350	2.9%	91.7%	2.6%	
400	9.6%	86.9%	8.3%	
450	25.3%	77.0%	19.5%	
NiTi20				
T(°C)	X(%)	S(%)	R(%)	Ea(KJ/mol)
250	0.1%	97.2%	0.1%	94.9
300	0.7%	95.7%	0.6%	
350	3.5%	88.8%	3.1%	
400	12.6%	81.8%	10.3%	
450	30.6%	71.1%	21.8%	



Las energías de activación resultantes de los catalizadores, calculados en la tabla 35, muestran que inicialmente la energía de activación del NiTi5 (Ea=79.7 KJ/mol) disminuye ligeramente respecto al NiO (Ea=82.6 KJ/mol), pero que, a partir de este catalizador, la Ea se incrementa con el aumento de titanio en la estructura. Si bien es cierto que las energías de activación no cambiaron considerablemente cuando el NiO es dopado con 5% de titanio, la selectividad y el rendimiento se vieron bruscamente incrementados, esto debido a que la modificación estructural sufrida por la inserción de titanio, produce de la formación de un nuevo mecanismo de deshidrogenación provocado por un nuevo entorno químico que afecta directamente a la selectividad.

En relación al NiO, la energía de activación disminuye en el NiTi5 y luego con la carga de titanio. Este comportamiento conlleva a una mejora en la selectividad a etileno del catalizador NiTi5 con una conversión > 20% pero en los demás la selectividad es igual o mayor al de NiTi5 pero con conversiones < 20% como se aprecia en la Figura 54. La presencia de Ti ha permitido mejorar tanto la actividad y la selectividad a etileno debido probablemente a la formación de especies mixtas que se observó en los difractogramas (Figura 31) y que fueron confirmadas en los espectros Raman (Figura 34). La menor reducibilidad observada en los catalizadores NiTi (Figura 30) también se relaciona con el aumento en la selectividad tal como se discute en la sección 3.1.3.

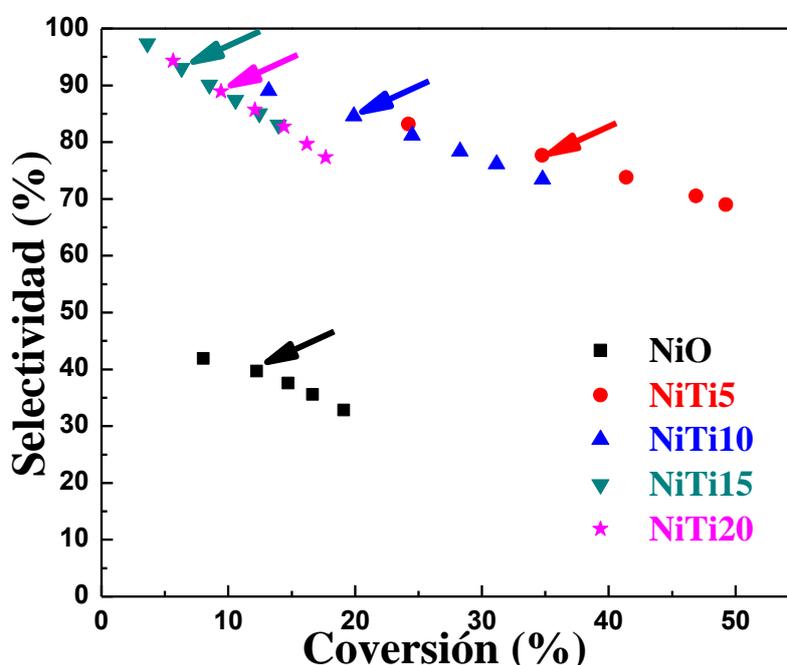
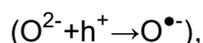


Figura 54. Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores másicos (Rango de T: 400 °C, C₂H₆/O₂=1/1 y rango de W/F =1.20 - 0.20g.s/mL).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la incorporación de titanio en la red cristalina de NiO disminuye el número de agujeros (h⁺) localizadas en la red de oxígeno



La abundancia de las vacantes de níquel en el catalizador másico de NiO conduce a la formación de altas concentraciones de especies O^{•-} en la superficie de NiO. Si bien es cierto que el O^{•-} favorece la oxidación completa de etano a CO₂, esta misma especie es la responsable de la activación del enlace C-H, que conduce a una escisión homolítica del

Tabla 36. Resultados de Selectividades de los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de W/F= 0.2-1.2 g.s/mL, T: 400 °C y C₂H₆/O₂=1/1).

NiO			
W/F (g.s/mL)	X (%)	S (%)	R (%)
1.2	19.10	32.81	6.27
0.8	16.65	35.56	5.92
0.6	14.71	37.59	5.53
0.4	12.24	39.66	4.85
0.2	8.04	41.91	3.37

NiTi5			
W/F (g.s/mL)	X (%)	S (%)	R (%)
1.2	46.25	66.92	30.95
1	49.23	68.99	33.96
0.8	46.89	70.52	33.07
0.6	41.39	73.80	30.55
0.4	34.75	77.66	26.98
0.2	24.21	83.17	20.13

NiTi10			
W/F (g.s/mL)	X (%)	S (%)	R (%)
1.2	34.79	73.42	25.54
1	31.17	76.17	23.74
0.8	28.28	78.39	22.17
0.6	24.49	81.19	19.88
0.4	19.90	84.57	16.83
0.2	13.18	89.04	11.73

NiTi15			
W/F (g.s/mL)	X (%)	S (%)	R (%)
1.2	13.94	83.04	11.58
1	12.44	85.03	10.58
0.8	10.58	87.38	9.24
0.6	8.52	90.09	7.67
0.4	6.30	93.01	5.86
0.2	3.63	97.39	3.53

NiTi20			
W/F (g.s/mL)	X (%)	S (%)	R (%)
1.2	17.69	77.32	13.68
1	16.19	79.68	12.90
0.8	14.42	82.73	11.93
0.6	12.09	85.69	10.36
0.4	9.44	88.94	8.40
0.2	5.66	94.30	5.33

enlace C-H que es la etapa determinante de velocidad en la reacción de etano (Heracleous and Lemonidou 2006) por lo tanto, también favorece el rendimiento de la reacción; por lo que la disminución de estas

especies conlleva a una disminución en el rendimiento de la reacción. En efecto, el predominio de los oxígenos nucleofílicos como consecuencia del dopado con titanio conduce a una mayor selectividad hacia etileno y a un menor rendimiento de la reacción.

Siendo el NiTi5 el catalizador con más alto rendimiento > 30% (Tabla 36) se estudió en este catalizador el efecto en la selectividad a etileno cuando es sometido a temperaturas entre 350 -380°C, a tiempos de contacto entre W/F=0.2 y 1.2 g.s/m y a concentraciones de oxígeno y etano ([O]:[Et] de 2:1, 1:1, 1:2) variable.

Los análisis realizados anteriormente a los catalizadores másicos y soportados tienen una diferencia de carbonos detectados de menor del 3% en rango de temperaturas menores a 380°C, por lo que se asegura que no se producirán otros sub-productos además de CO₂ y etileno.

NiTi5

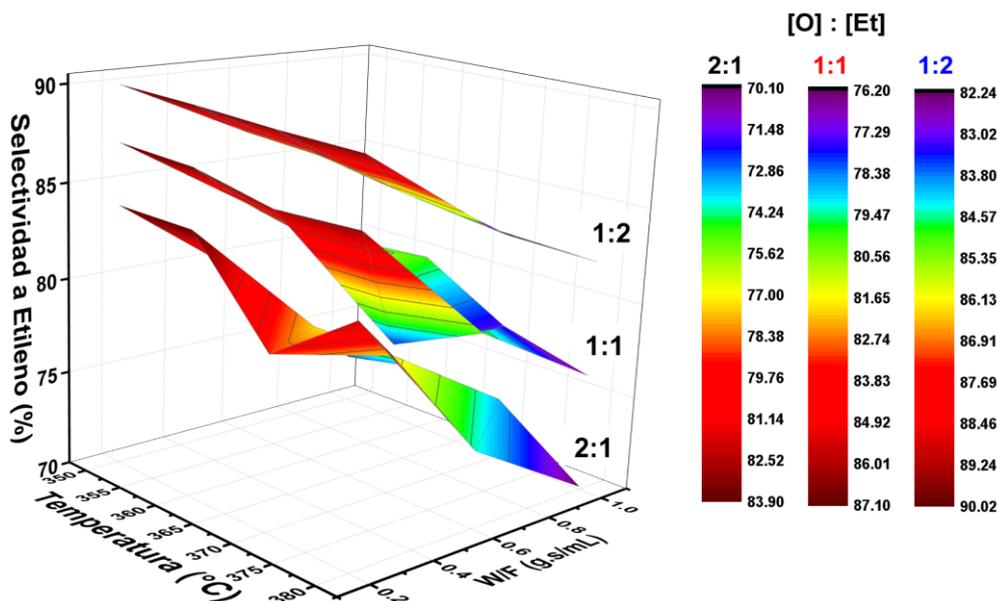


Figura 55. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.

Se realizaron los ensayos entre 350 y 380 °C que se muestran en la figura 55, debido a que en este rango de temperaturas no se produce pérdida por formación de COx. En los resultados obtenidos, se puede observar que la diferencia más significativa se da cuando se usa diferentes proporciones de gas reaccionante. Anteriormente se había utilizado la proporción 1:1 entre etano y oxígeno, sin embargo, la figura 55 muestra que los mejores resultados se dan cuando se utiliza menos proporción de oxígeno, esto resultado puede servir para un análisis posterior al mecanismo de reacción, ya que probablemente la gran disposición de oxígenos superficiales reacciona preferentemente con el etano, y que el exceso de oxígeno podría causar una oxidación fuerte al etano produciendo COx.

La figura 56 muestra los mejores resultados obtenidos, en los que destaca que la selectividad a etileno en esta temperatura (350°C) está alrededor del 90% con un W/F=0.2 g.s/mL y una proporción de [Et]:[O] de 2:1.

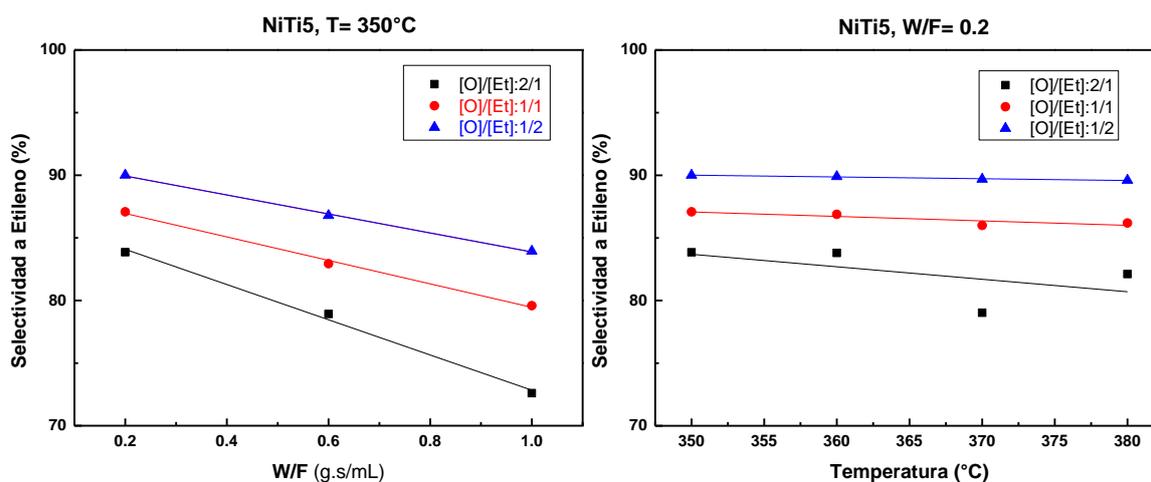


Figura 56. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.

4.2. Catalizadores Soportados:

Los catalizadores soportados sometidos a tests catalíticos tienen una misma densidad de carga de metal: $8.3 \text{ atomos}_{\text{Me}}/\text{nm}^2$.

La figura 57 muestra la conversión en función a la temperatura del etano a etileno en unidades de $\mu\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$. Es decir, se considera la conversión de etano en función de los gramos de catalizador activo utilizado; esto en los catalizadores soportados significa que solo se considera la parte activa (óxidos de níquel-titanio) y no el soporte de gama alúmina; la modificación del soporte catalítico tiene como propósito la obtención de fases más dispersas que tengan mayor actividad catalítica que los catalizadores másicos precursores.

Los resultados muestran que la dispersión de la fase activa en la gama alúmina contribuyó a la conversión de etano, ya que las conversiones a etileno por gramo de catalizador activo de los catalizadores soportados resultaron mejores que de los catalizadores másicos. Esto probablemente se deba al incremento de la cantidad de sitios activos producto de la alta dispersión de las especies en una mayor área, y por el aumento de la acidez intermedia respecto a los catalizadores másicos.

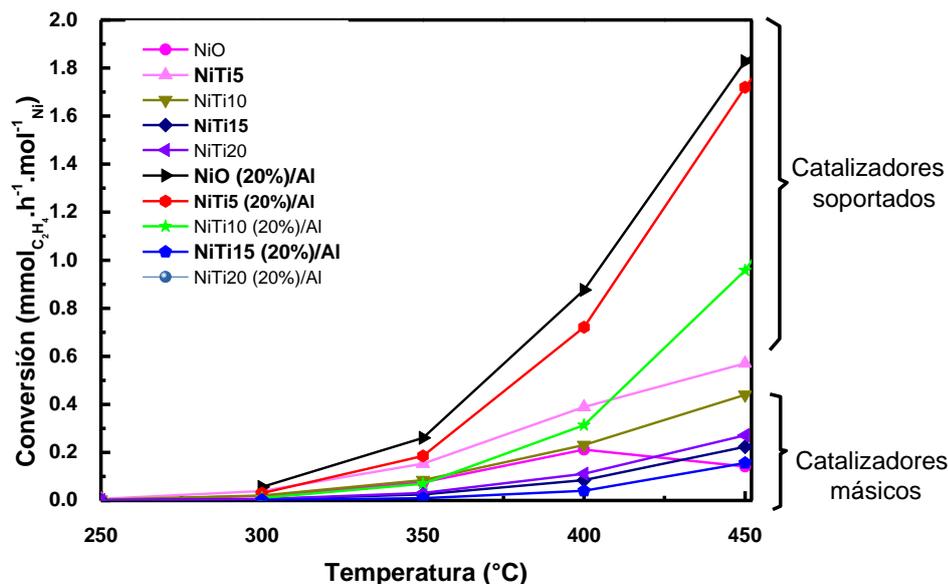


Figura 57. Conversión del etano en función a T de los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rango de T: 250-500 °C, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$ y $\text{W/F}=0.6$ g.s.mL).

Se obtuvieron mejores resultados de conversión con los catalizadores soportados en alúmina; de la figura 57 se puede identificar que los catalizadores de NiO(20%)/Al y NiTi5(20%)/Al obtuvieron mejores resultados de conversión, seguido por el catalizador NiTi10(20%)/Al.

Si bien es cierto que el NiO soportado (NiO(20%)/Al) presenta una elevada conversión a etileno, presenta también una elevada conversión a CO_x , por lo que tiene baja selectividad a etileno. Esto se debe posiblemente a la elevada dispersión del óxido de níquel, aumentando así el número de sitios activos. Sin embargo, este óxido resulta ser muy oxidante, comportamiento similar al catalizador másico de NiO.

En general, los catalizadores de óxidos de níquel-titanio soportados en alúmina resultaron más selectivos que sus contrapartes, los catalizadores másicos y el catalizador de óxido de níquel soportado, y el catalizadores más selectivo fue el catalizador NiTi15 (20%)/Al.

Al igual que los catalizadores másicos, en los catalizadores soportados la energía de activación está ligado directamente con la selectividad (Tabla 37). En este contexto, se observa un aumento en la selectividad mientras se aumenta el contenido de titanio, sin embargo, y contrario a lo observado en los catalizadores másicos, la energía de activación presenta una tendencia a disminuir, por lo que podría estar relacionada con la conversión, esto a consecuencia de la elevada presencia de oxígenos electrofílicos disponibles en la superficie del catalizador, analizado por XPS.

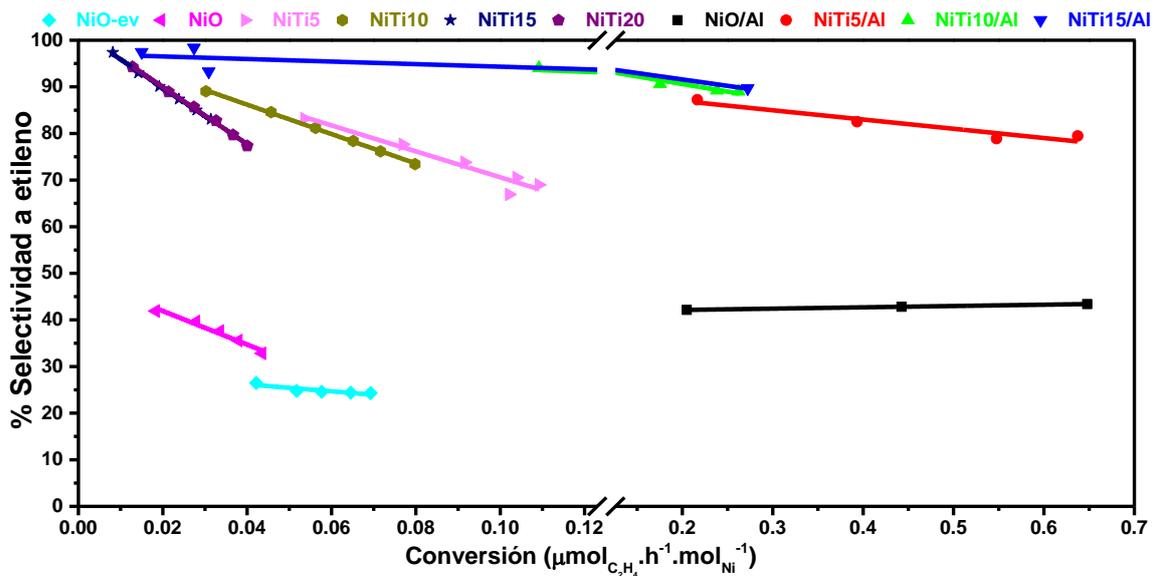


Figura 58. Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores máscicos (Rango de T: 400 °C, C₂H₆/O₂=1/1 y Rango de W/F=1.20 - 0.20 g.s/mL).

Tabla 37. Resultados de la evaluación catalítica a los catalizadores soportados (condiciones de reacción: Rango de T: 400°C, C₂H₆/O₂=1/1 y W/F=0.80 g.s/mL).

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)	Ea (KJ/mol)
NiOAl20	34.7	41.5	14.4	70.7
NiTi5Al20	19.6	79.5	15.6	83.3
NiTi10Al20	8.9	90.0	8.0	96.9
NiTi15Al20	8.3	90.3	7.5	84.2
NiTi20-Al20	6.2	86.3	5.4	82.2

El catalizador soportado NiTi5(20%)Al, tuvo un incremento considerable en la conversión de etano, llegando a ser el que mejor rendimiento de reacción tuvo, sin embargo experimentalmente no fue el más selectivo (tabla 37).

En los ensayos de selectividad a 400°C se observó que los catalizadores de NiTi10(20%)Al y NiTi15(20%)Al tuvieron mejores selectividades a un tiempo de contacto W/F=0.6g.s/mL. Con lo que podemos asegurar que estos catalizadores a este porcentaje de soporte, son suficientes para producir buenos resultados catalíticos.

Se estudió en particular el efecto en la selectividad a etileno del catalizador NiTi5 (5%)Al, cuando es sometido a temperaturas entre 350 -380°C, a tiempos de contacto entre W/F=0.2 y 1.2 g.s/m y a concentraciones de oxígeno y etano ([O]:[Et] de 2:1, 1:1, 1:2) variable. La razón del estudio de este catalizador recae en el elevado rendimiento que mostró respecto a los otros catalizadores soportados.

NiTi5 (5%)/Al

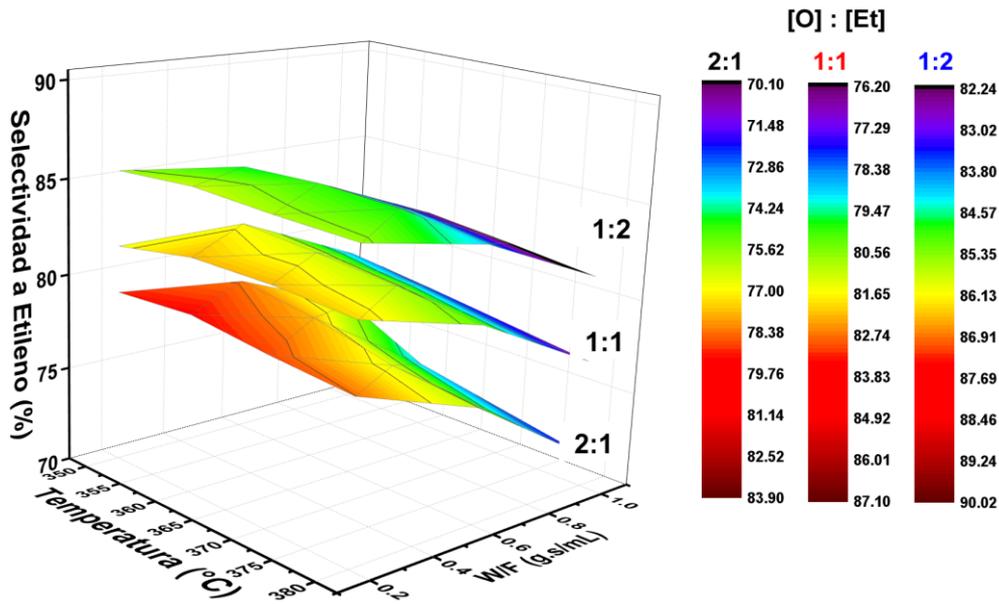


Figura 59. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.

Se realizaron los ensayos entre 350 y 380 °C (figura 59) debido a que en este rango de temperaturas se produce menos pérdida de masa por formación de CO_x (<5%). Al igual que en los catalizadores másicos, se puede observar que la diferencia más significativa se da cuando se usa diferentes proporciones de gas reaccionante. El catalizador sometido a una relación de gases reaccionantes oxígeno-etano ([Et]:[O] de 2:1) resultó con selectividades que alcanzan el 85%, a una temperatura de 350°C y un W/F=0.2 g.s/mL.

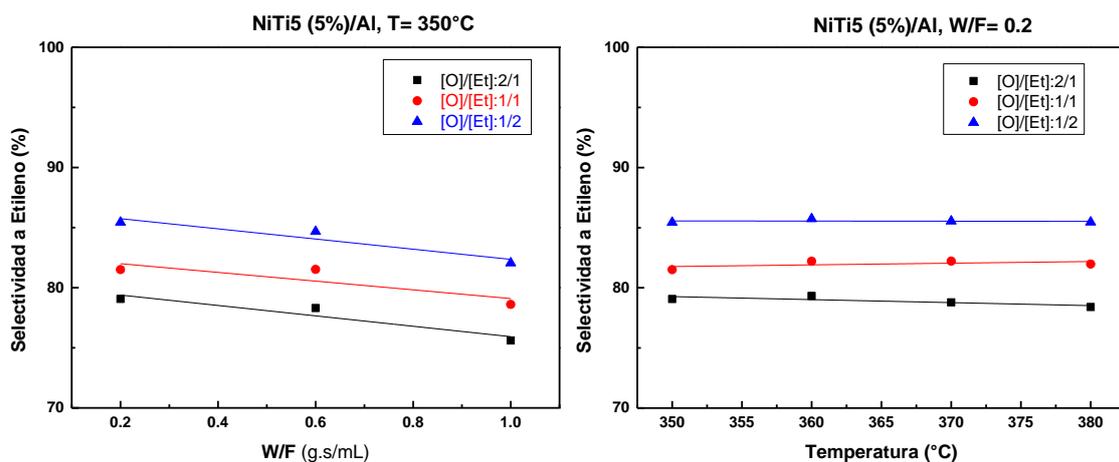


Figura 60. Gráfica de la variación de la selectividad del catalizador NiTi5, sometido a variación de temperatura, tiempo de contacto y razón de etano: oxígeno.

5. RESUMEN DE RESULTADOS

Se sintetizaron los catalizadores máxicos de NiO, NiTi5, NiTi10, NiTi15 y NiTi20 con 0; 5; 10; 15 y 20% de moles de titanio respecto a los moles de níquel respectivamente. Estos catalizadores fueron preparados mediante la optimización del método de sol gel, cuyas variables de preparación fueron el tipo de solvente, el efecto por el agente polimerizante y el efecto de la temperatura de calcinación. Luego, los catalizadores máxicos fueron soportados al 20% en peso por el método de mecano-síntesis sobre gama alúmina para no alterar las características estructurales de los óxidos mixtos y de obtener una mejor distribución sobre el soporte catalítico.

La superficie específica de los catalizadores preparados fue analizada por el método BET, donde los resultados obtenidos muestran catalizadores máxicos de elevadas áreas superficiales; así, la S_{BET} del NiTi15 cuyo catalizador obtuvo la mayor área superficial resultó de $132\text{m}^2/\text{g}$, mientras que los catalizadores soportados llegaron a tener áreas similares al del soporte de gama alúmina ($180\text{m}^2/\text{g}$), área que disminuye al aumentar la carga metálica, lo que resulta evidente ya que la distribución del catalizador máxico sobre el soporte se da principalmente en los poros, los cuales se van saturando al aumentar el porcentaje de catalizador máxico resultando en una disminución del área superficial. En general, tanto los catalizadores máxicos como los soportados mostraron isothermas de tipo IV de sólidos micro-mesoporosos con histéresis de tipo H1.

Los catalizadores máxicos fueron sometidos a ensayos de reducción por temperatura programada con H_2 diluido al 10% en una rampa de 30 hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$. Las especies de níquel reducibles fueron identificadas en una banda intensa y son atribuidas a la reducción de los iones Ni^{+2} a Ni metálico; el cambio en la forma de las bandas de reducción (ensanchamiento) de los catalizadores mixtos de Ni-Ti-O fueron atribuidos al efecto de inhibición causado por la redistribución de los iones Ti^{4+} en la red cristalina del níquel, ya que la fuerte interacción entre los iones Ti^{4+} y las especies de Ni^{2+} , y la poca reducibilidad de los iones de titanio, provoca el ensanchamiento de las bandas de reducción a temperaturas más altas. Y por lo tanto se da una mejora en la selectividad a etileno de los catalizadores; además, el aumento del área superficial permitió que los átomos estuvieran más expuestos al gas reductor H_2 , produciéndose la reducción de las especies a menores temperaturas, provocando un ensanchamiento de la banda de reducción a temperaturas menores. Este efecto contribuye al aumento en la conversión de etano; y es más visible en los catalizadores soportados, donde la elevada dispersión de la fase activa en una gran área superficial, como la gama alúmina, expone a una mayor cantidad de átomos al gas

reductor de H₂, formando picos de reducción a menores temperaturas respecto a su equivalente másico.

Los resultados de difracción de rayos X de los catalizadores másicos indican la formación de óxidos cristalinos, donde los picos de los difractogramas se ubican en ángulos característicos de la fase cubica centrada en las caras del NiO. Se observa además un ensanchamiento de los picos, debido al aumento del contenido de titanio en la estructura del NiO que provoca el cambio en los parámetros de red del cristal, generando una disminución del tamaño de cristalita, por lo que la superficie específica aumentó. No se observaron picos característicos al Ni(OH)₂, por lo que se confirma que las condiciones de calcinación de los catalizadores condujeron a la formación de óxidos puros, que se confirmó en el análisis TGA.

Los difractogramas de los catalizadores soportados con óxidos mixtos de NiTiO mostraron picos anchos correspondientes a γ -Al₂O₃, con ausencia de picos característicos a la fase metálica, probablemente debido a la elevada dispersión de la fase activa en una gran área; Sin embargo, el catalizador soportado NiO(20%)/Al mostró picos detectables que pertenecen a la estructura del NiO (fcc). La diferencia más notable entre las señales detectables en los catalizadores soportados es el incremento de la señal del pico más intenso en ~37.2° respecto a las otras señales, esto hace referencia a que posiblemente se estén formando aluminatos superficiales debido a una fuerte interacción entre catalizador másico y el soporte catalítico. Se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para estudiar la simetría y la coordinación de las especies de níquel presentes en los catalizadores másicos y soportados sobre γ -Al₂O₃; Se llegaron a identificar las transiciones para el Ni²⁺ y el Ti⁺⁴ donde se identifican simetrías tetraédricas y octaédricas en ambos casos. La estructura de níquel es mayoritariamente octaédrico con defectos estructurales que generan níquel tetraédrico, por lo que los catalizadores de óxidos de Ni-Ti tienen bandas de níquel y titanio octaédrico más intensas que el NiO, ya que la inserción de titanio da lugar a la formación de un óxido más estequiométrico debido a que los iones de Ti(IV) ocupan los defectos estructurales del óxido disminuyendo la cantidad de Ni tetraédrico y aumentando la cantidad de Ti octaédrico. Esta influencia del Ti en la estructura tetraédrica del NiO se observó en los espectros Raman. El análisis de los espectros obtenidos por la espectroscopía Raman de los catalizadores másicos de óxido de níquel y óxidos mixtos de níquel–titanio permitió verificar la posible modificación de los parámetros de red de la estructura cristalina del óxido de níquel por inserción de titanio en la red cristalina, provocando la aparición de nuevas bandas de vibración originadas por posibles

cambios de fase, los modos de vibración a 583 cm^{-1} , 701 cm^{-1} y 756 cm^{-1} evidenciaron la formación de una nueva fase mixta que se presume ser producto de la interacción Ni-O-Ti.

Los espectros de XPS de los catalizadores másicos se han corregido en un pico de carbono adventicio ($C - C$) a una BE de 284.8 eV tomando como referencia los trabajos de Biesinger, de quién se tomó los procedimientos de ajuste de curvas para los diversos estados químicos del níquel $Ni2p_{3/2}$ entre 854.4 y 861 eV . El pico en 856.9 eV se asignó a la interacción del $Ni2p$ del $NiTiOx$. Además, la interacción a 859.8 eV se le asigna a la presencia de especies de $Ni(OH)_2$. En el caso del análisis por XPS del óxido mixto de Ni-Ti, probablemente haya una deficiencia en la transferencia de carga entre el Ti de la red y los átomos vecinos. Esta afirmación refuerza la teoría de un dopado de titanio en la estructura del NiO, en el que se afirma que los átomos de titanio están rodeados de una gran cantidad de átomos de níquel, que tienen una velocidad de transferencia de carga diferente y que como consecuencia se genera una distribución asimétrica resultando en un espectro en forma de línea Lorentziana.

Los espectros XPS de los oxígenos O1s de los catalizadores másicos y soportados analizados fueron interpretados de manera separada debido a que vinculan un factor importante en relación con la conversión y selectividad de los catalizadores sintetizados. El pico detectado alrededor de 531.5 eV se atribuyó a los oxígenos electrofílicos (O^- , O^{2-}) y los picos detectados alrededor de 530 eV se atribuyó a los oxígenos nucleofílicos (O_2^-). La incorporación de Ti en el óxido de níquel provoca un cambio estructural, que genera una variación en las cantidades de oxígenos nucleofílicos y electrofílicos disponibles superficialmente, este cambio afecta directamente en la selectividad a etileno.

El análisis TPD- O_2 se usó para determinar la cantidad de oxígenos no estequiométricos en el área del catalizador. las especies de Ni preparadas por el método sol-gel disminuyen notablemente la presencia de oxígeno no estequiométrico, y el catalizador soportado $NiO(10\%)/Al$ presentó un ligero incremento respecto a los catalizadores másicos en las señales de los oxígenos de tipo β (O^{2-}) y oxígenos tipo γ (O^-) donde además se observa que el pico pertenece al tipo δ aminoró la intensidad y se desplazó a bajas temperaturas; esto indica que el óxido soportado $NiO(10\%)/Al$ tiene impacto en la especie tipo δ con lo cual los oxígenos adsorbidos se desorben a menores temperaturas y con mayor facilidad, provocando posiblemente un aumento respecto a su equivalente másico en la actividad catalítica.

Un resumen de los resultados finales de la actividad, selectividad hacia etileno, superficie específica, energía de activación y concentración de oxígenos nucleofílicos y electrofílicos

se presenta en la tabla 38, que muestra los resultados generales respecto a los catalizadores preparados. En general se observa que un aumento en la concentración de los oxígenos nucleofílicos ha significado un aumento en la selectividad a etileno, tanto en los catalizadores másicos como en los soportados. Este aumento de selectividad a etileno ha significado una disminución en la actividad catalítica.

Tabla 38. Resumen de resultados de los catalizadores de NiO y Ni-Ti másicos y soportados en alúmina.

Catalizadores	Área BET (m ²)	tamaño de cristalita (nm)	Ea* (KJ/mol)	X (%)	S (%)	Oxígeno nucleofílico (%)	Oxígeno electrofílico (%)
NiO	15	35.8	82.6	14.7	37.5	73.8	26.2
NiTi5	73	13.6	79.7	41.4	73.5		
NiTi10	122	12.0	81.8	24.5	81.2		
NiTi15	132	9.1	89.9	10.6	87.3	81.6	18.4
NiTi20	71	12.1	94.9	12.1	84.8		
NiO (15%)/Al	154	33.5	70.7	31.5	60.4	46.5	53.5
NiTi5 (5%)/Al	174	21.6	83.3	18.6	73.8	59.1	40.9
NiTi10 (5%)/Al	182	-	96.9	27.0	79.1	64.7	35.3
NiTi10 (20%)/Al	154	6.4	84.2	8.9	90.0		
NiTi15 (20%)/Al	119	8.2	82.2	8.3	90.3		

Dónde: S: Selectividad a etileno, R: Rendimiento de la reacción, Ea: Energía de activación.

*calculada en el rango de 250 a 450°C.

6. CONCLUSIONES

El método de preparación de los catalizadores de Ni-Ti condujo a la formación de catalizadores activos selectivos a la formación de etileno.

La inclusión del Ti en la formación del sistema mixto ha sido importante para la formación de sitios selectivos a etileno como lo demuestra los resultados de temperatura programada de reducción (TPR), espectroscopía de laser Raman, difracción de rayos X, sorción de N₂ (método BET), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), temperatura programada de desorción y espectrometría de reflectancia difusa; estas caracterizaciones confirmaron que el titanio se inserta en la red cristalina del óxido de níquel, lo que provoca modificaciones en el área superficial, tamaño de cristalita, reducibilidad de los óxidos y otros, además que se identifican nuevas interacciones Ni-O-Ti que modifican la relación entre los oxígenos nucleofílicos y electrofílicos, y que afectan severamente en las propiedades catalíticas de estos óxidos.

La selectividad de los catalizadores másicos mejoró en los catalizadores soportados. El aumento de la selectividad probablemente se debe al incremento de la cantidad de sitios activos producto de la alta dispersión de la fase activa, y la técnica de mecano síntesis permitió que la fase activa tenga las mismas características que los catalizadores másicos, es decir que se produce un aumento en la relación de oxígenos nucleofílicos respecto a oxígenos electrofílicos, lo que influye en la selectividad a etileno.

En general, la comparación entre los moles de etileno producidos por hora, en relación a los moles de níquel presentes en el catalizador ($\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$) muestran que los catalizadores soportados fueron más activos y selectivos a etileno que los másicos.

7. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- En el desarrollo de este trabajo se utilizó inicialmente dos metodologías para realizar el soportado de los catalizadores másicos; el primer método consistió en adicionar alúmina en la formación del gel para luego ser calcinado hasta 500°C; el segundo método se hizo por impregnación húmeda a partir del aerogel obtenido en la etapa de preparación de los másicos. Los resultados catalíticos que se obtuvieron en ambos casos no fueron favorables, con figures y selectividades inferiores en comparación a los catalizadores másicos.
- Los resultados obtenidos en este trabajo son comparables a los obtenidos en recientes publicaciones (Tabla 39). Un trabajo similar es el publicado por Delgado et al (*Delgado, Solsona, et al. 2019*), quienes utilizan la técnica de evaporación de solvente para sintetizar sus óxidos mixtos de Ni-Ti. Los resultados catalíticos son similares en selectividad; siendo la diferencia principal en los soportados, donde el NiTi15 (20%)/Al (S:90.3%) tiene mayor selectividad que el mejor catalizador Delgado et al. Presenta: *NiO/Al₂O₃* (S:84.5%).
- Según los ensayos que se realizaron en este trabajo, se obtiene mejores rendimientos cuando la concentración de oxígeno es menor a la concentración de etano. Por lo que se sugiere que en trabajos posteriores se estudie esta variación en la concentración de los gases de entrada ($[\text{O}_2]:[\text{Etano}]$) más a profundidad, con la finalidad de obtener mejores rendimientos de reacción.

Tabla 39. Resumen de resultados de trabajos similares al desarrollado.

Catalizadores	T _{rxn} (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Autor
NiO	400	14.7	37.5	Este trabajo
NiTi15	400	10.6	83.3	Este trabajo
NiTi15 (20%)/Al	400	8.3	90.3	Este trabajo
16Ni Al ₂ O ₃	400	10.7	71.0	(Park et al. 2019)
NiO	450	1117*	33.0	(Delgado, Sanchís, et al. 2019)
NiO/Ti-anat (20%Ni)	450	5725*	64.0	(Delgado, Sanchís, et al. 2019)
NiO/Ti-P25 (20%Ni)	450	5400	89.0	(Delgado, Sanchís, et al. 2019)
NiO	350	33.3	34.4	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
NiO	450	48.2	49.0	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
NiO/TiO ₂	350	1.3	76.0	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
NiO/TiO ₂	450	4.1	81.0	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
NiO/Al ₂ O ₃	350	15.7	84.5	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
NiO/Al ₂ O ₃	450	41.7	75.0	(Hurtado Cotillo et al. 2019)
Ni ₃ Al-MO	340	5	91	(Zhou et al. 2019)
Ni ₃ Al-MO	460	32	75	(Zhou et al. 2019)
NiO	450	7.5	33.3	(Delgado, Solsona, et al. 2019)
20NiO/TiO ₂	450	11.9	89.3	(Delgado, Solsona, et al. 2019)
20Ni-Ti-O		6.2	83.7	(Delgado, Solsona, et al. 2019)
92Ni-Ti-O		14.0	88.1	(Delgado, Solsona, et al. 2019)
80Ni-Ti-O		17.6	84.5	(Delgado, Solsona, et al. 2019)

Dónde: T_{rxn}: Temperatura de reacción. (*): $g_{C_2H_6}(Kg_{NiO})^{-1}h^{-1}$

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alshammari, Ahmad, Venkata Narayana Kalevaru, Abdulaziz Bagabas, and Andreas Martin. 2016. *Production of Ethylene and Its Commercial Importance in the Global Market*.
- Anastasescu, Crina, Susana Mihaiu, Silviu Preda, and Maria Zaharescu. n.d. *SPRINGER BRIEFS IN MATERIALS 1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods*.
- Anderson, J. A., L. Daza, S. Damyanova, J. L. G. Fierro, and M. T. Rodrigo. 1994. "Hydrogenation of Styrene over Nickel/Sepiolite Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 113(1):75–88.
- ANDINA/Difusión. 2015. "Noticia-Produccion-Gas-Bnatural-Crecio-23-Veces-Diez-Anos-

El-Peru-551530 @ Andina.Pe.” 1.

- Arena, Francesco, Roberto Dario, and Adolfo Parmaliana. 1998. “A Characterization Study of the Surface Acidity of Solid Catalysts by Temperature Programmed Methods.” *Applied Catalysis A: General* 170(1):127–37.
- Ayyappan, S., G. N. Subbanna, R. Srinivas. Gopalan, and C. N. R. Rao. 1996. “Nanoparticles of Nickel and Silver Produced by the Polyol Reduction of the Metal Salts Intercalated in Montmorillonite.” *Solid State Ionics* 84(3–4):271–81.
- Ban, Takayuri, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi. 2003. “Reaction of Titanium Isopropoxide with Alkanolamines and Association of the Resultant Ti Species.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27(3):363–72.
- Barbooti, Mahmood M. and Dhoab A. Al-Sammerrai. 1986. “Thermal Decomposition of Citric Acid.” *Thermochimica Acta* 98:119–26.
- Bielański, A. and J. Haber. 1979. “Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides.” *Catalysis Reviews* 19(1):1–41.
- Biesinger, Mark C., Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St. C. Smart. 2010. “Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn.” *Applied Surface Science* 257(3):887–98.
- Biesinger, Mark C., Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St. C. Smart. 2011. “Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni.” *Applied Surface Science* 257(7):2717–30.
- Biesinger, Mark C., Brad P. Payne, Leo W. M. Lau, Andrea Gerson, and Roger St C. Smart. 2009. “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems.” *Surface and Interface Analysis* 41(4):324–32.
- Bondaletov, V. G. and L. I. Bondaletova. 2016. “Improving the Efficiency of High-Temperature Processes for Producing Lower Olefins via Deep-Processing of by-Products.” *Resource-Efficient Technologies* 2:S186–200.
- Bradley, Michael. 2015. “Lineshapes in IR and Raman Spectroscopy: A Primer.” *Spectroscopy -Springfield Then Eugene Then Duluth-* 30:42–46.

- Brockner, Wolfgang, Claus Ehrhardt, and Mimoza Gjika. 2007. "Thermal Decomposition of Nickel Nitrate Hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in Comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O." *Thermochimica Acta* 456(1):64–68.
- Busca, Guido. 2014. "Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas." *Advances in Catalysis* 57:319–404.
- Cavani, F., N. Ballarini, and A. Cericola. 2007. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation?" *Catalysis Today* 127(1–4):113–31.
- Cavani, F. and F. Trifirò. 1999. "Selective Oxidation of Light Alkanes: Interaction between the Catalyst and the Gas Phase on Different Classes of Catalytic Materials." *Catalysis Today* 51(3–4):561–80.
- Chen, Min and Xiao-Ming Zheng. 2003. "Effect of Promoter Thallium for a Novel Selectivity Oxidation Catalyst Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 201(1–2):161–66.
- CHEN, Rizhi, W. XING, and N. XU. 2006. "The Effect of Titania Structure on Ni/TiO₂ Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14(5):665–69.
- Delgado, D., R. Sanchís, J. A. Cecilia, E. Rodríguez-castellón, A. Caballero, and B. Solsona. 2019. "Support Effects on NiO-Based Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Ethane." *Catalysis Today* 333(December 2017):10–16.
- Delgado, D., B. Solsona, R. Sanchis, E. Rodríguez-castellón, and J. M. López Nieto. 2019. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Diluted or Promoted Nickel Oxide Catalysts: Influence of the Promoter / Diluter." *Catalysis Today* (June):0–1.
- Department, Economics&Statistics. 2013. *Shale Gas, Competitiveness, and New US Chemical Industry Investment: An Analysis Based on Announced Projects*. edited by American!Chemistry!Council. American!Chemistry!Council.
- Donald W. Murphy, Leonard V. Interrante. 1995. *Inorganic Syntheses*. Vol. 30.
- Droguett, Sergio E. 1983. *Elementos de Catálisis Heterogénea*. 1st ed. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983.
- Eduardo, Carlos, Santolalla Vargas, and Asesor José Antonio De Los Reyes-heredia.

2016. "Efecto de 1,2 Diamino-Ciclohexano-Tetra-Acético En Catalizadores NiWS Soportados En Alúmina Para La Hidrodesulfuración." *UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-Iztapalapa*.
- Espinós, J. P., A. Fernández, and A. R. González-Elipe. 1993. "Oxidation and Diffusion Processes in Nickel-Titanium Oxide Systems." *Surface Science* 295(3):402–10.
- Fievet, F., J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz. 1989. "Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles." *Solid State Ionics* 32–33:198–205.
- Finch, G. I. and K. P. Sinha. 1957. "A New Superstructure of Nickel Oxide." *Transactions of the Faraday Society* 53(0):623–27.
- Gärtner, Christian A., André C. vanVeen, and Johannes A. 2013. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects." *ChemCatChem* 5(11):3196–3217.
- George, G. and S. A. 2014. "Synthesis and Characterisation of Nickel Oxide Nanofibre Webs with Alcohol Sensing Characteristics." *RSC Advances* 4(107):62009–20.
- Ghule, Anil Vithal, Kalyani Ghule, Tushar Punde, Jen-Yu Liu, Shin-Hwa Tzing, Jia-Yaw Chang, Hua Chang, and Yong-Chien Ling. 2010. "In Situ Monitoring of NiO–Al₂O₃ Nanoparticles Synthesis by Thermo-Raman Spectroscopy." *Materials Chemistry and Physics* 119(1–2):86–92.
- Gil-Calvo, Miryam, Cristina Jiménez-González, Beatriz de Rivas, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz, and Rubén López-Fonseca. 2017. "Effect of Ni/Al Molar Ratio on the Performance of Substoichiometric NiAl₂O₄ Spinel-Based Catalysts for Partial Oxidation of Methane." *Applied Catalysis B: Environmental* 209:128–38.
- Grosvenor, Andrew P., Mark C. Biesinger, Roger St. C. Smart, and N. Stewart McIntyre. 2006. "New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides." *Surface Science* 600(9):1771–79.
- Gu, Guang-Rui, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin Li, and Yong-Nian Zhao. 2003. "Investigation on the Structure of TiO₂ Films Sputtered on Alloy Substrates." *Vacuum* 71(4):487–90.
- Håkonsen, S. F., J. C. Walmsley, and A. Holmen. 2010. "Ethene Production by Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Short Contact Times over Pt-Sn Coated Monoliths." *Applied Catalysis A: General* 378(1):1–10.

- Heracleous, E. and 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(1):162–74.
- Heracleous, E. and A. A. Lemonidou. 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(1):67–75.
- Hurtado Cotillo, Mario Martín. 2017a. *Catalizadores Basados En Óxidos Mixtos de Níquel (II) y Hierro (III) Soportados Sobre TiO₂ Y γ -Al₂O₃ Para La Deshidrogenación Oxidativa Del Etano a Etileno*. Universida. edited by U. N. de Ingeniería. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Hurtado Cotillo, Mario Martín. 2017b. *Catalizadores Basados En Óxidos Mixtos de Níquel (II) y Hierro (III) Soportados Sobre TiO₂ Y γ -Al₂O₃ Para La Deshidrogenación Oxidativa Del Etano a Etileno*. Universida. edited by U. N. de Ingeniería. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Hurtado Cotillo, Mario, Daisy Unsihuay, C. E. Santolalla-Vargas, Ana Paredes Doig, Rosario Sun Kou, and Gino Picasso. 2019. "Catalysts Based on Ni-Fe Oxides Supported on γ -Al₂O₃ for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane." *Catalysis Today* (December 2018):0–1.
- Iwamoto, Masakazu, Yukihiro Yoda, Makoto Egashira, and Tetsuro Seiyama. 1976. "Study of Metal Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 1. Chemisorption of Oxygen on Nickel Oxide." *The Journal of Physical Chemistry* 80(18):1989–94.
- De Jesus, Juan C., Ismael González, Angel Quevedo, and Tito Puerta. 2005. "Thermal Decomposition of Nickel Acetate Tetrahydrate: An Integrated Study by TGA, QMS and XPS Techniques." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228(1–2):283–91.
- Jiménez-González, Cristina, Zouhair Boukha, Beatriz de Rivas, Juan José Delgado, Miguel Ángel Cauqui, Juan Ramón González-Velasco, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz, and Rubén López-Fonseca. 2013. "Structural Characterisation of Ni/Alumina Reforming Catalysts Activated at High Temperatures." *Applied Catalysis A: General* 466:9–20.
- Jinlong, Lv, Liang Tongxiang, and Wang Chen. 2016. "Investigation of Hydrogen Evolution

- Activity for the Nickel, Nickel-Molybdenum Nickel-Graphite Composite and Nickel-Reduced Graphene Oxide Composite Coatings." *Applied Surface Science* 366:353–58.
- Jolm F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben. 1993. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Vol. 1. Jill Chast. edited by J. Chastain.
- Kotsev, Nikolay K. and Luba I. Ilieva. 1993. "Determination of Non-Stoichiometric Oxygen in NiO by Temperature-Programmed Reduction." *Catalysis Letters* 18(1–2):173–76.
- Kung, Harold H. 1994. "Oxidative Dehydrogenation of Light (C2 to C4) Alkanes." *Advances in Catalysis* 40:1–38.
- Kurihara, Lynn K. and Steven L. Suib. 1993. "Sol-Gel Synthesis of Ternary Metal Oxides. 1. Synthesis and Characterization of MAI_2O_4 (M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and Lead Aluminum Oxide ($Pb_2Al_2O_5$)." *Chemistry of Materials* 5(5):609–13.
- Lee, M. H., Chi-Feng Cheng, Volker Heine, and Jacek Klinowski. 1997. "Distribution of Tetrahedral and Octahedral Al Sites in Gamma Alumina." *Chemical Physics Letters* 265(6):673–76.
- Li, Changyu and Shouxin Liu. 2012. "Preparation and Characterization of Ni(OH)₂ and NiO Mesoporous Nanosheets." *Journal of Nanomaterials* 2012.
- Lin, Xufeng, Cathleen A. Hoel, Wolfgang M. H. Sachtler, Kenneth R. Poepelmeier, and Eric Weitz. 2009. "Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Ethane with O₂ as Oxidant on Selected Transition Metal-Loaded Zeolites." *Journal of Catalysis* 265(1):54–62.
- López-Fonseca, Rubén, Cristina Jiménez-González, Beatriz de Rivas, and José I. Gutiérrez-Ortiz. 2012. "Partial Oxidation of Methane to Syngas on Bulk NiAl₂O₄ Catalyst. Comparison with Alumina Supported Nickel, Platinum and Rhodium Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 437–438:53–62.
- Luo, Pifang F., Theodore Kuwana, Dilip K. Paul, and Peter M. A. Sherwood. 1996. "Electrochemical and XPS Study of the Nickel-Titanium Electrode Surface." *Analytical Chemistry* 68(19):3330–37.
- Mahshid, S., M. Askari, and M. Sasani Ghamsari. 2007. "Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution." *Journal of Materials Processing Technology* 189(1–3):296–300.

- Mansour, A. N. 1994. "Characterization of NiO by XPS." *Surface Science Spectra* 3(3):231–38.
- Marchese, Leonardo, Thomas Maschmeyer, Enrica Gianotti, Salvatore Coluccia, and John M. Thomas. 1997. "Probing the Titanium Sites in Ti-MCM41 by Diffuse Reflectance and Photoluminescence UV–Vis Spectroscopies." *The Journal of Physical Chemistry B* 101(44):8836–38.
- Martínez-Huerta, M. V., X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, and M. A. Bañares. 2006. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts: Relationship between Molecular Structures and Chemical Reactivity." *Catalysis Today* 118(3–4):279–87.
- Mironova-Ulmane, N., A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärs. 2007. "Raman Scattering in Nanosized Nickel Oxide NiO." *Journal of Physics: Conference Series* 93:12039.
- Mironova-Ulmane, Nina, A. Kuzmin, J. Grabis, I. Sildos, V. I. Voronin, I. F. Berger, and V. A. Kazantsev. 2011. "Structural and Magnetic Properties of Nickel Oxide Nanopowders." *Solid State Phenomena* 168–169:341–44.
- Naghash, A. R., T. H. Etsell, and S. Xu. 2006. "XRD and XPS Study of Cu–Ni Interactions on Reduced Copper–Nickel–Aluminum Oxide Solid Solution Catalysts." *Chemistry of Materials* 18(10):2480–88.
- Nur, Hadi. 2006. "Modification of Titanium Surface Species of Titania by Attachment of Silica Nanoparticles." *Materials Science and Engineering: B* 133(1–3):49–54.
- Ochoa Muñoz, Yasser, Mónica Urbano, and Jorge Paez. 2009. "Síntesis de TiO₂, Fase Anatasa, Por El Método Pechini." *Revista ultimicana de Metalurgia y Materiales* S1:931–37.
- Ochoa, Yasser, Yamileth Ortegón, and Jorge Enrique Rodríguez Páez. 2010. "Synthesis of TiO₂, Anatase Phase by the Sol-Gel Method: Study of the Effect of the Presence of AcacH in the System." *Revista Facultad de Ingenieria* (52):29–40.
- Ohtsu, Naofumi, Kouta Sakamoto, Yuma Hirano, and Misao Yamane. 2016. "XPS Analysis of a Heat-Treated NiTi Surface for Elucidating Ni Segregation Phenomena." *Surface and Interface Analysis* 48(7):488–92.
- Papageridis, Kiriakos N., Giorgos Siakavelas, Nikolaos D. Charisiou, Dimitrios G. Avraam, Lazaros Tzounis, Kaliopi Kousi, and Maria A. Goula. 2016. "Comparative Study of Ni,

- Co, Cu Supported on γ -Alumina Catalysts for Hydrogen Production via the Glycerol Steam Reforming Reaction." *Fuel Processing Technology* 152:156–75.
- Park, Justin L., Kelsey A. Canizales, Morris D. Argyle, Brian F. Woodfield, and J. Kara. 2019. "The Effects of Doping Alumina with Silica in Alumina-Supported NiO Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane." *Microporous and Mesoporous Materials* 109799.
- Pillay, Bavani, Mfanuwenkosi R. Mathebula, and Holger B. Friedrich. 2009. "The Oxidative Dehydrogenation of N-Hexane over Ni–Mo–O Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 361(1–2):57–64.
- Popescu, Ionel, Eleni Heracleous, Zinovia Skoufa, Angeliki Lemonidou, and Ioan Cezar Marcu. 2014. "Study by Electrical Conductivity Measurements of Semiconductive and Redox Properties of M-Doped NiO (M = Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb) Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(10):4962–70.
- Priecel, Peter, David Kubička, Libor Čapek, Zdeněk Bastl, and Petr Ryšánek. 2011. "The Role of Ni Species in the Deoxygenation of Rapeseed Oil over NiMo-Alumina Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 397(1–2):127–37.
- Promnopas, Wonchai, Surin Promnopas, Thirawit Phonkhokkong, Titipun Thongtem, Dheerawan Boonyawan, Liangdeng Yu, Orawan Wiranwetchayan, Anukorn Phuruangrat, and Somchai Thongtem. 2016. "Crystalline Phases and Optical Properties of Titanium Dioxide Films Deposited on Glass Substrates by Microwave Method." *Surface and Coatings Technology* 306:69–74.
- Ragupathi, C., J. Judith Vijaya, and L. John Kennedy. 2017. "Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Nickel Aluminate Nanoparticles: A Comparison between Conventional and Microwave Method." *Journal of Saudi Chemical Society* 21:S231–39.
- Ren, Tao, Martin Patel, and Kornelis Blok. 2006. "Olefins from Conventional and Heavy Feedstocks: Energy Use in Steam Cracking and Alternative Processes." *Energy* 31(4):425–51.
- Rodríguez, Julia L., Miguel A. Valenzuela, Tatiana Poznyak, Luis Lartundo, and Isaac Chairez. 2013. "Reactivity of NiO for 2,4-D Degradation with Ozone: XPS Studies." *Journal of Hazardous Materials* 262:472–81.

- Rodríguez, María L., Daniel E. Ardissonne, Eleni Heracleous, Angeliki A. Lemonidou, Eduardo López, Marisa N. Pedernera, and Daniel O. Borio. 2010. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene in a Membrane Reactor: A Theoretical Study." *Catalysis Today* 157(1–4):303–9.
- Rodríguez, María L., Daniel E. Ardissonne, Eduardo López, Marisa N. Pedernera, and Daniel O. Borio. 2011. "Reactor Designs for Ethylene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation: Comparison of Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(5):2690–97.
- Ross, Julian. 2012. *Heterogeneous Catalysis*. Vol. 2665.
- Sanchis, R., D. Delgado, S. Agouram, M. D. Soriano, M. I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, and J. M. López Nieto. 2017. "NiO Diluted in High Surface Area TiO₂ as an Efficient Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane." *Applied Catalysis A: General* 536:18–26.
- Santander, José, Eduardo López, Alejandra Diez, Mariana Dennehy, Marisa Pedernera, and Gabriela Tonetto. 2014. "Ni–Nb Mixed Oxides: One-Pot Synthesis and Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Ethane." *Chemical Engineering Journal* 255:185–94.
- Santos, C., L. C. J. Pereira, and M. J. Carmezim. 2018. "Reduced Graphene Oxide Nanoplatfom Loaded with Nickel-Cobalt Oxide Nanoparticles: Controllable Synthesis and Physical Chemical Properties." *Materials & Design* 142:66–73.
- Shen, Yi and Aik Chong Lua. 2014. "Sol–Gel Synthesis of Ni and Ni Supported Catalysts for Hydrogen Production by Methane Decomposition." *RSC Advances* 4(79):42159–67.
- Skoufa, Z., Heracleous, and A. A. 2015. "On Ethane ODH Mechanism and Nature of Active Sites over NiO-Based Catalysts via Isotopic Labeling and Methanol Sorption Studies." *Journal of Catalysis* 322:118–29.
- Sokolovskii, V. D. 1990. "Principles of Oxidative Catalysis on Solid Oxides." *Catalysis Reviews* 32(1–2):1–49.
- Solsona, B., J. M. López Nieto. 2011. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Ni–W–O Mixed Metal Oxide Catalysts." *Journal of Catalysis* 280(1):28–39.
- Solsona, Benjamín, Patricia Concepción, Selene Hernández, 2012. "Oxidative Dehydrogenation of Ethane over NiO–CeO₂ Mixed Oxides Catalysts." *Catalysis*

Today 180(1):51–58.

Tamayo, Jesús, Julio Salvador, Arturo Vásquez, and Raúl García. 2014. *The Natural Gas Industry in Peru: Ten Years of the Camisea Project*.

Wade, L. G. 2011. *Química Orgánica Volumen 2/*. México: Pearson Educación.

Wang, Chen Bin, Guo Yuan Gau, Shiue Jiun Gau, Chih Wei Tang, and Jia Lin Bi. 2005. "Preparation and Characterization of Nanosized Nickel Oxide." *Catalysis Letters* 101(3–4):241–47.

Webb, Paul, Clyde Orr, and Micromeritics Instrument Corporation. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, Ga.: Micromeritics Instrument Corp.

Wu, Ying, Jing Gao. 2012. "Preparation and Characterization of Ni–Zr–O Nanoparticles and Its Catalytic Behavior for Ethane Oxidative Dehydrogenation." *Applied Surface Science* 258(11):4922–28.

Wu, Ying, Yiming He, Tong Chen, Weizheng Weng, and Huilin Wan. 2005. "Preparation and Structure of Nanostructured Ti–Ni–O with Modified Low Temperature Sol–Gel Route." *Materials Letters* 59(24–25):3106–8.

XPS, Casa Software. 2006. "Asymmetry of Peaks in the XPS of Polymers." *Www.Casaxps.Com* 1–5.

Yingxin, LIU, CHEN Jixiang, and ZHANG Jiyan. 2007. "Effects of the Supports on Activity of Supported Nickel Catalysts for Hydrogenation of m-Dinitrobenzene to m-Phenylenediamine." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 15(1):63–67.

Zatsepin, Dmitry, Ivan Zhidkov, and Anatoly Zatsepin. 2014. "Lecture: The Shapes of XPS Spectra – How to Process the Background Correctly?"

Zhang, Hong, Wenyi Wang, Mingshu Chen, and Huilin Wan. 2018. "Reaction of Propane with the Ordered NiO/Rh(1 1 1) Studied by XPS and LEISS." *Applied Surface Science* 439:569–76.

Zhang, Xinjie, Yunqing Gong, Gang Yu, and Youchang Xie. 2002. "Oxygen Species on NiO/Al₂O₃ and Their Reactivities." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180(1–2):293–98.

Zhou, Yanliang, Jian Lin, Lin Li, Ming Tian, Xiaoyu Li, Xiaoli Pan, Yang Chen, and Xiaodong Wang. 2019. "Improving the Selectivity of Ni-Al Mixed Oxides with Isolated Oxygen Species for Oxidative Dehydrogenation of Ethane with Nitrous Oxide."

Journal of Catalysis 377:438–48.

- Zhu, Haibo, Hailin Dong, Paco Laveille, Youssef Saih, Valérie Caps, and Jean-Marie Basset. 2014. “Metal Oxides Modified NiO Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene.” *Catalysis Today* 228:58–64.
- Zhu, Haibo, Samy Ould-Chikh, Dalaver H. Anjum, Miao Sun, Gregory Biousque, Jean-Marie Basset, and Valérie Caps. 2012. “Nb Effect in the Nickel Oxide-Catalyzed Low-Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane.” *Journal of Catalysis* 285(1):292–303.
- Zhu, Haibo, Devon C. Rosenfeld, Dalaver H. Anjum, Shankar S. Sangaru, Youssef Saih, Samy Ould-Chikh, and Jean-Marie Basset. 2015. “Ni–Ta–O Mixed Oxide Catalysts for the Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene.” *Journal of Catalysis* 329:291–306.
- Zhu, Haibo, Devon C. Rosenfeld, Moussab Harb, Dalaver H. Anjum, Mohamed Nejib Hedhili, Samy Ould-Chikh, and Jean-Marie Basset. 2016. “Ni–M–O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane.” *ACS Catalysis* 6(5):2852–66.
- Zhu, Haibo, Devon Rosenfeld, Moussab Harb, Dalaver Anjum, M. Hedhili, Samy Ould-Chikh, and Jean Basset. 2016a. “Ni-M-O (M=Sn, Ti and W) Catalysts Prepared from Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane.” *ACS Catalysis* 6.
- Zhu, Haibo, Devon Rosenfeld, Moussab Harb, Dalaver Anjum, M. Hedhili, Samy Ould-Chikh, and Jean Basset. 2016b. “Ni-M-O (M=Sn, Ti and W) Catalysts Prepared from Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane.” *ACS Catalysis* 6.