

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN
OXIDOS MIXTOS DE Ni-Ga MÁSICOS Y SOPORTADOS
SOBRE γ -Al₂O₃ PARA LA APLICACIÓN EN LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

SILVIA MÓNICA CANCHARI CHACÓN

ASESOR:

Dr. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ

2022

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi madre con mucho cariño, por depositar su confianza en mí, para poder lograr este objetivo, pues sin ella no lo hubiera conseguido. A mi padre por su apoyo incondicional y por su gran enseñanza en los valores que he necesitado en este largo camino.

A una gran amiga, por formar parte de este proceso y ayudar a encaminarme en el área de la investigación, sé que ella no podrá leer estas líneas, sé que estaría orgullosa de lo que he podido lograr.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi asesor de tesis, Dr. Gino Ítalo Picasso Escobar, director de la Especialidad de Química, coordinador del Departamento del área de Físicoquímica y poseedor de una loable trayectoria en catálisis, por la pasión con la que me ha transmitido su conocimiento, así como también haberme guiado académicamente en el desarrollo de la tesis.

A la Universidad Nacional de Ingeniería por abrirme sus puertas para llevar a cabo la maestría y brindarme enseñanza de calidad. Asimismo, al programa de Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT- Convenio N° 208-2015) por brindarme el apoyo económico necesario para el desarrollo de esta investigación.

Al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y estudio sobre el Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) por permitirme realizar una estancia para poder complementar mis conocimientos en técnicas de caracterización y así poder culminar el proyecto de tesis.

A mis mejores amigos (Cynthia y Fernando) quienes me ayudaron a seguir y a culminar con este proyecto. Asimismo, al grupo de catálisis del laboratorio de físicoquímica quienes tuvieron la amabilidad de apoyarme en lo que necesitara.

I. RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se reporta la preparación y caracterización de óxidos mixtos basados en Ni-Ga- α ($\alpha = \text{Ga}/(\text{Ni}+\text{Ga})$: 0.06-0.10), másicos y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como potenciales materiales catalizadores para la obtención de etileno mediante el proceso de la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano. Los óxidos másicos y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se prepararon mediante los métodos de co-precipitación e impregnación (volumen en exceso), respectivamente. Los catalizadores másicos se dividieron en dos grupos, de acuerdo al agente de precipitación empleado (NaOH y NH_4OH), con el fin de evaluar la influencia del mismo sobre el área superficial. De igual forma, los catalizadores soportados se dividieron en dos series, en función de la variación de la concentración del agente promotor (Galio). En la primera serie, se permitió la variación de la carga metálica en un rango de 5-20%, pero manteniendo fija la concentración del promotor en un 10%, con fines de evaluar el efecto metal-soporte; en la segunda serie se estableció una carga metálica de 20% como parámetro fijo y se varió la concentración del promotor en un rango de 4-10%, con el fin de evaluar el efecto del mismo. Los catalizadores se caracterizaron mediante sorción de N_2 , análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia laser Raman (LRS), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El análisis por sorción de N_2 evidenció que, la adición de cargas pequeñas de Ga a la matriz de NiO sin soportar permitió un aumento del área superficial de BET, por el contrario, en los catalizadores soportados el área obtenida fue menor que la del soporte aislado, atribuyéndose ello a la deposición del catalizador en los poros de soporte. Esto concuerda con la disminución del tamaño de cristalita en la fase de NiO de los catalizadores soportados, estudiado mediante XRD. Asimismo, el análisis por XRD permitió determinar la presencia predominante de fases de NiO con estructura bunsenita, tanto en los catalizadores másicos como los soportados. A medida que disminuyó el tamaño de cristalita en los catalizadores másicos, el parámetro de red aumentó ligeramente, debido a una posible distorsión de la red cristalina del NiO (Ni^{+2} 0,72Å) cuando se le adicionó galio (Ga^{+3} 0,62Å). Esta información se confirmó con la interacción Ni-Ga-O analizado con los espectros Raman y por las posibles transiciones que se observa en análisis por UV-Vis DRS.

El análisis de TPR de los catalizadores mixtos, másicos y soportados, en comparación con los óxidos simples, reveló la formación de especies más difíciles de

reducir debido a la adición del promotor (Galio) y/o a la interacción de metal-soporte. Asimismo, de acuerdo al análisis UV-DRS, en los catalizadores másicos se evidenció un aumento de energía, respecto a la muestra NiO, debido a las transiciones d-d del Ni²⁺, metal-ligando, que corresponde al níquel con coordinación octaédrica, así mismo se observó la presencia de picos de absorción que corresponde a los iones Ni²⁺ tetraédricos, que se confirmó con los gráficos de consumo de H₂ en los perfiles TPR.

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la ODH del etano, se realizaron pruebas en un reactor de lecho fijo, para un tiempo de contacto constante (0,48 g.s mL⁻¹), con un flujo total de 50 mL min⁻¹, y rangos de temperatura de 250 a 450 °C y 300 a 450 °C para las especies másicas y soportadas, respectivamente. Se encontró una selectividad a etileno de 84% para los catalizadores soportados, mientras que en los catalizadores másicos fue de 45%; esta diferencia en selectividades se atribuyó a la mayor presencia de oxígenos nucleofílicos con respecto a los electrofílicos en la superficie de los catalizadores soportados, tal como se confirmó por el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

I. ABSTRACT

In this thesis work, the preparation and characterization of mixed oxides based on Ni-Ga- α ($\alpha = \text{Ga} / \text{Ni} + \text{Ga}: 0.06\text{-}0.10$), mass and supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as potential catalyst materials for the obtaining of ethylene through the oxidative dehydrogenation (ODH) process of ethane, is reported. The mass and supported oxides on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were prepared by the co-precipitation and impregnation (excess volume) methods, respectively. The mass catalysts were divided into two groups, according to the precipitation agent used (NaOH and NH₄OH), in order to evaluate its influence on the surface area. Similarly, the supported catalysts were divided into two series, depending on the variation in the concentration of the promoting agent (Gallium). In the first series, the variation of the metallic charge in a range of 5-20% was allowed, but keeping the promoter concentration fixed at 10%, in order to evaluate the metal-support effect; In the second series, a metal load of 20% was established as a fixed parameter and the concentration of the promoter was varied in a range of (4-10%), in order to evaluate its effect. The catalysts were characterized by N₂ sorption, thermogravimetric analysis (TGA), laser raman spectroscopy (LRS), X-ray diffraction (XRD), programmed temperature reduction (TPR), scanning electron microscopy (SEM-EDS), UV-Vis Diffuse

reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The N₂ sorption analysis showed that, while the addition of small Ga charges to the unsupported NiO matrix increased in the BET surface area in the supported catalysts the area obtained is less than that of the isolated support, attributing to the deposition of the catalyst in the support pores. This was consistent with the decrease in crystallite size in the NiO phase of the supported catalysts, studied by XRD. In addition, the XRD analysis made it possible to determine the predominant presence of NiO phases with a bunsenite structure, both in the mass and supported catalysts. As the crystallite size decreased in the mass catalysts, the lattice parameter showed a slight increase, due to a possible distortion of the NiO lattice (Ni²⁺ 0.72 Å) when gallium (Ga⁺³ 0.62 Å) is added. This information was confirmed with the Ni-Ga-O interaction analyzed with the Raman spectra and by the possible transitions observed in DRS analysis.

The TPR analysis of the mixed, massive and supported catalysts, compared to the simple oxides, revealed the formation of species more difficult to reduce due to the addition of the promoter (Gallium) and/or the metal-support interaction. Likewise, according to the UV-DRS analysis, an increase in energy was evidenced in the mass catalysts, with respect to the NiO sample, due to the d-d transitions of the Ni²⁺, metal-ligand, which corresponds to nickel with octahedral coordination. observed the presence of absorption peaks corresponding to tetrahedral Ni²⁺ ions, which was confirmed with the H₂ consumption graphs in the TPR profiles. To evaluate the behavior of the catalysts in the ODH of ethane, tests were carried out in a fixed bed reactor, for a constant contact time (0.48 g.s mL⁻¹), with a total flow of 50 mL min⁻¹, and ranges of temperature from 250 to 450 °C and 300 to 450 °C for the mass and supported species, respectively. A selectivity to ethylene of 84% was found for the supported catalysts, while in the mass catalysts it was 45%; this difference in selectivities was attributed to the greater presence of nucleophilic oxygens with respect to electrophilic ones, on the surface of the supports, as confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| I. RESUMEN..... | IV |
| I. ABSTRACT..... | V |
| Lista de tablas..... | X |
| Lista de figuras | XII |
| Glosario de abreviaturas | XVI |
| II. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| III. ESTADO DEL ARTE | 3 |
| III.1 Catalizadores de NiO..... | 3 |
| III.2. Catalizadores con Ga ₂ O ₃ | 4 |
| III.3. Catalizadores de Ni-Ga | 5 |
| IV. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA | 8 |
| IV.1. Realidad problemática | 8 |
| V. JUSTIFICACIÓN | 10 |
| V.1. Justificación Técnica | 10 |
| V.2. Justificación Social | 10 |
| VI. HIPÓTESIS | 11 |
| VII. OBJETIVOS | 11 |
| VII.1 Objetivo general | 11 |
| VII.2 Objetivos específicos | 11 |
| VIII. IDENTIFICACIÓN DEL APORTE CIENTÍFICO | 12 |
| IX. GENERALIDADES..... | 12 |
| IX.1. Catálisis heterogénea..... | 12 |
| IX.2. Propiedades de un catalizador | 14 |
| IX.2.1. Actividad | 14 |
| IX.2.2. Selectividad | 14 |
| IX.2.3. Estabilidad | 15 |
| IX.3. Tipos de los catalizadores..... | 15 |

| | |
|--|----|
| IX.4. Catalizadores empleados en la deshidrogenación oxidativa de etano | 16 |
| IX.5. Óxido de Níquel (II) | 17 |
| IX.6. Óxido de galio (III) | 17 |
| IX.7. Uso de soportes | 18 |
| IX.8. Óxido de aluminio (γ -Al ₂ O ₃)..... | 18 |
| IX.9. Gas natural en Perú y sus composiciones | 18 |
| IX.10. Técnicas de caracterización utilizados en los trabajos de investigación | 21 |
| IX.10.1. Método BET (Adsorción-desorción de N ₂) | 21 |
| IX.10.2. Reducción a temperatura programada (TPR) | 24 |
| IX.10.3. Análisis termogravimétrico (TGA) | 25 |
| IX.10.4. Espectroscopia Raman (LRS)..... | 28 |
| IX.10.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 30 |
| IX.10.6. Difracción de rayos X (XRD) | 31 |
| IX.10.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 33 |
| X. SECCIÓN EXPERIMENTAL..... | 35 |
| X.1. Materiales de partida..... | 35 |
| X.2. Equipos..... | 35 |
| X.2.1. Equipos para la preparación | 35 |
| X.2.2. Equipos de caracterización | 36 |
| X.2.3. Equipos para el análisis de la actividad catalítica..... | 36 |
| X.3. Metodología..... | 36 |
| X.4. Procedimiento..... | 37 |
| X.4.1. Preparación de catalizadores Ni-Ga mássicos..... | 38 |
| X.4.2. Preparación de catalizadores Ni-Ga soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ | 42 |
| X.4.3. Caracterización de los catalizadores para monitorear su estructura mediante diversas técnicas..... | 46 |
| X.4.3.9. Actividad fotocatalítica..... | 52 |
| XI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 52 |
| XI.1. Adsorción de N ₂ (Método BET)..... | 52 |

| | |
|---|-----|
| XI.1.1. Catalizadores Másicos | 52 |
| XI.1.2. Catalizadores soportados..... | 54 |
| XI.2. Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂)..... | 56 |
| XI.2.1. Catalizadores másicos | 56 |
| XI.2.2. Catalizadores soportados..... | 59 |
| XI.3. Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 61 |
| XI.4. Espectroscopia Raman | 64 |
| XI.4.1. Catalizadores másicos-NH ₄ OH | 64 |
| XI.4.2. Catalizadores soportados..... | 66 |
| XI.5. Uv-vis Reflectancia difusa (DRS)..... | 68 |
| XI.5.1. Catalizadores másicos – NH ₄ OH | 68 |
| XI.5.2. Catalizadores soportados..... | 69 |
| XI.6. Difracción de Rayos X (XRD) | 73 |
| XI.6.1. Catalizadores másicos – NH ₄ OH | 73 |
| XI.6.2. Catalizadores soportados..... | 75 |
| XI.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS)..... | 76 |
| XI.8. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS)..... | 80 |
| XI.9. Evaluación de la Actividad catalítica..... | 82 |
| XII. CONCLUSIONES | 89 |
| XIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 90 |
| XIV. ANEXO 1 | 102 |
| XIV.1. Procedimiento para la calibración del equipo de TPR..... | 102 |
| XIV.1.1. Tendencia lineal de la concentración del dopante Vs el área superficial de los catalizadores másicos | 105 |
| XIV.2. Determinación de pH | 105 |
| XIV.3. Diagrama de Pourbaix | 106 |
| XIV.4. Determinación del punto de carga cero (ZP0) de la γ -Al ₂ O ₃ | 106 |

Lista de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla N°1. Revisión de artículos en ODH del etano (2014-2022)..... | 6 |
| Tabla N°2. Clasificación de catalizadores sólidos en función de las reacciones en las que son utilizados ⁶² | 16 |
| Tabla N°3. Producción de Gas Natural a nivel de América Latina, en el año 2017 ⁷² | 20 |
| Tabla N°4. Composición Química del Gas Natural ⁷³ | 20 |
| Tabla N° 5. Propiedades físicas de catalizadores de NiO | 24 |
| Tabla N°6. Etapas de descomposición térmica del nitrato de Niquel hexahidratado (II) en atmosfera N ₂ | 27 |
| Tabla N°7. Composición porcentual de los catalizadores máxicos, precipitados con NaOH..... | 40 |
| Tabla N°8. Composición porcentual de los catalizadores máxicos precipitados con NH ₃ | 42 |
| Tabla N°9. Composición porcentual de los catalizadores soportados con carga metálica variada..... | 44 |
| Tabla N°10. Composición porcentual de los catalizadores soportados en γ - alúmina con CM=20%..... | 45 |
| Tabla N°11. Área superficial y estructura de poro de los catalizadores máxicos calcinados a 450°C..... | 53 |
| Tabla N°12. Área superficial y estructura de poro de los catalizadores soportados sobre γ -alúmina (CM=variado y CM= 20%wt) calcinados a 450°C..... | 55 |
| Tabla N°13. Volumen gastado de H ₂ de los catalizadores máxicos pp-NH ₄ OH..... | 58 |
| Tabla N°14. Volumen gastado de H ₂ de los catalizadores soportados..... | 61 |
| Tabla N°15. Porcentaje de pérdida de peso de los Hidróxidos máxicos calcinados a 450°C..... | 62 |
| Tabla N°16. Porcentaje de pérdida de peso de los Hidróxidos Ni-Ga impregnados sobre γ -alúmina (Carga 20%wt) calcinados a 450°C..... | 64 |
| Tabla N°17. Valores de los números de ondas de los catalizadores Ni-Ga del trabajo de tesis comparado con diversos autores..... | 66 |

| | |
|---|----|
| Tabla N°18. Valores estimados de los <i>Band gap</i> (eV) a partir de la función Kubelka-Munk de los catalizadores másicos. | 72 |
| Tabla N°19. Valores estimados de los <i>Band gap</i> (eV) a partir de la función Kubelka-Munk de los catalizadores soportados..... | 73 |
| Tabla N°20. Propiedades estructurales de los catalizadores masicos Ni-Ga. | 74 |
| Tabla N°21. Propiedades estructurales de los catalizadores Ni-Ga soportados..... | 76 |
| Tabla N°22. Porcentaje atómico (%molar) de análisis elemental realizado por EDS entre los catalizadores Ni-Ga-0.06 precipitado NaOH con, y Ni-Ga-0.06 precipitado con NH ₄ OH | 77 |
| Tabla N°23. Porcentaje atómico (%molar) de análisis elemental realizado por EDS de los catalizadores soportados sobre γ - alúmina (Carga 20%wt) calcinados a 450°C..... | 80 |
| Tabla N°24. Datos para el cálculo de la energía de activación. | 87 |
| Tabla N°25. Efecto de la selectividad con la relación de oxígenos (OxNU/ OxEL)..... | 88 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura N°1. Estadística de publicaciones a nivel mundial (Izquierdo) y autores con mayor número de publicaciones en ODH (Derecho). Obtenidas de LENS.ORG ⁴⁰ | 8 |
| Figura N°2. Catalizadores de Pt soportados sobre γ -Alúmina para contrarrestar temas ambientales ⁵⁹ | 13 |
| Figura N°3. Catalizadores de Óxidos mixtos (Ni-Ga/ γ -Alúmina) para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno con sus respectivas densidades electrónicas. Elaboración propia..... | 13 |
| Figura N°4. Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea, donde se muestra los procesos fisicoquímicos de la partícula hacia los poros ⁶⁰ | 14 |
| Figura N°5. Reacción de deshidrogenación oxidativa de etano y reacciones secundarias asociadas ⁴ | 15 |
| Figura N°6. Tipos de catalizadores heterogéneos ⁵⁵ | 15 |
| Figura N°7. Estructura cristalina del NiO ⁶⁴ | 17 |
| Figura N°8. Estructura cristalina de la fase β del Ga ₂ O ₃ (β -Ga ₂ O ₃), vista frontal (izquierda) y vista lateral (derecha) ⁶⁶ | 17 |
| Figura N°9. Rutas para las transformaciones de fase de la alúmina ⁶⁸ | 18 |
| Figura N°10. Estadística de los combustibles antes y después de Camisea elaboración propia..... | 19 |
| Figura N°11. Esquema de productos fabricados a partir de la materia prima (etileno) ⁷⁰ .. | 21 |
| Figura N°12. Esquema de la formación de monocapa y multicapas ⁶¹ | 22 |
| Figura N°13. Ploteo de la ecuación linealizada de BET ⁶¹ | 22 |
| Figura N°14. Isotermas de N ₂ y curvas de distribución del tamaño de meso-NiO-300(●) y 450(□). | 23 |
| Figura N°15. (a) TPR del NiO. (b) TPR del NiAl ₂ O ₄ ⁷⁵ | 24 |
| Figura N°16. Curva de pérdida de masa (TGA) con la curva derivada (DTG)..... | 26 |
| Figura N°17. Descomposición térmica (TG) de nitrato de níquel (II)hexahidratado en atmosfera inerte (N ₂) y en atmosfera reductora (H ₂ /N ₂ -línea punteada) ⁷⁷ | 26 |
| Figura N°18. Representación esquemática de las transiciones vibracionales..... | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura N°19. Efecto raman (banda Stokes y anti-stokes)..... | 29 |
| Figura N°20. Esquema simple de un instrumento Raman ⁷⁹ | 30 |
| Figura N°21. Esquema del SEM. | 30 |
| Figura N°22. Diagrama esquemático de las partes de un microscopio SEM. | 31 |
| Figura N°23. Ley de Bragg..... | 32 |
| Figura N°24. Componentes básicos de un instrumento XPS..... | 34 |
| Figura N°25. Espectro de barrido amplio (Survey) XPS..... | 35 |
| Figura N°26. Equipo Acoplado, Reactor (Izquierda) y CG (Derecha) ubicado en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería. | 36 |
| Figura N°27. Método de coprecipitación de Níquel y Galio con NaOH como agente precipitante. | 40 |
| Figura N°28. Catalizadores de óxidos de níquel dopado con diferente porcentaje de galio (4, 6, 8 y 10%). | 40 |
| Figura N°29. Coprecipitación de Níquel y Galio con NH ₃ (Hidróxido)..... | 42 |
| Figura N°30. Catalizadores antes de calcinar (Izquierda) y después de calcinar (Derecha)..... | 44 |
| Figura N°31. Equipo GEMINI-VII determina las áreas superficiales de los catalizadores sintetizados..... | 46 |
| Figura N°32. Equipo TPx system de Micromeritics que determina las especies reducibles presentes en el catalizador, localizado en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería. | 47 |
| Figura N°33. Diagrama de flujo de típica de TPR con hidrógeno, gas inerte, controladores de flujo másico (MFC), un tubo de porta muestra dentro del horno, una trampa fría y un TCD ⁷⁶ | 48 |
| Figura N°34. Esquema de la reacción dada en el tubo de cuarzo (Forma u)..... | 49 |
| Figura N°35. Equipo Perkin Elmer que determina la pérdida de masa del catalizador. ... | 50 |
| Figura N°36. Equipo HORIBA que determina las vibraciones Ni-O de los óxidos..... | 50 |
| Figura N°37. Equipo EVO 10MA. | 51 |
| Figura N°38. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores másicos Ni-Ga-α. Con agente precipitante NH ₃ (izquierda) y con NaOH (Derecha)..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura N°39. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores soportados (CM=Variado; figura izquierda y CM=fija=20% figura derecha). | 55 |
| Figura N°40. Los perfiles de TPR de los catalizadores máxicos pp-NH ₄ OH. | 57 |
| Figura N°41. Deconvolución de los perfiles de TPR de los catalizadores máxicos pp-NH ₄ OH. | 59 |
| Figura N°42. Los perfiles del TPR de los catalizadores soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ (CM=20%)..... | 60 |
| Figura N°43. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de las sales precursoras 1- Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (izquierda) y 2- Ga(NO ₃) ₃ .XH ₂ O (derecha). | 61 |
| Figura N°44. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de Hidróxidos máxicos precipitados con NH ₄ OH (Izquierda) y NaOH (Derecha)..... | 62 |
| Figura N°45. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de los Hidróxidos Ni-Ga impregnados sobre γ - alúmina (CM=20%). | 63 |
| Figura N°46. Espectros Raman de los catalizadores máxicos pp-NH ₄ OH. | 65 |
| Figura N°47. Espectros Raman de los catalizadores soportados CM=variado. | 67 |
| Figura N°48. Espectros Raman de los catalizadores soportados CM=20%. | 67 |
| Figura N° 49. DRS de los catalizadores máxicos precipitados con NH ₄ OH. | 68 |
| Figura N°50. DRS de los catalizadores soportados con CM=variado..... | 70 |
| Figura N°51. DRS de los catalizadores soportados con CM=20%. | 71 |
| Figura N°52. Espectros Uv-Vis de los catalizadores máxicos Ni-Ga. | 71 |
| Figura N°53. Espectros Uv-Vis de los catalizadores soportados Ni-Ga/ γ -Al ₂ O ₃ | 72 |
| Figura N°54. Difractograma de los catalizadores basados en oxido de Ni-Ga máxicos pp-NH ₄ OH | 74 |
| Figura N°55. Difractograma de los catalizadores basados en oxido de Ni-Ga soportados CM=20%. | 75 |
| Figura N°56. Micrografía SEM del NiO (derecha) y mapas elementales del EDS de Ni (izquierda)..... | 76 |
| Figura N°57. Comparación de Micrografía SEM entre los catalizadores Ni-Ga-máxicos y soportados (izquierda) y mapas elementales del EDS de los elementos Ni y Ga (derecha). | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura N°58. Comparación de Micrografía SEM entre los catalizadores Ni-Ga-0.06 precipitado NaOH con, y Ni-Ga-0.06 precipitado con NH ₄ OH..... | 78 |
| Figura N°59. Micrografía SEM de los catalizadores soportados 1- Ni-Ga-0.06/ γ -Al ₂ O ₃ , 2- Ni-Ga-0.08/ γ -Al ₂ O ₃ , 3- Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ y 4- Ga ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ | 79 |
| Figura N°60. XPS de los catalizadores Ni-Ga- α y Ni-Ga- α / γ -Al ₂ O ₃ | 81 |
| Figura N°61. Conversión de etano en función a la temperatura de los catalizadores máxicos de diferente porcentaje de galio 6, 8 y 10% (condición de reacción W/F=0,48 gscm ⁻³ , W=300mg, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 82 |
| Figura N°62. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano de los catalizadores máxicos de diferente porcentaje de galio 6, 8, 10% (condición de reacción W/F=0,23-1,44 gscm ⁻³ , W=300mg, T=350°C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 82 |
| Figura N°63. Conversión de etano en función a la temperatura del catalizador Ni-Ga-0.10/Al ₂ O ₃ , variando la carga metálica en un rango de 5-20%, (condición de reacción W/F=0,48 gscm ⁻³ , W=300mg, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 83 |
| Figura N°64. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano del catalizador Ni-Ga-0.10/Al ₂ O ₃ , variando la carga metálica en un rango de 5-20%, (condición de reacción rango de W/F=0,18-1,44 gscm ⁻³ , W=300mg, T=430°C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 83 |
| Figura N°65. Conversión de etano en función a la temperatura de los catalizadores Ni-Ga-0.06/Al ₂ O ₃ , Ni-Ga-0.08/Al ₂ O ₃ , Ni-Ga-0.10/Al ₂ O ₃ , NiO/Al ₂ O ₃ y Ga ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ (condición de reacción W/F=0,48 gscm ⁻³ , W=300mg, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 84 |
| Figura N°66. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano de los catalizadores Ni-Ga-0.06/Al ₂ O ₃ , Ni-Ga-0.08/Al ₂ O ₃ , Ni-Ga-0.10/Al ₂ O ₃ , NiO/Al ₂ O ₃ y Ga ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ (condición de reacción rango de W/F=0,18-1,44 gscm ⁻³ , W=300mg, T=430 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1)..... | 84 |
| Figura N°67. Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores máxicos (condiciones de reacción: Rango de T: 400 °C, C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 y Rango de W/F=0,18- 1,44 gscm ⁻³ | 85 |
| Figura N°68. Ecuación linealizada de Arrhenius (Ni-Ga-0.08/Al ₂ O ₃)..... | 87 |

Glosario de abreviaturas

| | |
|--|---|
| α | Fracción molar |
| ODH | Oxidative dehydrogenation (Deshidrogenación oxidativa) |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| NH₄OH | Hidróxido de amonio |
| Ga | Galio |
| TGA | Thermogravimetric análisis (Análisis termogravimétrico) |
| XRD | X-ray diffraction (Difracción de rayos X) |
| TPR | Temperature programmed reduction (Reducción a temperatura programada) |
| SEM | Scanning electron microscope (Microscopia de electrónica de barrido) |
| DRS | UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (Espectroscopía UV -Vis de reflectancia difusa) |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) |
| NiO | Óxido de níquel |
| BET | Brunauer, Emmet y Taller |
| APLA | Asociación Petroquímica y Química Latinoamericana |
| GLP | Gas licuado de petróleo |
| CO₂ | Dióxido de carbono |
| Ga₂O₃ | Óxido de galio |
| γ-Al₂O₃ | Gamma alúmina |
| W/F | Tiempo de contacto |
| O⁻ | Oxígeno electrofílico |
| P/P⁰ | Presión relativa |
| MO | Óxido de metal |
| S_{BET} | Área superficial |

II. INTRODUCCIÓN

El etileno tiene un papel central en la industria petroquímica, debido a que presenta una alta reactividad química producto del doble enlace en su estructura. Esta propiedad química hace que sirva como insumo para la manufactura de una gran diversidad de productos como plásticos, fibras y productos químicos orgánicos de mayor valor económico¹.

La demanda mundial del etileno suele incrementarse en 4-5% por año, siendo el principal productor EE.UU., seguido por China y Arabia Saudí con 18%, 13% y 11% respectivamente. De acuerdo a las estadísticas de la Asociación Petroquímica y Química Latinoamericana (APLA), los países como Brasil y México fueron los mayores productores de etileno en el 2011 con un 59% y 21% del total. Así la demanda mundial de etileno consumió más de 150 millones de toneladas en 2017 y se proyecta que en el 2025 la demanda será más de 200 millones de toneladas².

En cuanto a la procedencia del etileno, las principales materias primas empleadas para su producción son el etano, la nafta y el gas licuado de petróleo (GLP), siendo la nafta el material de más fácil transporte a regiones de alta demanda de etileno. Por otra parte, el etano es un compuesto que forma parte del gas natural, que se traduce en la necesidad de los países ricos en este recurso, de aprovecharlo y hacer que se convierta en un sustituto del petróleo para la producción de etileno³.

La elaboración de etileno a partir de etano se puede llevar a cabo mediante los procesos de deshidrogenación térmica y catalítica. Sin embargo, los procesos térmicos requieren altas temperaturas y, además de significar un mayor gasto energético (constituyen el 8% del consumo energético total del sector), implican la formación de productos secundarios indeseados. Al respecto de esto último, el alqueno de baja densidad (etileno) se produce tradicionalmente mediante craqueo de vapor de hidrocarburos como la nafta y el etano, estando su formación favorecida termodinámicamente a temperaturas de 750-900°C y debido a ello, la comunidad científica e industrial se encuentra buscando constantemente nuevas rutas para la producción de etileno. En tal contexto, la conversión catalítica de etano bajo condiciones oxidantes o deshidrogenación oxidativa (ODH), está siendo estudiada actualmente como una alternativa más económica y amigable con el medio ambiente para la producción de etileno, por las menores temperaturas de reacción requeridas, respecto a la opción térmica, así como por la ausencia de limitaciones termodinámicas y la ausencia de coque en el proceso⁴. Sin embargo, el proceso ODH del etano aun no es aplicable a escala industrial y la gran mayoría del etileno aún se obtiene

por craqueo de vapor. En ese sentido, la clave para una implementación exitosa de la reacción ODH del etano a nivel industrial, es el perfeccionamiento de un sistema catalítico efectivo capaz de activar el etano para la producción selectiva de etileno, a temperaturas relativamente bajas, y al mismo tiempo, minimizar las rutas de oxidación total del etano/etileno a especies del tipo CO_x , manteniendo el % conversión o mejorandola⁵.

En la literatura científica es posible encontrar numerosos trabajos al respecto de la reacción ODH del etano utilizando diversos sistemas catalíticos ^{6,7}. En ese sentido, los óxidos multielementales, y particularmente aquellos a escala nanométrica, han ganado mucho interés como sistemas catalíticos efectivos para el proceso ODH de alcanos ligeros. Así por ejemplo, se pueden mencionar los trabajos de Melzer⁸, Aouine⁹ y Al-Ghamdi¹⁰, quienes trabajaron con diversos óxidos mixtos de Mo, Te, V y Nb.

Al respecto de los óxidos usados para el ODH del etano, aquellos basados en NiO constituyen actualmente una familia de materiales promisorios para su aplicación en procesos a gran escala por la posibilidad de variar sus propiedades de acuerdo al metal o metales que actúen como dopantes y la composición porcentual de los mismos.¹¹ Asimismo, es necesario mencionar que aún es imprescindible realizar más investigaciones sobre el uso de soportes para estos catalizadores, ya que tales sistemas presentan propiedades mejoradas de actividad y selectividad debido a la mayor cantidad de sitios activos disponibles, además de otros efectos de naturaleza química¹².

Así, la presente tesis describe los detalles técnicos de un proyecto de investigación en el que se estudia el comportamiento de catalizadores de óxidos de Ni-Ga básicos y soportados en alúmina, aplicados en la ODH del etano para obtener selectivamente etileno. Se ha empleado el método de coprecipitación para la síntesis de los catalizadores básicos, por ser un proceso simple y por presentar mayor homogeneidad con el uso de agente precipitante y en paralelo el método de impregnación para los catalizadores soportados para obtener una alta dispersión con el uso del soporte y obtener un tamaño de partícula adecuado. Además, se muestran los ensayos catalíticos de conversión y selectividad a etileno, así como los resultados de la caracterización de los catalizadores más representativos, que relacionen sus propiedades estructurales, texturales, redox y químicas con su comportamiento catalítico.

III. ESTADO DEL ARTE

III.1 Catalizadores de NiO

El óxido de níquel no constituye por sí solo un material que pueda catalizar la deshidrogenación oxidativa del etano debido a que, si bien es un catalizador con elevada actividad, su selectividad para la formación de etileno es muy baja. Así, el NiO preparado por calcinación en aire y a temperaturas relativamente bajas (<400°C), exhibe una selectividad baja a etileno (3%) para el ODH de etano, por las propiedades de oxidación de este material que conducen principalmente a la formación de CO, siendo ello atribuido a la presencia de oxígeno no estequiométrico u oxígeno electrofílico (O^-) en exceso dentro de su estructura (tal exceso de oxígeno es asociado a un comportamiento semiconductor de tipo p debido a la deficiencia de cationes). Sin embargo, la selectividad de este óxido a etileno puede ser mejorada mediante la adición de un segundo metal que pueda reducir la formación indeseada de oxígeno electrofílico en la superficie del catalizador, pues tal especie se le atribuye al desarrollo de oxidación total del etano a especies oxidadas de carbono. Al respecto, hace unos años se reportó que la adición de Nb puede mejorar considerablemente la selectividad del NiO, pudiendo tal efecto ser resumido como la supresión total de la naturaleza oxidante del NiO puro, mediante efectos estructurales y electrónicos combinados, asociados con la reducción de especies electrofílicas O^- ^{13,14}. Por otro lado, el estudio sistemático de series de óxidos basados en NiO, con otros metales con radios iónicos similares al Ni^{2+} y con estados de oxidación entre +1 y +5, ha permitido la generalización de lo encontrado para el Nb. Así por ejemplo, Solsona et al. ¹⁵ estudiaron óxidos mixtos de Ni-W y Ni-Sn como alternativas para el ODH de etano, sugiriendo que los sitios de Ni funcionan como centros para la activación del etano, y que la selectividad del sistema depende fuertemente de la relación Ni/Metal ^{16,17}. Adicionalmente, los autores encontraron que la presencia de sitios ácidos favorece la descomposición de etileno a CO_2 durante la oxidación del etano. Asimismo, Heracleous et al. ¹⁸ y Lemonidou et al. ¹⁹ sugirieron que los dopantes pueden aumentar o disminuir la concentración de oxígeno electrofílico, y esto depende del estado de oxidación del dopante.

En cuanto a lo expuesto, es destacable el trabajo de Santander et al. ²⁰, en el que se sugiere que de acuerdo a lo observado en diversos trabajos publicados, la clave para la incrementar la selectividad de los catalizadores basados en NiO, es disminuir la concentración de O^- en su superficie, algo que como ya se mencionó se puede lograr con la adición de metales en la estructura del óxido ¹⁴. En ese sentido, Savova et al. ²¹ sugirieron que otra manera de reducir la concentración de O^- es la reducción de la superficie con

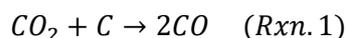
ácidos orgánicos que son finalmente descompuestos durante la preparación del catalizador.

Adicionalmente, se presentaron trabajos que indicaron que no solo la naturaleza del metal dopante tiene influencia en las propiedades catalíticas del NiO, sino también su porosidad y el tamaño de las partículas, aspectos de vital importancia. Al respecto, Wu et al²² reportaron que a baja temperatura el NiO nanoparticulado presenta una mayor actividad que su análogo macrométrico, mientras que Li et al²³ encontraron que el NiO mesoporoso exhibe una mayor selectividad para el etileno, al mismo porcentaje de conversión que el NiO nanoparticulado. En cuanto a la síntesis de estos catalizadores, en la gran totalidad de los trabajos disponibles en la literatura se reporta el uso del método de descomposición térmica o el de sol-gel, cuando se quiere tener polvos nanométricos. Adicionalmente, son de especial interés los trabajos en los que se reporta el uso de soportes (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, etc) para los catalizadores, debido a que se ha encontrado que estos sistemas en general presentan una mayor actividad debido a la mayor cantidad de sitios activos proporcionados por el soporte. De esta manera, se pueden mencionar el trabajo de Smoláková et al²⁴, quien estudió el efecto de la composición del sistema Ni/Al₂O₃ sobre sus propiedades catalíticas, utilizando el método de impregnación para la síntesis de los catalizadores soportados, encontrando que las especies tetraédricas de Ni presentes en los catalizadores favorecen a una mayor selectividad a etileno y la formación de partículas cristalinas de NiO (22-32nm) sobre catalizadores disminuye la selectividad a etileno.

III.2. Catalizadores con Ga₂O₃

Los óxidos metálicos que contiene galio presentan aplicaciones prácticas como catalizadores eficaces en una serie de procesos industriales. Entre ellos, la deshidrogenación de hidrocarburos y la ciclación, la activación de metano y reacciones de bencilación y acilación de Friedel-Crafts. Además, recientemente se han propuesto óxidos mixtos de Ga-Al₂O₃ como catalizadores para reducción de óxidos de nitrógeno, un proceso de interés actual en química ambiental²⁵. Por otro lado, el Ga₂O₃ y Ga₂O₃-soportado junto con sus polimorfos α - y β -Ga₂O₃ presenta una alta actividad y selectividad en el proceso de la deshidrogenación oxidativa de alcanos con CO₂. Adicionalmente, cabe mencionar que una de las mayores deficiencias de los sistemas basados en Ga₂O₃ es su inestabilidad, ya que estos tienden a desactivarse rápidamente por la acumulación de coque, siendo esta la razón por la cual se prefiere emplear estos catalizadores en procesos ODH que usen al

CO₂ como agente oxidante, pues este permite eliminar el carbono depositado en la superficie del catalizador mediante la reacción ²⁶:



Esto, por tanto, permite evitar la desactivación del óxido y por ello en los sistemas en los que se usa Ga₂O₃ se prefiere emplear CO₂.

Otro aspecto importante acerca del Ga₂O₃ es el hecho de que, si bien permite catalizar la reacción ODH de alcanos ligeros, la mayor efectividad se observa para el propano, razón por la cual la mayoría de trabajos en los que se usan sistemas basados en este óxido, reportan su aplicación en la ODH de dicho gas²⁷. Al respecto, se han reportado numerosos trabajos en los que el galio es usado como agente promotor para un catalizador base, como dopante y como matriz para luego ser modificado con algún metal distinto. Así, en la bibliografía se pueden conseguir trabajos en los que se usa MoVTeO como catalizador base ²⁸, sistemas Ce-Ga ²⁹, Ce-Ga-Al ³⁰, y Fe-Ga ³¹.

Cuando se utiliza Ga₂O₃ como catalizador soportado o como promotor, el método sintético es en la mayoría de los casos es el de impregnación, mientras que, si no se usa un soporte, se opta por la descomposición térmica³².

III.3. Catalizadores de Ni-Ga

Hoy en día los óxidos metálicos constituyen materiales promisorios para la reacción de deshidrogenación de etano a etileno, ofreciendo grandes ventajas sobre el proceso no oxidativo. Heracleus investigó la incorporación de óxidos no reducibles (Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) con la intención de optimizar las propiedades catalíticas intentando obtener catalizadores Ni-Me-O con alta actividad y selectividad a etileno centrándose en el análisis estructural, donde la función de adicionar los dopantes al sistema podría disminuir o aumentar oxígenos electrófilos de NiO. Los óxidos mixtos se prepararon teniendo en cuenta la relación Me/Ni de 0.176 mediante el método de evaporación ¹⁴.

Si bien los trabajos en los que se reporta el uso de catalizadores basados en NiO o Ga₂O₃ es muy numeroso, aquellos en los que se haya estudiado el sistema Ni-Ga son muy escasos, y más aún aquellos en los que se aplique algún soporte. Al respecto, no se ha encontrado hasta la fecha ningún trabajo en el que se reporte el sistema Ni-Ga- α soportado sobre γ -Al₂O₃ utilizado en la reacción química de ODH del etano. A continuación, se

presenta una tabla recopilatoria de los principales en ODH del etano en el periodo 2014-2022.

Tabla N°1. Revisión de artículos en ODH del etano (2014-2022).

| Título | Oxi. | Método de preparación | Agente precipitante | Composición | Solvente | S, %X y %Y | T calcinación (°C) | Referencia |
|---|-----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Design of highly selective heterogeneous catalyst for CO ₂ -mediated ethane oxidative dehydrogenation based on nonoxidative catalysis in stainless-steel reactor | CO ₂ | Impregnación húmeda | - | FeCr ₂ O ₄ | H ₂ O | S:82% y C:20% | 600 °C por 4h | Mishanin et al. 2022 ³³ |
| Plasma treated M1 MoVNbTeO _x -CeO ₂ composite catalyst for improved performance of oxidative dehydrogenation of ethane | O ₂ | hidrotermal | - | MoVNbTeO _x | H ₂ O | S: 91% y C:44% | 600°C por 2h | Qian et al. 2022 ³⁴ |
| The nickel-support interaction as determining factor of the selectivity to ethylene in the oxidative dehydrogenation of ethane over nickel oxide/alumina catalysts | O ₂ | impregnación húmeda | - | X Ni/ Al ₂ O ₃ | H ₂ O | C:78%; S:6,8% y 78,8 g/Kg cat.h | 500 °C por 2h (5 °C/min) | Abdelbaki et al. 2021 ³⁵ |
| Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on γ-Al ₂ O ₃ for the oxidative dehydrogenation of ethane | O ₂ | Co-precipitación- pH 12 | KOH (1M) | Ni/(Ni+Fe) = 0-1 | H ₂ O | S:94% y C:6,1% | 550°C por 4 h | Hurtado et al. 2019 ³⁶ |
| Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter | O ₂ | Evaporación a 60 °C /hidrotermal | - | Me-Ni-O; Me=Nb, Ti | Solución etanólica | 70%, 17,2% y 1360g/kg cat.h | 500 °C por 2h | Delgado et al. 2019 ³⁷ |
| Propane Dehydrogenation over In ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ Mixed Oxides | O ₂ | Coprecipitación - pH =9 | NH ₃ | In/Ga/Al= 5:15:80, 10:10:80,y 15:5:80 | Solución etanólica | S: 86% y C: 17% | - | Tan et al. 2016 ³⁸ |

| | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------------------|---|--|------------------|----------------------|--------------------------------|--|
| Preparation, characterization and catalytic behavior for propane partial oxidation of Ga-promoted MoVTeO catalysts | O ₂ | Hidrotermal 175 por 48h | - | Mo/V/Te/Ga=1/ 0.60/0.17/x (x = 0 - 0.12) y 1/0.60-x/0.17/x (x = 0.15 o 0.25) y 1/0.60/0.17 | H ₂ O | 55%, 40% y 25% | 600°C N ₂ por 2h | Morejudo et al. 2015 ²⁸ |
| Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni-Nb-M-O catalysts: Effect of promoter metal and CO ₂ -admixture on the performance | O ₂ | Evaporación 70°C por 1h | - | Ni:Nb:M (M = Cr, Mo, W) a una relación molar de 1:0.13:0.1 | H ₂ O | 65%, 26% y 32% | 450°C por 5h | Qiao et al. 2015 ³⁹ |

* S, %X y %Y son la selectividad, el porcentaje de conversión y el porcentaje de rendimiento respectivamente.

* PDH significa deshidrogenación de propano.

Como ya se había mencionado anteriormente, la deshidrogenación oxidativa (ODH) podría ser una alternativa muy atractiva, debido a que evita un aporte del calor interno. Existen diversas publicaciones realizadas en el campo de la deshidrogenación oxidativa de etano. En la **figura N°1** (lado izquierdo), se muestran los valores estadísticos de las publicaciones realizadas durante el periodo 2004-2022, dentro de los años 2016 y 2018 la reacción ODH se encontró en un máximo de apogeo. Por otro lado, la **figura N°1** (lado derecho), muestra el ranking de los autores con mayor número en publicaciones, colocando en primer lugar a Benjamín Solsona y en el 3er y 5to a López Nieto y a la Dra. Eleni Heracleous respectivamente⁴⁰, Los últimos autores mencionados fueron base para el desarrollo del proyecto de tesis.

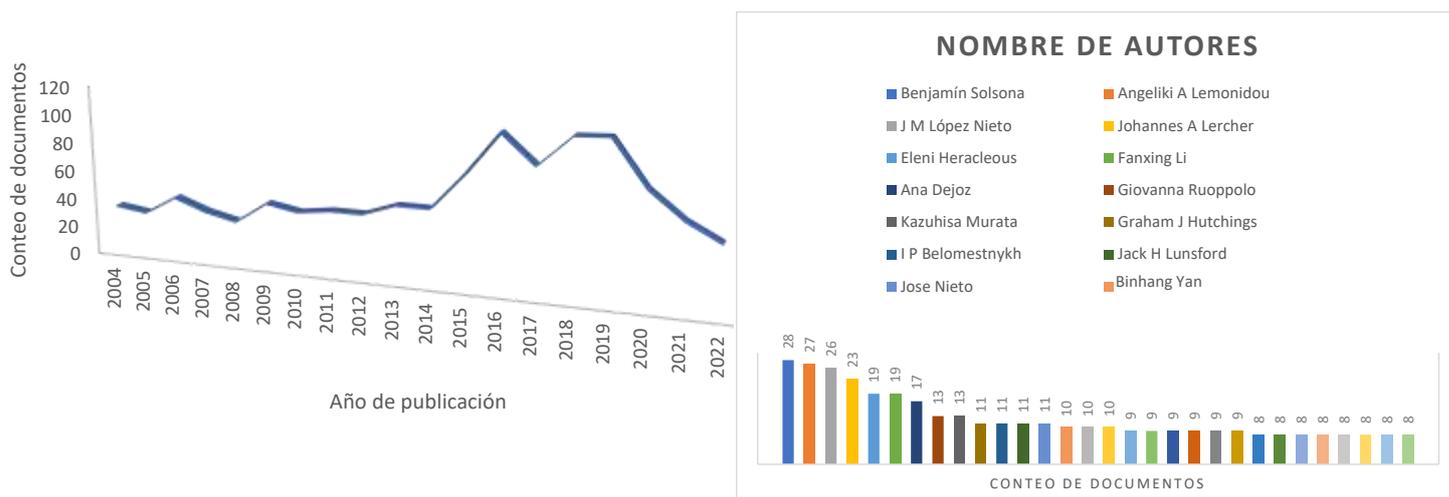


Figura N°1. Estadística de publicaciones a nivel mundial (Izquierdo) y autores con mayor número de publicaciones en ODH (Derecho). Obtenidas de LENS.ORG ⁴⁰.

IV. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

IV.1. Realidad problemática

En los últimos años se han hecho evidentes importantes problemas ambientales causados por procesos industriales que emiten cantidades masivas de subproductos contaminantes (principalmente CO_x) y que consumen grandes cantidades de energía (lo cual implica también altos costos de producción). De acuerdo con la revista “*Environmental Research letter*”⁴¹, las emisiones mundiales de CO₂ tuvieron un aumento del 2% en el 2017 (41GT de CO₂), siendo los principales países emisores China, Estados Unidos, India, Rusia y Japón, los cuales, en conjunto, representan un 60% de las emisiones totales. A nivel de Latinoamérica, las emisiones de México representan un 33% del CO₂ generado y son los sectores de transporte, electricidad e industrias manufactureras los que más emisiones producen, ya que su funcionamiento implica la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía⁴².

En cuanto al empleo de etano para la obtención de etileno, se tiene que uno de los principales procesos empleados es el craqueo a vapor, el cual también constituye una importante fuente de emisión de CO₂. Este proceso presenta diversas desventajas como el excesivo consumo de energía (por las altas temperaturas a las que se realiza), bajos rendimientos y la generación productos secundarios como CO_x, H₂, CH₄ y C₂H₂, que dificultan los procesos de separación y purificación. Asimismo, la formación de coque y el

consecuente ensuciamiento de los hornos suponen problemas adicionales con los que tratar en este sector de la industria⁴³. Por tal motivo, aun se siguen buscando alternativas al craqueo a vapor y/o métodos para asegurar la duración de los hornos y mejorar el rendimiento del proceso.

Al respecto de lo descrito en el párrafo anterior, la comunidad científica se encuentra en búsqueda constante de procesos alternativos que solucionen los problemas ambientales y económicos relacionados al craqueo a vapor de etano. Así, se han propuesto diversas alternativas tales como el craqueo al vapor, la deshidratación de alcanos, y la deshidratación de etanol; para la manufactura de etileno reportado por A. Gartner⁴. Estableciendo a la deshidrogenación oxidativa (ODH) como propuesta más promisoría por selectividad a etileno, requiere menores temperaturas y se trata de un proceso exotérmico y no endotérmico como el craqueo por vapor. Por otro lado, si bien el proceso ODH presenta mejores resultados que el craqueo por vapor, aún no ha sido implementada a escala industrial debido a que aún presenta ciertos problemas que necesitan ser resueltos, siendo el más importante de ellos, la relación selectividad-eficiencia que presenta el proceso de acuerdo al catalizador que se utilice y las condiciones de reacción. Dicho problema consiste en el hecho de que en general no es posible aumentar la eficiencia del proceso sin disminuir su selectividad³⁶. Al respecto se han realizado estudios con numerosos catalizadores basados en óxidos de metales de transición, para mejorar tanto la selectividad como la eficiencia del proceso. En ese sentido, el óxido de níquel (NiO) cumple un rol importante como compuesto de partida para la fabricación de nuevos catalizadores basados en dicho material, siendo la justificación de ello, la posibilidad de hacer uso de la alta actividad del NiO y mejorar su selectividad a través de la adición de otros metales de transición⁴⁴. Así, en la literatura es posible encontrar reportes acerca del uso de óxidos de diversos metales de transición como especies dopantes del NiO, siendo el Nb el más utilizado, debido a los porcentajes de selectividad y rendimiento que es posible obtener con dicho metal⁴⁵. Sin embargo, la utilización de Nb supone altos costos de producción para el catalizador y por ello es necesaria la búsqueda de sistemas (óxidos mixtos) alternativos. En tal sentido, la utilización de óxido de galio (Ga₂O₃) puede constituir una alternativa viable puesto que existen reportes de que su forma comercial es muy superior para la reacción de deshidrogenación de etano en comparación con catalizadores de Cr₂O₃ y V₂O₅⁴⁶. Por otro lado, algunos estudios recientes han demostrado que el óxido de galio soportado puede ser activo y estable para la deshidrogenación de alcanos ligeros. Asimismo, no hay aun estudios en los que se reporte la utilización de óxidos mixtos de Ni-Ga soportados en γ -Al₂O₃ para la reacción ODH de etano.

Por las razones expuestas, el presente trabajo propone la preparación de catalizadores de óxido de níquel y galio (Ni-Ga), soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la evaluación de su comportamiento catalítico (actividad, selectividad, rendimiento) en la reacción ODH de etano para obtener selectivamente etileno.

V. JUSTIFICACIÓN

V.1. Justificación Técnica

Como ya se mencionó anteriormente, uno de los principales problemas de los métodos de obtención de etileno a partir del etano es el hecho de que implica enormes gastos energéticos y, por tanto, monetarios. Así, en el caso del craqueo por vapor, que es actualmente el proceso más usado para tal fin, las temperaturas de operación oscilan entre 700-1000 °C, implicando además que los hornos deban ser sometidos a un mantenimiento relativamente constante, generando así un costo operativo adicional al gasto energético que se realiza. Adicionalmente, en vista de que los métodos a escala industrial generan productos secundarios, es necesario aplicar procesos de separación para obtener etileno con un adecuado grado de pureza, lo cual incrementaría el costo de producción. Sin embargo, por la elevada importancia comercial y elevada utilidad del etileno en la industria, tales gastos serían compensados, si bien se sigue trabajando en alternativas más eficientes y con costos de operación menores.

En tal contexto, la deshidrogenación oxidativa del etano constituye una alternativa de gran importancia en el sector industrial, por los enormes beneficios económicos y productivos que significaría su inserción en el mercado. De esta manera, la ejecución del presente proyecto está justificada por su implicancia en el desarrollo y mejora del proceso de deshidrogenación oxidativa, además de que permitiría sentar las bases para posteriores estudios relacionados con la utilización del sistema Ni-Ga soportado en alúmina.

V.2. Justificación Social

La ejecución del trabajo de investigación permitirá obtener una mayor comprensión del comportamiento de los sistemas Ni-Ga soportados en alúmina y contribuirá a mediano o largo plazo a la reducción de los costos energéticos en la producción de etileno, producto que sirve como materia prima para la elaboración de artículos de uso doméstico y otros sectores de consumo masivo. Esto reduciría el costo de tales productos, así como otros derivados, significando un mayor bienestar para la población en general. Adicionalmente, el menor gasto energético y la menor emisión de gases contaminantes implicarían un

enorme beneficio para el medio ambiente, por lo que este proyecto apuesta por tecnologías sostenibles.

VI. HIPÓTESIS

El problema que se plantea en este trabajo de investigación es el de transformar el etano en etileno mediante deshidrogenación catalítica sobre óxidos de Ni modificados con Ga y soportados sobre γ -Al₂O₃. La utilización de un soporte como γ -Al₂O₃ para el catalizador de Ni-Ga permitirá mejorar tanto la eficiencia como la selectividad del proceso de deshidrogenación del etano, debido a la mayor cantidad de sitios activos disponibles al usar dicho soporte, como lo han sugerido algunos trabajos ⁴⁷⁻⁵⁴. Por otro lado, Haibo Zhu et al. ⁴⁴ afirman que la adición de metales a la red de NiO mejorara la selectividad del etileno, debido a que conlleva a una modificación estructural del NiO haciéndolo menos estequiométrico, es decir, que la inserción de metales de transición permitirá disminuir el número de agujeros (h⁺) localizadas en la red ($O^{2-} + h^+ \rightarrow O^{\bullet}$). Esto conlleva a la siguiente pregunta ¿La adición de galio permitirá reducir los agujeros (h⁺)? Y ¿Qué porcentaje sería óptimo para cubrir la monocapa del soporte? Así mismo se menciona que los oxígenos nucleofílicos mejoran la selectividad hacia etileno, sin embargo ¿Influirá el porcentaje de galio en la selectividad? Y ¿Cuál sería el porcentaje necesario de óxido metálico para tener buena selectividad a etileno en la reacción ODH del etano?; para responder esta pregunta se pretende estudiar el NiO con distintos porcentajes de promotor (Galio). Este proyecto se propone realizarlo en un microreactor de lecho fijo en línea con un cromatógrafo de gases, que está actualmente en operación en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNI, por lo que resulta totalmente factible su ejecución.

VII. OBJETIVOS

VII.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores basados en óxidos mixtos Ni-Ga básicos y soportados sobre alúmina (γ -Al₂O₃) en la deshidrogenación oxidativa de etano para la producción selectiva de etileno.

VII.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los catalizadores basados en óxidos mixtos Ni-Ga básicos por el método de co-precipitación.

- Sintetizar catalizadores basados en óxidos mixtos Ni-Ga soportados sobre alúmina mediante el método de impregnación, modificando las relaciones másicas de Ni/Ga y la carga metálica sobre el soporte.
- Caracterizar los catalizadores de Ni-Ga (másicos y soportados) usando diversas técnicas tales como: Adsorción-desorción de N₂ (Método BET), Reducción a temperatura programada (TPR), Análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia laser Raman (LRS), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar la actividad para una relación de tiempo de contacto (W/F) fijo y selectividad a etileno para diferentes tiempos de contacto (W/F) de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) para la obtención del etileno.

VIII. IDENTIFICACIÓN DEL APOORTE CIENTÍFICO

Debido a que el sistema Ni-Ga soportado sobre γ -Al₂O₃ aún no ha sido estudiado, la ejecución del presente proyecto permitirá tener un mayor entendimiento de tales sistemas y sentaría las bases para la realización de estudios posteriores en los que se investigue la aplicación de materiales de alta selectividad a etileno.

IX. GENERALIDADES

IX.1. Catálisis heterogénea

La catálisis describe fenómenos muy diversos, los cuales implican procesos en los que la velocidad de una reacción se incrementa mediante un agente llamado catalizador, el cual actúa sin ser consumido en el proceso global. Dentro de este concepto se encuentra el de catálisis heterogénea, que viene siendo de suma importancia para la economía mundial, ya que permite convertir materias primas en productos valiosos como el etileno. Por ejemplo, los catalizadores heterogéneos tienen diversas aplicaciones en las industrias química, alimentaria, farmacéutica, automotriz y petroquímica⁵⁵. De hecho, la investigación al respecto de esta rama de la catálisis, continúa evolucionando debido a que los catalizadores permiten abordar los problemas medioambientales y energéticos que enfrenta nuestra sociedad industrializada. Los catalizadores pueden tomar muchas formas:

agua, ácidos, bases, iones, radicales, complejos organometálicos, enzimas, metales y óxidos; se puede observar en la siguiente **figura N°2 y N°3**, los ejemplos mencionados ⁵⁶
57 58.

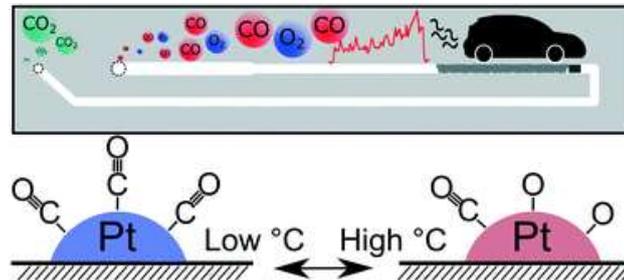


Figura N°2. Catalizadores de Pt soportados sobre γ -Alúmina para contrarrestar temas ambientales ⁵⁹.

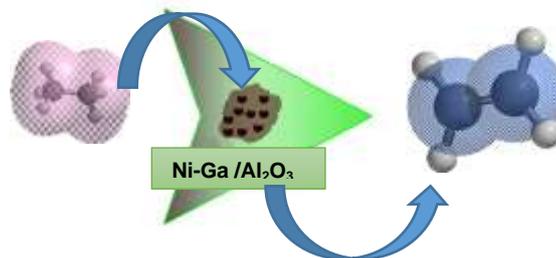


Figura N°3. Catalizadores de Óxidos mixtos (Ni-Ga/ γ -Alúmina) para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno con sus respectivas densidades electrónicas.
Elaboración propia.

Por otro lado, las reacciones químicas de la catálisis heterogénea que se producen entre las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador, son procesos más complejos debido a que el catalizador no está uniformemente distribuido, el ciclo completo consta de los siguientes pasos consecutivos ⁵⁵.

- 1- La difusión intraparticular de las sustancias reaccionantes, desde los poros hacia los sitios activos.
- 2- Adsorción de las sustancias reaccionantes en sitios activos.
- 3- Reacciones de superficie que implican la formación o conversión de diversos intermedios adsorbidos, incluyendo posiblemente etapas de difusión superficial.
- 4- Desorción de las sustancias formadas sobre el sitio activo.
- 5- Difusión intraparticular de las sustancias formadas, a través de los poros.
- 6- Difusión de las sustancias formadas a través de la capa límite que rodea a la partícula del catalizador.

Los pasos 1-2 y 5-6 corresponden a procesos de transferencia de masa desde la partícula hacia sus poros y viceversa; y los pasos 3, 4 y 5 implican fenómenos químicos que comprenden la transformación química como se ilustra en la **figura N°4**.

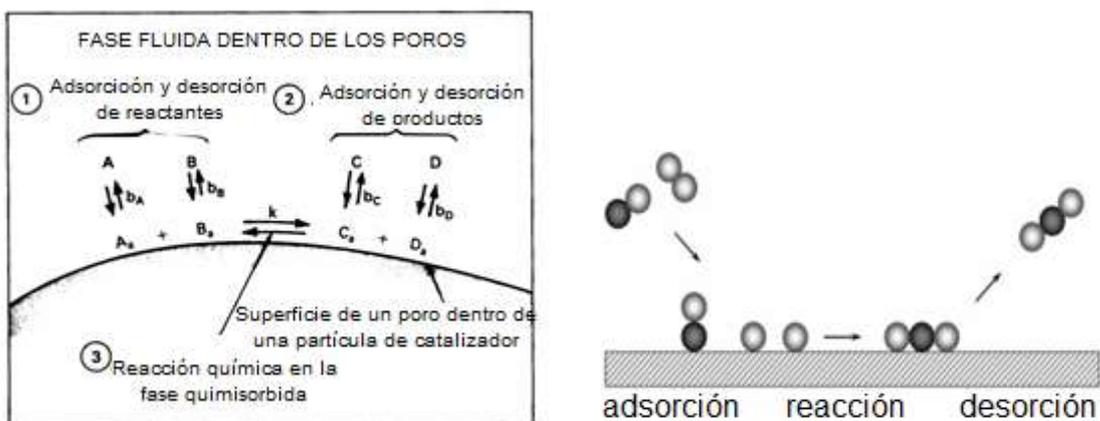


Figura N°4. Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea, donde se muestra los procesos fisicoquímicos de la partícula hacia los poros ⁶⁰.

IX.2. Propiedades de un catalizador

Un catalizador a nivel industrial debe presentar las siguientes características: ser regenerable, dar resultados reproducibles, tener propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación, ser térmicamente estable, tener un costo de producción bajo y presentar características morfológicas adecuadas. Además de ello los catalizadores deben presentar características fundamentales como actividad, selectividad y estabilidad (química)⁶¹.

IX.2.1. Actividad

La actividad se refleja en la productividad siendo directamente proporcional (mayor actividad = mayor productividad), en condiciones de operaciones suaves, a la temperatura, lo cual hace que mejore la selectividad y estabilidad si la termodinámica es favorable⁵⁵.

IX.2.2. Selectividad

La selectividad se relaciona con los rendimientos del producto deseado minimizando las reacciones indeseables competitivas y consecutivas. Como ejemplo podemos ver en la **figura N°5**, la reacción ODH del etano que se requiere debe ser selectiva a etileno ⁵⁵.

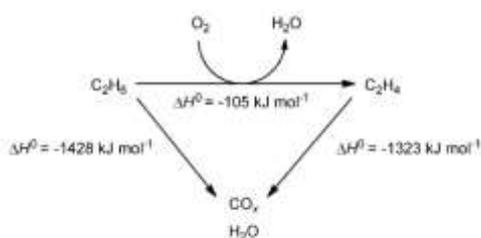


Figura N°5. Reacción de deshidrogenación oxidativa de etano y reacciones secundarias asociadas⁴.

IX.2.3. Estabilidad

Si un catalizador presenta buena estabilidad, cambiará lentamente durante su participación en la reacción en condiciones de continuo uso y regeneración⁵⁵. Por eso, la preparación debe condicionarse para crear condiciones apropiadas de estabilidad térmica en tiempos prolongados.

IX.3. Tipos de los catalizadores

Con el fin de satisfacer las necesidades económicas de un catalizador industrial que presenta propiedades fundamentales, se emplean tres tipos estructurales diferentes de catalizador sólido, dependiendo de su composición⁵⁵.

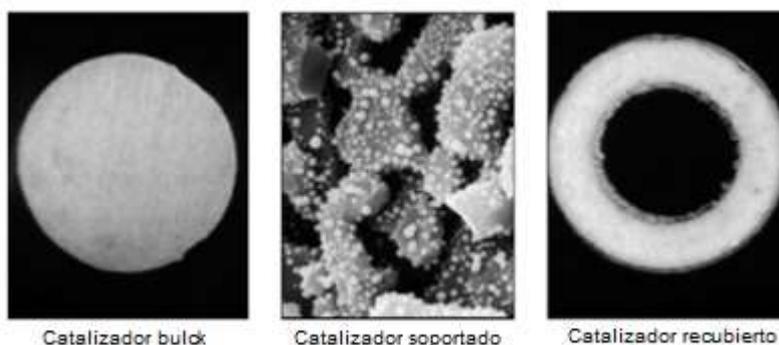


Figura N°6. Tipos de catalizadores heterogéneos⁵⁵.

Estos tres tipos de catalizadores heterogéneos que se muestran en la **figura N°6** se pueden fabricar en muchas formas y tamaños diferentes. Con el uso de reactores de lecho fijo, las formas físicas que adoptan los catalizadores son: esferas, gránulos, anillos, y panales.

IX.4. Catalizadores empleados en la deshidrogenación oxidativa de etano

Puesto que el etano es uno de los componentes principales del gas natural, existe un gran interés por convertir esta especie (así como otros alcanos ligeros) en compuestos orgánicos de importancia industrial, mediante un proceso como la ODH, el cual es un proceso técnico y económicamente más favorable que el craqueo por vapor. Los diversos catalizadores, utilizados en la ODH tienen un desafío en la obtención de rendimientos significativos del producto deseado. Estos catalizadores se dividen en tres grupos ⁶²:

- 1- Materiales que contienen metales nobles.
- 2- Óxidos metálicos simples o mixtos másicos.
- 3- Óxidos metálicos soportados.

Los catalizadores basados en óxidos metálicos adsorben significativamente hidrógeno y muestran actividad útil para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, tal como se aprecia en los ejemplos de la **tabla N°2**. También se ha considerado el uso de óxidos metálicos soportados. M. Hurtado et al. ³⁶ estudió la ODH de etano soportados en γ -Al₂O₃ (M = Ni y Fe) y sus constituyentes en el rango de temperatura de 673 a 773 K. Bajo las mismas condiciones de reacción, los óxidos binarios mostraron selectividades a etileno superiores a los óxidos simples ⁴¹.

Tabla N°2. Clasificación de catalizadores sólidos en función de las reacciones en las que son utilizados ⁶².

| Clases de solidos | Familia de reacciones | Ejemplos |
|---|--|---|
| 1.- Metales (conductores) | Hidrogenación | Fe, Co, Ni |
| | Deshidrogenación | Ru, Rh, Pd |
| | Hidrogenólisis | Ir, Pt |
| | Oxidación (síntesis de NH ₃) | Ag, Cu |
| 2.- Óxidos metálicos y sulfuros (semiconductores) | Oxidación | NiO, CuO, ZnO |
| | Reducción | CoO, Cr ₂ O ₃ |
| | Deshidrogenación | V ₂ O ₅ , MoO ₃ |
| | Hidrogenación | WS ₂ , MoS ₂ |
| | Desulfuración | Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ |
| 3.- Óxidos aislantes | Hidratación | Zeolitas |
| | Deshidratación | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ |
| | Isomerización | SiO ₂ -MgO |

IX.5. Óxido de Níquel (II)

El óxido de níquel es un óxido básico cuya fórmula química se representa como: NiO, de esta manera adopta una estructura cúbica centrada en las caras (CCC), de forma similar al NaCl, tal como se muestra en la **figura N°7**. El NiO estequiométrico es un aislante magnético que presenta un *band-gap* de 4,3 eV y el NiO no estequiométrico puede ser un semiconductor de tipo p o n, dependiendo de si tiene vacancias de oxígeno o níquel. La no estequiometría está acompañada por un cambio de color del sólido: el NiO estequiométrico presenta un color verde mientras que el NiO no estequiométrico es de color negro⁶³.

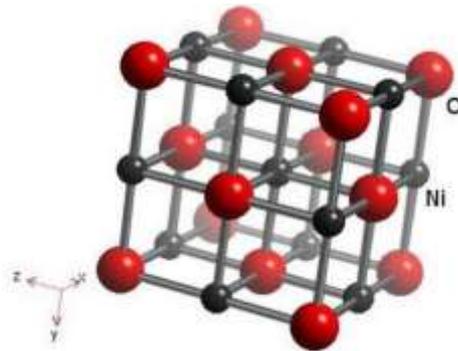


Figura N°7. Estructura cristalina del NiO⁶⁴.

IX.6. Óxido de galio (III)

El óxido de galio ha sido tema de investigación debido a que forma parte de la familia de los óxidos semiconductores transparentes (TSO). Este óxido anfótero presenta polimorfos α , β , γ , δ y ϵ , isoestructurales con los de la alúmina, siendo el más estable el de estructura monoclinica (β) con grupo espacial C2/m. Las formas polimórficas, Ga(OH)₃ y sus compuestos son amorfas⁶⁵.

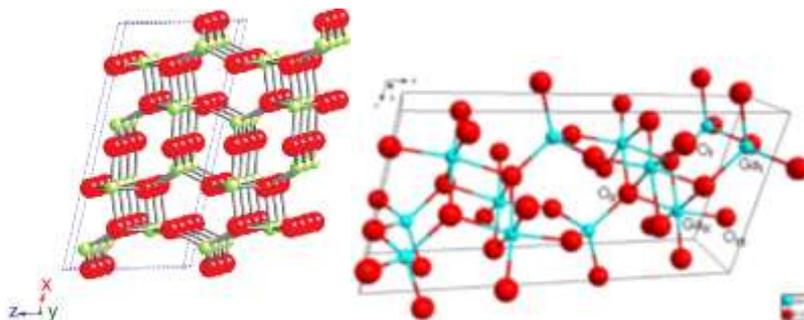


Figura N°8. Estructura cristalina de la fase β del Ga₂O₃ (β -Ga₂O₃), vista frontal (izquierda) y vista lateral (derecha)⁶⁶.

IX.7. Uso de soportes

El soporte del catalizador desempeña un papel importante para los catalizadores metálicos y óxidos metálicos, aumentando la dispersión de las partículas constituyendo estos centros catalíticamente activos. En general los materiales para ser usados como soportes deben presentar una elevada área superficial, estabilidad química y térmica. Los soportes pueden ser γ -alúmina (γ - Al_2O_3), sílica (SiO_2), titania (TiO_2) y entre otros⁵⁷.

IX.8. Óxido de aluminio (γ - Al_2O_3).

El óxido de aluminio, conocido como alúmina, es un material que se emplea en la catálisis heterogénea y principalmente se utiliza como soporte para fases catalíticamente activas por ejemplo el NiO, debido a sus propiedades de textura, tales como alta área de superficie y estabilidad térmica. La obtención de dicho óxido es a partir de la bauxita por el método de Bayer⁶⁷.

En la **figura N°9**, se representa un esquema que describe las rutas más relevantes de las transformaciones de fase de la alúmina durante la deshidratación conduciendo finalmente a la α - Al_2O_3 , siendo este el polimorfo termodinámicamente estable.

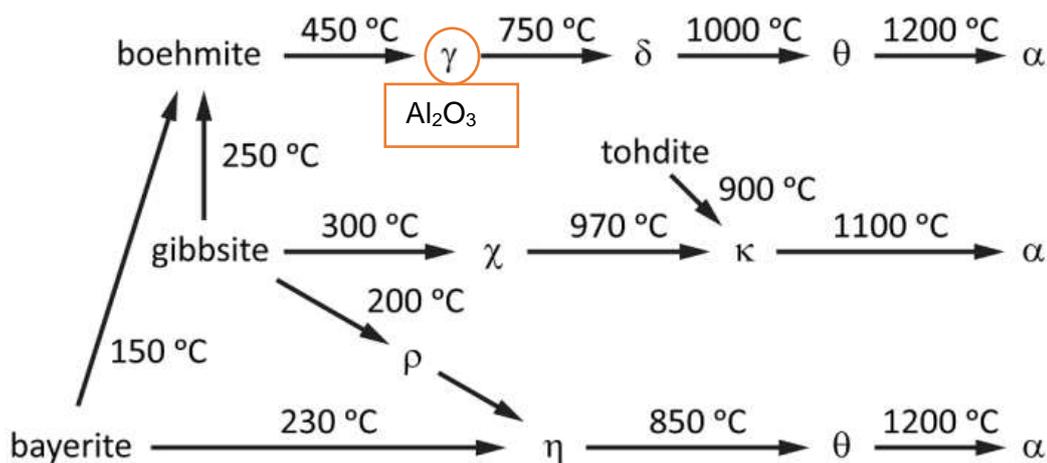


Figura N°9. Rutas para las transformaciones de fase de la alúmina⁶⁸.

IX.9. Gas natural en Perú y sus composiciones

El gas natural se forma a partir de la materia orgánica que proviene de restos de plantas y microorganismos de épocas antiguas siendo así un combustible fósil⁶⁹. El consumo total

del gas natural a nivel nacional se encuentra creciendo a lo largo de los años, como se muestra en la **figura N°10**, la demanda de combustibles en el año 2003 antes de Camisea el gas natural solo demandaba un 5,7% frente a otros combustibles, y en el año 2009 después de Camisea el gas natural aumento significativamente la demanda a un 27,1%, los datos estadísticos son extraídos de la matriz energética nacional, teniendo como fuente al ministerio de energía y minas⁷⁰.

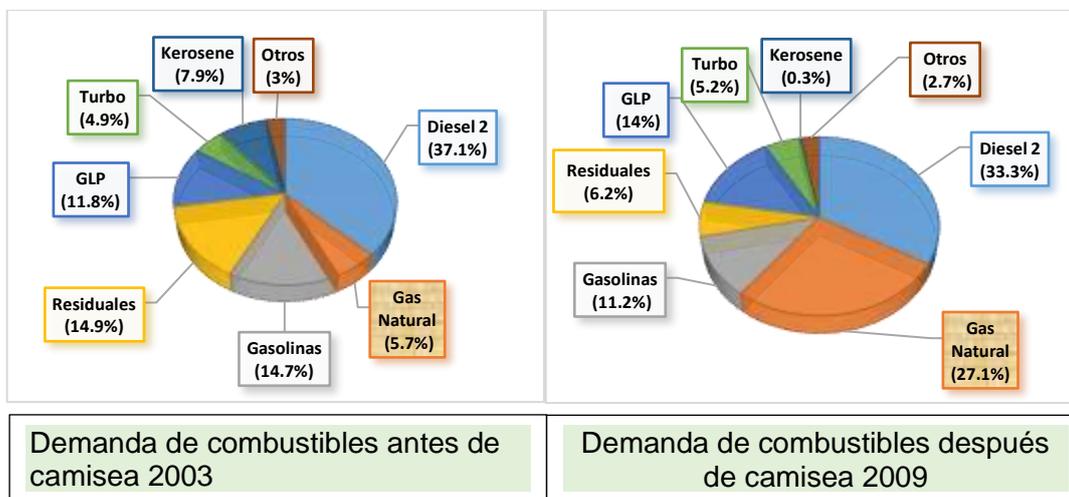


Figura N°10. Estadística de los combustibles antes y después de Camisea elaboración propia.

El gas natural a nivel internacional se ha vuelto cada vez más importante en el comercio, siendo el segundo producto energético más grande representado un 8,7% del Dow Jones Commodity Index (DJCI). El consumo total de gas en el mundo ha aumentado de 74 cuatrillones Btu del año 1992 a 128 cuatrillones de Btu al 2015⁷¹. Así la producción también se está incrementando considerablemente en el mundo. Veamos, con base así la estadística a nivel latinoamericano. Los datos que se reportan provienen del Annual Statistical bulletin 2018 de la organización de países exportadores de petróleo (OPEC)⁷². Siendo argentina con mayor producción obteniendo 38 mil millones de metros cúbicos en el 2017. Perú se ubica en el puesto 6 a nivel Latinoamérica, llevando ventaja considerable a Colombia. Nuestro país ha avanzado en el desarrollo energético haciendo que el gas se reemplace al petróleo abasteciendo a varias empresas industriales tales como vidrio, alimentos y textil, y a los pobladores de lima e Ica.

Tabla N°3. Producción de Gas Natural a nivel de América Latina, en el año 2017⁷².

| Ranking | América latina Producción del Gas 2017 (millones de metros cúbicos) | | |
|---------|---|---------------|---------------|
| | País | año | |
| | | 2016 | 2017 |
| 1 | Argentina | 38,210 | 38,201 |
| 2 | México | 41,227 | 36,216 |
| 3 | Venezuela | 27,718 | 29,793 |
| 4 | Brasil | 20,620 | 23,692 |
| 5 | Bolivia | 20,800 | 20,209 |
| 6 | Perú | 14,000 | 12,901 |
| 7 | Colombia | 11,100 | 10,290 |
| 8 | Chile | 1,229 | 1,222 |
| 9 | Ecuador | 530 | 463 |

La materia prima secundaria tales como el metano y etano son obtenidas del gas natural a través de diferentes procesos, de aquí la importancia del uso de etano en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos livianos. La composición del gas natural varía según los yacimientos. La industria del gas natural a nivel nacional se da con la extracción de los yacimientos de Camisea, en Cusco. Así se muestra en la **tabla N°4** la composición de 3 tanques de reserva del yacimiento de Camisea, donde se observa a los alcanos ligeros, metano (CH_4) y etano (C_2H_6), como moléculas gaseosas predominantes⁷³.

Tabla N°4. Composición Química del Gas Natural⁷³.

| <i>Elementos</i> | <i>Composición en porcentajes (%)</i> | | | <i>Promedio</i> |
|--|---------------------------------------|--------|--------|-----------------|
| <i>Nitrógeno (N_2)</i> | 0.55 | 0.99 | 0.73 | 0.76 |
| <i>Dióxido de Carbono (CO_2)</i> | 0.18 | 0.10 | 0.27 | 0.18 |
| <i>Metano (CH_4)</i> | 80.59 | 83.89 | 83.34 | 82.61 |
| <i>Etano (C_2H_6)</i> | 9.80 | 8.07 | 8.39 | 8.75 |
| <i>Propano (C_3H_8)</i> | 3.80 | 2.95 | 3.00 | 3.25 |
| <i>Butano (C_4H_{10})</i> | 1.70 | 1.26 | 1.28 | 1.41 |
| <i>Gasolina Natural</i> | 3.38 | 2.74 | 2.99 | 3.04 |
| <i>Total</i> | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

De acuerdo a la ley N° 29690 del Ministerio de Energía y Minas⁷⁴, la industria petroquímica se ve favorecida en el desarrollo del etano, donde se menciona los procesos de separación del etano a partir del gas natural y la obtención de etileno incluidos los productos fabricados, tales como: polímeros (polietileno y propileno), oxigenados (etilenglicol, acetaldehído, cetona y oxido de propileno) e intermediarios químicos importantes (etilbenceno y propionaldehído). Así como el siguiente esquema muestra los diversos productos obtenidos a través del etano⁷⁰.



Figura N°11. Esquema de productos fabricados a partir de la materia prima (etileno)⁷⁰

IX.10. Técnicas de caracterización utilizados en los trabajos de investigación

IX.10.1. Método BET (Adsorción-desorción de N₂)

La teoría BET se deriva de manera similar a la teoría de Langmuir (monocapa), donde la molécula se adsorbe en un sitio de superficie libre formando así la monocapa de tales especies, obteniendo un calor constante de adsorción Δh_1 , al mismo tiempo se adsorben capas adicionales encima de la monocapa con calores de adsorción equivalente al calor latente de la vaporización del gas Δh_L . La **figura N°12**, evidencia una representación de la formación de la monocapa y capas adicionales⁶¹.

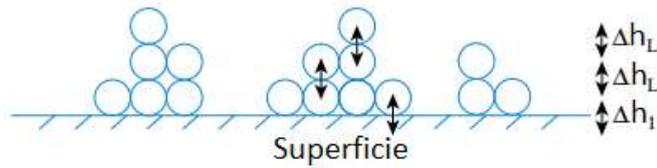


Figura N°12. Esquema de la formación de monocapa y multicapas ⁶¹.

Para la obtención del área específica se realiza el ajuste lineal de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción en el rango de presiones P/P_0 entre $<0,05$ a $0,33>$.

Los cálculos de área específica provienen de la ecuación BET

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)P/P_0}{V_m c} \dots (Ec. 1)$$

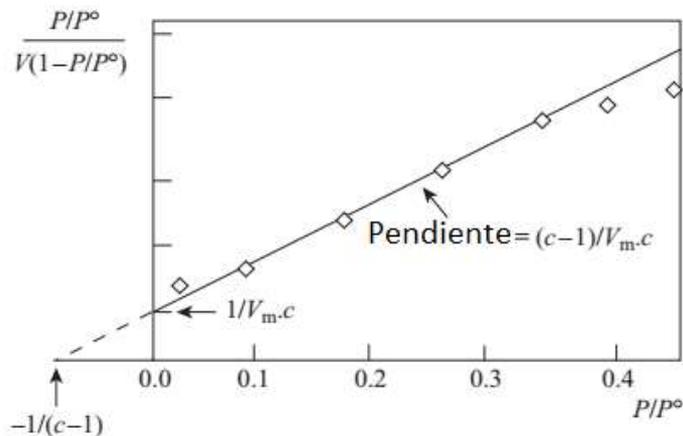


Figura N°13. Ploteo de la ecuación linealizada de BET ⁶¹.

Tomando el rango lineal de la isoterma se puede calcular el volumen de la monocapa (V_m) adsorbida de N_2 sobre la superficie. De la ecuación 1 se despeja la pendiente y el término independiente.

$$m = \frac{(c-1)}{V_m c} \dots (Ec. 2) \quad b = \frac{1}{V_m c} \dots (Ec. 3)$$

Reemplazando la ecuación 3 en 2 se tiene la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{1}{m + b} \dots (Ec. 4)$$

$$S_{BET} = V_m \times N_A \times A_{SM} \times 10^{-20} \left(\frac{m^2}{g}\right) \dots (Ec. 5)$$

$$S_{BET} = V_m \times 4.356 \left(\frac{m^2}{g} \right) \dots (Ec. 6)$$

Siendo:

V_m : Volumen de la monocapa.

A_{SM} : Área molecular del gas que se adsorbió en la superficie que tiene como valor $16,2A^{\circ 2}$

N_A : Numero de Avogadro $6,023 \times 10^{23}$

P/P_0 : Presión relativa

Un ejemplo, Hui et al.²³ Efectuó un estudio de distribución de superficie y tamaño de poro utilizando adsorción de N_2 , los resultados se evidencian en la **tabla N°5**. Meso-NiO-300 posee una distribución estrecha del tamaño mesoporo alrededor de 4,5 nm, un área elevada de $365,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 muestra un comportamiento típico de sorción tipo IV con un paso de llenado de poros bien definidos a $0,45 P/P_0$, que indica claramente la presencia de mesoporos en la muestra. El meso-NiO calcinado a una mayor temperatura ($450 \text{ }^{\circ}\text{C}$), muestra disminuciones en el área superficial, volumen de poro y la distribución de tamaño de poro se vuelve más dispersiva. Sin embargo, la naturaleza mesoporosa de esta muestra aún se conserva, como lo demuestra la histéresis en su isoterma de adsorción de N_2 . Esta técnica de fisisorción es muy importante, debido a que se pueden obtener datos físicos de los catalizadores empleando diversos métodos tales como BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller quien determina el área superficial y el de BJH que mide el tamaño de poro.

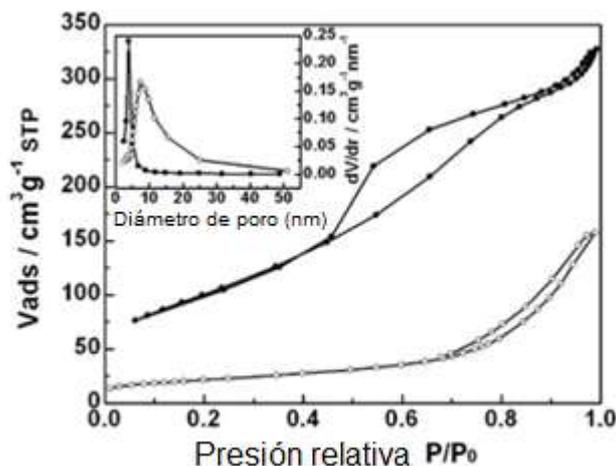


Figura N°14. Isothermas de N_2 y curvas de distribución del tamaño de meso-NiO-300(●) y 450(□).

Tabla N° 5. Propiedades físicas de catalizadores de NiO

| Catalizador | Área superficial (m ² g ⁻¹) | Tamaño (nm) | Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) | Tamaño de poro (nm) |
|--------------|--|-------------|--|---------------------|
| nano-NiO-hp | 25,1 | 17,8 | 0,18 | 24,8 |
| nano-NiO-sg | 118,2 | 7,8 | 0,2 | 5,3 |
| meso-NiO-300 | 365,5 | 2,1 | 0,51 | 4,5 |
| meso-NiO-450 | 76,9 | 8,9 | 0,25 | 11,5 |

IX.10.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la **figura N°15**, se muestra los perfiles de TPR del NiO másico y NiAl₂O₄⁷⁵, donde consiste en que cada pico representa un proceso de reducción distinto que involucra un componente químico particular del catalizador. La ubicación del pico en el perfil del TPR está relacionada con la naturaleza química y el entorno del componente químico, y el área refleja la cantidad de concentración del componente químico presente en el catalizador.

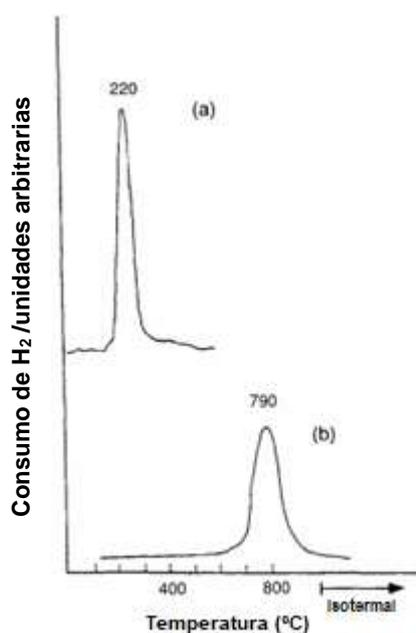


Figura N°15. (a) TPR del NiO. (b) TPR del NiAl₂O₄⁷⁵

El grado de reducción (α) se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{n_r}{n} = \frac{n_{H_2}}{n} \cdot \frac{Z}{2}$$

Donde:

n = cantidad de especies reducibles en moles

n_r =Cantidad de especies realmente reducidas en moles

n_{H_2} = Cantidad de hidrogeno consumido en moles

Z = Carga formal del ion metálico.

La termodinámica predice en qué condiciones se puede reducir un catalizador si el cambio de energía de Gibbs estándar (ΔG°) de la reducción es negativo para un numero de óxidos, indica que las reacciones son termodinámicamente factibles. Sin embargo, aún puede ser posible que la reducción proceda incluso cuando la ΔG° es moderadamente positivo. La siguiente ecuación muestra como depende de las presiones y la temperatura.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)$$

Donde:

ΔG : Cambio en la energía libre de Gibbs para la reducción;

ΔG° : Cambio en la energía libre de Gibbs para la reducción en condiciones; estándar.

n : Coeficiente de reacción estequiométrico;

R : constante de Gas;

T : temperatura;

p : presión parcial.

IX.10.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA), es un método de análisis térmico en el cual se evalúa la pérdida de masa en función al incremento de temperatura (a una tasa constante de cambio), o en función del tiempo (a una temperatura constante y/o con una pérdida constante de masa). Se producen dos tipos diferentes de transformaciones^{76,77}:

- Con pérdida de masa: desorción, pirolisis, deshidratación, deshidroxilación, evaporación y descomposición.
- Con ganancia de masa: hidratación, reacción y adsorción.

La **figura N°16**, muestra una pérdida de masa clásica (TGA) con la determinación de la curva derivada (DTG).

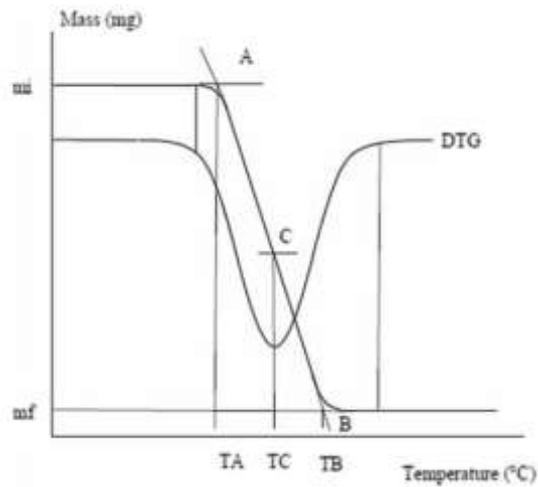


Figura N°16. Curva de pérdida de masa (TGA) con la curva derivada (DTG).

Si (mi) es la masa inicial y (mf) la masa final. La pérdida de masa es igual a (mi-mf) o (mi-mf)/mi en porcentaje.

En la **figura N°17** se muestra la descomposición térmica del hexahidrato de nitrato de Níquel (II) donde se realiza por etapas y se forman distintos tetrahidratos y dihidratos. La formación de la sal básica corresponde a una hidrólisis de nitrato y liberación de NOx de acuerdo a las siguientes reacciones ⁷⁸.

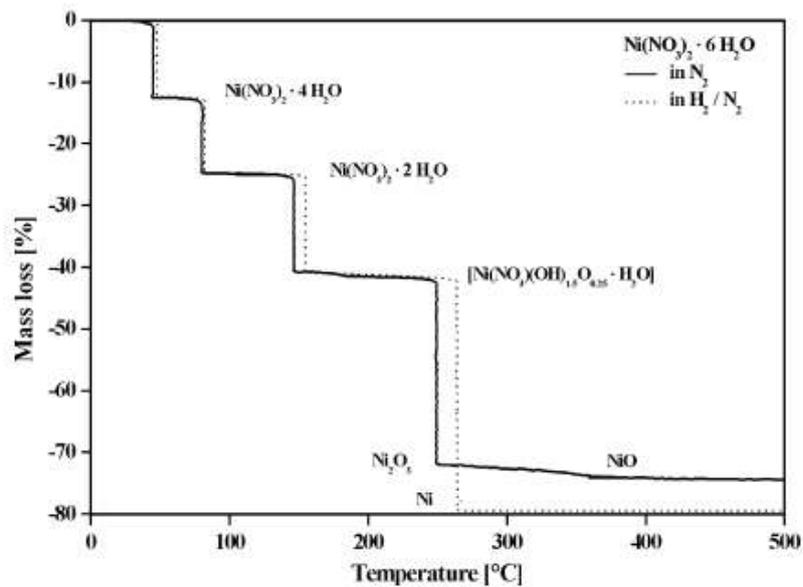
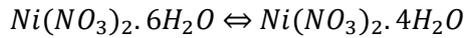


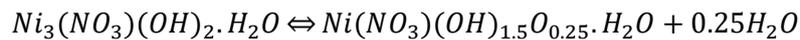
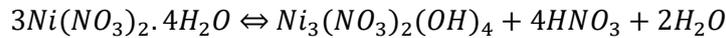
Figura N°17. Descomposición térmica (TG) de nitrato de níquel (II) hexahidratado en atmósfera inerte (N₂) y en atmósfera reductora (H₂/N₂-línea punteada)⁷⁷.

Tabla N°6. Etapas de descomposición térmica del nitrato de Niquel hexahidratado (II) en atmosfera N₂

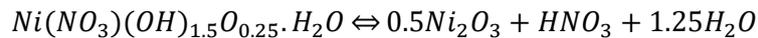
Separación del agua:



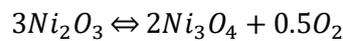
Descomposición parcial:



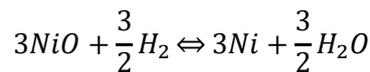
Descomposición:



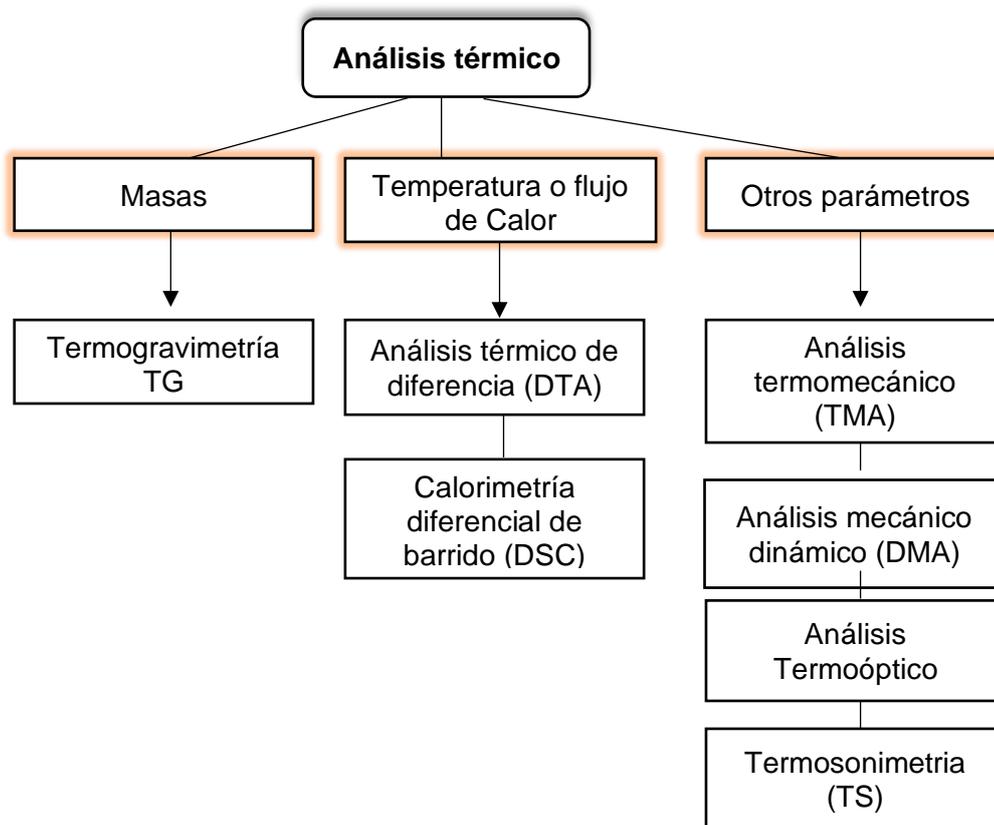
Descomposición de óxido a NiO:



Cuando se utiliza en una atmosfera reductora (H₂/N₂—10%H₂) el paso final será:



Este método analítico, presenta una amplia aplicación en estos últimos años pues permite evaluar la estabilidad de óxidos y conocer las condiciones térmicas de preparación de las muestras. Una técnica complementaria al TGA es el análisis térmico diferencial (DTA), donde se mide los cambios en el “contenido de Calor” en función del aumento de la temperatura. Otros métodos que se encuentra dentro de la definición implican el uso de cambios en el volumen o la presión del gas, cambios en el volumen sólido, cambios en la resistencia eléctrica, cambios en la transmisión o reflectancia ultravioleta, visible o infrarroja. Un resumen de estos métodos se presenta en el esquema N°1⁷⁶.



Esquema N°1. Métodos de análisis térmico⁷⁶.

IX.10.4. Espectroscopia Raman (LRS)

La espectroscopia Raman se fundamenta en un efecto de dispersión inelástica de fotones que nos brinda información química y estructural de todos los materiales o compuestos orgánicos e inorgánicos. El haz monocromático debe ser de alta intensidad (haz láser) para inducir la molécula en un estado de energía virtual como se ilustra en la **figura N°18**.

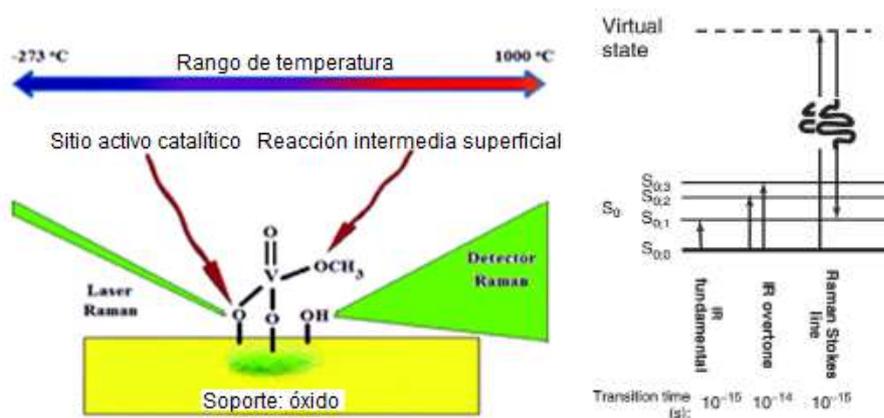


Figura N°18. Representación esquemática de las transiciones vibracionales.

El proceso de dispersión se observa esquemáticamente en la **figura N°19**. Donde se muestra que la mayoría de las moléculas se relajan directamente de regreso al estado fundamental, por lo cual se emite luz de la misma longitud de onda que la luz excitante y a esto se conoce como dispersión de Rayleigh. Solo un porcentaje muy pequeño de las moléculas excitadas se relajan de nuevo a un estado de vibración excitado, por lo tanto, los fotones emitidos tienen una energía menor que los fotones excitados se conoce como “líneas de Stokes”. Por otro lado, las moléculas que inicialmente estaban en un estado excitado, pueden relajarse regresando al estado fundamental, de tal manera que emite fotones de mayor energía que los excitantes de los cuales son llamados “líneas anti-Stokes”.

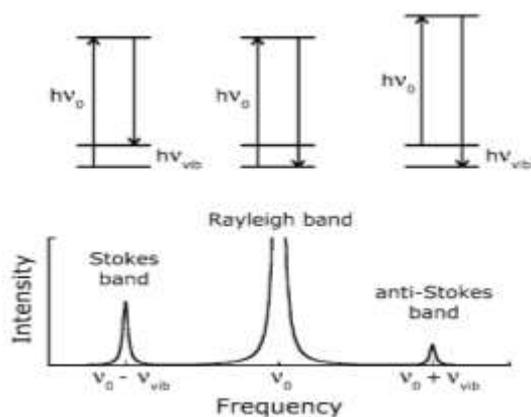


Figura N°19. Efecto Raman (banda Stokes y anti-stokes).

La instrumentación Raman debe ser capaz de eliminar la radiación dispersa de Rayleigh, mientras analiza la radiación dispersa débil de Raman. Este instrumento generalmente consiste en una fuente de excitación láser (UV, visible o IR cercano), óptica de recolección, un analizador espectral (monocromador o interferómetro) y un detector. La elección del material óptico y el tipo de detector dependerá de la longitud de onda de excitación láser empleada. En la **figura N°20**, se muestra un ejemplo de un monocromador Raman simple basado en rejillas simple basado en una matriz⁷⁹.

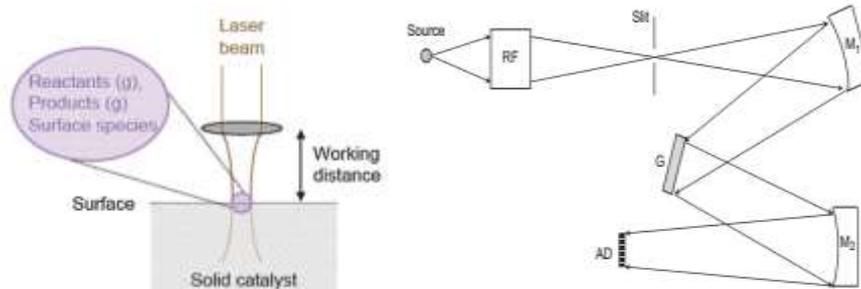


Figura N°20. Esquema simple de un instrumento Raman⁷⁹.

IX.10.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es uno de los instrumentos que se utiliza para el análisis de la morfología de microestructuras y caracterizaciones de la composición química. Aquí mencionaremos los principios básicos del equipo y mostraremos algunas micrografías de los catalizadores.

El SEM genera un haz de electrones altamente enfocado (se enfoca en un punto), donde ocurre dentro de una cámara de vacío que impacta la muestra, y además se escanea secuencialmente. Como se muestra en la **figura N°21**. Estos están diseñados principalmente para examinar superficies de materiales (como los microscopios de luz d reflexión).

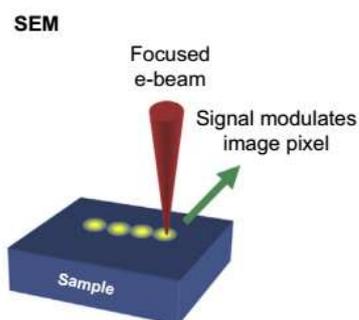


Figura N°21. Esquema del SEM.

La **figura N°22**, muestra el diseño típico de un SEM, que abarca la pistola de electrones, seguido de lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, una cámara de vacío que aloja la etapa de muestra y una selección de detectores para recoger las señales emitidas desde el espécimen.

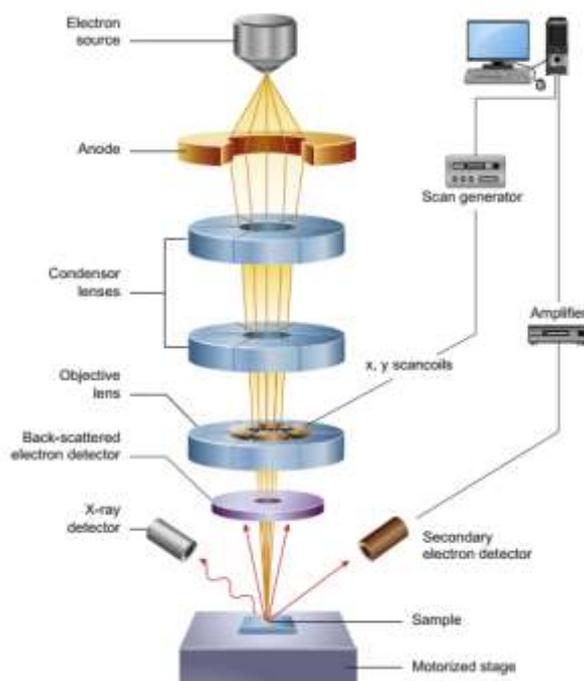


Figura N°22. Diagrama esquemático de las partes de un microscopio SEM.

IX.10.6. Difracción de rayos X (XRD)

Es una técnica empleada en diversos campos de la investigación, como la ciencia de materiales o ciencia médica, y consiste en la utilización de radiación X para estudiar la estructura cristalina de diversos materiales. Los rayos x consisten en radiación electromagnética de alta energía, cuya longitud de onda se encuentra en el rango de 10^{-3} - 10 nm y que se suele obtener usando tubos sellados, ánodos giratorios o fuentes de sincrotrón. En ese sentido, en la mayoría de los casos la radiación X se obtiene mediante un procedimiento de 3 pasos: (1) La generación de electrones mediante el calentamiento del filamento de algún material metálico (Que suele ser tungsteno) y (2) la aceleración de los electrones generados mediante la aplicación de un campo eléctrico y (3) la colisión de los electrones acelerados, con un material adecuado que permita la emisión de radiación X como resultado de dichas colisiones.

En cuanto al mecanismo por el cual se produce la radiación X, se tiene que los electrones incidentes inducen dos efectos que conducen a ello. En primer lugar, se tiene que cuando los electrones colisionan, la desaceleración que experimentan conduce a la emisión radiación Bremsstrahlung, la cual consiste en radiación X con una distribución amplia y continua de longitud de onda. En segundo lugar, la colisión de los electrones con el material objetivo también puede conducir a la ionización de los átomos de este último, mediante la expulsión de electrones de capas internas, lo cual a su vez origina que los electrones de

capas más externas “saltan” hacia las posiciones vacantes, liberando radiación X en el proceso.

En términos generales la difracción de rayos X consiste en una dispersión elástica de los fotones incidentes (los cuales deben ser monocromáticos, es decir, tener una misma longitud de onda), por los átomos de un material cristalino. Luego de la dispersión, los rayos que están en fase producen interferencias constructivas. La **figura N°23**, ilustra como dicho fenómeno permite determinar espaciamientos de red utilizando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots \dots$$

Donde:

λ : es la longitud de onda de los rayos X;

d : es la distancia entre dos planos adyacentes de la red;

θ : es el ángulo entre los rayos X entrantes y la fila de átomos;

n: es un numero entero (n=1, 2, 3,)

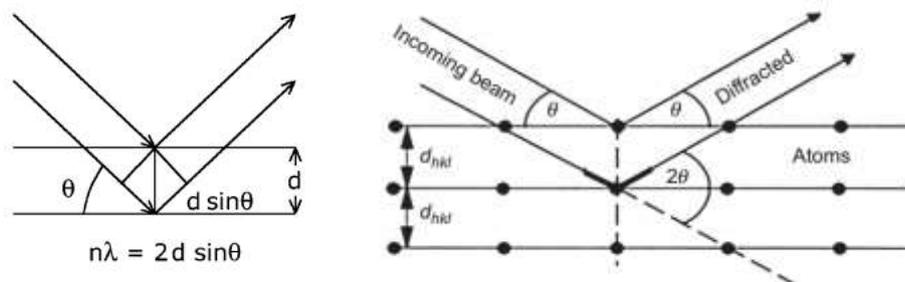


Figura N°23. Ley de Bragg.

La difracción de rayos X es una herramienta importante en el ámbito de la investigación (sobre todo en aquellas áreas que requieren la determinación o estudio de estructuras cristalinas), ya que proporciona información estructural, permitiendo, por ejemplo, determinar parámetros microestructurales como el tamaño de cristalita en una muestra de polvo (catalizador). Muchas propiedades físicas de un material están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, ya que en los bordes de grano hay dispersión de electrones de conductividad, frenaje de dislocaciones y etc. Relacionando el tamaño de grano con la conductividad eléctrica (a mayor tamaño de grano, menor conductividad eléctrica.)

El patrón XRD de una muestra en polvo se mide con una fuente de rayos X estacionaria (generalmente Cu K α) y un detector móvil, que escanea la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo 2 θ entre los haces entrantes y difractados.

Para determinar el tamaño de cristalita, se puede emplear la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el tamaño del cristal con el ancho de línea:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

L: es una medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular al plano reflector;

λ : es la longitud de onda de rayos X;

β : es el ancho de pico;

θ : es el ángulo entre el haz y la normal en el plano reflectante;

K: es una constante

IX.10.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis químico de materiales sólidos con espectroscopia electrónica se basa en el análisis de energía de electrones secundarios que se emiten como resultado de la excitación de fotones, electrones, iones o neutros. Las características principales de las técnicas son:

- Detección de todos los elementos excepto hidrogeno y helio.
- Detección de estados de enlace químico.
- Profundidad de información en la región nanométrica.

Los métodos más importantes que se emplean en los instrumentos analíticos de superficie comerciales son la espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS), a menudo utilizada en el término “espectroscopia electrónica para análisis químico” (ESCA) y espectroscopia electrónica auger (AES). Los componentes básicos de un instrumento AES o XPS consta de una cámara de acero inoxidable basada en ultra alto vacío (UHV) que contiene la muestra, el analizador de energía electrónica y el sistema de detección, una pistola de electrones para AES o una fuente de rayos X (con o sin monocromador) para XPS, y una pistola de iones para limpieza de muestras y para el perfilado de profundidad. Fuera del sistema UHV hay dispositivos con el software de adquisición y procesamiento de datos. Todos estos componentes se muestran esquemáticamente en la **figura N°24**.

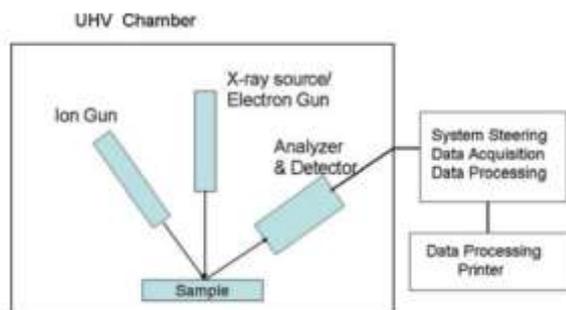
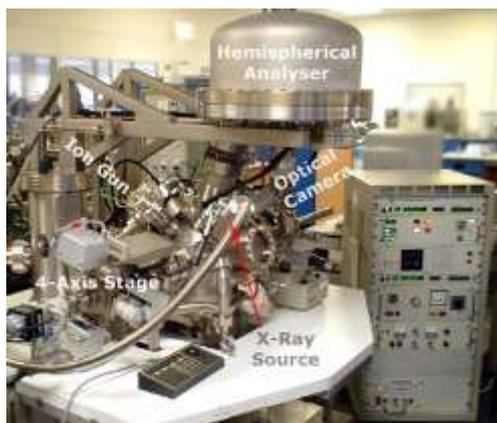


Figura N°24. Componentes básicos de un instrumento XPS.

En XPS, la superficie de una muestra se irradia con fotones de energía característica (generalmente radiación de Mg K α). Estos fotones interactúan directamente con los electrones centrales de los átomos de la muestra. Como resultado, se crean estados ionizados y se emite un fotoelectrón con una energía cinética dada aproximadamente por la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace, tal como se muestra en la siguiente ecuación.

$$E_k = h\nu - BE - \Phi$$

Siendo:

E_k = Energía cinética.

$h\nu$ = Energía del fotón.

BE = Energía de enlace o ligadura.

Φ = Función de trabajo que depende tanto del espectrómetro como del material.

El espectro fotoelectrónico medido es una indicación directa de las energías de enlace de los diferentes niveles de electrones atómicos y, a menudo, está directamente calibrado en eV de energía de enlace, cuanto menor es la energía cinética, mayor es la energía de enlace.

Los espectros XPS no solo proporcionan información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo. Cabe señalar que los fotoelectrones producidos en XPS son capaces de pasar a través de 1 a 10nm lo cual hace que las aplicaciones sean a nivel superficial. En la **figura N°25**, se muestra un espectro típico de baja resolución, donde se representa la intensidad (CPS) versus Binding energy (eV).

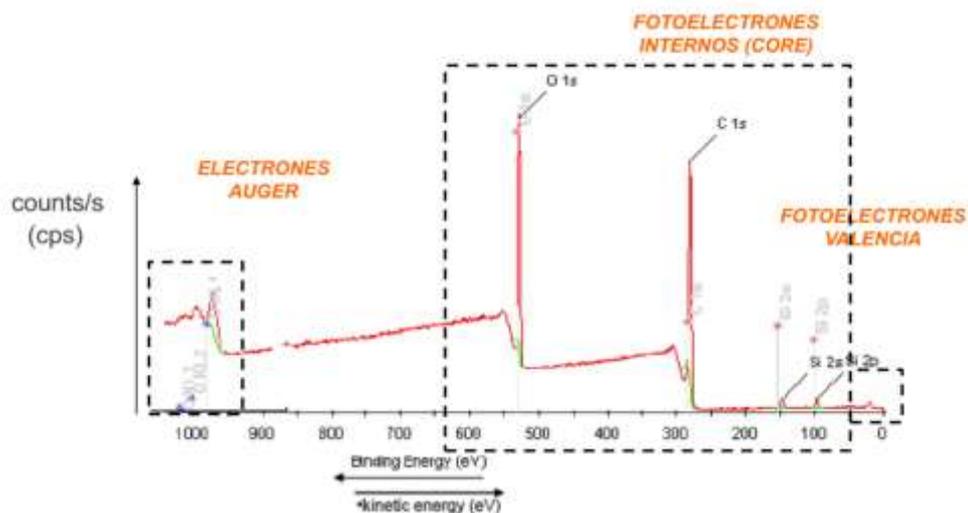


Figura N°25. Espectro de barrido amplio (Survey) XPS.

X. SECCIÓN EXPERIMENTAL

X.1. Materiales de partida

Se utilizaron como producto básico nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma A. 99,99%) y nitrato de galio $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma A. 99,99%) como precursores metálicos para la síntesis de los catalizadores másicos y soportados. Para los óxidos soportados se empleó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un área superficial de $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Sigma A. 99,99%). Para los óxidos másicos (sin soporte), como agentes precipitantes, se utilizaron microperlas de NaOH (Merck 99,99%) y una solución amoniacal/etanólica al 50% (v/v) preparada con NH_3 al 25 %wt. Para toda la síntesis se utilizó agua miliQ como solvente presentando una conductividad de 0.054 uS a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

X.2. Equipos

Los equipos fueron utilizados para la preparación, caracterización y para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores.

X.2.1. Equipos para la preparación

- Plancha con agitación
- Rotavapor
- Conductímetro

X.2.2. Equipos de caracterización

- Sorción de N₂ (método de BET)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Espectroscopia laser Raman (LRS)
- Difracción de rayos X (XRD)
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

X.2.3. Equipos para el análisis de la actividad catalítica

- Cromatógrafo de gases (VARIAN GC HP-450) acoplado a un reactor de lecho fijo.



Figura N°26. Equipo Acoplado, Reactor (Izquierda) y CG (Derecha) ubicado en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería.

X.3. Metodología

El desarrollo experimental de la tesis se dividió en los siguientes componentes:

1. Procedimiento general.
2. Síntesis de los catalizadores mixtos basados en óxidos de Ni-Ga másicos.
3. Síntesis de los catalizadores mixtos basados en óxidos de Ni-Ga soportados sobre gamma alúmina (γ -Al₂O₃).
4. Caracterización de los catalizadores para monitorear su estructura mediante diversas técnicas.

5. Ensayos catalíticos con los catalizadores en la deshidrogenación oxidativa del etano.

X.4. Procedimiento

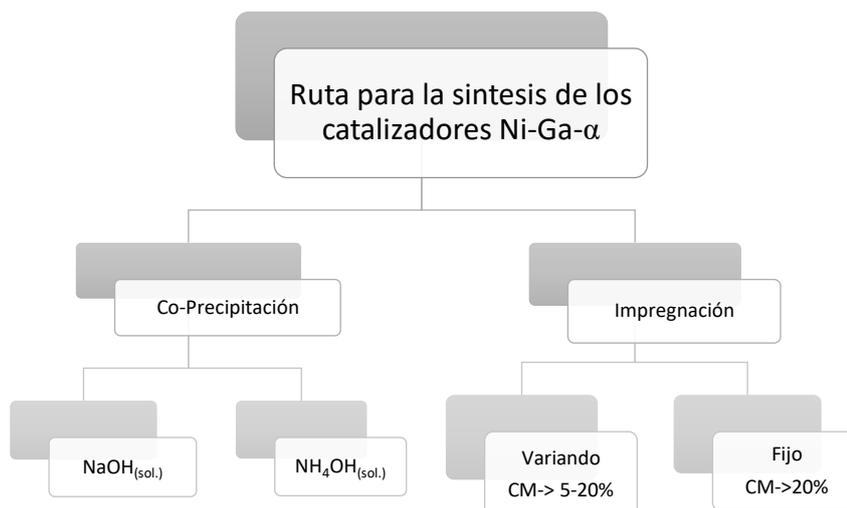
Los catalizadores basados en óxido de Ni-Ga máxicos y soportados fueron sintetizados por los métodos de co-precipitación e impregnación respectivamente.

La síntesis de los catalizadores máxicos se realizó de acuerdo a lo reportado por Boukhlouf et al.⁸⁰, quienes emplearon el método de co-precipitación⁸¹. En esta tesis se realizó una comparación entre los agentes precipitantes NH_4OH y NaOH , con la finalidad de evaluar la posible interferencia de iones Na^+ y comparar los resultados obtenidos con aquellos de los catalizadores soportados. Los agentes precipitantes se disolvieron en una solución etanólica, de acuerdo a lo reportado por Zheng et al.⁸², quienes mencionan que el uso de esta solución es necesario para evitar la hidrólisis de la sal nitrato de galio, ya que el empleo de soluciones acuosas tiende a producir mezclas de polimorfos de dicho metal.

La síntesis consistió en la adición lenta de los agentes precipitantes a la solución metálica bajo agitación, donde se obtuvo un pH final de 8, la nueva solución se dejó envejecer por 3 h para luego secarlo y calcinarlo.

La síntesis de los catalizadores soportados sobre γ -alúmina se basó en lo reportado por Papageridis et al.⁸³, Heracleous et al.⁸⁴ y Tanimu et al.⁸⁵, autores que optaron por un método sencillo como el de impregnación. En este caso se prepararon dos series, la primera de las cuales consistió en una variación de la carga metálica en un rango de 5-20%, manteniendo la concentración del promotor (Galio) en un 10%, con fines de evaluar el efecto metal- soporte. En la segunda serie se mantuvo fija la carga metálica en un 20% y se varió la concentración del promotor (galio) en un rango de (2-10%), con la finalidad de evaluar el efecto promotor.

Es importante aclarar que el hecho de que se haya fijado un máximo de 20% para la carga metálica, se sustenta en lo reportado por autores como Bañares et al.⁸⁶ y Heracleous et al.⁸⁷, quienes propusieron distintos valores de dicho parámetro para cubrir la monocapa. En ese sentido, Bañares et al.⁸⁶ sostuvieron que se necesita un 25% de óxido metálico para cubrir la monocapa⁸⁶, mientras que Heracleous et al.⁸⁴ demostraron que la capacidad de dispersión de NiO sobre Al_2O_3 en la monocapa, oscila entre 13 y 20% de carga metálica de Ni, de acuerdo a caracterizaciones realizadas mediante espectroscopia de dispersión iónica, XRD y XPS.



Esquema N°2. Esquema de las rutas empleadas para la síntesis de los catalizadores másicos y soportados, elaboración propia.

X.4.1. Preparación de catalizadores Ni-Ga másicos

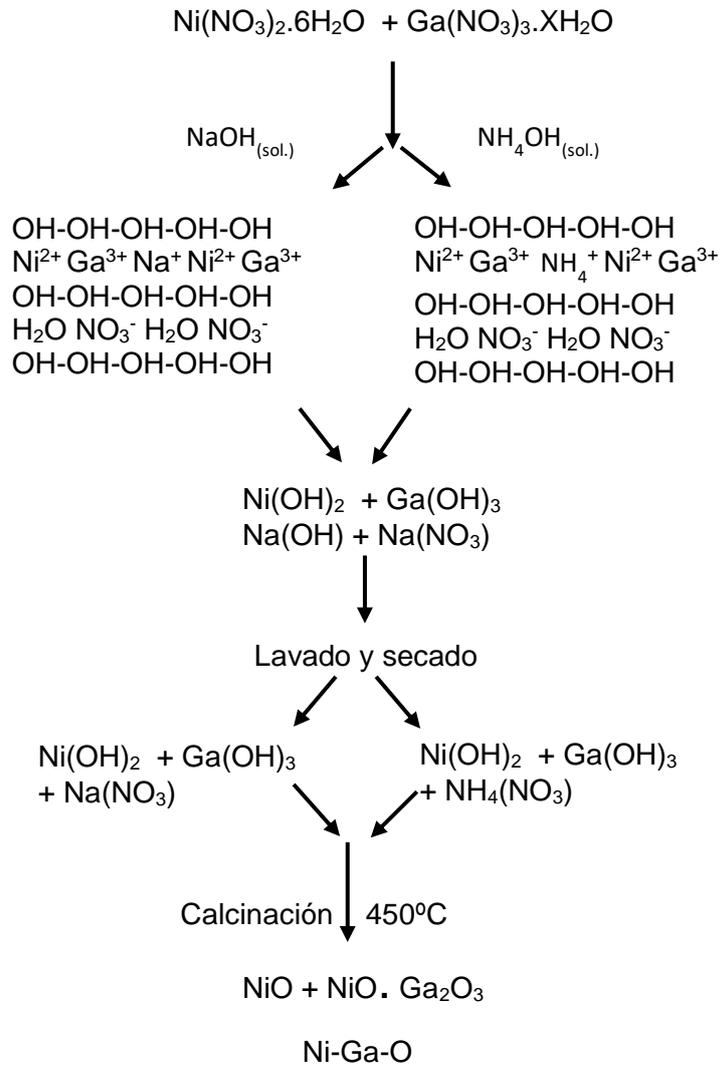
X.4.1.1. Precipitado con NaOH.

La síntesis de los catalizadores másicos se realizó mezclando los precursores de níquel y galio en una solución de 20 mL de solución etanólica (50% v/v-H₂O/C₂H₅OH) con las composiciones porcentuales mostradas en la **tabla N°7**. A cada solución se adicionó por goteo una cantidad estequiométrica de NaOH disuelto en 10 mL de solución etanólica, con una velocidad de precipitación lenta (a 1 mL min⁻¹), bajo una agitación de 300 rpm, hasta terminar el goteo, obteniéndose valores de pH de aproximadamente 8 (previamente determinado por titulación potenciométrica que se encuentra en el anexo). Al llegar a dicho punto, se observó la formación del precipitado de coloración turquesa, debido a la formación del hidróxido de níquel. Dicho procedimiento se puede apreciar en la **figura N°27**.

Los hidróxidos precipitados obtenidos se dejaron envejecer por 3 h, para luego ser filtrado al vacío utilizando papel Whatman #42 y luego se lavaron con 10 mL de solución etanólica, para finalmente secarlos a 110 °C por 12 h. Las muestras secas se calcinaron durante 5 h a 450 °C (determinado por TGA), utilizando una rampa de 5 °C min⁻¹.

Los óxidos másicos preparados se pueden apreciar en la **figura N°28**.

Co-precipitación



Esquema N°3. Esquema de la síntesis de los catalizadores másicos Ni-Ga, elaboración propia.

Tabla N°7. Composición porcentual de los catalizadores másicos, precipitados con NaOH.

| Catalizador | Ni (moles) | Ga (moles) | $\alpha = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Ni})$ | pH inicial | pH final |
|-------------|------------|------------|--|------------|----------|
| NiO-Ga-0.0 | 0,01032 | - | - | 5,2 | 8 |
| Ni-Ga-0.04 | 0,01032 | 0,00043 | 0,04 | 2,5 | 8 |
| Ni-Ga-0.06 | 0,01033 | 0,00066 | 0,06 | 2,4 | 8 |
| Ni-Ga-0.08 | 0,01032 | 0,00089 | 0,08 | 2,3 | 8 |
| Ni-Ga-0.10 | 0,01042 | 0,00115 | 0,10 | 2,3 | 8 |

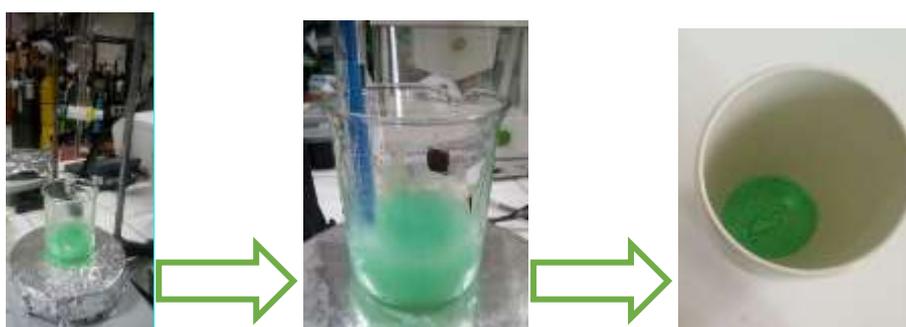


Figura N°27. Método de coprecipitación de Níquel y Galio con NaOH como agente precipitante.

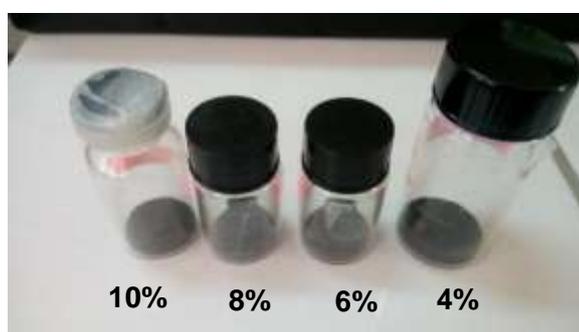
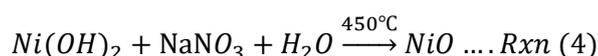
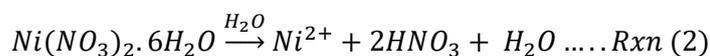


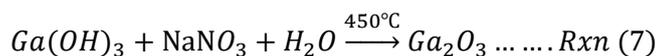
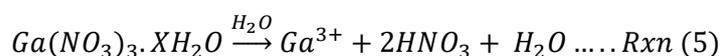
Figura N°28. Catalizadores de óxidos de níquel dopado con diferente porcentaje de galio (4, 6, 8 y 10%).

Reacciones que se atribuyen al método de preparación por co-precipitación para los catalizadores básicos son:

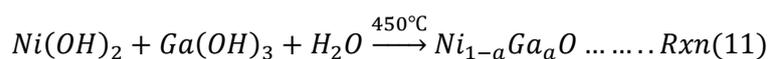
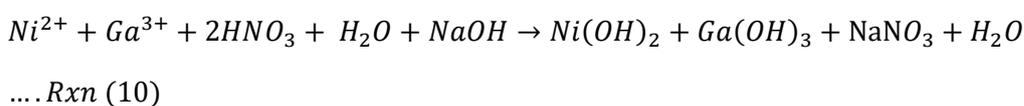
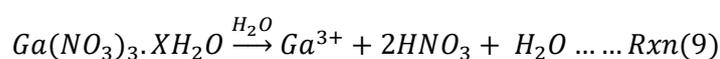
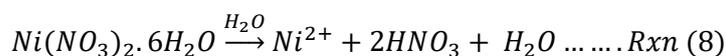
Para el NiO



Para el Ga₂O₃



Para el sistema mixto Ni-Ga:



X.4.1.2. Precipitado con amoníaco (NH₃)

La síntesis se realizó adicionando los precursores en 20 mL de solución etanólica (50% v/v-H₂O/C₂H₅OH), luego se llevó a una agitación de 300 rpm. Así mismo se añadió una cantidad estequiométrica de amoníaco concentrado, agente precipitante, por goteo lento (a 1 mL min⁻¹), donde se obtuvo un pH de 8. Luego se dejó envejecer 3 h para luego ser llevado al rotavapor para eliminar el solvente a 60 °C con una agitación de 50 rpm en un

tiempo de 30 min para luego filtrar al vacío y lavar con 10 mL con solución etanólica (50% v/v-H₂O/C₂H₅OH). Luego se secó a 110 °C por 12 h. Las muestras secas se llevaron a la mufla para ser calcinados a 450 °C con una rampa de 5 °C min⁻¹ por un tiempo de 5 h.



Figura N°29. Coprecipitación de Níquel y Galio con NH₃ (Hidróxido).

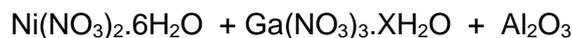
Tabla N°8. Composición porcentual de los catalizadores másicos precipitados con NH₃.

| Catalizador | Ni (moles) | Ga (moles) | a= Ga/(Ga+Ni) | pH inicial | pH final |
|-------------|------------|------------|---------------|------------|----------|
| NiO-Ga-0.0 | 0,01032 | - | - | 5,1 | 8 |
| Ni-Ga-0.06 | 0,01032 | 0,00066 | 0,06 | 2,3 | 8 |
| Ni-Ga-0.08 | 0,01032 | 0,00089 | 0,08 | 2,2 | 8 |
| Ni-Ga-0.10 | 0,01032 | 0,00115 | 0,10 | 2,2 | 8 |

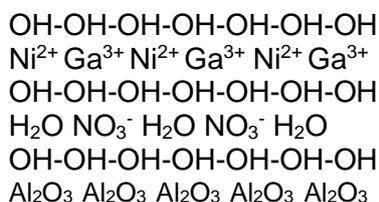
X.4.2. Preparación de catalizadores Ni-Ga soportados sobre γ -Al₂O₃

El componente activo (Ni-Ga- α) soportado sobre γ -Al₂O₃, es ventajoso debido a que hay mayor exposición del área superficial (BET). La impregnación es el método más simple para el desarrollo de los catalizadores soportados. Se debe tomar en cuenta la determinación del punto de carga cero (ZP0), para controlar la interacción entre los precursores y el soporte a través de una interacción electrostática.

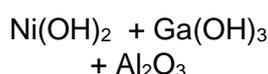
Impregnación



Sol. etanólica
↓



↓ Lavado y secado



↓ Calcinación 450°C



Esquema N°5. Esquema de la síntesis de los catalizadores soportados Ni-Ga/ γ -Al₂O₃, elaboración propia.

X.4.2.1. Variación de la carga metálica (CM=5-20%)

Esta serie consistió en la preparación por impregnación húmeda ya que el volumen utilizado de la solución etanólica que contiene a los precursores metálicos fue de 30 mL mayor al volumen del poro del soporte ($V=0.71$ mL), donde las composiciones sintetizadas se muestran en la **tabla N°9**. A cada solución se le adicionó el soporte y se ajustó a un pH=8 (determinado por ZP_0) y se llevó a una agitación de 300 rpm por 12 h. La solución se llevó al rotavapor para evaporar el solvente y luego el secado se completó llevándolo a la estufa a 120°C por 12 h. Las muestras se calcinaron a 450°C por 5h, la temperatura de calcinación fue previamente determinada por el análisis termogravimétrico (TGA).

Tabla N°9. Composición porcentual de los catalizadores soportados con carga metálica variada.

| Catalizador | Ni (moles) | Ga (moles) | Al ₂ O ₃ (moles) | $\alpha = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Ni})$ | Carga metálica W% |
|--|------------|------------|--|--|-------------------|
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,00344 | 0,00038 | 0,04195 | 0,10 | 5 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00115 | 0,05862 | 0,10 | 10 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00115 | 0,03621 | 0,10 | 15 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00115 | 0,02500 | 0,10 | 20 |

X.4.2.2. Carga metálica fija (CM=20%)

Se prepararon soluciones de 30 mL de los precursores de níquel y galio con las composiciones porcentuales que se muestran en la **tabla N°10**. A cada solución se le adicionó el soporte a un pH=8 y se llevó a una agitación de 300 rpm por 12 h. La solución se llevó al rotavapor para evaporar el solvente y luego el secado se completó llevándolo a la estufa a 120 °C por 2 h. Las muestras se calcinaron a 450 °C por 5 h. Los catalizadores sintetizados se pueden apreciar en la **figura N°30**.



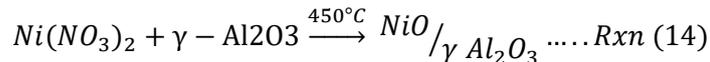
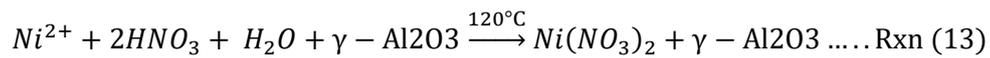
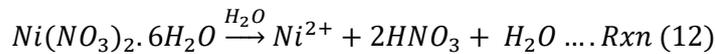
Figura N°30. Catalizadores antes de calcinar (Izquierda) y después de calcinar (Derecha).

Tabla N°10. Composición porcentual de los catalizadores soportados en γ - alúmina con CM=20%

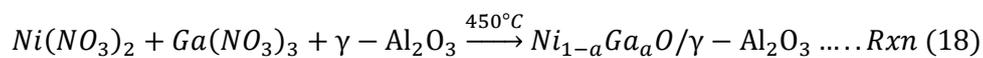
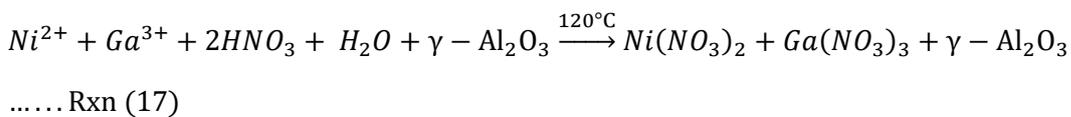
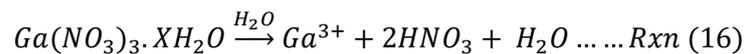
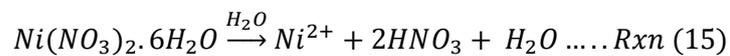
| Catalizador | Ni (moles) | Ga (moles) | $\alpha = \frac{Ga}{(Ga+Ni)}$ | Carga metálica W% |
|---|------------|------------|-------------------------------|-------------------|
| NiO/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | - | - | 20 |
| Ni-Ga-0.04/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00039 | 0,04 | 20 |
| Ni-Ga-0.06/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00066 | 0,06 | 20 |
| Ni-Ga-0.08/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00090 | 0,08 | 20 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,01032 | 0,00115 | 0,10 | 20 |
| Ga ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ | - | 0,01031 | - | 20 |

Reacciones que se atribuyen al método de preparación por impregnación para los catalizadores con soporte son:

Para el NiO/ γ -Al₂O₃



Para el sistema mixto de Ni-Ga



X.4.3. Caracterización de los catalizadores para monitorear su estructura mediante diversas técnicas.

X.4.3.1. Método BET (Adsorción-desorción de N₂)

Las áreas superficiales de los catalizadores se determinaron por adsorción-desorción de N₂ a 77K, el método de análisis empleado fue propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET) ⁵⁸, que se da en un rango de presiones parciales P/P₀ de 0,05-0,98 con un total de 35 puntos, correspondiente a la adsorción de la monocapa. Previamente a la adsorción, la muestra se desgasificó con He a una temperatura de 200°C por 2 h para eliminar las moléculas de agua superficiales que se encuentra en los poros. El equipo utilizado fue Micromeritics GEMINI-VII serie t, que se encuentra ubicado en el laboratorio de Físicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería, lo cual se evidencia en la **figura N°31**.

El tubo que contiene el catalizador se enfría en nitrógeno líquido y se introduce una cantidad conocida de nitrógeno gaseoso. Después del equilibrio, se mide la presión y se repite la secuencia con sucesivos pulsos de nitrógeno. La cantidad adsorbida y la presión P/P₀ de equilibrio se determinan por el programa interno del instrumento, permitiendo construir la isoterma BET y obtener la superficie específica. El punto de equilibrio en cada punto fue de 7 s.



Figura N°31. Equipo GEMINI-VII determina las áreas superficiales de los catalizadores sintetizados.

Para determinar el tamaño de poro se realizó por el método de Barrett et al⁸⁸. donde se basó en la ecuación de Kelvin para los cálculos:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M}{rRT}$$

Donde:

P/P_0 : Presión relativa

γ : Tensión superficial del adsorbato

V_M : Volumen molar

R : Constante universal de los gases

r : Radio del menisco formado en el mesoporo

T : Temperatura

X.4.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Las características de reducción de los catalizadores sintetizados se estudiaron por reducción a temperatura programada (TPR), técnica que permite determinar las diferentes especies reducibles presentes en los catalizadores. La corrida se llevó a cabo empleando una masa de 50 mg, la cual fue colocada en un reactor de cuarzo en forma de U. Se utilizó una mezcla de 10% H_2/N_2 , en un rango de temperatura de 25-800 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C min^{-1} . Antes de la lectura se realizó un tratamiento previo a 450 °C por 30 min, de acuerdo a lo reportado por Heracleous et al.¹⁹. Se utilizó un equipo Micromeritics (TPx System) que se muestra en la **figura N°32**.



Figura N°32. Equipo TPx system de Micromeritics que determina las especies reducibles presentes en el catalizador, localizado en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Previo a la reducción la muestra se limpió en medio inerte a 200°C por 2 h. La reducción a temperatura programada (TPR) es un método comúnmente utilizado para investigar el grado de reducibilidad de los catalizadores. Además, nos da una idea del mecanismo de reducción de la muestra. Hurst et al.⁷⁶ dio una revisión detallada sobre el TPR. Generalmente, la configuración del TPR consiste en una muestra dentro de un reactor de lecho fijo resistente al calor y bajo un flujo de hidrógeno combinado con N₂ (gas inerte), al 10% en volumen. La muestra dentro del reactor fue calentada de 30 a 700 °C a 10 °C min⁻¹ y posteriormente la composición de la mezcla fue analizada mediante un detector de conductividad térmica (TCD) del instrumento. En la trayectoria al detector se usó una trampa desecante a baja temperatura (*cold trap*) para fomentar la reducción del catalizador. El diagrama y esquema del TPR se ilustran en las **figuras N°33 y 34**.

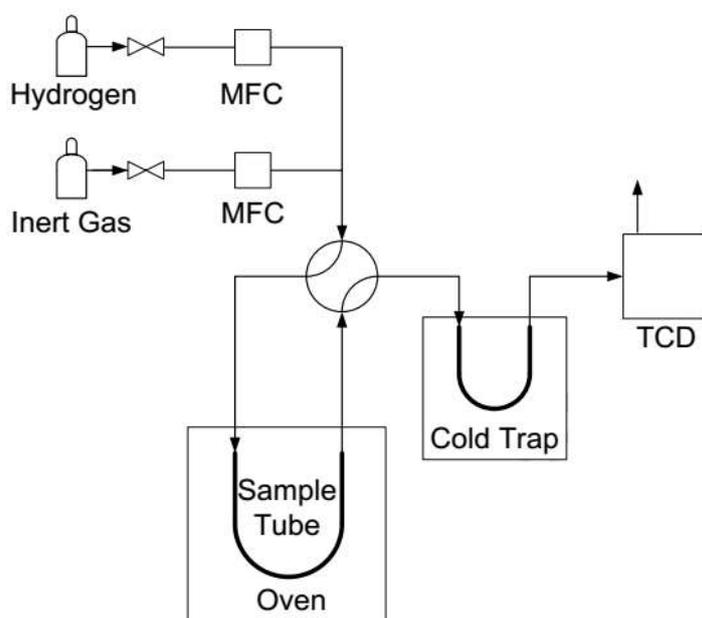
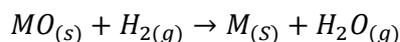


Figura N°33. Diagrama de flujo de típica de TPR con hidrógeno, gas inerte, controladores de flujo másico (MFC), un tubo de porta muestra dentro del horno, una trampa fría y un TCD⁷⁶.

Las propiedades reductoras de los óxidos metálicos se pueden establecer cuantitativamente evaluando la reacción entre el óxido de metal (MO) y el hidrógeno para formar metal (M) y vapor de agua. Esta reducción es un paso inevitable en la preparación de catalizadores metálicos y a menudo también es un paso crítico, porque si no se realiza

correctamente, el catalizador puede sinterizar o puede no alcanzar su estado óptimo de reducción. La reducción de un óxido de metal se describe mediante la ecuación:



Cuando se utiliza en una atmosfera reductora (H_2/N_2 —10% H_2) el paso final será:

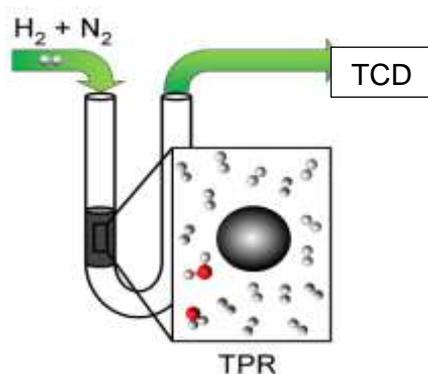
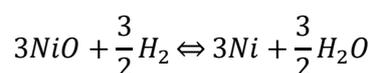


Figura N°34. Esquema de la reacción dada en el tubo de cuarzo (Forma u)

Los datos obtenidos de los catalizadores másicos se trataron con un software origin 2018 para realizar la deconvolución de los perfiles del TPR con la finalidad de ver las especies reducibles o sitios activos del catalizador.

X.4.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

En este trabajo el análisis TGA se llevó a cabo en un rango de temperatura 35-900 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C min^{-1} utilizando una atmosfera oxidante (O_2) con un flujo de 25 mL min^{-1} . Se utilizó un equipo Perkin Elmer, ubicado en el laboratorio de investigación de fisicoquímica (LABINFIS).



Figura N°35. Equipo Perkin Elmer que determina la pérdida de masa del catalizador.

X.4.3.4. Espectroscopia Raman (LRS)

Los modos vibratorios de baja frecuencia se basan en fenómenos de dispersión Raman. Estos modos se estudiaron por espectroscopia Raman, el experimento se basa en la irradiación, con un láser de color verde cuya longitud de onda fue de 532 nm, incidido sobre los óxidos en un rango de frecuencia de 50-2000 cm^{-1} , y con un porcentaje de 50% de láser. El equipo utilizado fue de marca HORIBA que se encuentra en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Figura N°36. Equipo HORIBA que determina las vibraciones Ni-O de los óxidos.

X.4.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

El SEM brinda información de la morfología de los materiales adsorbentes y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X determina la composición elemental del catalizador. El análisis se realizó 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 8,5 mm. Ubicado en el departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Figura N°37. Equipo EVO 10MA.

X.4.3.6. Difracción de rayos X (XRD)

En este trabajo, la caracterización estructural por XRD se llevó a cabo en un difractómetro Bruker de polvo cristalino, con fuente de Cu ($K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$), utilizando la técnica de Bragg-Bretano. Las mediciones se realizaron considerando un tamaño de paso de $0,04^\circ/2,5s$ para 2θ en el rango de 10 a 90° . El equipo se encuentra ubicado en LABINFIS, nuevo edificio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

X.4.3.7. Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Los espectros de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) de los catalizadores se midieron en un espectrofotómetro Carry-5000 Perkin Elmer. Los espectros se registraron en el rango de número de onda de 180 - 2000 nm , con una velocidad de escaneo de 600 nm min^{-1} . Esta técnica de caracterización se realizó en el Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) en México (CDMX).

X.4.3.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó empleando un espectrofotómetro $K\alpha$ Thermo Fisher Scientific con radiación monocromática $Al K\alpha$ ($1486,6 \text{ eV}$) como fuente de rayos X para obtener un tamaño de punto en la muestra de $400 \mu\text{m}$ de diámetro. Los espectros XPS de alta resolución se recopilaron utilizando energías de paso del analizador de 20 eV . Los tratamientos de datos se resolvieron con un software Casa XPS 2.3.18, utilizando las curvas GL de Gauss-Lorentzian (30), con una resta de fondo de

Shirley. La calibración se realizó con el ajuste del carbón adventicio C1S a 284,5 eV. Los catalizadores se pretrataron a una presión de ultra alto vacío de 10^{-9} mbar.

X.4.3.9. Actividad fotocatalítica

El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases VARIAN-450, equipados con detectores FID y TCD de columna empacada carbopack B. El porcentaje de conversión, selectividad y rendimiento hacia el etileno se calcularon con las siguientes ecuaciones:

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

$$C_2H_4 \text{ Select. (\%)} = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]} \times 100$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = C_2H_6 \text{ Conv.} \times C_2H_4 \text{ Select.} \times 100$$

Donde [CO], [CO₂] y [C₂H₄] son las concentraciones de CO, CO₂ y C₂H₄ en ppm, dichos parámetros se calcularon utilizando una curva de calibración obtenida al graficar la concentración de especies estándar (etano, etileno y CO₂) como una función del área promedio ($\mu\text{V min}$) correspondiente al tiempo de retención de cada estándar.

XI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las principales características fisicoquímicas de los óxidos mixtos Ni-Ga-O se describen a continuación.

XI.1. Adsorción de N₂ (Método BET)

XI.1.1. Catalizadores Másicos

Las mediciones del área superficial (BET) de los óxidos mixtos Ni-Ga-O señalan un aumento gradual con respecto al NiO, tras la introducción del Galio.

De acuerdo a los resultados, se tiene que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC⁸⁹, las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores másicos son de tipo IV, tal como se muestra en la **figura N°38**. Ello indica la presencia de estructuras mesoporosas, hecho que es congruente con los datos de la **tabla N°11**, donde se muestra que casi toda el área de los catalizadores se debe a estructuras mesoporosas. Asimismo, como se muestra en la **figura N°38**, las isothermas de los catalizadores másicos presentan una histéresis de tipo H1, lo cual sugiere la presencia de poros cilíndricos. Estas estructuras mesoporosas por lo

general contiene poros con diámetro de 2 a 50 nm de acuerdo con la nomenclatura IUPAC, la mesoporosidad podría darse de acuerdo al método de síntesis empleado y a la calcinación de los hidróxidos con especies secundarias depositadas sobre la superficie. En la **tabla N°11** se describen las características texturales de los catalizadores másicos y además se muestra una comparación entre las áreas superficiales de los catalizadores *Ni-Ga- α* , los cuales fueron preparados mediante el uso NH_4OH y NaOH , agentes precipitantes para los cuales la fuerza de basicidad y la formación de complejos con Niquel (Ni^{2+}) se ven favorecidas con el uso de amoníaco.

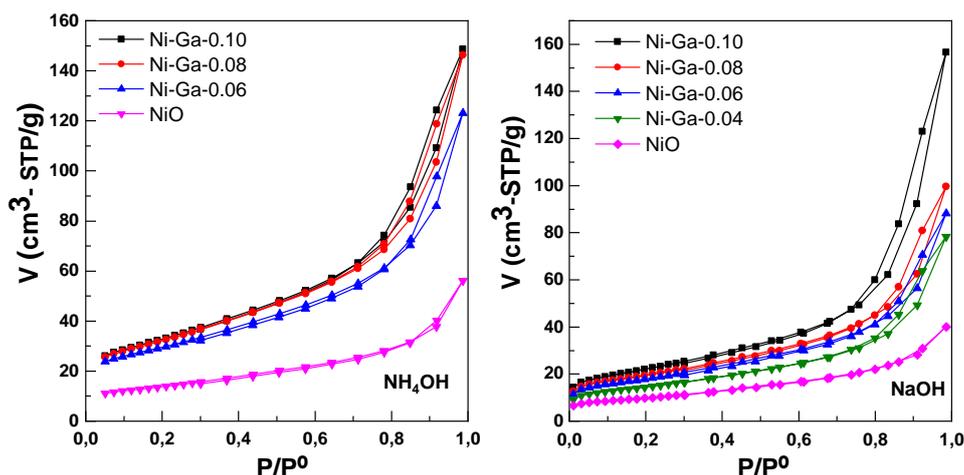


Figura N°38. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores másicos *Ni-Ga- α* . Con agente precipitante NH_3 (izquierda) y con NaOH (Derecha).

Tabla N°11. Área superficial y estructura de poro de los catalizadores másicos calcinados a 450°C .

| | | Catalizador | * S_{BET} (m^2/g) | * S_{μ} (m^2/g) | * S_{meso} (m^2/g) | Tamaño de poro BJH(nm) |
|---------|------------------------|-------------|---|--|--|---------------------------|
| Másicos | NH_4OH | NiO | 48 | 8 | 40 | 9 |
| | | Ni-Ga-0.06 | 103 | 18 | 85 | 9 |
| | | Ni-Ga-0.08 | 113 | 16 | 97 | 10 |
| | | Ni-Ga-0.10 | 115 | 15 | 100 | 9 |
| Másicos | NaOH | NiO | 35 | 5 | 30 | 8 |
| | | Ni-Ga-0.04 | 51 | 7 | 44 | 10 |
| | | Ni-Ga-0.06 | 63 | 9 | 54 | 10 |
| | | Ni-Ga-0.08 | 69 | 10 | 60 | 10 |
| | | Ni-Ga-0.10 | 78 | 7 | 71 | 12 |

* S_{BET} , S_{μ} , y S_{meso} son áreas superficiales, microporosos y mesoporosos respectivamente.

Los datos de la **tabla N°11** muestran además un incremento gradual de las áreas superficiales a medida que aumenta la carga de galio. Por tanto, se tiene que, para este tipo de catalizadores, existe una relación directamente proporcional entre la concentración del agente dopante y el área superficial, la cual alcanzó valores de 78 y 115 m² g⁻¹ para los sistemas con la concentración más alta de Galio (Ni-Ga-0.10), en los que se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) y amoníaco (NH₄OH) respectivamente. Adicionalmente, se observa que las áreas obtenidas para los catalizadores másicos de Ni-Ga, son mayores que aquellas reportadas por Heracleous et al.¹⁹ (45.3 m²/g, por método de evaporación), lo cual se atribuye a la diferencia en el método de síntesis empleado que, en este caso, fue de co-precipitación usando NH₄OH. En tal sentido, cabe mencionar que, de acuerdo a lo estudiado por Skoufa et al.⁹⁰, el aumento gradual de la superficie de BET con el contenido creciente de agente dopante, es un comportamiento que aparece repetidamente cuando se dopa NiO con un metal de transición, como Nb^{21,91,92}, Ce⁹³, Sn⁹⁴, W¹⁶ o Zr⁹⁵. Tal aumento gradual con tendencia casi lineal, del área superficial con la carga del dopante, se ha atribuido al denominado “**efecto protector mutuo**” en los sistemas másicos de óxidos binarios co-precipitados⁹⁶. Dicho efecto consiste en que un óxido puede dificultar el crecimiento de los cristales del otro, impidiendo de esa manera la formación de partículas grandes y permitiendo obtener áreas superficiales más elevadas.^{16,21,92}. Lo expresado líneas arriba se puede verificar en el **ANEXO 1**.

XI.1.2. Catalizadores soportados

En la **figura N°39** se muestran las isotermas de los catalizadores soportados (Ni-Ga- α /Al₂O₃), las cuales son de tipo IV (mesoporos) según IUPAC y presentan histéresis de tipo H1, característica de poros cilíndricos. Al respecto del soporte, la γ -alúmina se utilizó debido a que presenta propiedades texturales útiles, como alta superficie específica y elevada estabilidad térmica⁹⁷.

Las áreas superficiales obtenidas para los catalizadores soportados con una carga fija de 20% wt en promedio son mayor a 100 m² g⁻¹ (**tabla N°12**), esto se debe a la utilización de la γ -alúmina 154 m² g⁻¹ como soporte, debido a que presenta propiedades texturales, como alta superficie específica y estabilidad térmica. Esta observación ilustra que el soporte previene eficazmente la aglomeración de las partículas de Ni-Ga- α durante los tratamientos térmicos y procesos de reducción. Todos los catalizadores Ni-Ga- α soportados sobre γ -Al₂O₃ se depositaron a la misma densidad superficial (13 átomos/nm²) definida como la cantidad de átomos metálicos por superficie específica (nm²).

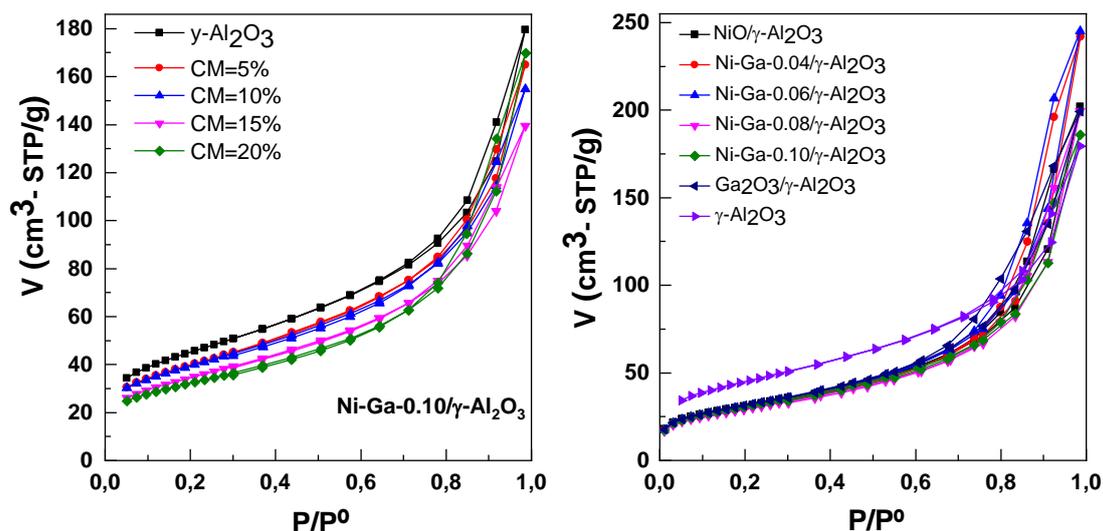


Figura N°39. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores soportados (CM=Variado; figura izquierda y CM=fija=20% figura derecha).

Tabla N°12. Área superficial y estructura de poro de los catalizadores soportados sobre γ -alúmina (CM=variado y CM= 20%wt) calcinados a 450°C.

| | | Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | S _μ (m ² /g) | S _{meso} (m ² /g) | Tamaño de poro BJH(nm) | *CM % |
|------------|------------|---|---|---------------------------------------|--|------------------------------|----------|
| Soportados | CM=Fijo | NiO-Ga-0.0/γ-Al ₂ O ₃ | 111 | 6 | 105 | 11 | 20 |
| | | Ni-Ga-0.04/γ-Al ₂ O ₃ | 108 | 2 | 106 | 12 | 20 |
| | | Ni-Ga-0.06/γ-Al ₂ O ₃ | 111 | 4 | 106 | 12 | 20 |
| | | Ni-Ga-0.08/γ-Al ₂ O ₃ | 104 | 6 | 98 | 11 | 20 |
| | | Ni-Ga-0.10/γ-Al ₂ O ₃ | 113 | 5 | 108 | 10 | 20 |
| | | Ni-Ga-1.0/γ-Al ₂ O ₃ | 112 | 2 | 111 | 10 | 20 |
| | | γ-Al ₂ O ₃ | 154 | 11 | 142 | 18 | - |
| Soportados | CM=Variado | Ni-Ga-0.10/γ-Al ₂ O ₃ | 140 | 16 | 124 | 9 | 5 |
| | | Ni-Ga-0.10/γ-Al ₂ O ₃ | 138 | 15 | 123 | 9 | 10 |
| | | Ni-Ga-0.10/γ-Al ₂ O ₃ | 122 | 9 | 113 | 9 | 15 |
| | | Ni-Ga-0.10/γ-Al ₂ O ₃ | 113 | 5 | 108 | 10 | 20 |

*CM: Carga metálica.

* S_{BET}, S_μ, y S_{meso} son áreas superficiales, microporosos y mesoporosos respectivamente.

En la **tabla N°12** se muestran los valores de área superficial calculados por el método de BET, para los catalizadores soportados sobre gamma alúmina (γ -Al₂O₃). Se observa que

las áreas superficiales obtenidas para los catalizadores soportados con una carga metálica de 20%wt son mayores a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y que existe una relación inversamente proporcional entre el porcentaje de carga metálica y el área superficial del sistema, la cual es en todos los casos, menor que la de la alúmina sola ($154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Tal comportamiento puede atribuirse a que la fase activa (óxido de Ni-Ga) cubre los poros del soporte, haciendo que existan menos sitios disponibles para la adsorción de N_2 , hecho que es congruente con los análisis de difracción de rayos X (XRD), el plano que se encuentra en el ángulo de barrido $2\theta=67,4^\circ$ disminuye con la adición de la carga metálica. Por otro lado, en los estudios realizados por Heracleous et al.⁸⁴, se menciona que una forma de estudiar el papel del agente dopante sobre la superficie total (catalizador + soporte) consiste en expresar los valores del área, no por gramo de muestra o catalizador, sino por gramo de soporte. De esta manera, si los valores de dicha relación permanecen prácticamente iguales para cada sistema, se tiene que la adición del catalizador no tiene ningún efecto (positivo o negativo) sobre la superficie del soporte. Así mismo, al comparar el área superficial de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los sistemas $\text{Ni-Ga-}\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se encuentra que presentan una variación insignificante del área, debido a que la carga metálica usada fue de 20%wt respecto al soporte y es por ello que, en general, las áreas deberían ser teóricamente iguales. En adición se observa mayor mesoporosidad en todos los catalizadores soportados. Así, se evaluó el tamaño de poro por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), donde se registra una disminución de tamaño de poro, para los catalizadores $\text{Ni-Ga-}\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 nm), correspondiente a una carga metálica fija de 20% con respecto al soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18 nm). Es probable que esta disminución se deba al depósito de los óxidos mixtos Ni-Ga- α (másicos) sobre los poros del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este hecho se evidencia de una forma más marcada cuando se varía la carga metálica Ni-Ga-0.10 (5-20% wt) con respecto al soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura N°38).

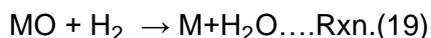
XI.2. Reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2)

XI.2.1. Catalizadores másicos

Las características de reducción de los óxidos mixtos de Ni-Ga- α se estudiaron mediante reducción a temperatura programada (TPR- H_2), una técnica que se aplica para determinar la presencia de especies reducibles en catalizadores basados en óxidos metálicos.

La Rxn (1) muestra el proceso general mediante la cual los óxidos se reducen durante el análisis por TPR. Dicho proceso es afectado directamente por la cinética y, por tanto, el grado de reducción del óxido (α) es una función del tiempo (t), para diversas temperaturas y presiones de hidrógeno. En ese sentido el mecanismo de la reducción puede ser

interpretado mediante el modelo de nucleación o el de esfera en contracción. A continuación, se muestra en la siguiente reacción:



Los perfiles de TPR de los catalizadores máscicos, se muestran en la **Figura N°40**. con respecto al NiO, se tiene que este óxido solo muestra un pico máximo de reducción a una temperatura de 335 °C, lo cual concuerda con la presencia de una sola especie de níquel (Ni^{2+}), el cual es reducido en una sola etapa a níquel metálico ($Ni^{2+} \rightarrow Ni$), concordando dicho resultado con lo reportado por Heracleous et al.⁹⁸ y Li et al.⁹⁹. Por otro lado, en los catalizadores Ni-Ga- α , al realizarse la deconvolución de las curvas de cada sistema mostrada en la figura N°41, se observa que cada perfil es el resultado de la contribución de al menos 5 curvas que se pueden atribuir la presencia de 5 especies reducibles con características distintas: Ni^{2+} superficial, Ni^{2+} bulk, Ga^{3+} superficial, Ga^{3+} bulk y Ni^{3+} 19. Asimismo, el desplazamiento a mayores temperaturas se debe a la naturaleza química del Ga_2O_3 , una especie cuasi-irreducible.

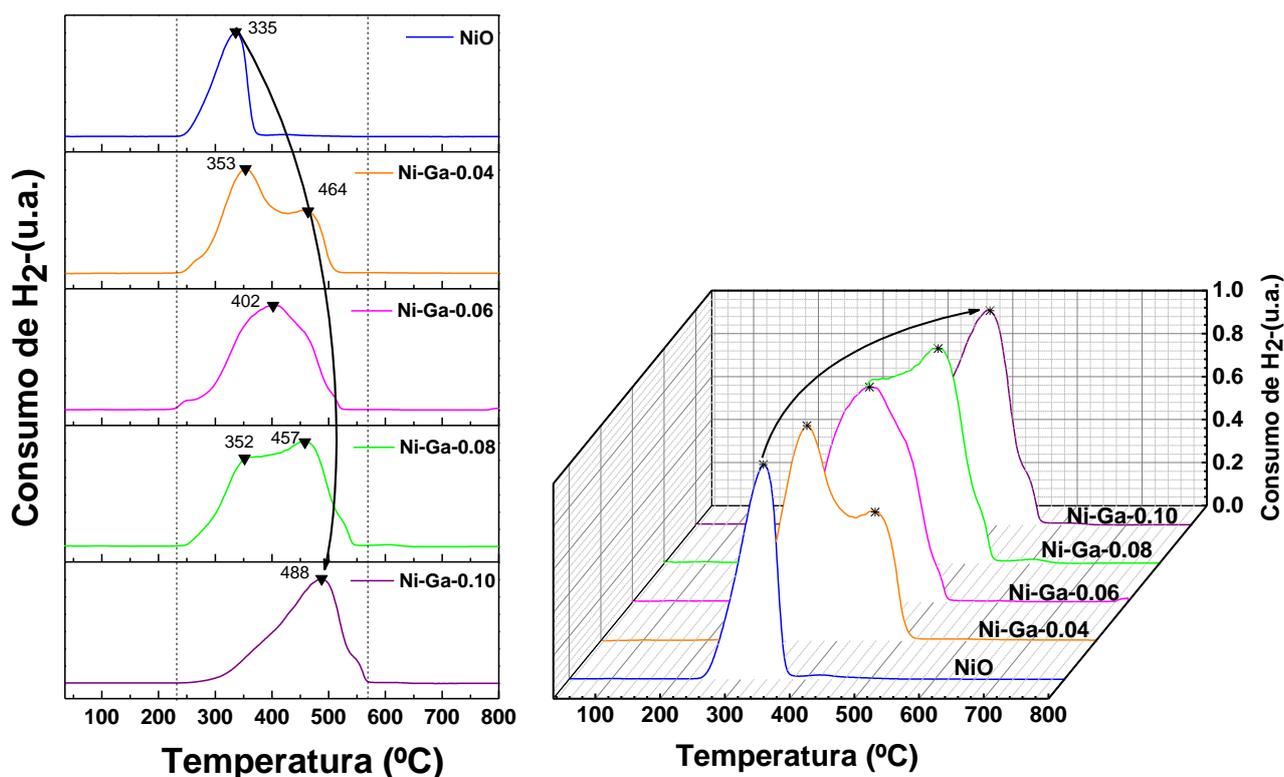


Figura N°40. Los perfiles de TPR de los catalizadores máscicos pp-NH₄OH.

Tabla N°13. Volumen gastado de H₂ de los catalizadores másicos pp-NH₄OH.

| Catalizadores sin soporte | W Muestra (g) | W NiO (g) | Área | VH ₂ (mL-STP) exp | VH ₂ teórico (NiO) | VH ₂ (mL-STP)/g exp | VH ₂ (mL-STP)/g teo |
|---------------------------|---------------|-----------|--------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| NiO-Ga-0.0 | 0,0424 | 0,0424 | 5,1527 | 12,70 | 12,72 | 299,53 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.04 | 0,0465 | 0,0442 | 5,4021 | 13,31 | 13,26 | 301,2 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.06 | 0,0258 | 0,0239 | 2,9244 | 7,25 | 7,17 | 303,43 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.08 | 0,0311 | 0,0281 | 3,4354 | 8,50 | 8,41 | 302,86 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.10 | 0,0382 | 0,0336 | 4,3513 | 10,74 | 10,07 | 319,95 | 299,91 |

*W: peso de Catalizador; W NiO: peso de óxido de níquel; VH₂: volumen de hidrógeno calculado experimentalmente a partir de la curva de los perfiles del TPR y el VH₂ teórico: volumen calculado con la ecuación general de gases ideales, de lo mencionado se encuentra en el anexo N°1.

Por otro lado, la **tabla N°13** muestra que los volúmenes experimentales de H₂ consumido experimental son mayores a los teóricos, algo que se puede atribuir a que no solamente se reduce el Ni²⁺ sino que también hay especies de níquel Ni³⁺ y Ga³⁺ reduciéndose durante el proceso. Asimismo, se tiene que el desplazamiento de los picos de los sistemas binarios, a valores de mayor temperatura, se debe a que posiblemente el Galio se esté introduciendo a la red del óxido de níquel, alterando (aumentando el valor del parámetro a) ligeramente las dimensiones de su celda unitaria, y haciendo que el Ni²⁺ se encuentre menos disponible para procesos de reducción a la misma temperatura que en el NiO, de acuerdo a lo expuesto por Heracleous et al.¹⁹. Finalmente, hay la probabilidad de la presencia de Ga³⁺ en la red del NiO, debido a un ligero aumento del parámetro “a” del NiO (CCC), donde se muestra en la **tabla N°20** del análisis por XRD, pero sin usar de manera directa la información del difractograma, ya que no es posible ver los picos de Ga₂O₃, por estar en una concentración muy baja.

De todo lo mencionado líneas arriba, esta técnica no solo permite identificar las especies reducibles sino también puede brindarnos información de los oxígenos no estequiométricos superficial y bulk en las muestras de NiO, esto dependerá del modo de preparación y de la temperatura empleada al momento de la calcinación. Es razonable sugerir que cuanto más

alta es la temperatura de formación del óxido, más se acerca a la estequiometría, por lo tanto, debería haber menos defectos y la red cristalina debería ser más estable.

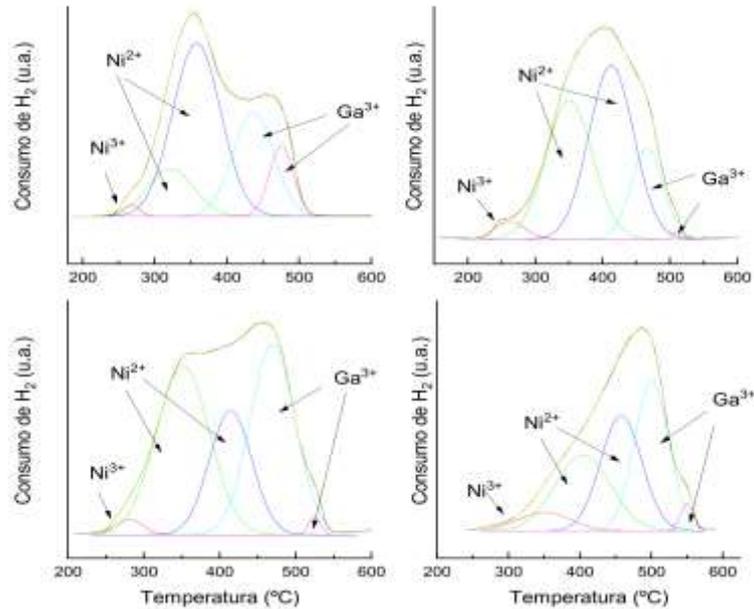


Figura N°41. Deconvolución de los perfiles de TPR de los catalizadores máxicos pp-NH₄OH.

XI.2.2. Catalizadores soportados

En la **figura N°42**, se muestran los perfiles del análisis TPR de los catalizadores soportados, se observa picos amplios para el NiO y para los sistemas combinados Ni-Ga/ γ -Al₂O₃. Se puede ver la presencia de dos picos diferenciados pero superpuestos, para el NiO. De acuerdo a lo descrito por Li et al.⁷⁵, estos dos picos se pueden atribuir a dos especies distintas. El pico a menor temperatura se atribuye al NiO como una fase separada, mientras que el segundo, a mayor temperatura, se debe a la especie resultante de la interacción metal-soporte que presenta el NiO con la γ -Al₂O₃ y la temperatura al cual es observable el pico correspondiente está directamente relacionado con la composición de la carga metálica.

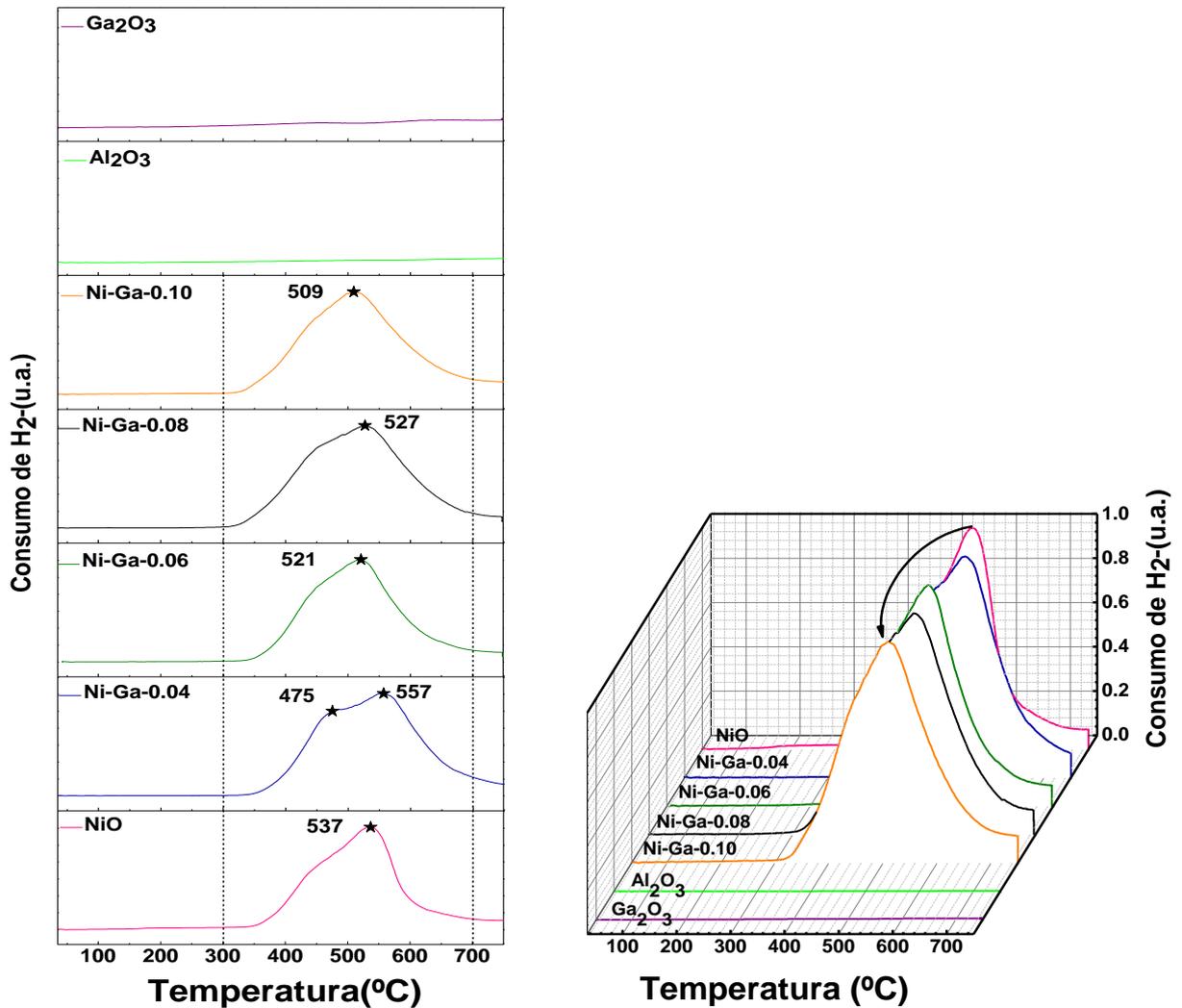


Figura N°42. Los perfiles del TPR de los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CM=20%)

Para los sistemas Ni-Ga/ Al_2O_3 que se presentan en la **figura N°42** se podría evaluar la forma de la posible aparición de tres picos, hecho que podría ser estudiado mediante un proceso de deconvolución en el que se asuma que dichas curvas solo tengan la contribución de solo 3 picos por separado. El primer pico 430 °C se atribuye a las especies de NiO sin interacción con el soporte. El segundo pico 537 °C se atribuye a la reducción de NiO con interacción química con el soporte, situación que se puede corroborar con la **tabla N°14**, donde se aprecia que el volumen experimental es menor al volumen teórico, lo cual se debe a que el metal, en este caso níquel, está interaccionando con el soporte (formando presumiblemente una fase irreducible tipo espinela o un aluminato), de manera que no está estructuralmente disponible para un proceso de reducción, ocasionando así que el volumen experimental sea menor al teórico^{75,84}. El tercer pico (mayor temperatura) 557 °C se puede atribuir a la reducción de iones Ga^{+3} dentro de la red de NiO. Este último pico se encuentra

a mayor temperatura debido a la naturaleza cuasi irreducible del Ga_2O_3 , lo cual concuerda con lo reportado por Heracleous et al.¹⁹.

Tabla N°14. Volumen gastado de H_2 de los catalizadores soportados.

| Catalizadores soportados | W Muestra (g) | W NiO (g) | Área | VH_2 (mL-STP) exp | VH_2 teórico (NiO) | VH_2 Teórico (Ga_2O_3) | VH_2 (mL-STP)/g exp | VH_2 (mL-STP)/g teo |
|--|---------------|-----------|--------|----------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| NiO-Ga-0.0/ γ - Al_2O_3 | 0,0477 | 0,0121 | 1,4653 | 3,68 | 3,64 | - | 303,26 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.02/ γ - Al_2O_3 | 0,0481 | 0,0120 | 1,3367 | 3,37 | 3,58 | 0,110 | 281,71 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.04/ γ - Al_2O_3 | 0,0499 | 0,0121 | 1,3902 | 3,50 | 3,63 | 0,208 | 288,69 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.06/ γ - Al_2O_3 | 0,0510 | 0,0121 | 1,3872 | 3,49 | 3,62 | 0,347 | 289,23 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.08/ γ - Al_2O_3 | 0,0668 | 0,0154 | 1,5948 | 4,00 | 4,62 | 0,604 | 259,4 | 299,91 |
| Ni-Ga-0.10/ γ - Al_2O_3 | 0,0408 | 0,0092 | 1,246 | 3,14 | 2,75 | 0,458 | 342,76 | 299,91 |

*W: peso de Catalizador; W NiO: peso de óxido de níquel; VH_2 : volumen de hidrógeno calculado experimentalmente a partir de la curva de los perfiles del TPR y el VH_2 teórico: volumen calculado con la ecuación general de gases ideales, de lo mencionado se encuentra en el anexo N°1.

XI.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una atmosfera oxidante O_2 para estudiar el proceso de calcinación. Las **figuras N°43, 44 y 45** muestran las curvas termogravimétricas para los nitratos (níquel y galio), hidróxido de níquel, hidróxidos (Ni-Ga) impregnados en alúmina y para las mezclas de hidróxidos (Ni-Ga) respectivamente.

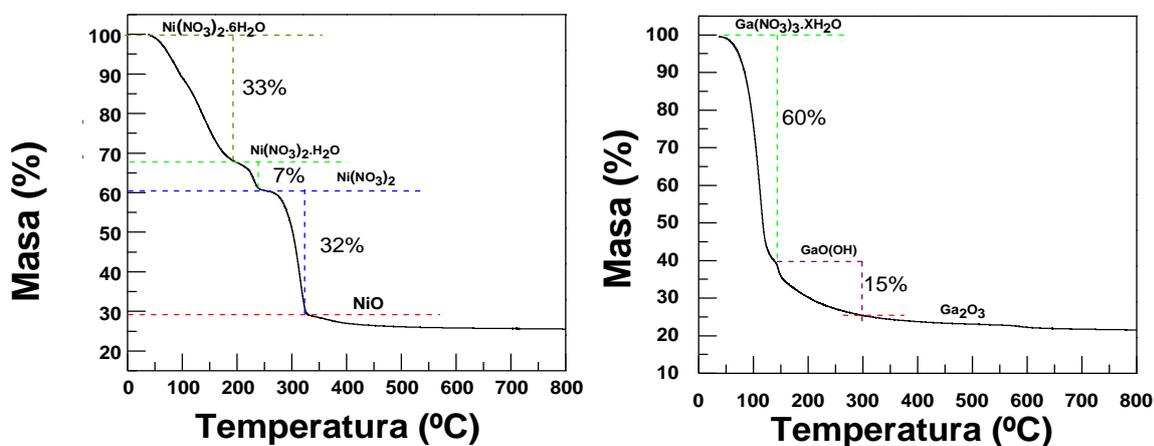


Figura N°43. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de las sales precursoras 1- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y 2- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (derecha).

Para el caso del $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se evidencia dos regiones de temperatura de descomposición, (1) 35-132°C y (2) 132-350°C. La primera región se atribuye a la pérdida de oxinitratos (en forma de NO_x) y O_2 , mientras que la segunda se puede atribuir a la formación de la especie $\text{GaO}(\text{OH})^{100}$, para luego formar óxido de galio estable. En el caso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se observan tres regiones bien marcadas a (1) 35-228 °C, (2) 228-300 °C y (3) 300-400 °C. La primera etapa se atribuye a la pérdida de agua superficial con pérdida de 5 moléculas de agua, la segunda a la pérdida de agua estructural por parte de los OH^- y, la última podría interpretarse como la formación de algún compuesto intermediario antes de la formación del óxido de níquel⁷⁸.

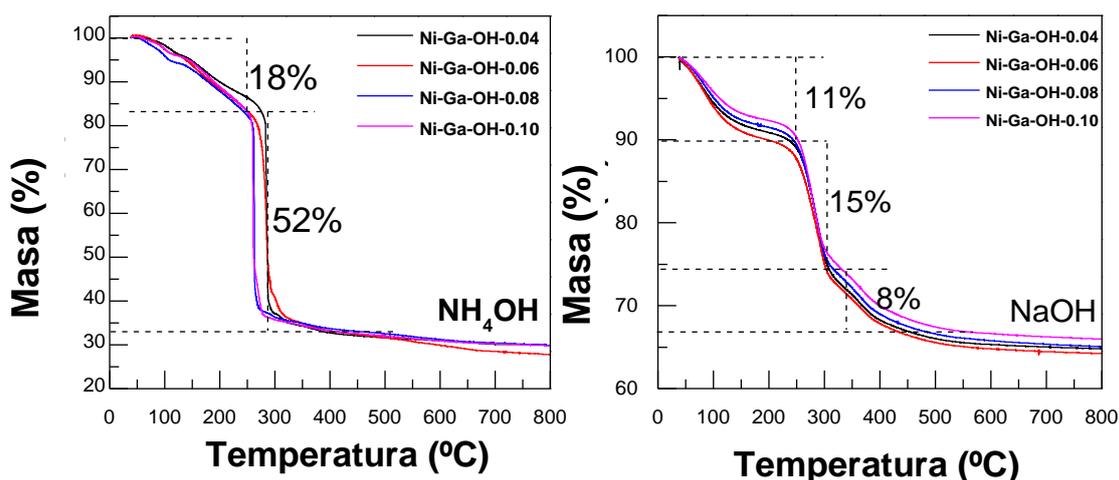


Figura N°44. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de Hidróxidos básicos precipitados con NH_4OH (Izquierda) y NaOH (Derecha).

Tabla N°15. Porcentaje de pérdida de peso de los Hidróxidos básicos calcinados a 450°C

| | muestra | Peso inicial del hidróxido (mg) | Peso final del óxido (mg) | Porcentaje (%) de pérdida de peso |
|--------------------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| NaOH | Ni-Ga-0.04 | 8,04 | 5,20 | 35,32 |
| | Ni-Ga-0.06 | 6,64 | 4,25 | 35,99 |
| | Ni-Ga-0.08 | 5,29 | 3,43 | 35,16 |
| | Ni-Ga-0.10 | 7,54 | 4,97 | 34,08 |
| NH ₄ OH | Ni-Ga-0.04 | 8,97 | 2,66 | 70,34 |
| | Ni-Ga-0.06 | 2,39 | 0,65 | 72,80 |
| | Ni-Ga-0.08 | 3,08 | 0,90 | 70,78 |
| | Ni-Ga-0.10 | 3,84 | 1,13 | 70,57 |
| | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 12,79 | 3,25 | 74,59 |
| | $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 7,42 | 1,60 | 78,44 |

La **tabla N°15** muestra los porcentajes de pérdida de peso de las mezclas de hidróxidos sin soportar, los precursores y el hidróxido de níquel. Los datos indican que los precursores presentan el mayor porcentaje de pérdida de peso, lo cual se puede atribuir a la cantidad considerable de moléculas de agua en la estructura de estos compuestos.

En la **figura N°44** se observa los termogramas de los hidróxidos (NiOH y Ga(OH)_3) soportados, asimismo se muestra la mezcla de hidróxido $\text{Ni-Ga}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la **figura N°43**, dichos gráficos relaciona la masa en función de la temperatura, mostrando claramente las temperaturas en la que los hidróxidos comienzan a descomponerse. Este análisis se realizó para fijar la temperatura de la calcinación a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

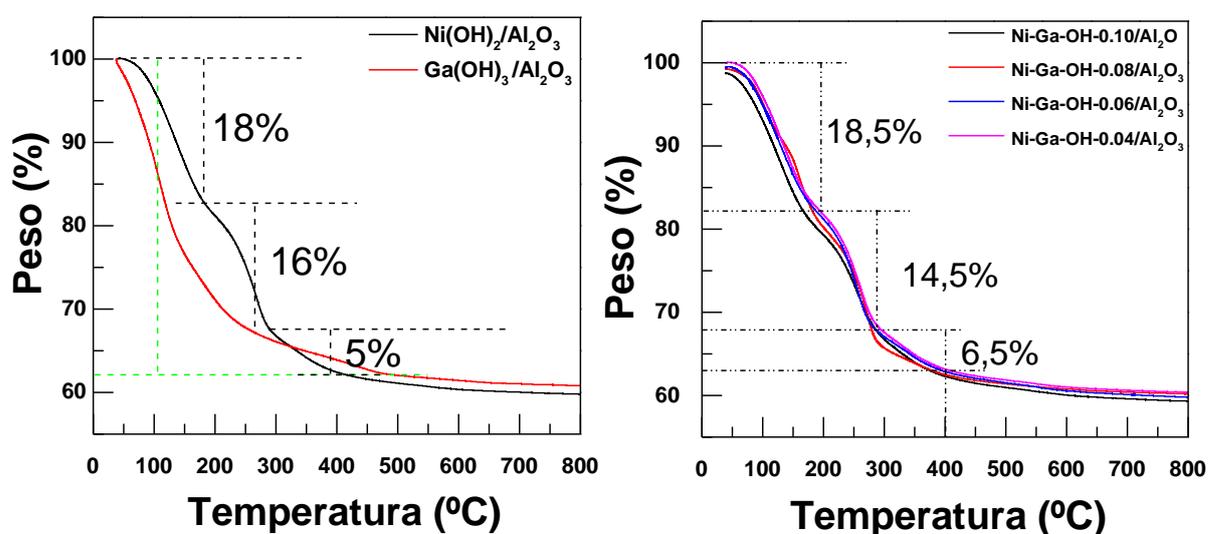


Figura N°45. Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) de los Hidróxidos Ni-Ga impregnados sobre γ -alúmina (CM=20%).

En la **figura N°45** (izquierda) podemos ver la comparación de los termogramas de los hidróxidos de galio y de níquel, sobre alúmina. En el caso del hidróxido de galio, solo se observa una etapa de descomposición mientras que el hidróxido de níquel presenta dos etapas, lo cual se puede atribuir primero a la pérdida de agua superficial (algo que no se observa en el hidróxido de galio debido a su carácter menos higroscópico), y luego a la pérdida de OH^- , en forma de agua. En la misma **figura N°45** (lado derecho) se muestran los termogramas de mezclas soportadas de hidróxidos con distinta composición. En ella se puede observar que, al igual que en el anterior caso del hidróxido de níquel, todas las mezclas presentan dos etapas de descomposición, situación que es congruente con la presencia de tal compuesto en mayor proporción con respecto al hidróxido de galio¹⁰⁰.

Tabla N°16. Porcentaje de pérdida de peso de los Hidróxidos Ni-Ga impregnados sobre γ -alúmina (Carga 20%wt) calcinados a 450°C.

| muestra | Peso inicial del hidróxido (mg) | Peso final del óxido (mg) | Porcentaje (%) de pérdida de peso |
|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Ni-Ga-0.0/ γ -Al ₂ O ₃ | 8,66 | 5,16 | 40,42 |
| Ni-Ga-0.04/ γ -Al ₂ O ₃ | 6,95 | 4,19 | 39,71 |
| Ni-Ga-0.06/ γ -Al ₂ O ₃ | 5,37 | 3,21 | 40,22 |
| Ni-Ga-0.08/ γ -Al ₂ O ₃ | 11,61 | 7,02 | 39,53 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 6,10 | 3,65 | 40,16 |
| Ni-Ga-1.0/ γ -Al ₂ O ₃ | 9,19 | 5,57 | 39,39 |

En la **tabla N°16** se puede apreciar el porcentaje (%) de pérdida de peso para cada mezcla soportada de hidróxidos. El análisis de los datos tabulados muestra que el porcentaje de pérdida tiene un valor promedio de 39,5%, y que no existen diferencias significativas entre las distintas muestras debido a que la carga metálica utilizada fue de 20% (wt) en todos los casos.

XI.4. Espectroscopia Raman

XI.4.1. Catalizadores básicos-NH₄OH

Estudios de espectroscopía laser Raman (LRS) durante los últimos años se ha convertido en una potente técnica de caracterización en el campo de la catálisis heterogénea, dándonos información estructural única a nivel molecular de los óxidos básicos y óxidos metálicos soportados. En la **figura N°46**, muestran los espectros Raman de los catalizadores de Ni-Ga básicos, y su óxido puro. En esta figura se representa la intensidad Vs Desplazamiento Raman (cm⁻¹), donde se observa ensanchamiento de las bandas Raman de metal-oxígeno para el NiO que se encuentran 500, 707 y 1056 cm⁻¹ y para los sistemas óxido Ni-Ga-0.04 (558 y 1064 cm⁻¹); Ni-Ga-0.06 (553 y 1064 cm⁻¹); Ni-Ga-0.08 (556 y 1064 cm⁻¹) y Ni-Ga-0.10 (560 y 1064 cm⁻¹).

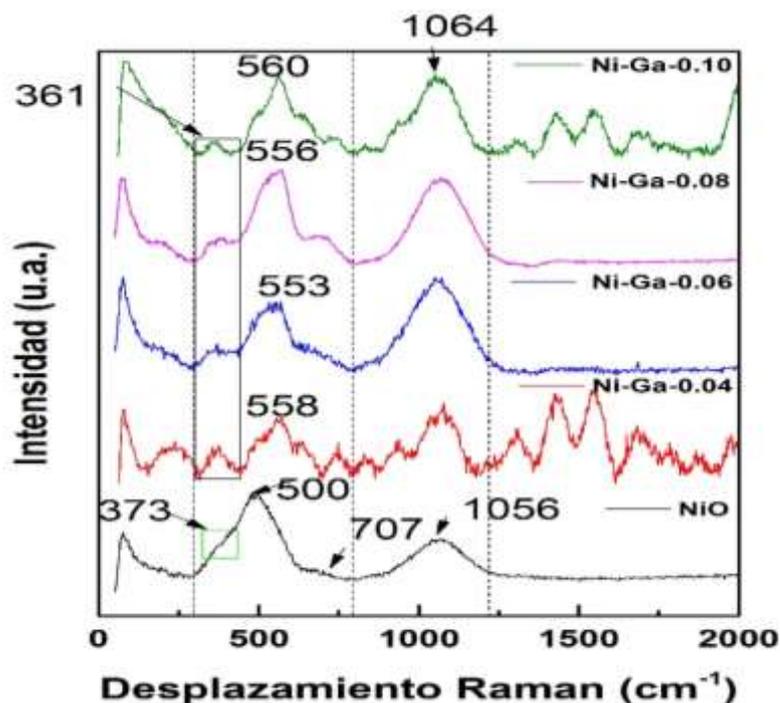


Figura N°46. Espectros Raman de los catalizadores másicos pp-NH₄OH.

El espectro de NiO puro muestra picos Raman debido a un modo de estiramiento de Ni-O a 500 cm⁻¹ (modos TO y LO) y cerca de 1056 cm⁻¹ (modos 2LO). El hombro a 400 cm⁻¹ está relacionado con la no estequiometría del material. En tal contexto Jian et al.¹⁰¹ mencionan que el hombro a 373 cm⁻¹ es indicativo de la alta concentración de vacantes en níquel y la no estequiometría de las muestras. Por lo tanto, se deduce que se obtuvo un NiO no estequiométrico, por otro lado, el autor indica que la presencia de vacantes de cationes induce a especies de Ni³⁺ y O⁻. A su vez estas vacantes catiónicas podrían suplir con las especies de Ga³⁺. La **figura N°46** del NiO exhibe cuatro picos Raman ubicados alrededor de 400, 500, 707 y 1056 cm⁻¹ y en adición estos picos también se evidencian en los sistemas Ni-Ga. Los picos alrededor de 400 y 500 cm⁻¹ se asignaron a modos de fonon transversal óptico (TO) y óptico longitudinal (LO) de primer orden de NiO, respectivamente. Los picos de alrededor de 707 y 1056 cm⁻¹ se atribuyeron a la combinación de 2 TO y 2LO, respectivamente.

En el espectro las muestras de NiO modificadas con óxido de galio, la banda principal (500 cm⁻¹) se desplaza a un mayor número de onda, alrededor de 560 cm⁻¹, lo cual podría atribuirse a la interacción Ni-Ga-O. Las bandas existentes en 361, 560, 639, 727, 949, 1293, 1436, 1547 cm⁻¹ son atribuidos a las vibraciones de flexión y estiramiento simétrico de Ga-

O. En la tabla siguiente se puede apreciar los resultados de los espectros Raman de β - Ga_2O_3 de trabajos reportados.

Tabla N°17. Valores de los números de ondas de los catalizadores Ni-Ga del trabajo de tesis comparado con diversos autores.

| Este trabajo | | Zhu et al. | Santan- der et al. | Dohy et al. | Rao et al. | Gao et al. | Zhao et al |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|---------------------------------|
| Bulk Ni- Ga (cm^{-1}) | Bulk-NiO (cm^{-1}) | Bulk- NiO(cm^{-1}) | Bulk- NiO (cm^{-1}) | Bulk Ga ₂ O ₃ (cm^{-1}) | Bulk Ga ₂ O ₃ (cm^{-1}) | Bulk Ga ₂ O ₃ (cm^{-1}) | GaO(OH) (cm^{-1}) |
| - | - | - | - | 147 | 144 | 142 | - |
| - | - | - | - | 169 | 169 | 167 | - |
| - | - | - | - | 199 | 200 | 198 | - |
| - | - | - | - | 318 | 317 | 320 | - |
| - | - | - | - | 346 | 344 | 344 | - |
| 361 | 373 | 340 | 420 | 353 | - | - | - |
| - | 500 | 488 | 500 | 415 | 416 | 415 | - |
| 560 | - | - | - | 475 | 472 | 473 | - |
| 639 | - | - | - | 628 | 629 | 627 | 630 |
| - | 707 | 680 | 708 | 651 | - | 651 | 657 |
| 727 | - | - | - | 654 | 657 | - | 689 |
| - | - | - | - | 763 | 767 | 765 | 726 |
| 949 | - | - | - | - | - | - | 934 |
| 1064 | 1056 | 1046 | 1075 | - | - | - | 1008 |
| 1293 | - | - | - | - | - | - | 1245 |
| 1436 | - | - | - | - | - | - | 1380 |
| 1547 | - | - | - | - | - | - | 1501 |
| - | - | - | - | - | - | - | 1641 |

XI.4.2. Catalizadores soportados

En la **Figura N°47 y 48**, muestran los espectros Raman de los catalizadores soportado en γ -alúmina. **La figura N°47**, exhibe un aumento de los picos vibracionales del NiO (520 y 1059 cm^{-1}) a medida que se va adicionando la carga metálica sobre el soporte. **Figura N° 48**, se ilustra a una carga fija del 20%, donde se muestra solo los modos vibracionales del NiO ya que este metal (níquel) se encuentra en mayor proporción con respecto al galio.

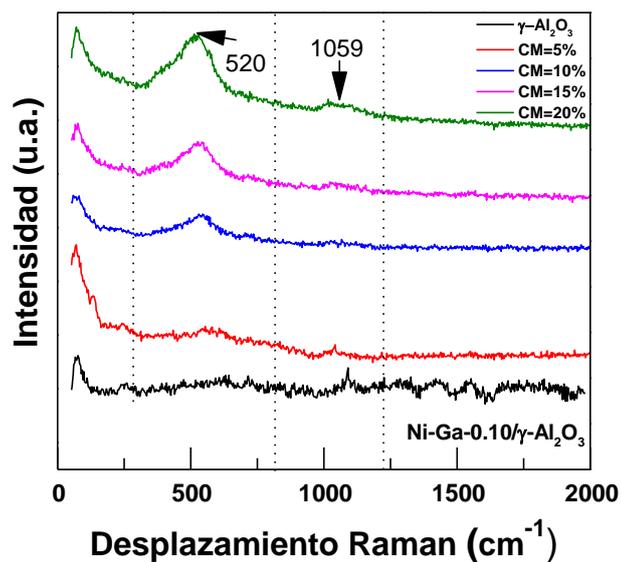


Figura N°47. Espectros Raman de los catalizadores soportados CM=variado.

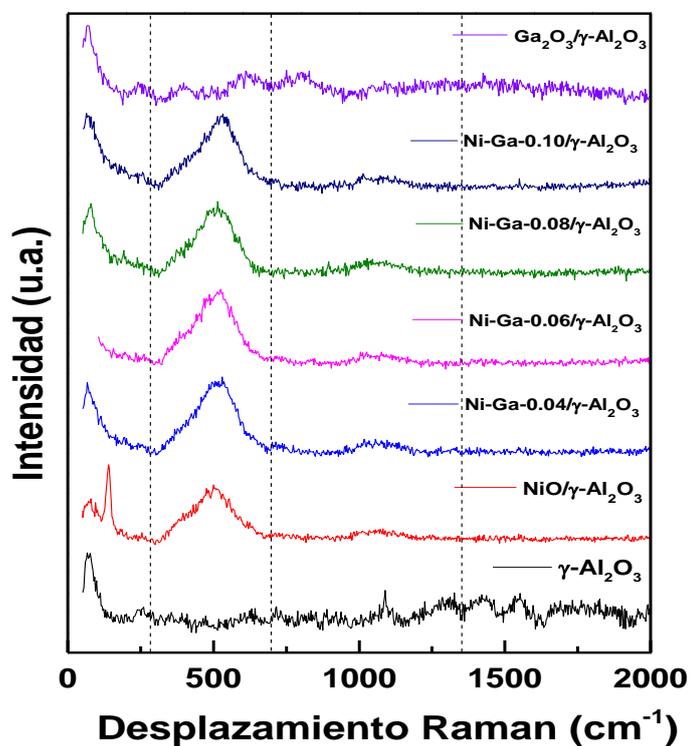


Figura N°48. Espectros Raman de los catalizadores soportados CM=20%.

XI.5. Uv-vis Reflectancia difusa (DRS)

XI.5.1. Catalizadores másicos – NH₄OH

El análisis del DRS permite estudiar la simetría y la coordinación de las especies de níquel presente en los catalizadores en estudio. Los espectros DRS correspondientes a los catalizadores másicos se muestran en la **figura N°49**. Se observó que las bandas de los catalizadores Ni-Ga presenta un corrimiento ligero del pico máximo de las transiciones del Ni²⁺(324 nm) hacia longitudes de onda menores respecto al catalizador NiO. Los espectros UV-vis de NiO exhiben las bandas de reflectancia difusa (DR) en 283, 324, 379, 424 y 720 nm. El espectro de NiO está dominado por la banda de transferencia de carga a 510,20 nm y bandas de absorción en el rango 512,82 nm a 909,09 nm, debido a las transiciones d-d del Ni octaédrico (II) en la red del NiO. La banda a 379 nm y otra fuerte a 720 nm, son atribuidas a la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ del níquel (II) octaédrico, son huellas digitales para el NiO⁸⁴.

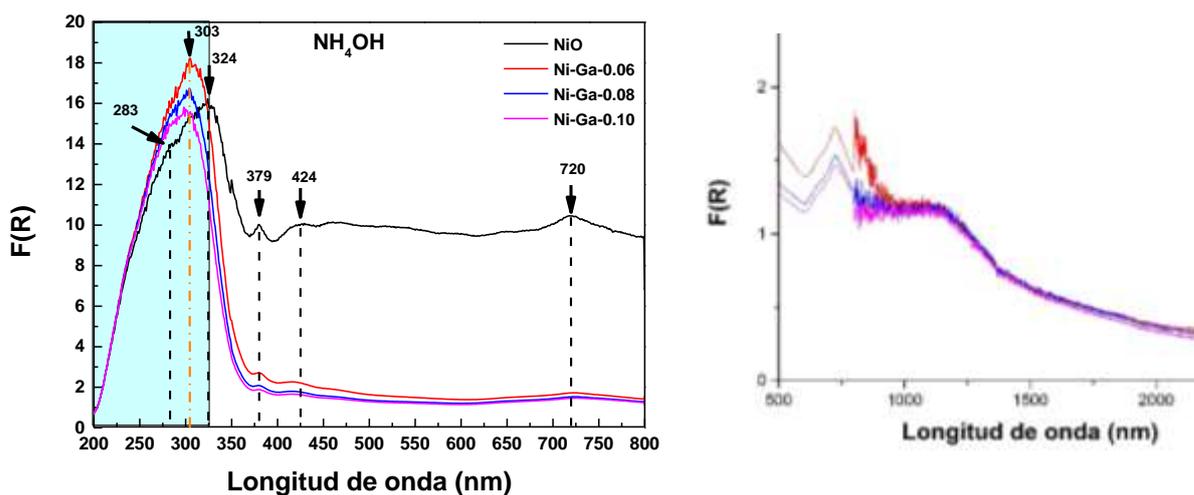


Figura N° 49. DRS de los catalizadores másicos precipitados con NH₄OH.

Por otro lado, Calvo et al.¹⁰² atribuye las bandas con máximos centrados a 220-345 nm a transferencias de metal-ligando $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ y en el rango visible, las bandas ubicadas a 380 y 720 nm corresponden a las absorciones $\nu_3({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P))$ y $\nu_2({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P))$ que resultan de las transiciones d-d de iones Ni²⁺ alojados en sitios octaédricos. Cabe mencionar que la absorción en 626,17 nm y 593,12 nm se atribuye a la transición para los iones Ni²⁺

tetraédricos. La intensidad alta de la banda que corresponde a 324 nm implica que el Ni²⁺ es detectado en un entorno octaédrico lo cual es atribuible a la presencia de una fase NiO segregada masivamente.

XI.5.2. Catalizadores soportados

La **figura N°50 y 51**, muestran los espectros DRS de los catalizadores Ni-Ga soportados sobre γ -alúmina. Las bandas de transición d-d permitidas para los catalizadores soportados con variación de carga metálica (Ni-Ga CM=5-20%) son atribuidas a las transiciones metal-ligando ($O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$), donde se evidencia que los picos máximos presentan un ligero desplazamiento que va desde los 224, 269, 282 y 295 nm lo que corresponde a la carga metálica de 5, 10,15 y 20% respectivamente, además la intensidad aumenta con la carga metálica; esto sugiere que las especies de óxido de níquel se dispersan principalmente en la superficie de γ -alúmina. En cambio, para los catalizadores con carga metálica fija a 20% exhiben las siguientes bandas 289, 380, 418 y 720 nm; no hay una evidencia de desplazamiento del pico máximo, en adicional para el $Ga_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ se muestra una banda a 214 nm cuya configuración electrónica es $[Ar]3d^{10}$, donde presentan transición de d-d que son atribuidos a transiciones $O^{2-} \rightarrow Ga^{3+}$.

Así se evidencia una banda adicional a 642 nm, que se asigna a las transiciones de ligando (${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1g(P)$), lo que evidencia la presencia de los iones Ni²⁺ coordinados tetraédricamente. Esto quiere decir que parte del Ni²⁺ estaría dentro de la red de la γ -alúmina formando aluminato de níquel, este análisis se corroboraría con el DRX y con el TPR. En el dominio NIR se observó una banda ancha ubicada alrededor de 1120 nm que se atribuyó a la transición $\nu_1({}^3 A_{2g} \rightarrow {}^3 T_{2g})$ de Ni²⁺ en simetría octaédrica. Calvo et al.¹⁰² mencionan que el área de esta banda podría proporcionar información útil sobre la cantidad relativa de iones Ni²⁺ alojados en los sitios octaédricos en la red del γ -alúmina. En resumen, los espectros DRS confirmaron la existencia de iones de níquel en sitios tetraédricos y octaédricos.

Se sabe que las propiedades de NiO soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$ se han investigado exhaustivamente y se ha propuesto que los iones Ni²⁺ se incorporan preferentemente en las vacantes de superficie tetraédrica a bajas cargas de NiO, y las especies de óxido de níquel tetraédrico y octaédrico se ven presentes a elevadas cargas de NiO como describen muchos autores^{35,84,103}.

Muchos planos de cristal diferentes pueden estar expuesto en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, existen estudios que utilizan modelos de incorporación para discutir la interacción entre varios óxidos metálicos y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudios por difracción de neutrones de CD_4 adsorbidos en la γ -alúmina han indicado que la superficie consta de planos (110) y (100)¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Existen dos tipos de vacantes en la superficie, por ejemplo, sitios octaédricos y tetraédricos, que se encuentran en el plano preferentemente expuesto (110) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los autores^{24,84,107} consideran que la γ -alúmina consiste en partículas formadas por apilamiento unidimensional de las capas C y D. para la muestra $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuando se incorpora un ion Ni^{2+} en el sitio tetraédrico de γ -alúmina, se forma una especie de óxido de níquel disperso de 4 coordinaciones. Mientras que si solo un ion Ni^{2+} se incorpora en el sitio octaédrico de γ -alúmina sin otro ion incorporado a su alrededor, se formara una especie de óxido coordinado por cinco.

Además del efecto del soporte, las condiciones de preparación, especialmente la cantidad de carga de óxido metálico, así como la temperatura y el tiempo de calcinación, también tienen un fuerte impacto en la naturaleza de la interacción entre el óxido metálico y el soporte.

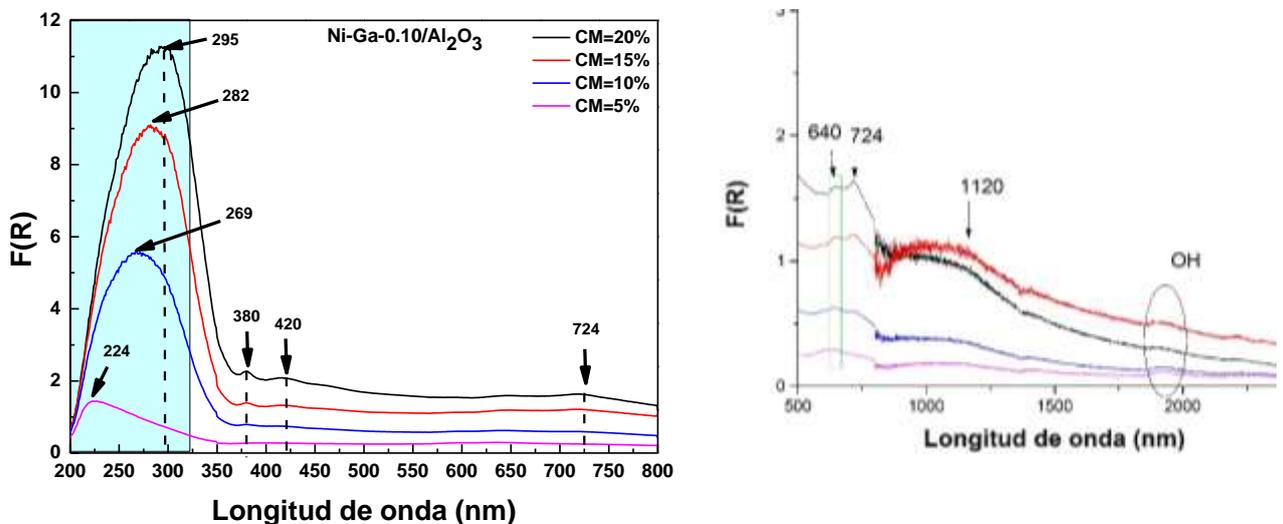


Figura N°50. DRS de los catalizadores soportados con CM=variado.

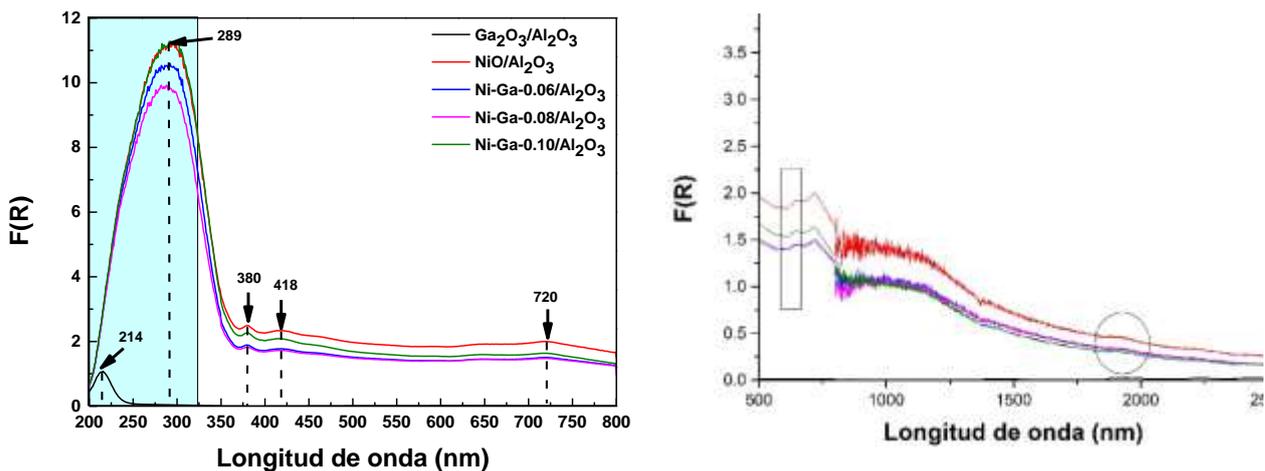


Figura N°51. DRS de los catalizadores soportados con CM=20%.

Las figuras N°52 y 53, nos muestra los band-gap calculados a partir de los datos del UV-vis Reflectancia difusa. Se empleó la función de Kubelka-Munk, la ecuación se encuentra descrita en los párrafos anteriores.

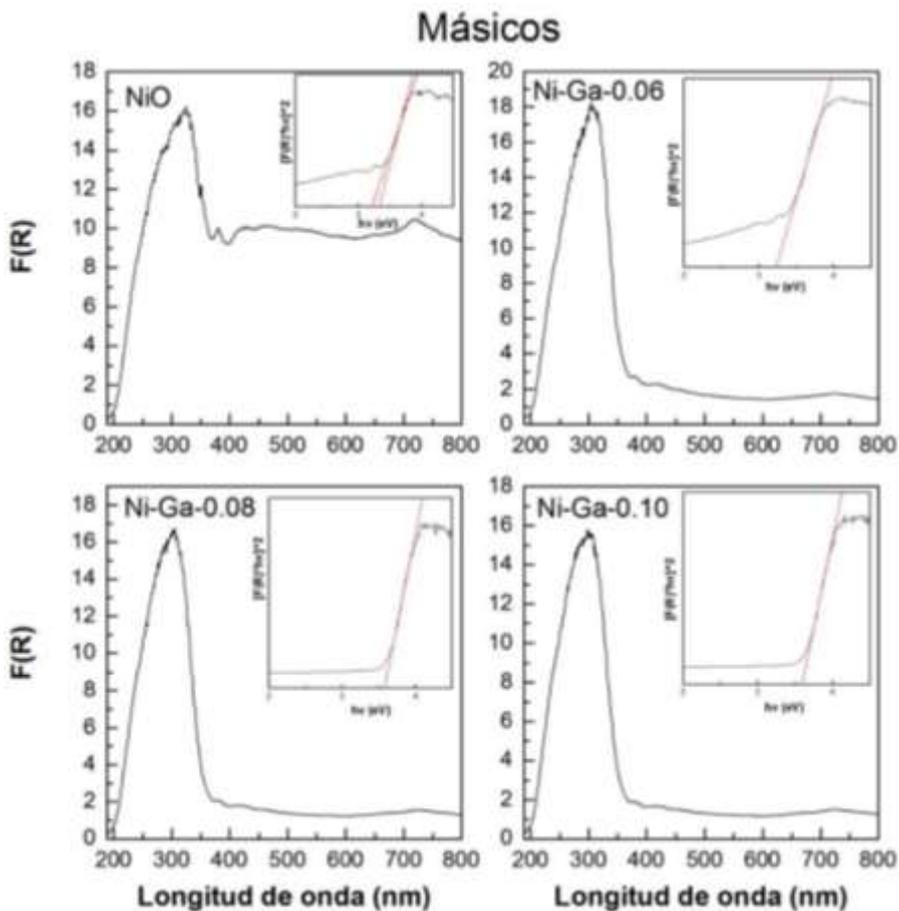


Figura N°52. Espectros Uv-Vis de los catalizadores másicos Ni-Ga.

Tabla N°18. Valores estimados de los *Band gap* (eV) a partir de la función Kubelka-Munk de los catalizadores másicos.

| Catalizadores Másicos | <i>Band gap</i> (eV) | coeficiente de correlación (R ²) |
|-----------------------|----------------------|--|
| NiO | 3,20821 | 0,9884 |
| Ni-Ga-0.06 | 3,23624 | 0,9936 |
| Ni-Ga-0.08 | 3,57658 | 0,9974 |
| Ni-Ga-0.10 | 3,59059 | 0,9976 |

En la **tabla N°18** se aprecia los *band-gap* de los catalizadores, para los sistemas Ni-Ga, siendo esta la energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta energía aumenta a medida que los cristalitos se hacen más pequeños, lo mencionado se corrobora con la técnica del DRX y adsorción de nitrógeno. En tal contexto se puede observar que la energía aumenta a medida que se adiciona más cantidad de galio, lo cual concuerda con el desplazamiento de estas bandas a longitudes de onda menores, este análisis confirmaría la evidencia del sistema Ni-Ga.

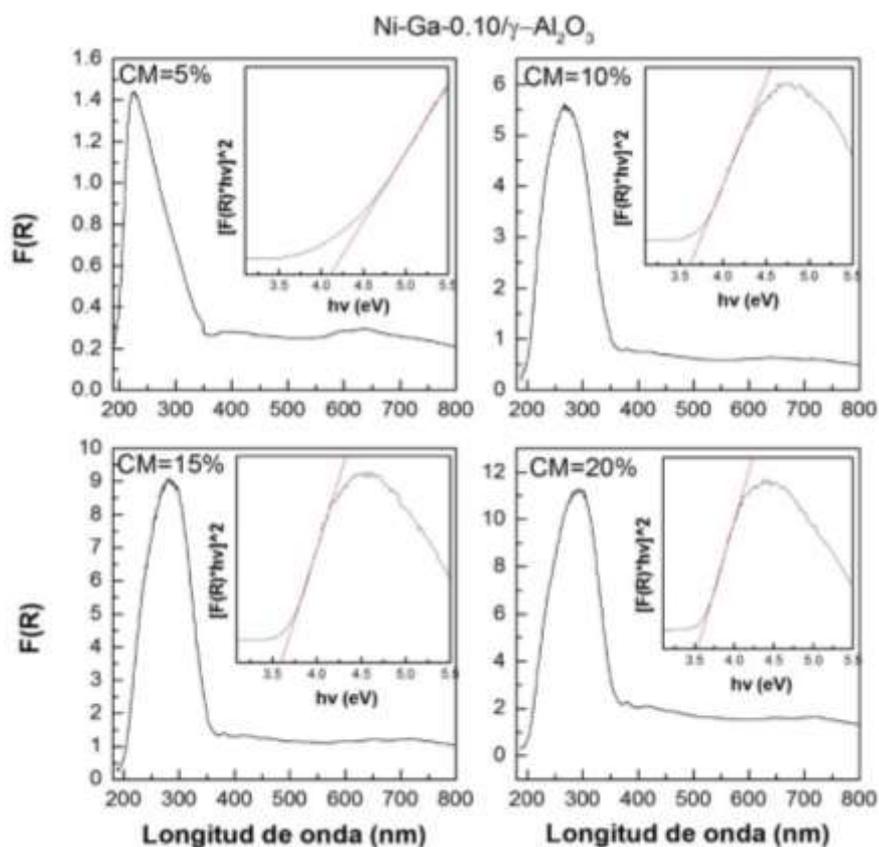


Figura N°53. Espectros Uv-Vis de los catalizadores soportados Ni-Ga/ γ -Al₂O₃.

Tabla N°19. Valores estimados de los *Band gap* (eV) a partir de la función Kubelka-Munk de los catalizadores soportados.

| Catalizadores | Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | |
|---------------------|--|--|
| | Parámetro | |
| Carga metálica (CM) | Band gap (eV) | coeficiente de correlación (R ²) |
| 5% | 4,11712 | 0,9979 |
| 10% | 3,62462 | 0,9979 |
| 15% | 3,6006 | 0,9979 |
| 20% | 3,53053 | 0,9971 |

XI.6. Difracción de Rayos X (XRD)

XI.6.1. Catalizadores máxicos – NH₄OH

La figura N° 50, representa los patrones de XRD de los catalizadores máxicos de NiO y Ni-Ga- α ($\alpha = 0,08$ y $0,10$). Los catalizadores máxicos exhiben 5 picos de difracción definidos a $2\theta = 37,3^\circ$; $43,4^\circ$; $62,9^\circ$; $75,5^\circ$ y $79,5^\circ$, estas señales de difracción corresponden a los índices de Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) respectivamente. Por lo cual se puede asignar a la fase de bunsenita del NiO corroborado con el patrón de la data base ICDD-47-1049, que está presente como la fase más predominante en todos los catalizadores máxicos. El tamaño de cristalita fue obtenido utilizando la ecuación de Scherrer descrito líneas arriba. El grado de orden estructural, longevidad del catalizador y la actividad de los mismos generalmente está relacionado con el tamaño de cristalito determinado por difracción de rayos X (XRD)¹⁰⁸.

Como se sabe que el Ga tiene un tamaño similar al Ni, el lugar que podría tener el galio debe ser sustitucional en la red de NiO, los informes^{19,25,65,109} han demostrado que el galio es un dopante prometedor tipo n, en la **figura N°54**, los catalizadores máxicos evidencian como los picos de difracción presentan un ligero ensanchamiento, lo que indica que indica una reducción de tamaño del cristal en los materiales sintetizados lo cual se comprueba con los datos de la **tabla N°20**, el tamaño de cristalita disminuye con la adición del galio debido al efecto protector mutuo que se genera con la síntesis utilizando el método de coprecipitación. Es evidente que el uso de un agente precipitante empleado en la síntesis y la calcinación a 450°C fueron suficiente para conseguir que el tamaño de cristalita disminuya con la inserción del galio de $16,11$ nm (NiO) a $7,84$ nm (Ni-Ga). Por otro lado, hay un ligero aumento del parámetro de red lo que podría predecirse que el galio estaría sustituyendo al níquel en la red del NiO.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD), determinados en este trabajo de tesis se consolida de acuerdo a los artículos publicados por Heracleus et al.¹⁹ Además los resultados indican que la actividad catalítica mostrado por los catalizadores másicos podría estar relacionada con la fase de NiO como lo sugieren diversos autores^{19,90}.

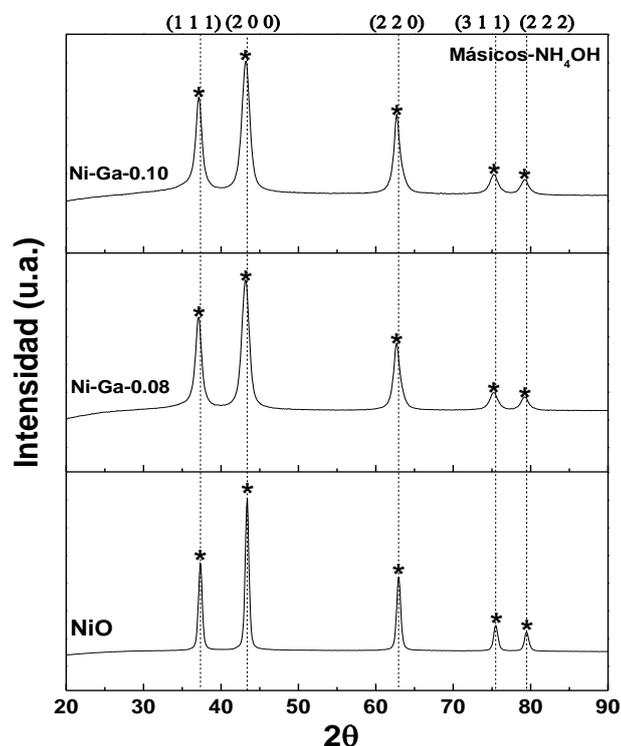


Figura N°54. Difractograma de los catalizadores basados en oxido de Ni-Ga másicos pp-NH₄OH

Tabla N°20. Propiedades estructurales de los catalizadores masicos Ni-Ga.

| Catalizador | $\alpha = \frac{\text{Ga}}{\text{Ga}+\text{Ni}}$ | Ángulo (2θ) Fase NiO (200) (°c) | FWHM | Tamaño de cristalita Fase NiO (200) (nm) | Parámetro de red c Fase NiO (200) (Å) |
|-------------|--|---------------------------------------|---------|--|---|
| NiO | - | 43,39 | 0,00937 | 16,11 | 4,1709 |
| Ni-Ga-0.08 | 0,08 | 43,26 | 0,01813 | 8,32 | 4,1939 |
| Ni-Ga-0.10 | 0,1 | 43,14 | 0,01925 | 7,84 | 4,1828 |

XI.6.2. Catalizadores soportados

Los patrones XRD para los catalizadores Ni-Ga soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ilustran en la **figura N°55**. Estos catalizadores muestran 7 líneas de difracción, de los cuales 5 picos son correspondientes a la fase bunsenita descritos en los patrones XRD de los catalizadores másicos. Las otras líneas adicionales que se encuentran a $37,3^\circ$, $45,3^\circ$ y $67,4^\circ$, las 2 primeras líneas podrían ser debido a la interacción metal-soporte y el ultimo pico correspondería a la alúmina (Al_2O_3 -ICDD-46-1212)²⁴. El plano que se encuentra a $67,4^\circ$ disminuye a medida que se aumenta la carga metálica sobre el soporte, esto se podría deberse a que el óxido de Ni-Ga se encuentra dispersado sobre ese plano. Sin embargo, se evidencia dos planos adicionales que se encuentra en el ángulo $37,3^\circ$ y $45,3^\circ$ podría tratarse de una especie de Ni^{2+} interaccionando con el soporte, lo expresado se complementa con la técnica del TPR y DRS. Si bien no se evidencia los picos de difracción de XRD de galio en los difractograma de las figuras 54 y 55. Es por el hecho de que se encuentre a concentraciones bajas.

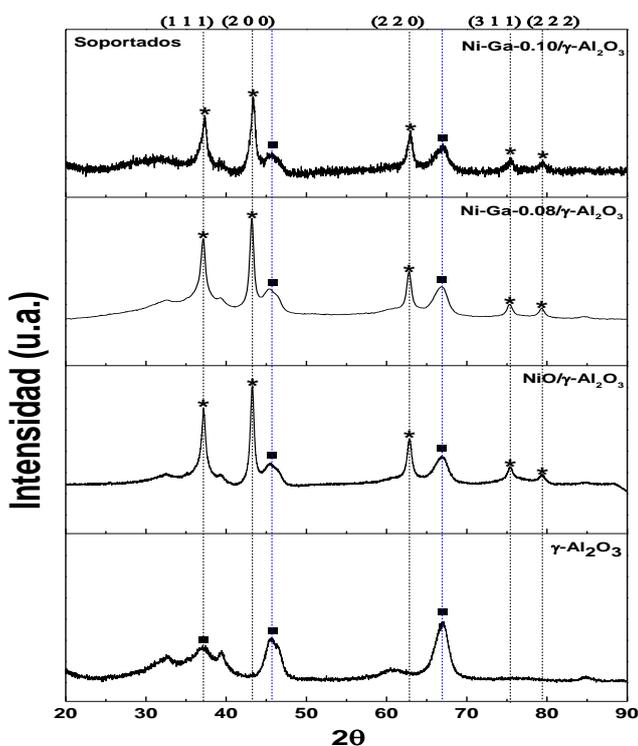


Figura N°55. Difractograma de los catalizadores basados en oxido de Ni-Ga soportados CM=20%.

Tabla N°21. Propiedades estructurales de los catalizadores Ni-Ga soportados.

| Catalizador | $\alpha = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Ni})$ | Ángulo (2 θ) Fase NiO (200) | FWHM | Tamaño de cristalita Fase NiO (200) (nm) | Parámetro de red c Fase NiO (200) (Å) |
|--|--|-------------------------------------|---------|--|---------------------------------------|
| NiO/ γ -Al ₂ O ₃ | - | 43,27 | 0,01058 | 14,26 | 4,1819 |
| Ni-Ga-0.08/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,08 | 43,19 | 0,01056 | 14,29 | 4,1892 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 0,1 | 43,39 | 0,01357 | 11,12 | 4,1709 |

XI.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

La morfología y la composición elemental de los catalizadores sintetizados se analizan mediante la técnica SEM y EDS. Las **figuras N°56 y 57** muestran las micrografías de los catalizadores máscicos y soportados. Las micrografías de los catalizadores muestran una aglomeración de pequeñas partículas esféricas con apariencia de espuma. Las micrografías de los catalizadores soportados se evidencian que los óxidos se encuentran dispersados sobre la superficie de la alúmina, hecho que es congruente con la técnica de sorción de N₂ que al depositarse los óxidos sobre la superficie cubren los poros disminuyendo la el área con respecto al soporte, de tal manera que en la técnica del XRD se muestra la disminución de las líneas 45,3° y 67,4° que se atribuye al depósito de dichos óxidos sobre la alúmina de acuerdo a lo reportado por Hurtado et al.³⁶

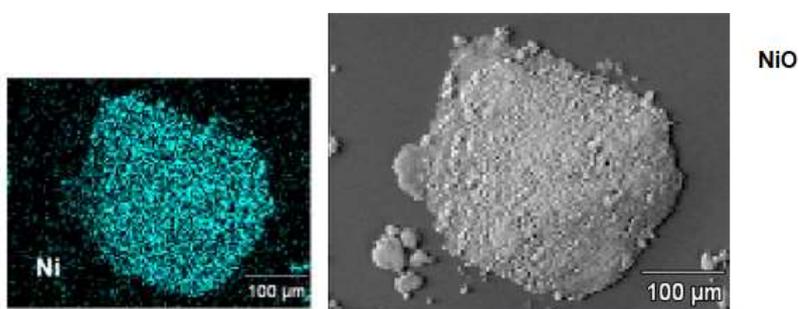


Figura N°56. Micrografía SEM del NiO (derecha) y mapas elementales del EDS de Ni (izquierda).

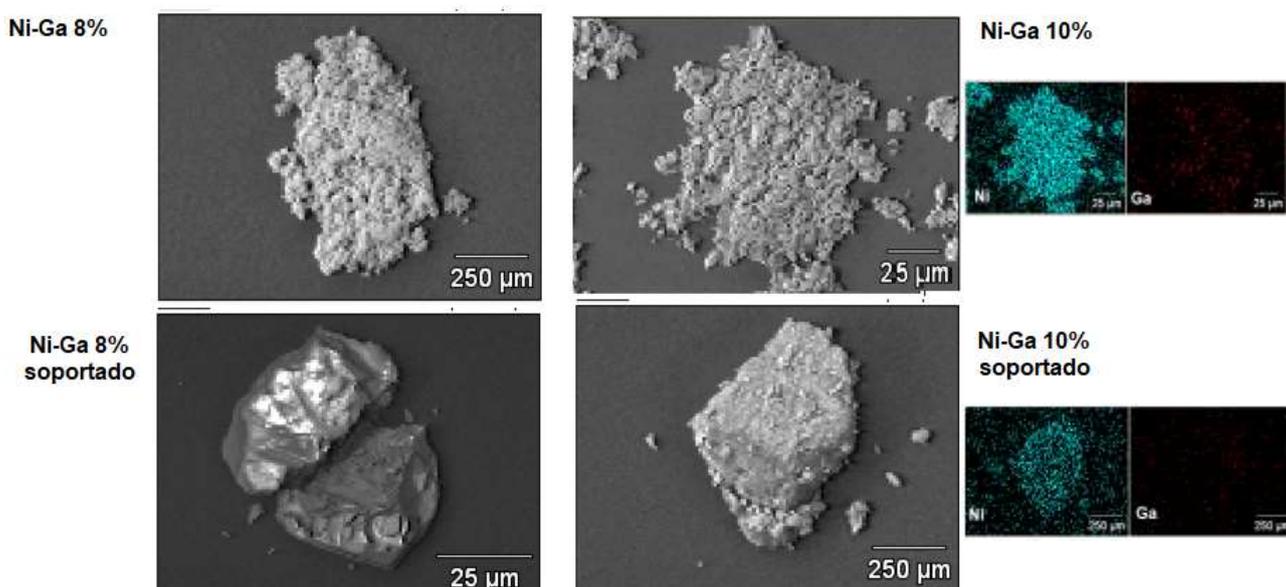


Figura N°57. Comparación de Micrografía SEM entre los catalizadores Ni-Ga-másicos y soportados (izquierda) y mapas elementales del EDS de los elementos Ni y Ga (derecha).

Tabla N°22. Porcentaje atómico (%molar) de análisis elemental realizado por EDS entre los catalizadores Ni-Ga-0.06 precipitado NaOH con, y Ni-Ga-0.06 precipitado con NH₄OH

| Muestra | Porcentaje atómico (% molar) del análisis elemental por EDS | | | | | | | |
|-------------------------------|---|-----|------|--------------|--------------|-----|------|--------------|
| | Nominal | | | | Experimental | | | |
| | %Ni | %Ga | %O | a=Ga/(Ni+Ga) | %Ni | %Ga | %O | a=Ga/(Ni+Ga) |
| Ni-Ga-0.06-NaOH | 46,3 | 2,9 | 50,7 | 0,06 | 58,3 | 3,2 | 38,5 | 0,05 |
| Ni-Ga-0.06-NH ₄ OH | 46,3 | 3,0 | 50,7 | 0,06 | 50,9 | 3,2 | 45,9 | 0,06 |

En la **figura N°58** se muestran las comparaciones de las características morfológicas de los óxidos de Ni-Ga-0.06 precipitado con NaOH y NH₄OH respectivamente. A simple vista se puede ver aglomeraciones de partículas para ambos casos. Con el empleo del NaOH se puede predecir que las partículas presentan un mayor tamaño en comparación con el uso del NH₄OH, hecho que se puede corroborar con la técnica de sorción de nitrógeno, lo que conlleva a tener una mayor área superficial en contraste con el empleo del NaOH.

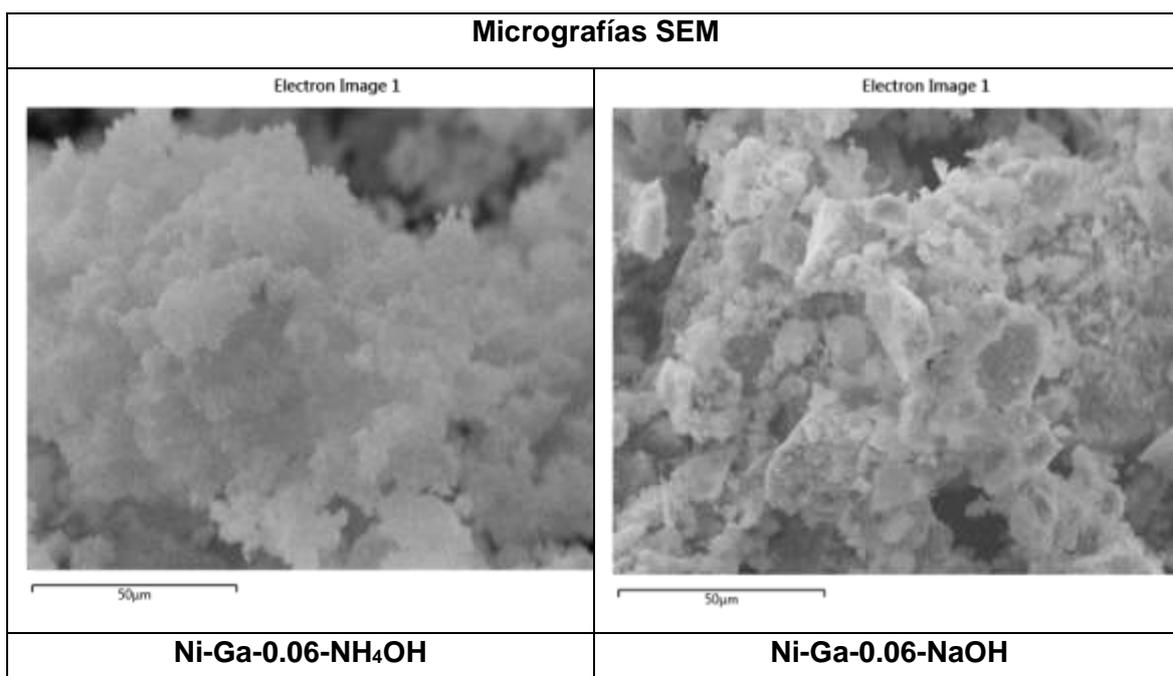


Figura N°58. Comparación de Micrografía SEM entre los catalizadores Ni-Ga-0.06 precipitado NaOH con, y Ni-Ga-0.06 precipitado con NH₄OH.

En la **figura N°59** se muestran las micrografías de los óxidos soportados sobre alúmina. En ellas se puede ver que las partículas se encuentran dispersadas por todo el soporte, lo que es favorable para la generación de sitios activos y por tanto para la actividad catalítica, dicho hecho se comprueba que a mayor dispersidad de estos óxidos sobre el soporte ayudara con el mejoramiento en la selectividad hacia etileno.

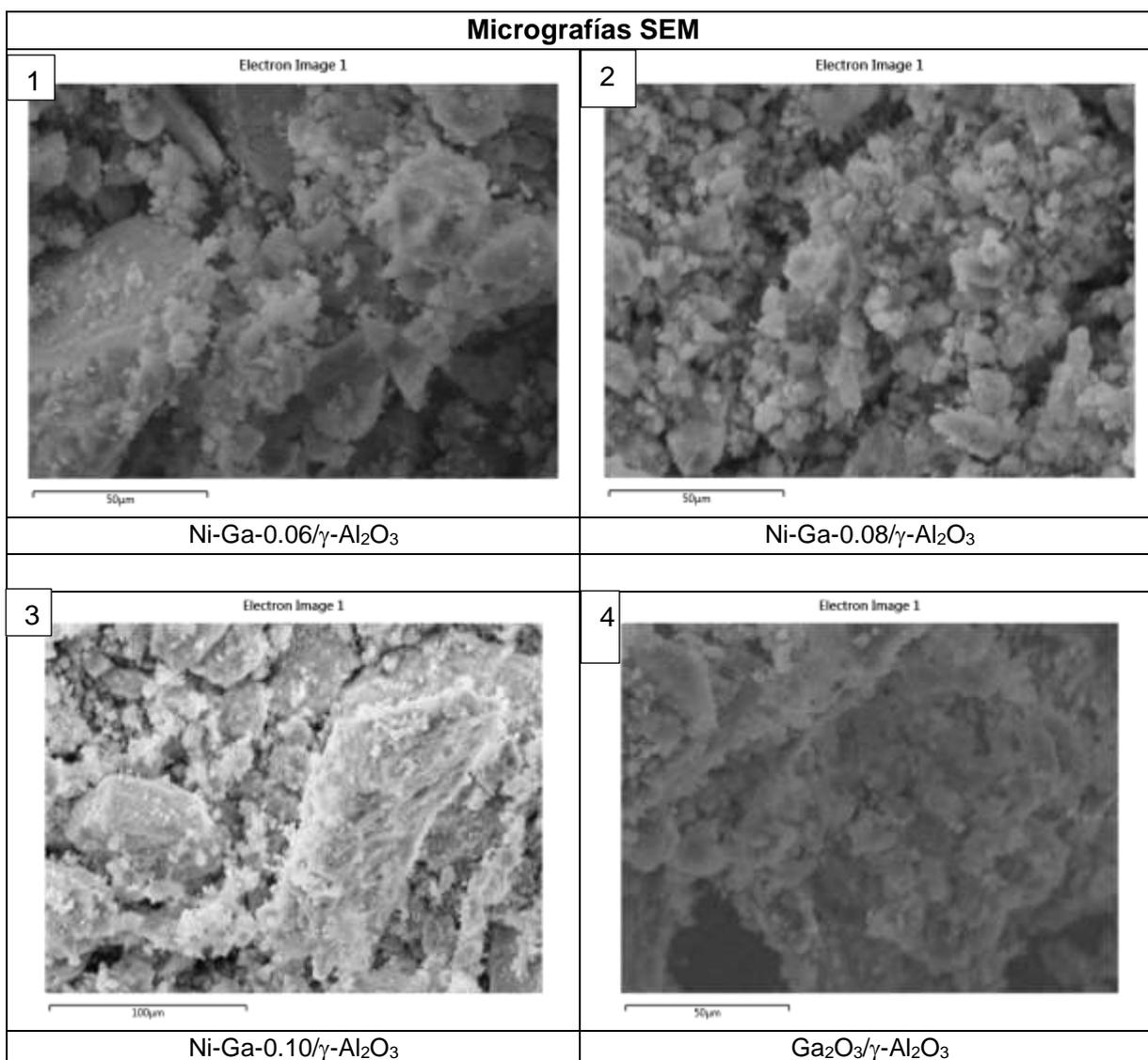


Figura N°59. Micrografía SEM de los catalizadores soportados **1-** Ni-Ga-0.06/γ-Al₂O₃, **2-** Ni-Ga-0.08/γ-Al₂O₃, **3-** Ni-Ga-0.10/γ-Al₂O₃ y **4-** Ga₂O₃/γ-Al₂O₃.

Tabla N°23. Porcentaje atómico (%molar) de análisis elemental realizado por EDS de los catalizadores soportados sobre γ -alúmina (Carga 20%wt) calcinados a 450°C.

| Muestra | Porcentaje atómico (% molar) del análisis elemental por EDS | | | | | | | | | |
|--|---|-----|------|------|--------------|--------------|-----|------|------|--------------|
| | Nominal | | | | | Experimental | | | | |
| | %Ni | %Ga | %O | %Al | a=Ga/(Ni+Ga) | %Ni | %Ga | %O | %Al | a=Ga/(Ni+Ga) |
| Ni-Ga-0.06/ γ -Al ₂ O ₃ | 7,3 | 0,5 | 58,5 | 33,7 | 0,06 | 9,5 | 0,4 | 58,7 | 31,4 | 0,04 |
| Ni-Ga-0.08/ γ -Al ₂ O ₃ | 7,1 | 0,6 | 58,6 | 33,7 | 0,08 | 9,7 | 0,5 | 56,8 | 32,9 | 0,05 |
| Ni-Ga-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ | 6,9 | 0,8 | 58,6 | 33,7 | 0,10 | 8,5 | 0,6 | 56,8 | 29,6 | 0,07 |
| Ni-Ga-1.0/ γ -Al ₂ O ₃ | 0 | 6,7 | 60,0 | 33,3 | 1,00 | 0 | 2,2 | 13,3 | 6 | 1,00 |

Las **tablas N° 22 y 23** muestran los valores del porcentaje atómico de los catalizadores másicos y soportados. De los análisis elementales de las muestras másicas y soportadas tanto teórico como experimental, podemos observar una ligera variación en la relación molar, lo cual podríamos afirmar que el método de síntesis es el adecuado. Asimismo, se puede apreciar que hay un mayor contenido elemental del Ni en los catalizadores másicos, caso contrario no se evidencia en los soportados debido a la alta dispersidad de estos catalizadores.

XI.8. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de alta resolución de Ni2p, Ga 2p, Ga3d y O1s se muestran en la **figura N°60**. Los espectros de los catalizadores se corrigieron con la energía de 284,8 eV C1s del carbono adventicio. El espectro de Ni 2P_{3/2} de la muestra Ni-Ga-0.10 (**Figura N°60 c**), presenta un pico principal a 854,9 eV y es típico para Ni²⁺, de acuerdo a lo reportado por Qiao et al.³⁹ Por otro lado, los estudios de Mansour et al.¹¹⁰ y Biesinger et al.¹¹¹ muestran que la presencia de picos de Ni 2p, corresponden a señales del sistema Ni-Ga-O, NiO y NiOH, observándose, además, señales superpuestas que pertenecen a los satélites de dichos sistemas. De acuerdo a lo mencionado por Biesinger et al.¹¹², es preferible el desarrollo del pico 2P_{3/2}. Las señales de Ni 2P_{3/2} con porcentajes de 47,55 y 30,10% de área se asemejan a los sistemas NiCr₂O₄ y NiFe₂O₄ cuyas posiciones se encuentran en 855,43 y 861,08 eV, lo que indica que estas señales corresponden al sistema de óxido de Ni-Ga-0.10. En las **figuras N°60 d y e** se muestran los espectros XPS donde se encuentran los picos característicos del Ga2P_{3/2} y 3d, que se encuentran a 1117.5 eV y 19,5 eV respectivamente de acuerdo a lo reportado en por Moulder et. al.¹¹³ Tales picos se atribuyen a la presencia de Ga³⁺.

La importancia de aplicar esta técnica en catálisis heterogénea para ODH, radica en el estudio y determinación de la cantidad y tipo de especies de oxígeno superficial presentes en el catalizador, de acuerdo al mecanismo de Mars-van Krevelen¹¹⁴. Las **figuras N° 60 a y b**, muestran los diferentes tipos de oxígeno, que provienen en mayor proporción del sistema Ni-Ga- α , Ni-Ga- α/γ -Al₂O₃ y, en menor proporción, de los hidróxidos. El análisis se enfocó principalmente en las especies de oxígeno nucleofílico (O²⁻) y electrofílico (O⁻, O²⁻) (presentes en los óxidos), que ocupan las posiciones de 529 y 532 eV respectivamente, según lo reportado en la literatura¹¹⁵. La **tabla N° 25** muestra el porcentaje de los oxígenos mencionados, pudiéndose apreciar el incremento de oxígenos nucleofílicos en el sistema Ni-Ga- α/γ -Al₂O₃, lo cual se puede relacionar con el aumento de la selectividad hacia etileno.

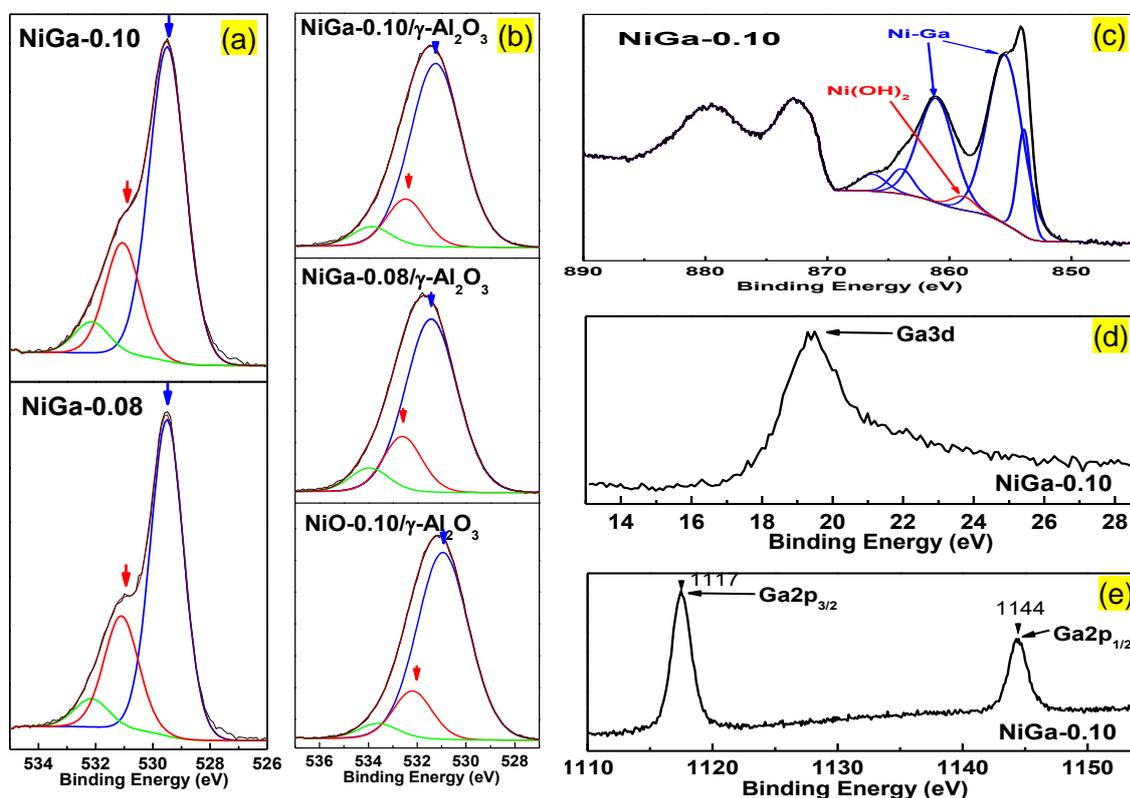


Figura N°60. XPS de los catalizadores Ni-Ga- α y Ni-Ga- α/γ -Al₂O₃

XI.9. Evaluación de la Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores Ni-Ga másicos y soportados fue estudiado en un rango de temperatura 250 a 450 °C con tiempo de contacto fijo a $W/F = 0,48 \text{ gscm}^{-3}$ y variado $W/F = 0,18-1,44 \text{ gscm}^{-3}$ con flujo total de alimentación de 50 mL min^{-1} , se empleó un reactor de cuarzo de lecho fijo. La temperatura se midió con un termopar coaxial. Las muestras se activaron en un flujo de oxígeno O_2 a 450°C durante 30 min. La composición de la mezcla de reacción utilizada fue 90% N_2 , 5% O_2/N_2 y 10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$.

Las **figuras N°61, 63 y 65** muestran las curvas de conversión en función a la temperatura y las **figuras N°62, 64 y 66** representan la selectividad en función a la conversión.

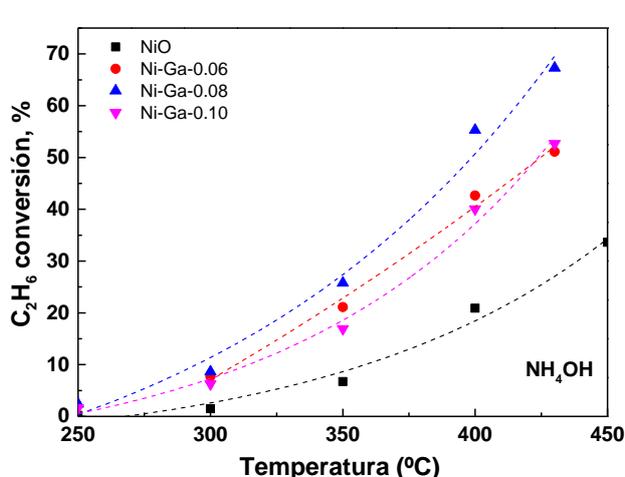


Figura N°61. Conversión de etano en función a la temperatura de los catalizadores másicos de diferente porcentaje de galio 6, 8 y 10% (condición de reacción $W/F=0,48 \text{ gscm}^{-3}$, $W=300\text{mg}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$).

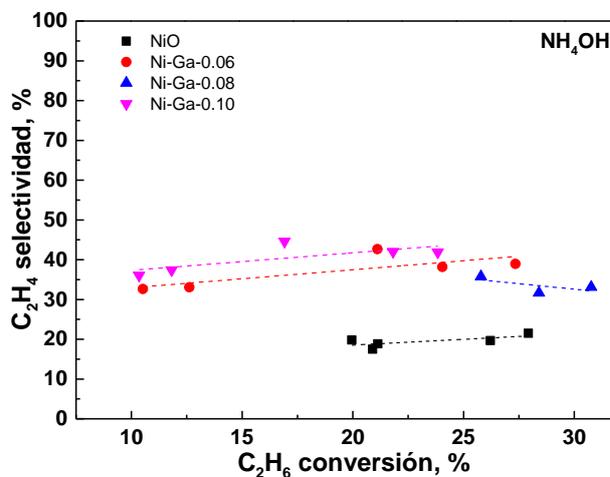


Figura N°62. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano de los catalizadores másicos de diferente porcentaje de galio 6, 8, 10% (condición de reacción $W/F=0,23-1,44 \text{ gscm}^{-3}$, $W=300\text{mg}$, $T=350^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$).

Se puede evidenciar en la **figura N°61**, que los catalizadores másicos Ni-Ga exhiben mayor conversión con respecto al óxido puro NiO. Mejorando así en un 50% la conversión, esto podría deberse a que los sitios activos expuestos en la superficie constituyen los centros activos para la activación del etano¹⁷. Por lo tanto, es evidente que la naturaleza del Galio como promotor afecta drásticamente en las propiedades y la capacidad de los sitios de níquel para activar al etano. Un catalizador eficaz para la ODH debe tener la capacidad de convertir el etano en etileno empleando bajas temperaturas y así obtener una selectividad

considerable. Para estudio de la selectividad de los catalizadores Ni-Ga, se determinó experimentalmente a una temperatura constante de 350 °C con relación de etano/oxígeno (1/1) y variando el tiempo de contacto W/F en un rango de 0,23-1,44 gscm⁻³, para lograr diferentes niveles de conversión. En la **figura N°62** se muestra la selectividad de etileno en función de la conversión de etano. Nuevamente, se puede observar diferencias significativas entre el NiO y el sistema Ni-Ga. Si bien el NiO es una especie muy activa, pero con baja selectividad como lo mencionan diversos autores^{93,116}. Por consiguiente, los catalizadores mixtos Ni-Ga lograron presentar mayor selectividad llegando a obtener una conversión de 24%. Esto podría deberse a la valencia del catión promotor, mencionado por Heracleous et al⁹¹. En los 3 sistemas Ni-Ga la selectividad permanece muy constante, de tal manera que estaría evitando la sobreoxidación secundaria del alqueno producido.

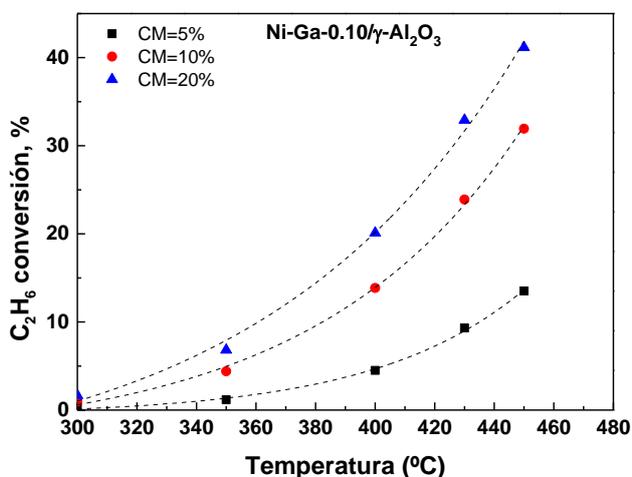


Figura N°63. Conversión de etano en función a la temperatura del catalizador Ni-Ga-0.10/Al₂O₃, variando la carga metálica en un rango de 5-20%, (condición de reacción W/F=0,48 gscm⁻³, W=300mg, C₂H₆/O₂=1/1)

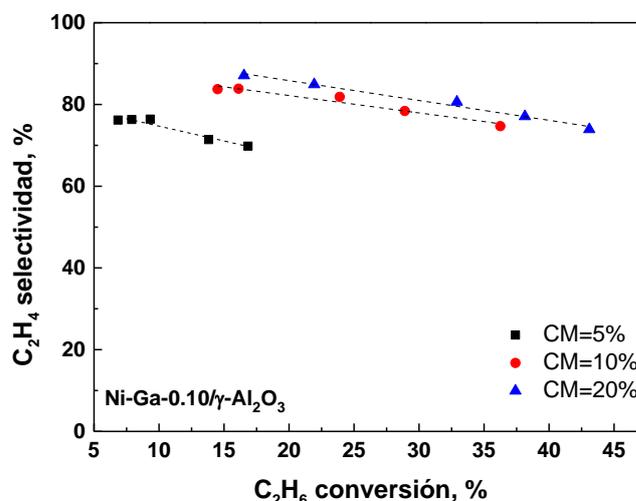


Figura N°64. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano del catalizador Ni-Ga-0.10/Al₂O₃, variando la carga metálica en un rango de 5-20%, (condición de reacción rango de W/F=0,18-1,44 gscm⁻³, W=300mg, T=430°C, C₂H₆/O₂=1/1)

Se realizó la actividad catalítica para los catalizadores Ni-Ga soportados sobre alúmina variando la carga metálica para analizar el efecto soporte, con la finalidad de conocer la importancia de comprender completamente la estructura de dichos catalizadores. Los óxidos soportados consisten en un óxido depositado sobre la superficie de otro óxido (soporte). El óxido soportado Ni-Ga (M) se une al soporte (S) a través de enlaces puente M-O-S que se forman por la reacción de grupos hidroxilos sobre la superficie⁸⁶. Asimismo,

el soporte brinda mayor dispersión generando más sitios activos y por ende aumenta la conversión y se ve favorecida la selectividad a etileno. En las **figuras N° 63 y 64** se pueden apreciar que el catalizador mixto presenta mayor conversión a medida que se aumente la carga metálica; de forma similar la selectividad se ve favorecida debido al efecto metal-soporte^{12,35}.

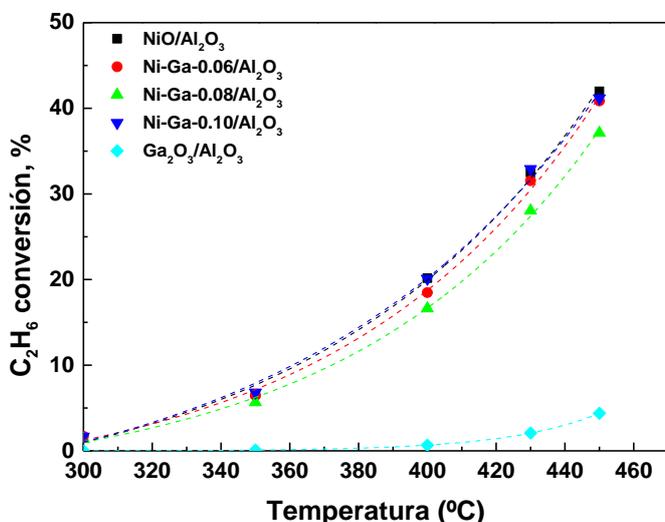


Figura N°65. Conversión de etano en función a la temperatura de los catalizadores Ni-Ga-0.06/ Al_2O_3 , Ni-Ga-0.08/ Al_2O_3 , Ni-Ga-0.10/ Al_2O_3 , NiO/ Al_2O_3 y $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (condición de reacción $W/F=0,48 \text{ gscm}^{-3}$, $W=300\text{mg}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$)

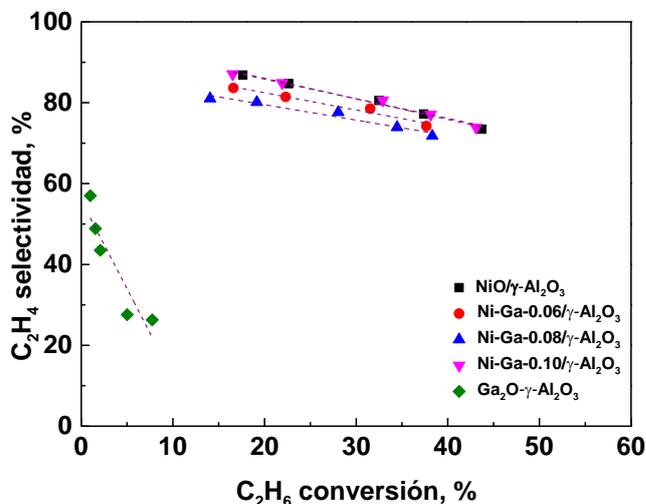


Figura N°66. Selectividad de etileno en función a la conversión de etano de los catalizadores Ni-Ga-0.06/ Al_2O_3 , Ni-Ga-0.08/ Al_2O_3 , Ni-Ga-0.10/ Al_2O_3 , NiO/ Al_2O_3 y $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (condición de reacción rango de $W/F=0,18-1,44 \text{ gscm}^{-3}$, $W=300\text{mg}$, $T=430 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1/1$)

Después de evaluar la carga metálica, se estableció trabajar con la carga del 20%wt para lograr cubrir la monocapa de Langmuir, tal como indican algunos autores^{19,35,86}. Pero se modificó la carga de Galio para evidenciar el efecto promotor del galio. Como se puede apreciar en la **figura N°65**, el óxido de galio soportado sobre alúmina presenta una baja conversión con respecto a los sistemas Ni-Ga soportados. Asimismo, se evaluó la selectividad a una $T=430 \text{ }^\circ\text{C}$ en un rango de tiempo de contacto (W/F) de 0,18 a $1,44 \text{ gscm}^{-3}$, observándose así una ligera mejora en la selectividad utilizando los sistemas Ni-Ga de 10% comparado con el NiO soportado.

La **figura N°66**, muestra la selectividad del etileno en función a la conversión para los catalizadores soportados, se puede observar que el sistema Ni-Ga-0.10/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un ligero aumento en la selectividad con respecto al NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, se puede evidenciar que la caída de la selectividad no es muy marcada a medida que aumenta la

conversión, lo que podría indicar que exista una baja sobreoxidación secundaria de alqueno, consiguiendo así ser un catalizador estable¹⁸. Es interesante señalar en la **figura N°67** la comparación de los catalizadores de óxidos puros, óxidos mixtos y catalizadores soportados mediante el número de moléculas producidas por sitio catalítico antes de la desactivación en determinadas condiciones de la reacción, esto con la finalidad de evaluar la estabilidad del catalizador. Así podemos observar que los catalizadores soportados presentan mayor selectividad y estabilidad que los catalizadores másicos.

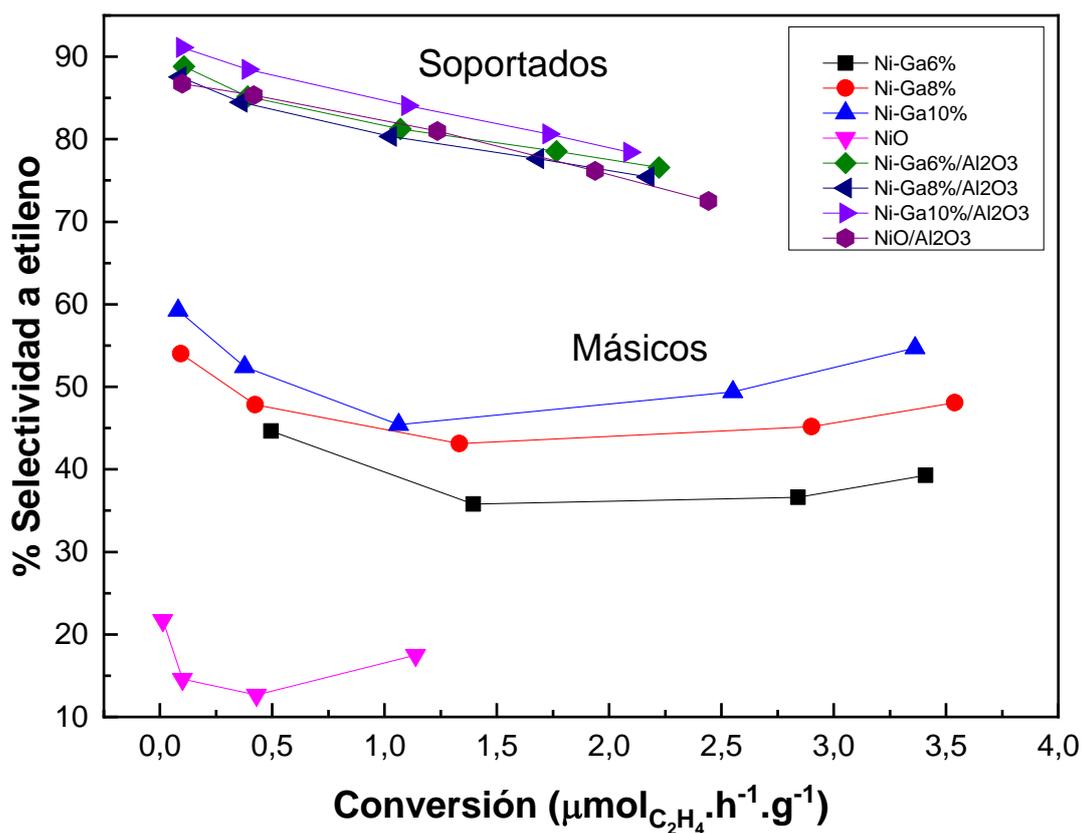


Figura N°67. Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores másicos (condiciones de reacción: Rango de T: 400 °C, C₂H₆/O₂=1/1 y Rango de W/F=0,18- 1,44 gscm⁻³).

Energías de activación aparente

Las energías de activación se calcularon tomando los valores del rendimiento teniendo en cuenta que el porcentaje de conversión sea menor o igual a 30% donde se pueda evitar los problemas de difusión¹¹⁷.

La cantidad de "r" se determinó de la siguiente manera:

$$r = y\% \times C_2H_6 \frac{uL}{L} \times Q \frac{mL}{min} \times \frac{1mol C_2H_6}{22,4L} \times \frac{60min}{1h} \times \frac{1}{0.3g}$$

$$r = valor \frac{mol}{gxh}$$

Donde:

r: Constante de velocidad

Y%: Rendimiento

Q: Caudal

Ecuación de Arrhenius:

$$r = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

De acuerdo a la ecuación linealizada de Arrhenius se calculó la energía de activación:

$$\ln(r) = \ln A - \frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T(K)} \right)$$

Como ejemplo se grafica los datos de la **tabla N°24** para el catalizador Ni-Ga-0.08/Al₂O₃.

Tabla N°24. Datos para el cálculo de la energía de activación.

| T(K) | r (mol g ⁻¹ h ⁻¹) | 1/T(K ⁻¹) | ln(r) |
|------|--|-----------------------|-----------|
| 573 | 0,00014635 | 0,0017452 | -8,829509 |
| 623 | 0,000476021 | 0,0016051 | -7,650049 |
| 673 | 0,001571719 | 0,0014859 | -6,455585 |
| 703 | 0,002820874 | 0,0014225 | -5,870709 |
| 723 | 0,003783897 | 0,0013831 | -5,577001 |

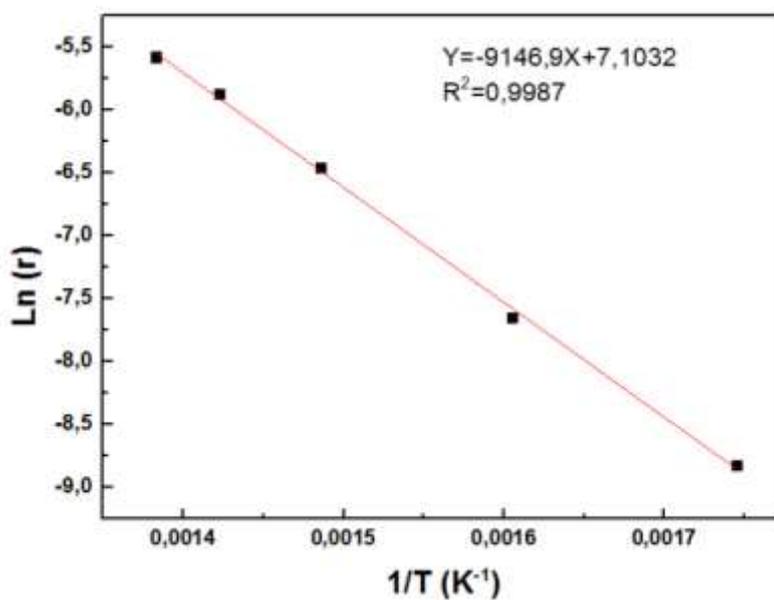


Figura N°68. Ecuación linealizada de Arrhenius (Ni-Ga-0.08/Al₂O₃)

El negativo de la pendiente de la regresión lineal multiplicada por la constante de gas ideal ($R=8,314\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), sería el valor de la energía de activación.

Tabla N°25. Efecto de la selectividad con la relación de oxígenos (OxNu/ OxEL)

| | Catalizador | %X | %S | %y(C ₂ H ₄) | %y(CO ₂) | Eact (KJmol-1K-1) | Relación Ox Nu/EI |
|------------------|--|-------|-------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| másico | NiO | 20,90 | 17,50 | 3,69 | 17,24 | 82,67 | 1,33 |
| | Ni-Ga-0.06 | 42,35 | 49,38 | 20,79 | 21,44 | 56,26 | - |
| | Ni-Ga-0.08 | 54,63 | 36,63 | 21,52 | 34,62 | 55,77 | 2,68 |
| | Ni-Ga-0.10 | 39,62 | 45,15 | 20,27 | 21,73 | 56,57 | 2,94 |
| Soportado | NiO/Al ₂ O ₃ | 20,15 | 83,07 | 17,32 | 3,41 | 77,37 | 4,89 |
| | Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 0,67 | 61,20 | 0,41 | 0,26 | 127,78 | - |
| | Ni-Ga-0.06/Al ₂ O ₃ | 18,48 | 81,24 | 15,56 | 3,47 | 72,32 | - |
| | Ni-Ga-0.08/Al ₂ O ₃ | 16,61 | 80,33 | 14,72 | 3,27 | 75,64 | 4,19 |
| | Ni-Ga-0.10/Al ₂ O ₃ | 20,11 | 84,08 | 17,01 | 3,20 | 74,20 | 5,21 |

Donde:

- %S, %X y %Y son la selectividad, el porcentaje de conversión y el porcentaje de rendimiento respectivamente.
- %y(C₂H₄), rendimiento del etano.
- %y(CO₂), rendimiento del dióxido de carbono.
- E_{act}, energía de activación.
- Ox Nu/EI, relación de oxígenos nucleofílicos y electrofílicos.

La **tabla N°25** muestra el efecto de los oxígenos nucleofílicos y electrofílicos en la selectividad. Los mayores valores de relación de oxígenos Nu/EI se muestran en para los catalizadores Ni-Ga 8% y 10%, vemos que a mayor relación de oxi Nu/EI influye en un aumento de la selectividad a etileno, de tal manera que los catalizadores mencionados presentan un 80,33% y 84,08% respectivamente. Asimismo, se logra exhibir que la cantidad de producto secundario (CO₂) que se forma en esta reacción, para los catalizadores másico es mucho mayor comparado con los soportados.

XII. CONCLUSIONES

A la luz de los resultados se pueden presentar las siguientes conclusiones:

La síntesis de los catalizadores Ni-Ga- α ($\alpha=0.06-0.10$) preparados por el método de coprecipitación presentaron propiedades fisicoquímicas resaltantes, el análisis de sorción de nitrógeno evidenció que los catalizadores másicos como soportados son estructuras mesoporosas.

La adición de cargas pequeñas de Ga a la matriz de níquel sin soportar produce un aumento del área superficial de BET, esto es debido al método de síntesis de coprecipitación que controla el tamaño de partícula produciendo un efecto mutuo entre ambos metales Ni y Ga, hecho que fue corroborado con el uso de la técnica del XRD, donde se presentó menor tamaño de cristalita para el sistema Ni-Ga- α .

Por otro lado, los catalizadores soportados evidencian una disminución del área BET debido a que la mezcla de los óxidos (Ni-Ga) cubren la superficie del soporte, este hecho también es evidenciado por el XRD. Así mismo, los análisis del XRD de los catalizadores másicos y soportados exhibieron la presencia predominante de la fase de NiO con estructura bunsenita.

El análisis TPR de los catalizadores másicos demostró especies más reductibles a medida que aumente la carga de galio, debido a la naturaleza de dicho metal. Los catalizadores soportados muestran picos que evidencia la interacción metal-soporte, esto se complementa con los XRD, donde se muestra un plano que corresponde al aluminato. En adición la técnica Raman y UV-visible por reflectancia difusa evidencia las transiciones d-d de las especies de Ni²⁺ que ocupan sitios tetraédricos como octaédricos, siendo favorecido por presentar mayores sitios octaédricos haciendo que sea más selectivo a etileno.

Los catalizadores sintetizados a base de Ni-Ga- α/γ -Al₂O₃, mostraron un efecto positivo en la mejora de la selectividad hacia etileno, comparado con respecto a los másicos. La adición del Ga al 10% sobre la matriz NiO muestra un ligero aumento en la selectividad, disminuyendo el rendimiento de CO₂ lo cual sería un beneficio. En contexto la adición del soporte mejoraría la dispersión de los sitios activos, aumentando así la cantidad de oxígenos nucleofílicos, siendo los responsables para que la reacción de ODH sea parcial, lo que se verificó mediante mediciones XPS.

XIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Gaffney, A. M.; Mason, O. M. Ethylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane Using M1 Catalyst. *Catal. Today* **2017**, *285* (2017), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.020>.
- (2) Neal, L. M.; Haribal, V. P.; Li, F. Intensified Ethylene Production via Chemical Looping through an Exergetically Efficient Redox Scheme. *iScience* **2019**, *19*, 894–904. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.08.039>.
- (3) Amghizar, I.; Vandewalle, L. A.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B. New Trends in Olefin Production. *Engineering* **2017**, *3* (2), 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>.
- (4) Gärtner, C. A.; vanVeen, A. C.; Lercher, J. A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects. *ChemCatChem* **2013**, *5* (11), 3196–3217. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200966>.
- (5) Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation? *Catal. Today* **2007**, *127* (1–4), 113–131. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.009>.
- (6) Che-Galicia, G.; Ruiz-Martínez, R. S.; López-Isunza, F.; Castillo-Araiza, C. O. Modeling of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene on a MoVTeNbO/TiO₂ Catalyst in an Industrial-Scale Packed Bed Catalytic Reactor. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 682–694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.128>.
- (7) Zhu, H.; Laveille, P.; Rosenfeld, D. C.; Hedhili, M. N.; Basset, J. M. A High-Throughput Reactor System for Optimization of Mo-V-Nb Mixed Oxide Catalyst Composition in Ethane ODH. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (8), 4164–4173. <https://doi.org/10.1039/c5cy00488h>.
- (8) Melzer, D.; Xu, P.; Hartmann, D.; Zhu, Y.; Browning, N. D.; Sanchez-Sanchez, M.; Lercher, J. A. Inside Cover: Atomic-Scale Determination of Active Facets on the MoVTeNb Oxide M1 Phase and Their Intrinsic Catalytic Activity for Ethane Oxidative Dehydrogenation (Angew. Chem. Int. Ed. 31/2016). *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (31), 8770–8770. <https://doi.org/10.1002/anie.201605085>.
- (9) Aouine, M.; Epicier, T.; Millet, J. M. M. In Situ Environmental STEM Study of the MoVTe Oxide M1 Phase Catalysts for Ethane Oxidative Dehydrogenation. *ACS*

- Catal.* **2016**, *6* (7), 4775–4781. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01114>.
- (10) Al-Ghamdi, S. A.; Hossain, M. M.; De Lasa, H. I. Kinetic Modeling of Ethane Oxidative Dehydrogenation over VO_x/Al₂O₃ Catalyst in a Fluidized-Bed Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (14), 5235–5244. <https://doi.org/10.1021/ie303305c>.
- (11) Zhang, Z.; Han, L.; Chai, R.; Zhang, Q.; Li, Y.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y. Microstructured CeO₂-NiO-Al₂O₃/Ni-Foam Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene. *Catal. Commun.* **2017**, *88*, 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.004>.
- (12) Delgado, D.; Sanchís, R.; Cecilia, J. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Caballero, A.; Solsona, B.; Nieto, J. M. L. Support Effects on NiO-Based Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Ethane. *Catal. Today* **2019**, *333* (December 2017), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.010>.
- (13) Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. Unraveling the Contribution of Structural Phases in Ni-Nb-O Mixed Oxides in Ethane Oxidative Dehydrogenation. In *Catalysis Today*; Elsevier, 2012; Vol. 192, pp 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.022>.
- (14) Santander, J.; López, E.; Diez, A.; Dennehy, M.; Pedernera, M.; Tonetto, G. Ni-Nb Mixed Oxides: One-Pot Synthesis and Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.048>.
- (15) Solsona, B.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; Vázquez, M. I.; López Nieto, J. M. Supported Ni-W-O Mixed Oxides as Selective Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Top. Catal.* **2009**, *52* (6–7), 751–757. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9206-4>.
- (16) Solsona, B.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Dejoz, A.; Ivars, F.; Vázquez, M. I. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Ni-W-O Mixed Metal Oxide Catalysts. *J. Catal.* **2011**, *280* (1), 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.010>.
- (17) Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; Nieto, J. M. L. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over NiO-CeO₂ Mixed Oxides Catalysts. *Catal. Today* **2012**, *180* (1), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.056>.
- (18) Rodriguez, M. L.; Ardisson, D. E.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A.; López, E.; Pedernera, M. N.; Borio, D. O. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene in

- a Membrane Reactor: A Theoretical Study. *Catal. Today* **2010**, *157* (1–4), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.053>.
- (19) Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. Ni-Me-O Mixed Metal Oxides for the Effective Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene - Effect of Promoting Metal Me. *J. Catal.* **2010**, *270* (1), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.004>.
- (20) Santander, J.; López, E.; Diez, A.; Dennehy, M.; Pedernera, M.; Tonetto, G. Ni-Nb Mixed Oxides: One-Pot Synthesis and Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.048>.
- (21) Savova, B.; Lorient, S.; Filkova, D.; Millet, J. M. M. Ni-Nb-O Catalysts for Ethane Oxidative Dehydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *390* (1–2), 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.004>.
- (22) Wu, Y.; Chen, T.; Cao, X.-D.; Weng, W.-Z.; Wan, H.-L. Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene Catalyzed by Nano-Sized NiO. *催化学报* **2003**, *24* (6), 403–404.
- (23) Li, J.; Li, R.; Wang, C.; Huang, C.; Weng, W.; Wan, H. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mesoporous Ni-Based Catalysts. *Cuihua Xuebao / Chinese J. Catal.* **2009**, *30* (8), 714–716. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(08\)60122-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(08)60122-9).
- (24) Smoláková, L.; Botková, Š.; Čapek, L.; Prieceľ, P.; Soltýsek, A.; Kout, M.; Matějová, L. Precursors of Active Ni Species in Ni/Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2013**, *34* (10), 1905–1913. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60672-x](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60672-x).
- (25) Shao, C. T.; Lang, W. Z.; Yan, X.; Guo, Y. J. Catalytic Performance of Gallium Oxide Based-Catalysts for the Propane Dehydrogenation Reaction: Effects of Support and Loading Amount. *RSC Adv.* **2017**, *7* (8), 4710–4723. <https://doi.org/10.1039/c6ra27204e>.
- (26) Nakagawa, K.; Kajita, C.; Okumura, K.; Ikenaga, N. oki; Suzuki, T.; Nakagawa, K.; Ando, T.; Suzuki, T.; Nishitani-Gamo, M.; Ando, T.; Kobayashi, T. Role of Carbon Dioxide in the Dehydrogenation of Ethane over Gallium-Loaded Catalysts. *J. Catal.* **2001**, *203* (1), 87–93. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3306>.
- (27) Xu, B.; Zheng, B.; Hua, W.; Yue, Y.; Gao, Z. Support Effect in Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO₂ over Supported Gallium Oxide Catalysts. *J. Catal.*

- 2006**, 239 (2), 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.02.017>.
- (28) Hernández-Morejudo, S.; Massó, A.; García-González, E.; Concepción, P.; López Nieto, J. M. Preparation, Characterization and Catalytic Behavior for Propane Partial Oxidation of Ga-Promoted MoVTeO Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 504, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.039>.
- (29) Finos, G.; Collins, S.; Blanco, G.; Del Rio, E.; Cies, J. M.; Bernal, S.; Bonivardi, A. Infrared Spectroscopic Study of Carbon Dioxide Adsorption on the Surface of Cerium-Gallium Mixed Oxides. *Catal. Today* **2012**, 180 (1), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.054>.
- (30) Filek, U.; Kirpsza, A.; Micek-Ilnicka, A.; Lalik, E.; Bielański, A. Ethanol Conversion over Cesium-Doped Mono- and Bi-Cationic Aluminum and Gallium H₃PW₁₂O₄₀ Salts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 407, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.06.021>.
- (31) Krehula, S.; Ristić, M.; Kubuki, S.; Iida, Y.; Perović, M.; Fabián, M.; Musić, S. Synthesis and Microstructural Properties of Mixed Iron-Gallium Oxides. *J. Alloys Compd.* **2015**, 634, 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.065>.
- (32) Chen, M.; Xu, J.; Su, F. Z.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. Dehydrogenation of Propane over Spinel-Type Gallia-Alumina Solid Solution Catalysts. *J. Catal.* **2008**, 256 (2), 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.03.021>.
- (33) Mishanin, I. I.; Bogdan, T. V.; Koklin, A. E.; Bogdan, V. I. Design of Highly Selective Heterogeneous Catalyst for CO₂-Mediated Ethane Oxidative Dehydrogenation Based on Nonoxidative Catalysis in Stainless-Steel Reactor. *Chem. Eng. J.* **2022**, 446 (P3), 137184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137184>.
- (34) Qian, S.; Chen, Y.; Yan, B.; Cheng, Y. Plasma Treated M₁ MoVNbTeO_x–CeO₂ Composite Catalyst for Improved Performance of Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Green Energy Environ.* **2022**, No. xxxx, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.01.001>.
- (35) Abdelbaki, Y.; de Arriba, A.; Solsona, B.; Delgado, D.; García-González, E.; Issaadi, R.; López Nieto, J. M. The Nickel-Support Interaction as Determining Factor of the Selectivity to Ethylene in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Nickel Oxide/Alumina Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2021**, 623 (May 2021), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118242>.

- (36) Hurtado Cotillo, M.; Unsihuay, D.; Santolalla-Vargas, C. E.; Paredes Doig, A.; Sun Kou, R.; Picasso, G. Catalysts Based on Ni-Fe Oxides Supported on γ -Al₂O₃ for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Today* **2019**, No. May, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.044>.
- (37) Delgado, D.; Solsona, B.; Sanchis, R.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M. Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Diluted or Promoted Nickel Oxide Catalysts: Influence of the Promoter/Diluter. *Catal. Today* **2019**, No. February, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.063>.
- (38) Tan, S.; Kim, S. J.; Moore, J. S.; Liu, Y.; Dixit, R. S.; Pendergast, J. G.; Sholl, D. S.; Nair, S.; Jones, C. W. Propane Dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃-Al₂O₃ Mixed Oxides. *ChemCatChem* **2016**, 8 (1), 214–221. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500916>.
- (39) Qiao, A. L.; Kalevaru, V. N.; Radnik, J.; Martin, A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Ni-Nb-M-O Catalysts: Effect of Promoter Metal and CO₂-Admixture on the Performance. *Catal. Today* **2016**, 264, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.043>.
- (40) *Lens Scholarly Search: oxidative dehydrogenation of ethane.* [https://www.lens.org/lens/search/scholar/list?q=oxidative dehydrogenation of ethane&p=0&n=10&s=_score&d=%2B&f=false&e=false&l=en&authorField=author&dateFilterField=year_published&presentation=false&preview=&stemmed=true&useAuthorId=false](https://www.lens.org/lens/search/scholar/list?q=oxidative+dehydrogenation+of+ethane&p=0&n=10&s=_score&d=%2B&f=false&e=false&l=en&authorField=author&dateFilterField=year_published&presentation=false&preview=&stemmed=true&useAuthorId=false) (accessed 2020-06-22).
- (41) Jackson, R. B.; Le Quéré, C.; Andrew, R. M.; Canadell, J. G.; Peters, G. P.; Roy, J.; Wu, L. Warning Signs for Stabilizing Global CO₂ Emissions. *Environ. Res. Lett.* **2017**, 12 (11), 1–5. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa9662>.
- (42) Ruhe, C. H. W. Statistical Review. *JAMA J. Am. Med. Assoc.* **1973**, 225 (3), 299–306. <https://doi.org/10.1001/jama.1973.03220300055017>.
- (43) Gerzeliev, I. M.; Fairuzov, D. K.; Gerzelieva, Z. I.; Maksimov, A. L. Production of Ethylene from Ethane Fraction by a Method Alternative to Steam Cracking. *Russ. J. Appl. Chem.* **2019**, 92 (11), 1549–1557. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110120>.
- (44) Zhu, H.; Rosenfeld, D. C.; Harb, M.; Anjum, D. H.; Hedhili, M. N.; Ould-Chikh, S.; Basset, J. M. Ni-M-O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *ACS Catal.* **2016**, 6 (5), 2852–2866.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00044>.

- (45) Zhang, Z.; Zhao, G.; Chai, R.; Zhu, J.; Liu, Y.; Lu, Y. Low-Temperature, Highly Selective, Highly Stable Nb₂O₅-NiO/Ni-Foam Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (17), 4383–4389. <https://doi.org/10.1039/c8cy01041b>.
- (46) Pérez Pujol, A.; Valenzuela, R. X.; Fuerte, A.; Wloch, E.; Kubacka, A.; Olejniczak, Z.; Sulikowski, B.; Cortés Corberán, V. High Performance of V-Ga-O Catalysts for Oxidehydrogenation of Propane. In *Catalysis Today*; Elsevier, 2003; Vol. 78, pp 247–256. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00348-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00348-6).
- (47) Bakare, I. A.; Mohamed, S. A.; Al-Ghamdi, S.; Razzak, S. A.; Hossain, M. M.; De Lasa, H. I. Fluidized Bed ODH of Ethane to Ethylene over VO_x-MoO_x/γ-Al₂O₃ Catalyst: Desorption Kinetics and Catalytic Activity. *Chem. Eng. J.* **2015**, *278*, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114>.
- (48) Shee, D.; Deo, G.; Hirt, A. M. Characterization and Reactivity of Sol-Gel Synthesized TiO₂-Al₂O₃ Supported Vanadium Oxide Catalysts. *J. Catal.* **2010**, *273* (2), 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.017>.
- (49) Schwarz, O.; Habel, D.; Ovsitser, O.; Kondratenko, E. V.; Hess, C.; Schomäcker, R.; Schubert, H. Impact of Preparation Method on Physico-Chemical and Catalytic Properties of VO_x/γ-Al₂O₃ Materials. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *293* (1–2), 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.07.009>.
- (50) Christodoulakis, A.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A.; Boghosian, S. An Operando Raman Study of Structure and Reactivity of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.024>.
- (51) Al-Ghamdi, S. A.; De Lasa, H. I. Propylene Production via Propane Oxidative Dehydrogenation over VO_x/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Fuel* **2014**, *128*, 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.033>.
- (52) Mitra, B.; Wachs, I. E.; Deo, G. Promotion of the Propane ODH Reaction over Supported V₂O₅/Al₂O₃ Catalyst with Secondary Surface Metal Oxide Additives. *J. Catal.* **2006**, *240* (2), 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.015>.
- (53) Høj, M.; Kessler, T.; Beato, P.; Jensen, A. D.; Grunwaldt, J. D. Structure, Activity and Kinetics of Supported Molybdenum Oxide and Mixed Molybdenum-Vanadium Oxide

- Catalysts Prepared by Flame Spray Pyrolysis for Propane OHD. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 472, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.027>.
- (54) Beretta, A.; Forzatti, P. High-Temperature and Short-Contact-Time Oxidative Dehydrogenation of Ethane in the Presence of Pt/Al₂O₃ and BaMnAl₁₁O₁₉ Catalysts. *J. Catal.* **2001**, 200 (1), 45–58. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3192>.
- (55) Ertl, G. (Gerhard); Wiley InterScience (Online service). Handbook_Heterogeneous_Catalysis_v3_1997.Pdf. **2008**, 3.
- (56) Thomas, J. M. T. and W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Second, Re.; 2013; Vol. №3.
- (57) Védrine, J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts* **2017**, 7 (11). <https://doi.org/10.3390/catal7110341>.
- (58) Lowell, S.; Shields, J. E.; Morral, J. E. *Powder Surface Area and Porosity, 2nd Edition*; 1985; Vol. 107. <https://doi.org/10.1115/1.3225796>.
- (59) Benzi, F.; Sheppard, T. L.; Doronkin, D. E.; Meira, D. M.; Gänzler, A. M.; Baier, S.; Grunwaldt, J. D. Transient Structural and Catalytic Behaviour of Pt-Particles Probed by Operando Spectroscopy during a Realistic Driving Cycle. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7 (18), 3999–4006. <https://doi.org/10.1039/c7cy00926g>.
- (60) J.F. LE PAGE. *Applied Heterogeneous Catalysis*. **1987**, 55.
- (61) Ross, J. *Heterogeneous Catalysis*; 2012; Vol. 2665. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53363-0.10009>.
- (62) Monk, P.; Mortimer, R.; Rosseinsky, D.; Monk, P.; Mortimer, R.; Rosseinsky, D. Metal Oxides. *Electrochromism and Electrochromic Devices* **2009**, 125–252. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511550959.008>.
- (63) Delgado, D.; Solsona, B.; Ykrelef, A.; Rodríguez-Gómez, A.; Caballero, A.; Rodríguez-Aguado, E.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M. Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (45), 25132–25142. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07066>.
- (64) Khalaf, M. K.; Hammadi, O. A.; Kadhim, F. J. Structural Properties of Nickel Oxide Nanostructures Prepared by Closed-Field Unbalanced Dual Magnetron Sputtering Technique. *Iraqi J. Appl. Phys.* **2017**, No. 13, 2309–1673.

- (65) Stepanov, S. I.; Nikolaev, V. I.; Bougrov, V. E.; Romanov, A. E. Gallium Oxide: Properties and Applications - A Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2016**, *44* (1), 63–86.
- (66) Aldridge, S.; Downs, A. J. *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*; 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470976548>.
- (67) Brussino, P.; Bortolozzi, J. P.; Milt, V. G.; Banús, E. D.; Ulla, M. A. NiCe/ γ -Al₂O₃ Coated onto Cordierite Monoliths Applied to Oxidative Dehydrogenation of Ethane (ODE). *Catal. Today* **2016**, *273*, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.055>.
- (68) van Gog, H. First-Principles Study of Dehydration Interfaces between Diaspore and Corundum, Gibbsite and Boehmite, and Boehmite and γ -Al₂O₃: Energetic Stability, Interface Charge Effects, and Dehydration Defects. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541* (September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148501>.
- (69) Mokhatab, S.; Poe, W. A.; Mak, J. Y. *Natural Gas Fundamentals*; 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815817-3.00001-0>.
- (70) OSINERGMIN. *La Industria Del Gas Natural En El Perú a Diez Años Del Proyecto Camisea*; 2014; Vol. 51.
- (71) World Bank. Commodity Markets Outlook: Urbanization and Commodity Demand, October 2021. *Worldbank* **2021**, *1* (January), 1689–1699.
- (72) Lisa, M. Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC). *Max Planck Encycl. Public Int. Law* **2018**. <https://doi.org/10.1093/law:epil/9780199231690/e523>.
- (73) Osinergmin. Gas Natural -RAES. **2015**.
- (74) Ministerio de energía y minas. Ley N° 29690. 2011, p 4.
- (75) Li, C.; Chen, Y. W. Temperature-Programmed-Reduction Studies of Nickel Oxide/Alumina Catalysts: Effects of the Preparation Method. *Thermochim. Acta* **1995**, *256* (2), 457–465. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02177-P](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02177-P).
- (76) Auroux, A. *Springer Series in Materials Science 154 Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; 2013.
- (77) Brockner, W.; Ehrhardt, C.; Gjikaj, M. Thermal Decomposition of Nickel Nitrate Hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in Comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O. *Thermochim. Acta* **2007**, *456* (1), 64–68.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>.

- (78) Keely, W. M.; Maynor, H. W. Thermal Studies of Nickel, Cobalt, Iron and Copper Oxides and Nitrates. *J. Chem. Eng. Data* **1963**, *8* (3), 297–300. <https://doi.org/10.1021/je60018a008>.
- (79) *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation - Peter Larkin* - Google Libros. [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=bMgpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Larkin,+P.+\(2017\).+Infrared+and+Raman+spectroscopy:+principles+and+spectral+interpretation.+Elsevier&ots=_pMuAcXrfA&sig=3JluLuDHHj80jnHceU_oVYV-2FM#v=onepage&q=Larkin%2C P. \(2017\). Infrared and Raman spectroscopy%3A principles and spectral interpretation. Elsevier&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=bMgpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Larkin,+P.+(2017).+Infrared+and+Raman+spectroscopy:+principles+and+spectral+interpretation.+Elsevier&ots=_pMuAcXrfA&sig=3JluLuDHHj80jnHceU_oVYV-2FM#v=onepage&q=Larkin%2C%20P.+(2017).+Infrared+and+Raman+spectroscopy%3A+principles+and+spectral+interpretation.+Elsevier&f=false) (accessed 2020-06-23).
- (80) Boukhlof, H.; Barama, A.; Benrabaa, R.; Caballero, J. G.; Löfberg, A.; Bordes-Richard, E. Catalytic Activity in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Ni and/or Co Molybdate Catalysts: Synthesis and Characterization. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20* (1), 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.016>.
- (81) Chu, M.; Li, H.; Wu, Q.; Wo, F.; Shi, D. Pluronic-Encapsulated Natural Chlorophyll Nanocomposites for in Vivo Cancer Imaging and Photothermal/Photodynamic Therapies. *Biomaterials* **2014**, *35* (29), 8357–8373. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.05.049>.
- (82) Zheng, B.; Hua, W.; Yue, Y.; Gao, Z. Dehydrogenation of Propane to Propene over Different Polymorphs of Gallium Oxide. *J. Catal.* **2005**, *232* (1), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.001>.
- (83) Papageridis, K. N.; Siakavelas, G.; Charisiou, N. D.; Avraam, D. G.; Tzounis, L.; Kousi, K.; Goula, M. A. Comparative Study of Ni, Co, Cu Supported on γ -Alumina Catalysts for Hydrogen Production via the Glycerol Steam Reforming Reaction. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *152*, 156–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.024>.
- (84) Heracleous, E.; Lee, A. F.; Wilson, K.; Lemonidou, A. A. Investigation of Ni-Based Alumina-Supported Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: Structural Characterization and Reactivity Studies. *J. Catal.* **2005**, *231* (1), 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.015>.
- (85) Tanimu, G.; Jermy, B. R.; Asaoka, S.; Al-Khattaf, S. Composition Effect of Metal Species in (Ni, Fe, Co)-Bi-O/ γ -Al₂O₃ Catalyst on Oxidative Dehydrogenation of n-Butane to Butadiene. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *45*, 111–120.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.013>.

- (86) Bañares, M. A. Supported Metal Oxide and Other Catalysts for Ethane Conversion: A Review. *Catal. Today* **1999**, *51* (2), 319–348. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00053-X).
- (87) Heracleous, E.; Lee, A. F.; Wilson, K.; Lemonidou, A. A. Investigation of Ni-Based Alumina-Supported Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: Structural Characterization and Reactivity Studies. *J. Catal.* **2005**, *231* (1), 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.015>.
- (88) Bardestani, R.; Patience, G. S.; Kaliaguine, S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97* (11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>.
- (89) Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*; 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>.
- (90) Skoufa, Z.; Xantri, G.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. A Study of Ni-Al-O Mixed Oxides as Catalysts for the Oxidative Conversion of Ethane to Ethylene. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *471*, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.042>.
- (91) Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. Ni-Nb-O Mixed Oxides as Highly Active and Selective Catalysts for Ethene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation. Part I: Characterization and Catalytic Performance. *J. Catal.* **2006**, *237* (1), 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.002>.
- (92) Zhu, H.; Ould-Chikh, S.; Anjum, D. H.; Sun, M.; Biauxque, G.; Basset, J. M.; Caps, V. Nb Effect in the Nickel Oxide-Catalyzed Low-Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *J. Catal.* **2012**, *285* (1), 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.005>.
- (93) Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; Nieto, J. M. L. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over NiO-CeO₂ Mixed Oxides Catalysts. *Catal. Today* **2012**, *180* (1), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.056>.
- (94) Solsona, B.; Concepción, P.; Demicol, B.; Hernández, S.; Delgado, J. J.; Calvino, J. J.; López Nieto, J. M. Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane over SnO₂-Promoted NiO Catalysts. *J. Catal.* **2012**, *295*, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.028>.

- (95) Wu, Y.; Gao, J.; He, Y.; Wu, T. Preparation and Characterization of Ni-Zr-O Nanoparticles and Its Catalytic Behavior for Ethane Oxidative Dehydrogenation. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (11), 4922–4928. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.120>.
- (96) Rubinstein, A. M.; Dulov, A. A.; Slinkin, A. A.; Abramova, L. A.; Gershenzon, I. S.; Gorskaya, L. A.; Danyushevskii, V. J.; Dashevskii, M. I.; Klyachko-Gurvich, A. L.; Lavrovskaya, T. K.; Lafer, L. I.; Yakerson, V. I. Role of Structure and Electronic Interactions in the Catalytic Behavior of NiO-TiO₂ System. *J. Catal.* **1974**, *35* (1), 80–91. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90186-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90186-9).
- (97) Qiao, A.; Kalevaru, V. N.; Radnik, J.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kumar, A. S. H.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N.; Martin, A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over V₂O₅/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Source of Alumina on the Catalytic Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (49), 18711–18721. <https://doi.org/10.1021/ie5008344>.
- (98) Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. Reaction Pathways of Ethane Oxidative and Non-Oxidative Dehydrogenation on γ -Al₂O₃ Studied by Temperature-Programmed Reaction (TP-Reaction). *Catal. Today* **2006**, *112* (1–4), 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.040>.
- (99) Li, J.; Li, R.; Wang, C.; Huang, C.; Weng, W.; Wan, H. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mesoporous Ni-Based Catalysts. *Cuihua Xuebao / Chinese J. Catal.* **2009**, *30* (8), 714–716. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(08\)60122-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(08)60122-9).
- (100) Lin, X.; Klenk, R.; Wang, L.; Köhler, T.; Albert, J.; Fiechter, S.; Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M. C. 11.3% Efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin Film Solar Cells: Via Drop-on-Demand Inkjet Printing. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 2037–2043. <https://doi.org/10.1039/c6ee00587j>.
- (101) Li, J. H.; Wang, C. C.; Huang, C. J.; Sun, Y. F.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. Mesoporous Nickel Oxides as Effective Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *382* (1), 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.034>.
- (102) Gil-Calvo, M.; Jiménez-González, C.; de Rivas, B.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; López-Fonseca, R. Effect of Ni/Al Molar Ratio on the Performance of Substoichiometric NiAl₂O₄ Spinel-Based Catalysts for Partial Oxidation of Methane. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *209*, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>.

- (103) Smoláková, L.; Kout, M.; Koudelková, E.; Čapek, L. Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni–Ce/Al₂O₃ Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (51), 12730–12740.
- (104) Zhang, X.; Gong, Y.; Yu, G.; Xie, Y. Oxygen Species on NiO / Al₂O₃ and Their Reactivities. **2002**, *180* (3), 293–298.
- (105) Yingxin, L.; Jixiang, C.; Jiyan, Z. Effects of the Supports on Activity of Supported Nickel Catalysts for Hydrogenation of M-Dinitrobenzene to m-Phenylenediamine. *Chinese J. Chem. Eng.* **2007**, *15* (1), 63–67. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60034-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60034-2).
- (106) Chen, I.; Shiue, D. W. Reduction of Nickel-Alumina Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27* (3), 429–434. <https://doi.org/10.1021/ie00075a011>.
- (107) Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts. *J. Catal.* **1976**, *45* (1), 41–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3).
- (108) Ashik, U. P. M.; Wan Daud, W. M. A. Nanonickel Catalyst Reinforced with Silicate for Methane Decomposition to Produce Hydrogen and Nanocarbon: Synthesis by Co-Precipitation Cum Modified Stöber Method. *RSC Adv.* **2015**, *5* (58), 46735–46748. <https://doi.org/10.1039/c5ra07098h>.
- (109) Rebien, M.; Henrion, W.; Hong, M.; Mannaerts, J. P.; Fleischer, M. Optical Properties of Gallium Oxide Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (2), 250–252. <https://doi.org/10.1063/1.1491613>.
- (110) Mansour, A. N. Characterization of NiO by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3* (3), 231–238. <https://doi.org/10.1116/1.1247751>.
- (111) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A.; Smart, R. S. C. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Chemical State Quantification of Mixed Nickel Metal, Oxide and Hydroxide Systems. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41* (4), 324–332. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- (112) Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257* (3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- (113) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of X-Ray

Photoelectron Spectroscopy Edited By. *Google Sch.* **1993**, 1–261.

- (114) Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. On Ethane ODH Mechanism and Nature of Active Sites over NiO-Based Catalysts via Isotopic Labeling and Methanol Sorption Studies. *J. Catal.* **2015**, *322*, 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.11.014>.
- (115) Chen, M.; Zheng, X. M. Effect of Promoter Thallium for a Novel Selectivity Oxidation Catalyst Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *201* (1–2), 161–166. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00150-X).
- (116) Sanchis, R.; Delgado, D.; Agouram, S.; Soriano, M. D.; Vázquez, M. I.; Rodríguez-Castellón, E.; Solsona, B.; Nieto, J. M. L. NiO Diluted in High Surface Area TiO₂ as an Efficient Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *536*, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.012>.
- (117) Tseng, T. K.; Chu, H. The Kinetics of Catalytic Incineration of Styrene over a MnO/Fe₂O₃ Catalyst. *Sci. Total Environ.* **2001**, *275* (1–3), 83–93. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00856-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00856-1).

XIV. ANEXO 1

XIV.1. Procedimiento para la calibración del equipo de TPR

La calibración se realizó utilizando un patrón de Ag₂O, teóricamente primero se calcula el volumen de H₂ para una mol a condiciones estándares con la siguiente ecuación:

$$PV = RTn$$

De la ecuación se sabe que una mol de H₂ tiene 22400mL, de los cuales para determinar el volumen de H₂ que necesita reducir un gramo de óxido de plata se calcula de la siguiente manera:

$$V_{H_2}(\text{gastado } x \text{ Ag}_2\text{O}) = \frac{1g}{\frac{231.74g}{mol}} \times 22400\text{mL/mol } H_2$$

$$V_{H_2}(\text{gastado } x \text{ Ag}_2\text{O}) = 96.66\text{mL } H_2$$

Del cálculo se obtiene que para un gramo de óxido de plata se necesita 96.66mL de H₂ para reducir a Ag⁰.

Las condiciones para la calibración del equipo de TPR son las siguientes:

- Se trabajó con un flujo de 25mL/min de gas reductor con concentración conocida (10%H₂/N₂).
- Una rampa de temperatura de 10°C/min.
- Rango de temperatura de 25-300°C (debido a que el estándar muestra un pico a Tmax entre 169 y 173°C).

La fig. N°1 muestra los TPR del óxido de plata donde se muestra las Tmax=169 y 173°C que se atribuye a la formación de plata metálica y la reacción asociada es la siguiente:

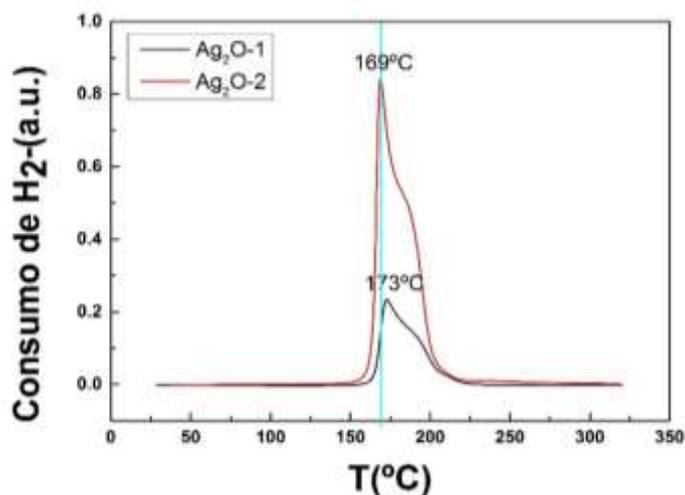
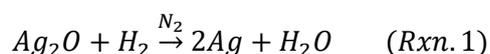


Figura. N°69 TPR del Oxido de plata

La curva de calibración se elaboró con 3 puntos incluyendo al 0, obteniéndose un R² de 0.9971, tal como se muestra en la figura 5. La ecuación obtenida (Ec. 1) describe la relación entre el volumen gastado de H₂ y el área del pico en el análisis por TPR.

$$V_{H_2}(STP) = 2.4458(\text{Área de pico}) + 0.0976 \quad (Ec. 1)$$

De acuerdo con la reacción:

$$V_{H_2} = \frac{W_{Ag_2O} \times 22400}{231.74} \text{ en mL de } H_2 \text{ en Condiciones Normales}$$

Se calcula los volúmenes H₂ gastados del Ag₂O que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla N°26. Volumen gastado de H₂ de la curva de calibración

| Catalizadores | Área | VH ₂ (mL-STP) | Masa (g) | VH ₂ (mL-STP)/g Teo. |
|---------------------|----------|--------------------------|----------|---------------------------------|
| 1-Ag ₂ O | 0.484445 | 1.382 | 0.0143 | 96.64 |
| 2-Ag ₂ O | 1.633509 | 4.040 | 0.0418 | 96.65 |
| 3-Ag ₂ O | 0.749177 | 1.981 | 0.0205 | 96.63 |

La curva de calibración se graficó con los siguientes datos:

| Área | VH ₂ (mL-STP) |
|----------|--------------------------|
| 0.484445 | 1.382 |
| 1.633509 | 4.040 |
| 0.749177 | 1.981 |
| 0 | 0 |

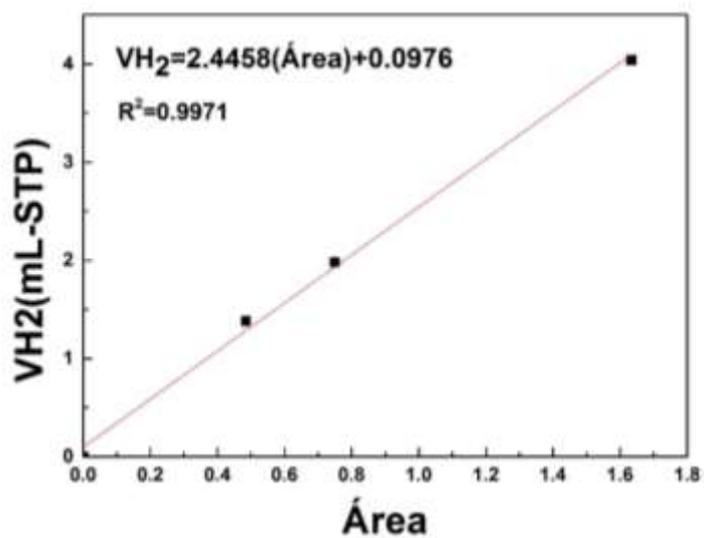


Figura. N°70 Curva de calibración para el TPR

XIV.1.1. Tendencia lineal de la concentración del dopante Vs el área superficial de los catalizadores másicos

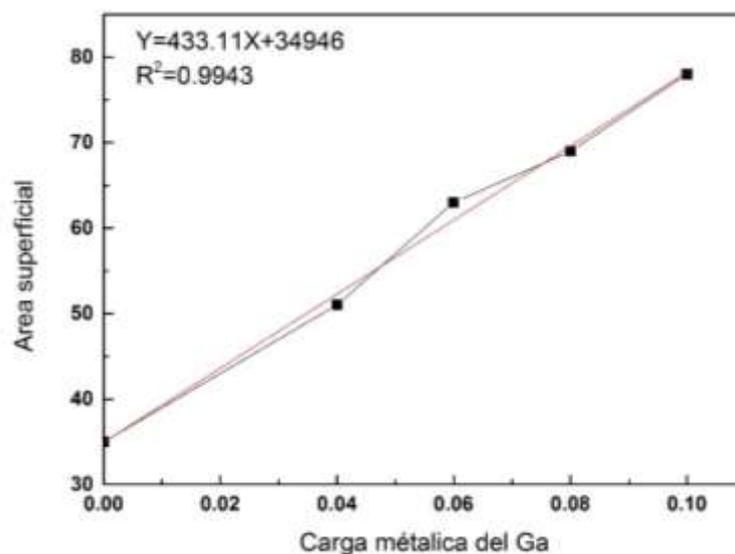


Figura. N°71 Área superficial en función a la carga metálica.

XIV.2. Determinación de pH

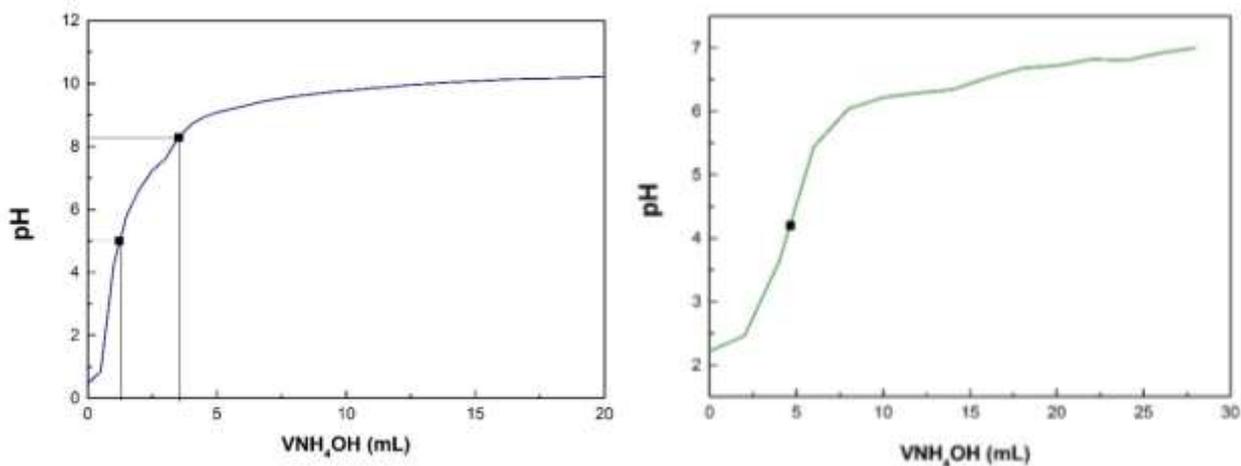


Figura. N°72 Curvas de precipitación pH Vs volumen añadido del agente precipitante NH_4OH 0.5M para la formación de hidróxidos metálicos.

