

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS DE Ni-Me (Me = Fe, Co, Nb) SOBRE γ -Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

MARIO MARTIN HURTADO COTILLO

ASESOR

Dr. GINO ÍTALO PICASSO ESCOBAR

LIMA-PERÚ

2023

Dedicatoria

Este trabajo le dedico a mi abuela Clemencia Molina Duran, motor de mi vida...y también a mi hija María Celeste.

Agradecimientos

- Agradecer a todas las personas que fueron parte de este trabajo. Primero a mi asesor Dr. Gino Picasso E., por la exigencia de elaborar el trabajo y por todo el apoyo constante brindado desde que inicié con la investigación en catálisis es prácticamente mi mentor y al Dr. José Manuel López Nieto por su colaboración en la investigación y apoyo en hacer las experiencias en el Instituto de Tecnología Química de la UPV. Además, a todos mis amigos: Iván, José Luis y Charles que fueron soporte para el desarrollo del trabajo, como también al grupo de laboratorio TECMARA.
- Agradecer a las instituciones por su apoyo económico: Programa de Doctorado en Química, proyecto N° 237-2015-FONDECYT, además, a las estancias organizadas por el FONDECYT N° de contrato 138-2019, la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias, y a la Oficina de Gestión de la Investigación (OGI) de la Universidad Nacional de Ingeniería.
- Un agradecimiento especial a toda mi familia por su apoyo incondicional.

Resumen

Este trabajo de tesis propone la deshidrogenación oxidativa del etano para obtener etileno mediante catalizadores basados en óxidos metálicos. La transformación de etano a etileno es una propuesta tecnológica para aprovechar la reserva de Gas Natural, ubicada en Cuzco, brindando valor agregado al 10% de etano que presenta el gas natural. Con este objeto, este trabajo se ha preparado catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me = Fe, Co, Nb) soportados sobre γ -Al₂O₃ por los métodos de coprecipitación e hidrotermal para la deshidrogenación oxidativa del etano. Para ambos casos, el agente precipitante fue NH_{3(ac)} 1M, y úrea a una densidad superficial (d_s) igual a 15.6 átomos/nm². Luego, estos catalizadores se calcinaron a 500 °C durante 4h a una rampa de 5 °C/min. Con fines de comparación catalizadores máxicos basados en Ni-Fe y Ni-Co fueron sintetizados por coprecipitación y síntesis hidrotermal, igualmente, para ambos casos se realizaron los mismos tratamientos térmicos. Además, estos materiales mostraron en sus difractogramas fases correspondientes al óxido de níquel(II) y al soporte (γ -Al₂O₃) y el tamaño de cristalita para cada muestra se modificó de 6 a 60 nm. Asimismo, la mayoría de los catalizadores presentaron superficies micro-mesoporosas con alta mesoporosidad según sus isothermas de sorción de N₂. A su vez, para definir la temperatura de calcinación se realizó los tratamientos termogravimétricos para cada catalizador que resultó 500 °C. Por otro lado, en los perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores presentaron las temperaturas de reducción respecto al NiO superiores, dado que, posiblemente se atribuyó a la interacción metal-soporte. Más aún, se pudo observar la interacción Ni-O en los espectros Raman y ligeros desplazamientos de la señal de Ni-O, por consiguiente, se detectaron especies como NiFe₂O₄ o NiAl₂O₄. Igualmente, para los catalizadores máxicos, los espectros de XPS mostraron para el caso del Ni2p_{3/2} un ligero desplazamiento porque ha cambiado su entorno químico. De la misma manera, para el caso del espectro O1s mostró dos tipos de especies de oxígeno el nucleofílico y electrofílico. Sin

embargo, los perfiles de TPD-O₂ presentaron dos tipos de especies electrofílicas de oxígeno como γ y δ . Además, la especie de oxígeno γ se relacionó con la selectividad a etileno. Los catalizadores más selectivos a etileno fueron los que tuvieron un porcentaje del 5%w/w de Fe, Co y Nb. En definitiva, estas propiedades de los catalizadores proporcionaron conversiones de 26.1% a 39.7% a 450°C. Asimismo, las selectividades y rendimientos a etileno fueron de 70.8 a 78.9% y 24.2 a 28.6%, respectivamente. En consecuencia, uno de los mejores catalizadores fueron NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃, NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, y NiNb-0.05/ γ -Al₂O₃ por el alto rendimiento a etileno y conversión que presentó respecto a los demás catalizadores, aunque, el catalizador NiO/ γ -Al₂O₃ presentó un ligero incremento en la selectividad a etileno. Finalmente, se realizó un estudio cinético al catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ ajustándose al modelo Langmuir-Hinshelwood con un sitio activo.

Palabras clave: óxido de níquel(II), γ -Al₂O₃, Ni-Me (Me = Fe, Co, Nb), modelo Langmuir-Hinshelwood

Abstract

This thesis work proposes the oxidative dehydrogenation of ethane to obtain ethylene through catalysts based on metal oxides. The transformation of ethane to ethylene is a technological proposal to take advantage of the Natural Gas reserve, located in Cuzco, providing added value to the 10% ethane present in natural gas. For this purpose, this work has prepared catalysts based on Ni-Me (Me = Fe, Co, Nb) oxides supported on γ -Al₂O₃ by coprecipitation and hydrothermal methods for the oxidative dehydrogenation of ethane. For both methods, the precipitating agent was ammonia 1M, and urea, and the surface density (d_s) was 15.6 atoms/nm². After, these samples were calcined at 500 °C for 4h, a temperature rate of 5°C/min. For comparison, some massive samples were prepared by co-precipitation and hydrothermal synthesis. For both different series of catalysts were the same thermal treatment. In addition, these materials that its diffractograms showed phases corresponding to nickel(II) oxide and the support (γ -Al₂O₃), and the crystallite size for each catalyst was modified of 16 to 60 nm. Furthermore, the majority of samples presented micro-mesoporous surface with high mesoporosity according to the N₂ sorption isotherms. Also, it was done thermal treatment for determining the calcination of temperature that was reported at 500 °C. On the other hand, the TPR-H₂ profiles of samples presented the reduced temperature greater than did NiO. Because it could be attributed the metal-support interaction. Besides observing the interaction between nickel(II) and oxygen (Ni-O) in spectra Raman, it showed slightly shift that favoured the formation of NiFe₂O₄ or NiAl₂O₄ specie. Additionally, for massive catalyst the Ni2p_{3/2} spectra showed slightly shift that allowed changing the chemical environment. The O1s spectra presented two types of oxygen species as electrophilic and nucleophilic, as well. However, the TPD-O₂ profiles showed two kind of electrophilic oxygen specie as γ and δ . Also, the γ oxygen specie was related with the selectivity toward ethylene. The catalysts with 5%w/w of Fe, Co, and Nb showed high performance. Eventually, the samples

properties provided ethane conversion of 26.1 to 39.7% at 450°C. In addition, the selectivity and yield toward ethylene were 70.8 to 78.9% and 24.2 to 28.6%, respectively. Consequently, one of the most catalyst was the NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ and NiNb-0.05/ γ -Al₂O₃ because it was higher ethane conversion and yield toward ethylene than did the counterparts. Despite of the NiO/ γ -Al₂O₃ sample presented a slightly increased of selectivity toward ethylene, the kinetic study was done for NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ sample that fitted the Langmuir-Hinshelwood model with one site active.

Keywords: nickel(II) oxide, γ -Al₂O₃, Ni-Me (Me=Fe, Co, Nb), Langmuir-Hinshelwood model

Índice de contenidos

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	vi
Índice de tablas	xii
Índice de figuras	xv
1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Estado del arte	2
1.3 Fundamento teórico	6
1.4 Justificación	8
1.5 Identificación del aporte científico	9
1.6 Hipótesis	9
1.7 Objetivos	10
1.7.1 Objetivo general	10
1.7.2 Objetivos específicos	10
1.8 Metodología	11
1.8.1 Síntesis de los catalizadores	11
1.8.2 Técnicas de caracterización	13
1.8.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	13
1.8.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	14
1.8.2.3 Sorción de N ₂ (método BET)	14

1.8.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	14
1.8.2.5	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂)	14
1.8.2.6	Espectroscopia Laser Raman (LRS)	15
1.8.2.7	Desorción a temperatura programada con O ₂ (TPD-O ₂)	15
1.8.2.8	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	15
1.8.3	Test catalítico	15
1.8.4	Modelamientos cinéticos	17
1.8.4.1	Modelo Potencial	18
1.8.4.2	Modelo Mars-van Krevelen	19
1.8.4.3	Modelo Langmuir-Hinshelwood	20
1.8.4.3.1	Un sitio activo (ambos etano y oxígeno sobre el mismo sitio activo)	20
1.8.4.3.2	Dos sitios activos (uno para el etano y el otro para el oxígeno)	21
1.8.4.4	Modelo Eley-Rideal	23
1.8.5	Simulación cinética	24
1.8.6	Calibración de equipos	27
1.8.6.1	Cromatógrafo de gases (CG-VARIAN)	27
1.8.6.2	Reducción a temperatura programada de H ₂ (TPR-H ₂)	28
1.8.6.3	Desorción a temperatura programada de O ₂ (TPD-O ₂)	29
1.8.6.4	Sorción de N ₂ (método BET)	30
1.8.6.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	30
2	Parte experimental	32
2.1	Preparación de los catalizadores basados en óxidos simples de Ni, Fe y Co	32
2.2	Preparación de los catalizadores máxicos de óxidos de Ni-Fe y Ni-Co	33
2.3	Preparación de los catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	36
2.3.1	Deposición química	36
2.3.2	Deposición química (empleando reflujo) e hidrotermal	37
3	Resultados y discusión	40
3.1	Caracterización de los catalizadores	40
3.1.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	40
3.1.2	Difracción de rayos X (XRD)	43
3.1.2.1	Difracción de rayos X de los óxidos simples de Ni, Fe y Co	43

3.1.2.2	Difracción de rayos X de los catalizadores máxicos Ni-Fe y Ni-Co	44
3.1.2.3	Difracción de rayos X de los catalizadores soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	49
3.1.2.4	Difracción de rayos X de los catalizadores Ni-Me (Me = Co, Nb) soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	53
3.1.3	Sorción de N ₂ (método BET)	56
3.1.3.1	Catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Co, Nb) sobre γ -Al ₂ O ₃	62
3.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA-O ₂)	64
3.1.4.1	Serie de NiFe- <i>x</i> / γ -Al ₂ O ₃	68
3.1.4.2	Serie de NiCo- <i>y</i> / γ -Al ₂ O ₃	69
3.1.5	Reducción a temperatura programada de H ₂ (TPR-H ₂)	71
3.1.5.1	TPR-H ₂ de óxidos simples de Ni y Co	71
3.1.5.2	TPR-H ₂ de los óxidos máxicos de Ni-Fe y Ni-Co	73
3.1.5.3	TPR-H ₂ de los óxidos de Ni-Fe, Ni-Co soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	77
3.1.5.4	TPR-H ₂ de los óxidos de Ni-Me (Me = Co, Nb) sobre γ -Al ₂ O ₃	80
3.1.6	Espectroscopia Láser Raman (LRS)	84
3.1.6.1	Espectroscopia láser Raman de los catalizadores máxicos de Ni-Fe y Ni-Co	84
3.1.6.2	Espectroscopia láser Raman de los catalizadores soportados	86
3.1.7	Desorción a temperatura programada de O ₂ (TPD-O ₂)	91
3.1.8	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	93
3.1.8.1	Catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Co, Nb) soportado γ -Al ₂ O ₃	96
3.1.9	Microscopia de transmisión electrónica (TEM)	101
3.2	Test catalítico	102
3.2.1	Test catalítico de los catalizadores máxicos de Ni-Fe y Ni-Co	102
3.2.2	Test catalítico del NiO/ γ -Al ₂ O ₃	105
3.2.2.1	Efecto del agente precipitante usado en la preparación de catalizadores	105
3.2.3	Test catalítico de la serie NiFe- <i>x</i> / γ -Al ₂ O ₃	110
3.2.4	Test catalítico de la serie NiCo- <i>y</i> / γ -Al ₂ O ₃	115

3.2.5	Test catalítico de los catalizadores Ni-Me (Me = Co, Nb) sobre γ - Al_2O_3	120
3.3	Modelación y simulación cinética	124
3.3.1	Modelamiento del catalizador NiCo-0.05/ γ - Al_2O_3	124
3.3.2	Modelos no mecanísticos	127
3.3.2.1	Modelo potencial	127
3.3.2.2	Modelo Mars-van Krevelen	128
3.3.3	Modelos mecanísticos	130
3.3.3.1	Modelo de Langmuir-Hinshelwood con un solo sitio activo	130
3.3.3.2	Modelo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos	134
3.3.3.3	Modelo de Eley-Rideal	138
3.3.4	Simulación del reactor	142
3.4	Discusión de la selectividad a etileno	145
4	Conclusiones y recomendaciones	152
4.1	Recomendación	153
	Referencias bibliográficas	154
A	Algoritmo de la simulación del reactor	161
B	Catalizadores basados en óxidos de níquel(II) soportados sobre AlGa-z-γ-Al_2O_3	166
B.1	Preparación	166
B.2	Caracterización	167
B.2.1	Difracción de rayos X	167
B.2.2	Sorción de N_2	170
B.2.3	Análisis termogravimétrico	174
B.2.4	Reducción a temperatura programada	177
B.3	Test catalítico	179

Índice de tablas

1.1	Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos de níquel.	3
1.2	Energías de enlaces típicos	7
1.3	Reactivos de partida para la síntesis de los catalizadores.	12
1.4	Lista de catalizadores soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	13
1.5	Condiciones de operación establecidas en la simulación para la deshidrogenación oxidativa del etano para un reactor de lecho fijo.	25
1.6	Resultados para la calibración del TPR-H ₂	29
1.7	Resultados de la curva de calibración del O ₂	29
1.8	Resultados de las áreas superficiales obtenidas de los materiales de referencia.	30
2.1	Resumen de los catalizadores preparados.	39
3.1	Composición de los catalizadores máscicos y soportados determinada por la técnica EDX.	41
3.2	Resultados de tamaño de cristalita y parámetro de red.	44
3.3	Resultados del tamaño de cristalita, parámetro de red así como la superficie específica de los catalizadores más trascendentales en la conversión y selectividad a etileno.	52
3.4	Resultados del tamaño de cristal de las muestras soportadas.	55
3.5	Resumen de las propiedades texturales de las series de NiFe- <i>x</i> y NiCo- <i>y</i> soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	60
3.6	Resumen de las pérdidas de masas teóricas y experimentales de los óxidos puros detectadas por la técnica TGA.	68
3.7	Consumo de H ₂ de los catalizadores máscicos Ni-Fe y Ni-Co.	73
3.8	Resultados de los consumos de H ₂ de las muestras soportadas.	82
3.9	Resultados de las concentraciones de O ⁻	91
3.10	Energías de ligadura para Ni ₂ p _{3/2} de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.	93

3.11 Energías de ligadura para O1s de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.	96
3.12 Energías de ligaduras de Ni 2p _{3/2} , O1s de las muestras preparadas.	99
3.13 Energías de ligadura de Nb 3d _{5/2} y Co 2p _{3/2} de las muestras preparadas. Composición de los catalizadores superficial y másico.	100
3.14 Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de los catalizadores másicos de Ni-Fe y Ni-Co a 350 a 400 °C. (Condiciones: W = 0.48 g.s/mL, masa de 100 a 200 mg y flujo de 12.5 a 25 mL/min) . . .	104
3.15 Resultados de las energías de activación.	109
3.16 Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiFe-x/γ-Al ₂ O ₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 400 mg y flujo = 50 mL/min)	113
3.17 Resultados de las energías de activación de la serie NiFe-x/γ-Al ₂ O ₃	114
3.18 Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiCo-y/γ-Al ₂ O ₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 400 mg y flujo = 50 mL/min)	118
3.19 Resultados de las energías de activación de la serie NiCo-y/γ-Al ₂ O ₃	119
3.20 Resultados de conversión de etano y selectividad a etileno de las muestras soportadas de la serie NiNb y NiCo.	121
3.21 Resultados de los valores del mejor catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	124
3.22 Resultados del modelo potencial para el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . . .	128
3.23 Resultados del modelo Mars-van Krevelen para el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	129
3.24 Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo para el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	132
3.25 Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para dos sitios activos para el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	136
3.26 Resultados obtenidos con el ajuste de datos cinéticos según el modelo Eley-Rideal (un sitio activo) para el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	140
3.27 Resumen de los catalizadores que presentan mejor selectividad a etileno de cada serie.	150
B.1 Resultados de las áreas superficiales específicas de los catalizadores de NiO/AlGa-z-γ-Al ₂ O ₃	173
B.2 Resumen de las pérdidas de masas teóricas y experimentales de los óxidos puros detectadas por la técnica TGA.	176
B.3 Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiO/AlGa-z-γ-Al ₂ O ₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 200 mg y flujo = 25 mL/min)	183

B.4	Resultados de las energías de activación de la serie NiO/AlGa- α - γ -Al ₂ O ₃ .	183
-----	--	-----

Índice de figuras

1.1	Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI. A) Alimentación de gases, B) Reactor y su respectivo horno, y C) Cromatógrafo y tratamiento de datos	17
1.2	Reacciones involucradas en la deshidrogenación oxidativa del etano utilizadas en la modelación cinética.	19
1.3	Esquema del reactor integral dividido en 5 reactores aplicado en el programa SCIENTIS considerando la concentración de etano a la salida como variable dependiente.	25
1.4	Perfil de DSC del material de referencia de In _(s)	31
2.1	Curva de calibración potenciométrica de Ni (II) 0.25 M usando NH _{3(ac)} 1M como agente precipitante.	34
2.2	Micrografía SEM del catalizador NiO-0-NH (escala 60 μm) y la micela de la partícula de NiO.	36
2.3	Esquema de la síntesis de los catalizadores (Me=Fe ³⁺ , Co ²⁺ y Al ³⁺) por el método de coprecipitación y deposición química.	38
2.4	Esquema de la síntesis de los catalizadores (Me = Co, Nb) por el método de deposición química empleando reflujo.	38
3.1	Micrografías SEM de los catalizadores: (A) NiO-0-NH, (B) NiFe-5-NH, (C) NiCo-5-NH y (D) NiFe-5-CH. (Escala 60 μm).	41
3.2	Micrografías SEM de los catalizadores: (A) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ y (B) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Escala 60 μm)	42
3.3	Difractogramas de los óxidos simples de NiO, Fe ₂ O ₃ , y Co ₃ O ₄	43
3.4	Difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxido de níquel sintetizados con diferentes métodos y soportado sobre gamma alúmina (A) y la ampliación del plano (200) (B).	45
3.5	Difractogramas de los catalizadores máxicos de NiFe-5-NH y NiFe-CH con diferentes métodos de síntesis (A) y (B) respectivamente.	46

3.6	Difractogramas de los catalizadores de NiCo-5 con diferentes métodos de síntesis y el catalizador NiCo-0.05 soportado sobre gamma alúmina (A) y la ampliación del plano (200) (B).	47
3.7	Difractogramas de los catalizadores NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ (A) y la ampliación del plano (200) (B).	48
3.8	Difractogramas de los catalizadores de la serie NiFe- <i>x</i> / γ -Al ₂ O ₃	50
3.9	Difractogramas de los catalizadores de la serie NiCo- <i>y</i> / γ -Al ₂ O ₃	51
3.10	Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiO/ γ -Al ₂ O ₃	53
3.11	Difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados de NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y NiNb-5/ γ -Al ₂ O ₃ preparados por el método hidrotermal con úrea.	54
3.12	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiFe-0.00/alu y (c) NiFe-0.00.	56
3.13	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) NiFe-1.00, (b) NiFe-1.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) γ -Al ₂ O ₃	57
3.14	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	58
3.15	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) NiCo-1.00, (b) NiCo-1.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) γ -Al ₂ O ₃	59
3.16	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	60
3.17	Isotermas de sorción de N ₂ de catalizadores NiMe (Me = Co, Nb)-R/H-am/ur soportados en γ -Al ₂ O ₃ preparados por el método de coprecipitación a reflujo y el método hidrotermal (con urea)	62
3.18	BJH Desorción dV/dD Volumen de poro del Ni-H-ur, NiNb-R-ur y NiNb-H-ur soportados.	63
3.19	Termograma de TGA y DSC de la muestra NiFe-0.00 sin calcinar (Condiciones F=25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)	64
3.20	Termograma de la muestra NiFe-1.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento =5 °C/min y T = 30-900 °C).	65
3.21	Termograma TGA y DSC de la muestra NiCo-1.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones F=25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T=30-900 °C).	67
3.22	Termograma TGA de la serie NiFe- <i>x</i> / γ -Al ₂ O ₃ donde (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-1.00/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)	69

3.23 Termograma TGA de la serie NiCo- <i>y</i> /γ-Al ₂ O ₃ donde (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-1.00/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)	70
3.24 Perfiles de TPR-H ₂ de (a) NiFe-0.00 y (b) NiFe-0.00/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	71
3.25 Perfiles de TPR-H ₂ de (a) NiFe-1.00 y (b) NiFe-1.00/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	72
3.26 Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores de NiO máxicos sintetizados con diferentes métodos (A) y el exceso de especies electrofílicas de oxígenos (1 + δ) (B).	74
3.27 Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores (A): NiFe-5-C, NiO-0-N y NiFe-5-CH; y (B): NiFe-5-N, NiFe-5-NH y NiO-N.	75
3.28 Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores NiCo-5 sintetizado con diferentes métodos.	76
3.29 Correlación lineal del exceso de especies electrofílicas de oxígenos respecto al NiO estequiométrico de los catalizadores máxicos.	77
3.30 Perfiles de TPR-H ₂ para los catalizadores (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.05/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-0.20/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	79
3.31 Perfiles de TPR-H ₂ de (a) NiCo-1.00 y (b) NiCo-1.00/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	80
3.32 Perfiles de TPR-H ₂ para los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	81
3.33 Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores NiO/γ-Al ₂ O ₃	83
3.34 Espectros Raman de los óxidos de níquel máxicos preparados con diferentes métodos y el óxido de níquel soportado en γ-Al ₂ O ₃	84
3.35 Espectros Raman de los catalizadores Ni-Fe con diferentes métodos preparación y con diferentes precursores.	85
3.36 Espectros Raman de los catalizadores NiCo-5 con diferentes métodos de síntesis y el catalizador NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	87
3.37 Espectros Raman de los catalizadores: NiO, NiO/γ-Al ₂ O ₃ y NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃	88
3.38 Espectros Raman de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃	89

3.39 Espectros Raman de los catalizadores (a) NiO, (b) NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ , (e) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ y (f) NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃	90
3.40 Perfiles de TPD-O ₂ de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: 30 mL/min O ₂ , rampa de temperatura = 15 °C/min, rango de T = 30 a 800 γ -Al ₂ O ₃).	92
3.41 Espectros de Ni2p _{3/2} de los catalizadores de NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.	94
3.42 Espectros de O1s de los catalizadores de NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.	95
3.43 XPS spectra of supported NiO-based catalysts: (3.43a) Ni 2p _{3/2} ; (3.43b) O 1s; (3.43c) Co 2p; and (3.43d) Nb 3d.	98
3.44 Micrografías correspondientes a los catalizadores (A) NiO a escala de 100 nm, (B) NiO/ γ -Al ₂ O ₃ a escala de 100 nm y NiCo-5/ γ -Al ₂ O ₃ a escala 50 nm.	101
3.45 Conversión en función de la temperatura de los catalizadores: (a) NiO-0-N, (b) NiO-0-NH, (c) NiFe-5-NH, (d) NiCo-5-NH y (e) NiFe-CH.	102
3.46 Selectividad a etileno y CO ₂ en función de la conversión de etano de los catalizadores: (a) NiO-0-N, (b) NiO-0-NH, (c) NiFe-5-NH, (d) NiCo-5-NH y (e) NiFe-5-CH.	103
3.47 Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/ γ -Al ₂ O ₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO-NH ₃ , (b) NiO-NH ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO-KOH-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiO-Na ₂ CO ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y el rango de T = 250-400 °C)	105
3.48 Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/ γ -Al ₂ O ₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO, (b) NiO-NH ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO-KOH-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiO-Na ₂ CO ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y el rango de T = 250-400 °C)	106
3.49 Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiO/ γ -Al ₂ O ₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO, (b) NiO-NH ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO-KOH-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiO-Na ₂ CO ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: T = 400 °C y rango de W/F = 0.31.9 g.s/mL)	107
3.50 Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/ γ -Al ₂ O ₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO, (b) NiO-NH ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO-KOH-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiO-Na ₂ CO ₃ -0.00/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y el rango de T = 250-450 °C)	108
3.51 Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiFe-x/ γ -Al ₂ O ₃ , (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)	110

3.52	Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiFe- <i>x</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)	111
3.53	Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiFe- <i>x</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: T = 400 °C y rango de W/F = 0.3-1.9 g.s/mL)	112
3.54	Rendimiento a etileno en función de la temperatura de NiFe- <i>x</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiFe-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiFe-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)	113
3.55	Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- <i>y</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)	115
3.56	Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- <i>y</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 γ-Al ₂ O ₃ C)	116
3.57	Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiCo- <i>y</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: T=400 γ-Al ₂ O ₃ C y rango de W/F = 0.3-1.9 g.s/mL)	117
3.58	Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- <i>y</i> /γ-Al ₂ O ₃ , (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/γ-Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.20/γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.10/γ-Al ₂ O ₃ y (e) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 γ-Al ₂ O ₃ C)	118
3.59	Conversión de etano en función de la temperatura de las muestras soportadas. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de temperatura de 300 a 480 °C)	120
3.60	Selectividad a etileno en función de la temperatura de las muestras soportadas. (Condiciones: W/F = 0.48, F = 25 mL/min constante, T = 300-420 °C).	122
3.61	Resultados de conversión, selectividad y rendimiento a etileno, (a) NiO, (b) NiO/γ-Al ₂ O ₃ , (c) Ni/AlGa-0.20-γ-Al ₂ O ₃ , (d) NiCo-0.05/γ-Al ₂ O ₃ , (e) (Savova et al., 2010) y (f) (Ykrelef et al., 2018). (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W=200 mg, F=25 mL/min y T=450 °C; X: conversión, S: selectividad a etileno y R: rendimiento a etileno)	123
3.62	Las concentraciones calculadas experimentales y teóricos para el oxígeno y el etano utilizando el modelo potencial. (El MSC=3.37)	128
3.63	Las concentraciones calculadas experimentales y teóricos para el oxígeno y el etano utilizando el modelo Mars-van Krevelen. (El MSC=3.04)	130

3.64	Esquema del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando un solo sitio activo.	132
3.65	Comparación de las concentraciones de O ₂ y etano, calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo. (El MSC=5.12) con los respectivos valores experimentales.	133
3.66	Comparación de las concentraciones de CO ₂ y etileno, calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo. (El MSC=5.12) con los respectivos valores experimentales.	133
3.67	Esquema del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos. .	136
3.68	Comparación de las concentraciones de etano y O ₂ , calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para 2 sitios activos. (El MSC=4.29) con los respectivos valores experimentales.	137
3.69	Comparación de las concentraciones de etileno y CO ₂ , calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para 2 sitios activos. (El MSC=4.29) con los respectivos valores experimentales.	137
3.70	Comparación de las concentraciones de etano y O ₂ , calculadas según el modelo Eley-Rideal para 1 sitios activo. (El MSC=4.03) con los respectivos valores experimentales.	140
3.71	Comparación de las concentraciones de etileno y CO ₂ , calculadas según el modelo Eley-Rideal para 1 sitios activo. (El MSC=4.03) con los respectivos valores experimentales.	141
3.72	Conversión en función de la temperatura del catalizador NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ a diferentes relaciones de [etano]/[oxígeno]=1/1, 1/2 y 2/1 simulado y experimental. (Condiciones: masa=0.2g, rango de temperatura = 250-450 °C) . .	142
3.73	Selectividad a etileno en función de la conversión a diferentes relaciones de [etano]/[oxígeno]=1/1, 1/2 y 2/1 simulado y experimental. (Condiciones: masa=0.2g, temperatura constante a 400 °C)	143
3.74	A. La conversión en función de la temperatura entre la experimental y simulada. (Condiciones: masa=0.4 g, rango de temperatura de 250 a 450 °C). B. La selectividad a etileno en función de la conversión entre la experimental y simulada	144
3.75	Selectividad a etileno en función del tamaño de cristalita de los catalizadores máxicos A. NiO, NiO-0-N y NiO-0-NH (conversión constante de 30%) y catalizadores soportados B. NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ y NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ (conversión constante de 10%).	146
3.76	Selectividad a etileno ($g_{C_2H_4} m^2 g_{cat}^{-1} h^{-1}$) en función de la relación molar Me/(Ni+Me), (Me=Co, Fe) de las familias NiCo- <i>y</i> / γ -Al ₂ O ₃ y NiFe- <i>x</i> / γ -Al ₂ O ₃	147
3.77	Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores (a) NiO, (b) NiO/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ (izquierda) y la selectividad a etileno e función de la temperatura de reducción de los catalizadores (derecha). . .	147

3.78	Espectro Raman de los catalizadores NiO, NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ (izquierda) y la selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores NiO, NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ (derecha). . . .	148
3.79	La selectividad a etileno en función de la relación δ/γ de los catalizadores (a) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y (f) NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: Temperatura constante = 400 °C, conversión constante = 20%)	149
3.80	Matriz de correlación entre los factores que se relacionan con la selectividad a etileno.	151
B.1	Difractogramas de los óxidos simples de α -Ga ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃	168
B.2	Difractogramas de los catalizadores de la serie NiO/AlGa- <i>z</i> - γ -Al ₂ O ₃	169
B.3	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) AlGa-1.00, (b) AlGa-1.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) γ -Al ₂ O ₃	170
B.4	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) AlGa-0.00, (b) AlGa-0.00/ γ -Al ₂ O ₃ y (c) γ -Al ₂ O ₃	171
B.5	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (b) AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ y (c) AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃	172
B.6	Isotermas de sorción de N ₂ de (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃	173
B.7	Termograma de la muestra AlGa-0.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C).	175
B.8	Termograma de la muestra AlGa-1.00 sin calcinar. (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C).	176
B.9	Termograma de la serie Ni/AlGa- <i>z</i> - γ -Al ₂ O ₃ donde (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de O ₂ , rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)	177
B.10	Perfiles de TPR-H ₂ para los catalizadores (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H ₂ /N ₂ , rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).	178
B.11	Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/AlGa- <i>z</i> - γ -Al ₂ O ₃ , (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃ , (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃ , (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃ , (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃ . (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de T = 250-450 °C)	179

B.12 Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/AlGa-z- γ -Al₂O₃, (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de T = 250-450 °C) 180

B.13 Selectividad a etileno como una función de la conversión de los catalizadores de NiO/AlGa-z- γ -Al₂O₃, (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: T = 400 °C y rango de W/F = 0.2-1.9 g.s/mL) 181

B.14 Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/AlGa-z- γ -Al₂O₃, (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de T = 250-450 °C) 182

Lista de algoritmos

3.1	Modelo potencial	127
3.2	Modelos Mars-van Krevelen	129
3.3	Modelo de Langmuir-Hinshelwood con un solo sitio activo	131
3.4	Modelo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos	135
3.5	Modelo de Eley-Rideal	139

Capítulo 1

Introducción

1.1 Planteamiento del problema

¿Es posible producir etileno a partir de etano? ¿Es viable usar catalizadores para producir etileno a partir de etano? ¿La producción de etileno incrementa el desarrollo de un país? ¿Es posible explotar el gas de Camisea para producir etileno? Estas preguntas nos ayudaron a reconocer los problemas vinculados con la producción de etileno a partir de etano usando catalizadores.

En primer lugar, la producción de etileno ha sido desarrollada a gran escala mediante las técnicas de craqueo de etano y pirólisis del metano. Actualmente, estas técnicas requieren condiciones de altas temperaturas (700 a 2000°C) y presiones (1.5 a 100 bar) pero se alcanzan bajas selectividades a etileno (<40%) y se produce mucho coque y CO_x (Solsona et al., 2012; Bortolozzi et al., 2014).

En segundo lugar, el país del Perú presenta con una reserva muy importante de gas natural ubicada en la región del Cusco llamada gas de Camisea. Asimismo, la comercialización de esta reserva empezó en el 2004 hasta la actualidad. Además, esta reserva presenta el 10% de etano en su composición que podría ser utilizado para producir etileno (Leung and Jenkis, 2014).

Una de las alternativas para la producción de etileno es el desarrollo de catalizadores altamente selectivos, termoestables, activos y económicos. El proceso catalítico para producir etileno a partir de etano se le denomina deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano.

Este proceso se logra reducir las condiciones de temperaturas (300 a 500 °C) y presiones (1 bar). El incremento de la producción de etileno podría, por un lado, mejorar el desarrollo económico de un país (Solsona et al., 2012) y por el otro, a partir del etileno se podría obtener diferentes productos entre los que podemos destacar son polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído y etano y muchos otros productos básicos e intermediarios (Gärtner et al., 2013).

1.2 Estado del arte

Con respecto a los trabajos desarrollados sobre la deshidrogenación oxidativa de etano se utilizaron diferentes catalizadores basados en óxidos de níquel(II) y con otro metal como Li, Mg, Al, Ga, W, Ti, Nb, Zr y Ta. Estos materiales se dividieron en dos grupos: másicos y soportados.

Primero, los catalizadores del primer grupo (másicos) que tuvieron como base el óxido de níquel(II). Por un lado, estos catalizadores fueron sintetizados por el método de evaporación como NiO-CeO₂ (Solsona et al., 2012), Ni-Me-O (Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) (Heracleous and Lemonidou, 2010), Ni-Nb-O (Skoufa et al., 2012b), Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x (Skoufa et al., 2012a), Nb-NiO (Zhu et al., 2012), y Ni-W-O (Solsona et al., 2011) que presentaron conversiones de 8 a 41% y selectividades a etileno de 56 a 90%. Por el otro, fueron sintetizados por el método de sol-gel como Ni-Ta-O (Zhu et al., 2015), Ni-Zr-O (Wu et al., 2012), y Ni-Me-O (Me=) (Zhu et al., 2014) que mostraron conversiones de 30 a 41.2%, y selectividades a etileno de 46.8 a 80%. Además, se sintetizó por el método de descomposición térmica el catalizador Ni-Nb-O que presentó 33% de conversión, y 78% de selectividad a etileno. Asimismo, hubo catalizadores sintetizados sin usar el óxido de níquel(II) como base que fueron sintetizados por los métodos de xerogel no hidrolítico e impregnación y mezcla física como Ti-Si-O (Ykrelef et al., 2018) y Sn-W-O_x (Ando, 2016), respectivamente. Estos mostraron conversiones de 18 a 83% y selectividades a etileno de 9.5 a 80% (ver **Tabla (1.1)**).

Segundo, los catalizadores del segundo grupo (soportados) que tuvieron como base el óxido de níquel(II) y el soporte γ -Al₂O₃ que fueron sintetizados por los métodos de impregnación

húmeda y co-impregnación, impregnación húmeda y mezcla mecánica, coprecipitación y deposición química, impregnación húmeda e inmersión a vacío asistido. Estos fueron Ni-Ce/ γ -Al₂O₃ (Bortolozzi et al., 2014), Ni/ γ -Al₂O₃ (Smoláková et al., 2013; Heracleous et al., 2005), Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni-Co/ γ -Al₂O₃ (Bortolozzi et al., 2013), NiZr-SiO₂-Al₂O₃ (Bortolozzi et al., 2016), y Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ (Hurtado-Cotillo et al., 2020) que presentaron conversiones de 4 a 34% y selectividades a etileno de 56 a 94%. Por un lado, catalizadores en base con el NiO pero con soportes de MnO₄ y TiO₂ fueron sintetizados por los métodos de coprecipitación y evaporación como Ni y Co/MnO₄ (Benrabaa et al., 2017) y Ni/TiO₂ (Delgado et al., 2019). Estos mostraron conversiones de 28 a 55% y selectividades a etileno de 83 a 92%. Por el otro, el catalizador sin base del NiO que fue sintetizado por el método de deposición al vapor fue el Fe/ γ -Al₂O₃. Este presentó conversión de 11.6% y selectividad a etileno de 23.6% (ver **Tabla (1.1)**).

Tercero, las condiciones de operación para ambos grupos (máscicos y soportados), generalmente, los rangos de temperatura es de 250 a 500°C, las relaciones de W/F oscilan de 0.02 a 1.35 g.s/mL y la composición C₂H₆/O₂=1/1 (ver **Tabla (1.1)**). Estas condiciones han permitido que los catalizadores presenten conversiones > 10% y selectividades > 20% a etileno. Por consiguiente, los catalizadores basados en óxidos de níquel(II) soportados presentaron mejor selectividades a etileno que los otros materiales.

Finalmente, en este trabajo se ha seleccionado familias de catalizadores que han presentado el óxido de níquel(II) como base y que fueron soportados sobre γ -Al₂O₃ entre estos tenemos Ni-Fe/ γ -Al₂O₃, Ni-Co/ γ -Al₂O₃ y óxidos de níquel(II) soportados sobre Al-Ga- γ -Al₂O₃ que han mostrado selectividades a etileno similares a los catalizadores estudiados. Por tal razón, estos catalizadores sintetizados manifestaron buenos resultados en las conversiones, selectividades y rendimiento a etileno. Asimismo, se evaluó un estudio cinético para evidenciar a qué modelo cinético se ajustó mejor. Por tanto, el mejor catalizador en este caso fue el NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Tabla 1.1: Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos de níquel.

Catalizador	Método de preparación	Condiciones de operación	Resultado*	Referencia
-------------	-----------------------	--------------------------	------------	------------

NiO-CeO ₂	Evaporación	C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 9.1/3/87.9, W=0.5g, F=25mL/min, T=200-350°C	X=8-10; S=59-65, Y=5-6	(Solsona et al., 2012)
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	Impregnación húmeda y co-impregnación	6%O ₂ , C ₂ H ₆ 6%, W=400mg, T= 300-450°C, W/F=0.48g.s/mL	X=4-8.5, S=61.9-76.5, Y=3-5.3	(Bortolozzi et al., 2014)
Ni-Me-O	Evaporación	9.1%C ₂ H ₆ / 9.1%O ₂ T=300-450°C, W/F=0.02-0.71 g.s/mL	T=400°C, X~16%, S~90%	(Hera-cleous and Lemonidou, 2010)
Fe/Al ₂ O ₃	Deposición al vapor	9.6 sccm C ₂ H ₆ , 4.3 sccm O ₂ , 62.5 sccm He, 6.7 sccm, W=0.5g, T=400°C	X=11.6, S=23.6, Y=2.7	(Xu et al., 2014)
Ni-Nb-O	Evaporación	10%C ₂ H ₆ / 5%O ₂ / 85%He, T=300-425°C, W/F=0.03-1.35g.s/mL	X=10, S=70, Y=7	(Skoufa et al., 2012b)
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O _x	Evaporación	10%C ₂ H ₆ / 5%O ₂ / 85%He, W=0.4g, T=300-400°C	X=42-45 S=76-79 Y=33-34	(Skoufa et al., 2012a)
Ni/Al ₂ O ₃	Impregnación y mezcla mecánica	8.0vol%C ₂ H ₆ , 3.0 vol%O ₂ , W=50-450mg, T=500°C, F=100cm ³ /min	X=23.5, S=86.1, Y=8.6	(Smoláková et al., 2013)
Ni/Al ₂ O ₃	Impregnación húmeda	C ₂ H ₆ /O ₂ /He= 7:7:63, W=0.7g, F=77cm ³ /min, T=300-500°C	X=17, S=79, Y=13	(Hera-cleous et al., 2005)
Ni-Ta-O	Sol-gel	T=250-400°C W/F=0.6g.s/mL C ₂ H ₆ /O ₂ =10/10	T=350°C Y=27	(Zhu et al., 2015)

Nb-NiO	Evaporación y precipitación	10% C_2H_6 /5% O_2 , W=100mg, F=10 mL/min, T=200-400°C	X=39-41, S=62-64, Y=25	(Zhu et al., 2012)
Ni-Nb-O	Descomposición térmica	$O_2:C_2H_6:N_2=$ 9:9:82, W=0.1- 1g, T=300 y 400°C, W/F=0.54g.s/mL	X=33, S=78, Y=26	(Savova et al., 2010)
Ni/ Al_2O_3 y Ni- Co/ Al_2O_3	Inmersión a vacío asistido	6% C_2H_6 /6% O_2 , W=400mg, T=350-450°C, W/F=0.48g.s/mL	X=28, S=73, Y=20	(Bortolozzi et al., 2013)
Ni y Co/ MnO_4	Coprecipitación	$C_2H_6/O_2=1$, W=100mg, T=250-600°C, W/F=0.06- 0.24g.s/mL	X=28, S=92, Y=26	(Benrabaa et al., 2017)
NiZr-SiO ₂ - Al_2O_3	Deposición química	6% C_2H_6 /6% O_2 , W=200mg, T=250-450°C, 0.48g.s/mL	X=34, S=56, Y=19	(Bortolozzi et al., 2016)
Ni-Zr-O	Sol-gel	$C_2H_6/O_2/N_2=$ 1/1/8, W=0.1g, T=250-450°C, GHSV=30000mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	X=41.2, S=46.8, Y=22.5	(Wu et al., 2012)
Ni-Me-O	Sol-gel	10% C_2H_6 /10% O_2 , W=0.1g, T=200-400°C, F=10mL/min, W/F=0.05- 0.6g.s/mL, Columnas: MolSieve5A, PoraPLOTQ	X=30, S=80, Y=24	(Zhu et al., 2014)
Ni-W-O	Evaporación	$C_2H_6/O_2/He=$ 30/30/40, W=0.05- 5g, F=20- 150mL/min, T=200-475°C	X~30, S~56, Y~17	(Solsona et al., 2011)

Ti-Si-O	Xerogel no hidrolítico	$C_2/O_2/He=10/3.3/86.7$, $W=0.05g$, $T=250-450^\circ C$, $F=50mL/min$	$X\sim 83$, $S\sim 9.5$, $Y\sim 8$	(Ykrelef et al., 2018)
Sn-W-Ox	Impregnación y mezcla física	$N_2/C_2H_6/O_2=7/2/1$, $SV=30000mLg_{cat}^{-1}h^{-1}$, $T=650-700^\circ C$	$X=18$, $S=83$, $Y=15$	(Ando, 2016)
Ni/TiO ₂	Evaporación	$C_2/O_2/He=3/1/26$, $T=300-500^\circ C$, $W/F=1-12g_{cat}^{-1}h^{-1}mol_{C_2}^{-1}$	$X=41-55$, $Y=30-41$	(Delgado et al., 2019)
Ni-Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Coprecipitación deposición química	$C_2H_6/O_2=1/1$ (0.5/0.5/99) $F=50mL$, $W/F=0.2-2g.s/mL$, $T=250-400^\circ C$	$X\sim 50$, $S\sim 94$, $Y\sim 47$	(Hurtado-Cotillo et al., 2020)

* Las variables T, X(%), S(%) y Y(%) de la **Tabla (1.1)** son temperatura, conversión, selectividad a etileno y rendimiento a etileno, respectivamente.

1.3 Fundamento teórico

Con respecto, al NiO (óxido de níquel(II)) que presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y sus radios iónicos para los estados de oxidación de Ni²⁺ y Ni³⁺ son 0.72 y 0.62 Å, respectivamente. El óxido de niobio (Nb₂O₅) tiene su radio iónico de 0.70 Å. Además, éste óxido es utilizado para esta reacción como los radios iónicos del óxido de níquel(II) y niobio(V) son similares. Entonces, éste óxido se puede introducir en la red del óxido de níquel favoreciendo la disminución de especies electrofílicas de oxígeno (Skoufa et al., 2012b). Por otro lado, el cambio de la energía estándar libre (ΔG°) en función de la temperatura para el proceso de reducción: $M_xO_y + H_2 \rightarrow xM + yH_2O$. En los casos, el óxido de níquel tiene $\Delta G^\circ (NiO) < 0$ y del óxido de niobio su $\Delta G^\circ (Nb_2O_5) > 0$. En otros términos, el óxido de niobio (Nb₂O₅) es más oxidante que el óxido de níquel en consecuen-

cia el óxido de Nb_2O_5 es más selectivo a los óxidos de carbono. Por ello, la composición del óxido de niobio(V) en los trabajos mencionados es alrededor del 10 a 25%.

Los resultados respecto a conversión y selectividad a etileno han sido muy altos para estos óxidos mixtos de Ni-Nb, ($X(\%)=30$, $S(\%)=82$ a 400 °C) y su relación $W/F = 0.24$ g.s/mL (Skoufa et al., 2012a). Otros trabajos obtuvieron buenos resultados como el caso del óxido de níquel soportado sobre alúmina. La alúmina es un soporte que presenta una alta área superficial que permite que la fase activa presente una buena dispersión como son los casos de los catalizadores Ni($\%$)/ Al_2O_3 ($X(\%)=23.5$, $S(\%)=86.5$ a 500 °C) (Smoláková et al., 2013) y Ni-Me/ Al_2O_3 ($X(\%)=13.7$, $S(\%)=84.2$ a 400 °C) (Zhu et al., 2012). Además, la reacción de ODH trabaja en el rango de temperatura de 350 a 500 °C. La relación W/F varía de 0.02 hasta 1.33 g.s/mL. El rango de la conversión es de 16 hasta 30% y la selectividad varía de 73.8 hasta 90%.

Tabla 1.2: Energías de enlaces típicos

Tipo de enlace	Energía (kJ/mol)
C-C	376
Primario, C-H	420
Secundario, C-H	401
Terciario, C-H	390
Alílico, C-H	361
Vinílico, C-H	445

A diferencia de los alcanos que presentan mayor número de átomos de carbonos, el etano contiene enlaces C-H solamente primarios y el etileno producto de la deshidrogenación contiene enlaces C-H solamente vinílicos. En la **Tabla (1.2)** se muestra que éstos son enlaces fuertes. Por lo tanto sería de esperar que, en comparación con otros alcanos, la activación de etano requeriría la temperatura más alta, pero la reacción podría ser el más selectivo en términos de la formación de alquenos (Kung, 1994).

El etano es uno de los componentes mayoritarios del gas natural, su transformación a etileno a bajas temperaturas es de considerable interés en el ámbito socioeconómico. En la reacción de ODH es un proceso multietapas que ocurren con una abstracción de dos átomos de hidrógeno a partir de la molécula del etano y la desorción del agua. Como resultado un nuevo enlace C-C es formado. Este nuevo enlace C-C puede ocurrir por eliminación

intermolecular de dos átomos de hidrógeno (un nuevo enlace C-C entre los alcanos) o por eliminación intramolecular de dos átomos de hidrógeno (un enlace π C-C). Durante la formación de alquenos por ODH sobre un catalizador de óxido metálico, la primera etapa es la adsorción de la molécula básica del alcano, la cual es posible sobre sitios ácidos de la superficie del catalizador (Fierro, 2006; Zhdan et al., 1979). El uso de los catalizadores como los óxidos metálicos para una oxidación selectiva de hidrocarburos en general y ODH del etano en particular es muy bien documentada. Estos óxidos metálicos son esencialmente de dos tipos: reducibles y no reducibles. Los catalizadores de óxidos metálicos reducibles (óxidos metálicos de transición) bajo la reacción de ODH por un mecanismo redox y los catalizadores de óxidos metálicos no reducibles (óxidos metálicos de tierras raras, óxidos de alcalinos y óxidos alcalinos-tierras raras) usados para la reacción ODH son basados en la activación por O_2 (Fierro, 2006).

1.4 Justificación

El proyecto persigue consolidar la colaboración en el campo de catálisis heterogénea aplicado a problemas petroquímicos como el caso de generar etileno a partir del etano donde una de las reservas importantes que presenta el país es la reserva del Gas de Camisea ubicada en la región Cuzco - Perú. Asimismo, el etileno es el monómero base principal para la producción de polietileno (plásticos, solventes, etc). En este caso, en la reserva del gas natural de Camisea se ha evaluado la concentración de etano que es 10% que permitirá brindarle un valor agregado al etano transformándolo a etileno como primera etapa para la producción de etileno. Además, en el incremento de la economía de un país para su desarrollo socioeconómico. Por otro lado, generar vínculos con universidades extranjeras importantes en la región latinoamericana y europea como las universidades: Universidad Nacional del Litoral - Argentina y la Universidad Politécnica de Valencia - España, respectivamente. Esto permite el incremento de las publicaciones en catálisis en revistas indexadas de impacto y el desarrollo de la catálisis en el Perú.

1.5 Identificación del aporte científico

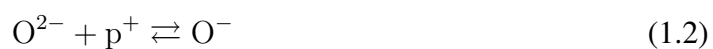
El aporte científico del proyecto es la nueva propuesta de nuevos materiales de estudio para producir etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano (oxidación parcial de la molécula de etano a etileno en presencia de oxígeno), que son los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Nb soportados sobre γ -Al₂O₃. Estos materiales presentan una serie de propiedades, entre ellas tenemos las especies de oxígenos nucleofílicos, y reductoras que brindan el incremento de la selectividad a etileno respecto a otros materiales. Además, estos materiales aún no han sido aplicados en la reacción ODH del etano por lo que posteriormente los resultados podrían ser publicados en revistas indexadas de impacto.

1.6 Hipótesis

Para generar una ruptura en el enlace C-H del etano de manera eficaz, no necesariamente se requieren especies de oxígenos nucleofílicos (O²⁻) (Savova et al., 2010; Vinek et al., 1977). Como en el caso de las especies de oxígenos electrofílicos (O⁻), su presencia en los materiales es muy importante para la oxidación (Iwamoto et al., 1976, 1978). Para este caso, estas especies permiten activar los enlaces C-H de los alcanos en la superficie de un semiconductor tipo-p que contiene huecos positivos p⁺ como principales portadores de carga. Estos huecos están relacionados con el par redox Ni³⁺/Ni²⁺ a través del siguiente equilibrio permanente:

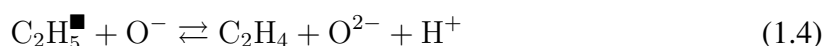
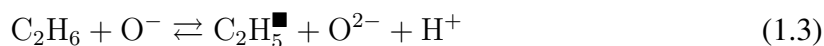


Los huecos corresponden a vacantes de electrones en la banda de valencia de O²⁻ y pueden representarse en términos de sitios químicos por O⁻ de acuerdo con la reacción:



Se ha mostrado que las especies electrofílicas de oxígeno tienen la capacidad de romper el primer enlace C-H de una molécula de alcano liviano que conduce a un radical a partir del

cual puede abstraer rápidamente un segundo hidrógeno (Savova et al., 2010; Lankhorst et al., 2005) de la siguiente forma:



El NiO presenta una alta concentración de O^- superficial que lo convierte en un catalizador muy activo pero no selectivo para producir etileno (Skoufa et al., 2012a; Heracleous et al., 2005; Savova et al., 2010). Es muy importante reducir su concentración de especies electrofílicas de oxígeno en su superficie. De esta manera, para limitar la oxidación total del hidrocarburo. No obstante, es una reducción de estas especies de oxígenos no en su totalidad debido que la conversión disminuye. Por consiguiente, en este trabajo, se investiga la concentración adecuada de oxígenos electrofílicos en la superficie de los catalizadores para incrementar la selectividad a etileno para las diferentes familias de catalizadores como Ni-Me (Me=Fe, Co, Nb)/ γ - Al_2O_3 .

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo de catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportados sobre γ - Al_2O_3 por los métodos de coprecipitación, deposición química, hidrotermal para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.

1.7.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportado sobre γ - Al_2O_3 por los métodos de coprecipitación y deposición química (empleando reflujo) e hidrotermal, utilizando como agente precipitante el amoníaco en solución 1M y úrea. Además, con fines de comparación, los catalizadores máxicos de Ni-Fe y

Ni-Co fueron sintetizados por coprecipitación e hidrotermal.

- Caracterizar los catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportado sobre γ -Al₂O₃ por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET), análisis termogravimétrico (TGA-O₂), reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂) y catalizadores importantes por espectroscopia láser Raman (LRS) y desorción a temperatura programada de oxígeno (TPD-O₂) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para los catalizadores másicos.
- Testear catalíticamente los catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportados sobre γ -Al₂O₃ en un reactor de lecho fijo para medir la conversión en función de la temperatura y la selectividad en función de la conversión a temperatura constante (para cada catalizador).
- Evaluar la cinética de uno de los mejores catalizadores de todas las series como el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

1.8 Metodología

La metodologáa del proyecto de investigación para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno utilizando catalizadores de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportados sobre γ -Al₂O₃, consiste en las siguientes tareas:

1.8.1 Síntesis de los catalizadores

La precipitación es uno de los métodos muy utilizado para los metales de Si y Ti ([lin Lu et al., 2002](#); [Hench and West, 1990](#)). Por consiguiente, la precipitación de Ni, Fe, Co, Ga y Al; depende del pH y del Kps. En esta síntesis, primero se activa el soporte como la γ -Al₂O₃ calentando a 250 °C durante 2 horas. Después se añade los precursores metálicos, se agita durante 1 hora para que se adsorban en el soporte que posteriormente se le añade el agente precipitante como el NH_{3(ac)} 1 M lentamente y en agitación constante hasta que alcance un pH = 8 ([d'Espinose-de-la Caillerie et al., 1995](#)) a 85 °C. Luego, los catalizadores son

secados a 90 °C durante 12 horas. Además, en el caso de los catalizadores básicos de Ni-Fe y Ni-Co el método utilizado será la síntesis hidrotermal. Ésta síntesis consiste en verter la solución el 30% de su volumen del teflón colocado en un reactor de acero inoxidable. Posteriormente, el reactor metálico se coloca en una autoclave a 135 °C durante 24h. Ambas muestras sintetizados por los métodos de coprecipitación e hidrotermal son calcinados a 500 °C a una rampa de 5°C/min.

Los materiales de partida para la síntesis de catalizadores se presentan en la **Tabla (1.3)**. Además, los catalizadores que se prepararán durante el proyecto de investigación se muestra en la **Tabla (1.4)** que finalmente, los catalizadores serán calcinados a 500 °C durante 4 horas a una rampa de 5 °C/min, sin embargo, para los básicos sintetizados por el método hidrotermal fueron calcinados en dos etapas de 25 a 300 °C durante dos horas y de 300 a 500 °C durante 2 horas.

Tabla 1.3: Reactivos de partida para la síntesis de los catalizadores.

N°	Reactivo	Descripción
1	Agua desionizada	MilliQ
2	Nitrato de níquel(II) hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, ALDRICH 99,999%
3	Nitrato de galio(III) monohidratado	Ga(NO ₃) ₃ ·H ₂ O(III) ALDRICH 99,999%
4	Nitrato de cobalto(II) hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O para análisis EMSURE®
5	Nitrato de hierro(III) nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, EMSURE®
6	Nitrato de aluminio(III) nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, ALDRICH ≥ 98%
7	Óxido de aluminio(III)	γ-Al ₂ O ₃ ALDRICH <50 nm (TEM)
8	Amoniaco concentrado	Al 25% MERCK
9	Oxalato amónico de nio-bio(V)	C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O, MERCK 99.99%

Por otro lado, para garantizar una buena comparación entre las series de catalizadores se sintetizarán los catalizadores soportados con la misma densidad superficial (d_s), es decir, la misma cantidad de átomos por nm² de superficie específica.

Tabla 1.4: Lista de catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃.

NiFe-x/ γ - Al ₂ O ₃	NiCo-y/ γ - Al ₂ O ₃	Óxidos puros
0.00	0.00	NiO
0.05	0.05	Fe ₂ O ₃
0.10	0.10	Co ₃ O ₄
0.20	0.20	
1.00	1.00	

Los catalizadores de NiNb-*w*/ γ -Al₂O₃ fueron sintetizados por dos métodos diferentes como: coprecipitación con reflujo (R) e hidrotermal (H). Asimismo, los catalizadores de la familia NiCo-*y*/ γ -Al₂O₃ también fueron preparados por los métodos mencionados anteriormente. La nomenclatura de estos catalizadores es NiMe(Me=Co,Nb)-R/H-am/ur (am: amoníaco y ur: úrea).

1.8.2 Técnicas de caracterización

Estas técnicas para la caracterización de materiales son muy utilizados en el campo de la catálisis heterogénea donde el reconocimiento de sus propiedades son importantes como los análisis textural, composición del "bulk" y superficie, análisis de sus propiedades reductoras, análisis morfológico, etc.

1.8.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

El estudio morfológico y composición atómica de los elementos de los catalizadores por SEM-EDX se llevó a cabo con un microscopio Jeol JSM 6300 que opera con el sistema de microanálisis Link-Oxford-Isis de rayos-X. Las condiciones de trabajo son 20 kV de voltaje, 2×10^{-9} A de amperaje y con una distancia de trabajo de 15 mm. El equipo está ubicado en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, España.

1.8.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para la identificación cristalográfica de los catalizadores el equipo utilizado fue un difractorómetro Bruker D8 Advance Eco con voltaje de aceleración 40 kV y corriente 40 mA. El Detector Lynxeye 1D con el objeto de seleccionar la radiación Cu K- α 1 1.5418 Å y los ángulos de barrido fueron entre $5 < 2\theta < 90^\circ$ a una velocidad de 0.04 °/s. El equipo está ubicado en el Laboratorio de Películas delgadas de la Facultad de Ciencias, UNI.

1.8.2.3 Sorción de N₂ (método BET)

Para determinar el área superficial específica de los catalizadores se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica (LABINFIS) de la Facultad de Ciencias, UNI. El N₂ se utilizó como gas de análisis (gas N₂, 99% LINDE) y el nitrógeno líquido (TECNOGAS) con punto de ebullición a -195,79 °C como refrigerante para la condensación del N₂. El área superficial BET se calculó en el rango de presiones P/P₀ entre $< 0,05$ a $0,33 >$ correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total de 32 puntos en el rango: $0.05 < P/P_0 < 0.985$ y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2h a 200 °C.

1.8.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar las propiedades térmicas de los catalizadores se usó el equipo modelo STA 6000 de PerkinElmer en atmósfera oxidante. La masa para cada catalizador sin calcinar fue desde 10 a 15 mg. La rampa de calentamiento fue de 5 °C/min y el flujo de oxígeno fue de 25 mL/min. El rango de temperatura fue de 35 a 900 °C.

1.8.2.5 Reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)

Para determinar las propiedades reductoras de los catalizadores se utilizó el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un programador de temperatura que alcanza una temperatura límite de 1100 °C. La masa para cada catalizador fue de 15 a 50 mg. La rampa de

calentamiento fue de 10 °C/min a un flujo constante de 25 mL/min de H₂ al 10% en helio.

1.8.2.6 Espectroscopia Laser Raman (LRS)

Los espectros Raman fueron realizados en el equipo de marca modelo Horiba Yvon XPLOA con una cámara CCD como un detector usando 50X objective, 1800 l/mm of grating, un hole de 500 μm , un slit de 100 μm y un filtro D1. El láser verde con longitud de onda 532 nm fue utilizado sobre un rango de 100-1200 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 10mW. Este equipo está en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias, UNI.

1.8.2.7 Desorción a temperatura programada con O₂ (TPD-O₂)

Para determinar las especies electrofílicas de oxígenos en base al óxido de níquel. El equipo utilizado fue el ChemiSorb 2720 con un programador de temperatura acoplado a un reactor en forma de U. La masa de cada catalizador fue de 100 mg a un flujo constante de 30 mL/min de O₂ a 450 °C durante 0.5 h y luego se enfrió a temperatura ambiente. Por último, se alimentó un flujo constante de 30 mL/min de helio a una rampa de 15 °C/min hasta 900 °C.

1.8.2.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

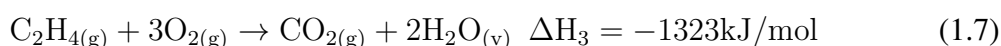
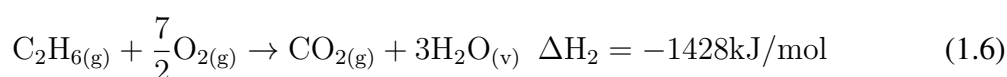
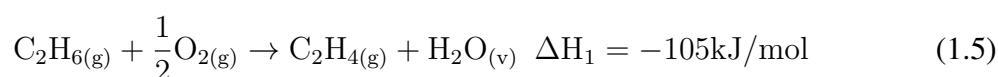
Para determinar la composición de las especies metálicas en la superficie (< 4 nm) se utilizó un espectrómetro SPECS acoplado al detector MCD-9. Los espectros fueron registrados con una energía de paso de 50 eV y la energía de los rayos X fue de 200 W a una presión de 10⁻⁹ mbar. Los datos obtenidos fueron procesados con el programa CasaXPS. Para la interpretación de los espectros se usó como referencia la señal del carbono (binding energy of 1s = 289.3 +/- 0.6 eV).

1.8.3 Test catalítico

El test catalítico de la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano se realizó en un reactor de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Todos los catalizadores preparados como óxidos puros, máxicos y óxidos soportados ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se

tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas de 150 μm y el cuarzo granulado se usó como diluyente térmico con una relación en peso de 2:1 (cuarzo: catalizador). El flujo total de la alimentación de los gases fue de entre 25 a 50 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total de los gases). La masa utilizada de catalizador será entre 100 a 400 mg y 200 a 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas aplicado en los tests catalíticos fue de 250 °C hasta 450 °C.

En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se producen las siguientes tres reacciones hasta la oxidación total del etano (Rodríguez et al., 2011):



Los productos obtenidos en la reacción fueron analizados por el cromatógrafo de gases modelo VARIAN-450 que presenta una columna empacada carbopack “B” y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO_2). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O_2 en la reacción (1.5), con una relación $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$. Los cálculos para la conversión y selectividad a etileno para el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se realizando considerando como referencia las ecuaciones químicas (1.5), (1.6) y (1.7). Entonces, la conversión (X (%)), selectividad a etileno (S (%)) y rendimiento a etileno (Y (%)) se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Leung and Jenkis, 2014; Bortolozzi et al., 2013):

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_4]_0} \times 100 \quad (1.8)$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]} \times 100 \quad (1.9)$$

$$\text{Rendimiento}(\%) = \frac{X \times S}{100} \quad (1.10)$$

En las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10) se han considerado las concentraciones en lugar de los flujos másicos pues las concentraciones son del orden de ppmV.

Las ecuaciones (1.8) y (1.9) también están relacionadas con el balance de carbono total consumido de la siguiente forma:

$$\langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_0 \rangle_E = \langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{NR}} + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + 2[\text{CO}_2] \rangle_S \quad (1.11)$$

Donde: $\langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_0 \rangle_E$ es la entrada de alimentación inicial del etano y $\langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{NR}} + \dots \rangle_S$ es la salida de los gases como el etano no reaccionado (NR) y los productos formados como etileno y CO_2 . En la **Figura (1.1)** se presenta un esquema del sistema de reacción que se aplicó en este trabajo para la deshidrogenación oxidativa del etano.

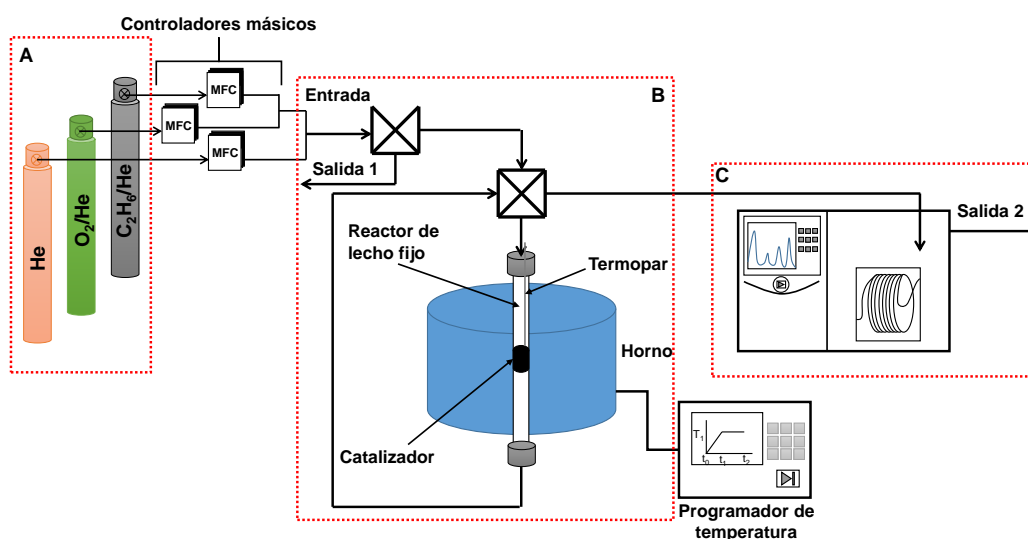


Figura 1.1: Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI. A) Alimentación de gases, B) Reactor y su respectivo horno, y C) Cromatógrafo y tratamiento de datos

1.8.4 Modelamientos cinéticos

Para el estudio del modelo cinético, se ha realizado un set de experimentos en el reactor de lecho fijo, que opera en condiciones pseudo-diferenciales y en estado estacionario. Las condi-

ciones pseudo-diferenciales se obtuvieron considerando al microrreactor como una batería de reactores de mezcla perfecta en serie, buscando para cada uno de ellos conversiones inferiores al 10 %. Con este objeto las condiciones experimentales de trabajo se ajustaron de la siguiente manera:

- El rango de temperatura: 300-420 °C con un paso de 20 °C, debido que la conversión no supera el 30%;
- La relación W/F: 0.30, 0.48 y 1.20 g.s/mL con flujos de alimentación de 80, 50 y 20 mL/min respectivamente;
- Las concentraciones de etano y oxígeno se ajustaron de acuerdo a las condiciones de T y W/F establecidas, manteniendo uno de ellos constante;
- Se emplearon cuatro modelos cinéticos como los modelos potencial, Mars-van Krevelen, Langmuir-Hinshelwood (considerando un solo sitio activo y dos sitios activos) y Eley-Rideal en su versión no mecanística y mecanística; y
- La simulación cinética se realizó para el modelo de mejor ajuste de los valores obtenidos experimentalmente respecto a los calculados por el modelo. Para la simulación se preparó un programa que modela el lecho catalítico como una serie de reactores diferenciales para asemejar el reactor integral. Para resolver las ecuaciones diferenciales se ha seleccionado el método de Runge-Kutta de cuarto orden.
- Las reacciones en serie paralelo involucradas en el mecanismo se representan en la **Figura (1.2)**.

Las reacciones involucradas se representan en la **Figura (1.2)**.

A continuación se detallan las ecuaciones cinéticas empleadas en los modelos cinéticos utilizados en este trabajo para la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

1.8.4.1 Modelo Potencial

El orden de reacción se determina con este modelo. La ecuación es el siguiente (Tseng and Chu, 2001):

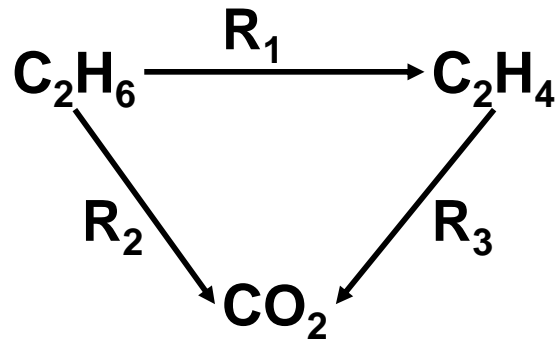


Figura 1.2: Reacciones involucradas en la deshidrogenación oxidativa del etano utilizadas en la modelación cinética.

$$-r_{\text{C}_2\text{H}_6} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^m[\text{O}_2]^n \quad (1.12)$$

Donde “ m ” y “ n ” son los órdenes parciales de reacción.

1.8.4.2 Modelo Mars-van Krevelen

Este modelo mecanístico se le atribuye a la fase activa (oxígeno nucleofílico) interactuar con el etano que posteriormente esta fase es reducida y luego oxidado por el O_2 alimentado (Tseng and Chu, 2001). Esto se desarrolla de la siguiente manera:



A partir de las ecuaciones anteriores se llega obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{-r_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{1}{k_{\text{MVK}} \times [\text{O}_2]} + \frac{1}{k'_{\text{MVK}} \times [\text{C}_2\text{H}_6]} \quad (1.15)$$

Teniendo que k_{MVK} y k'_{MVK} son constantes del tipo Arrhenius.

1.8.4.3 Modelo Langmuir-Hinshelwood

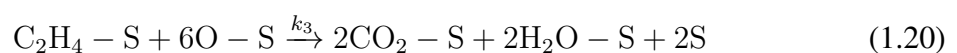
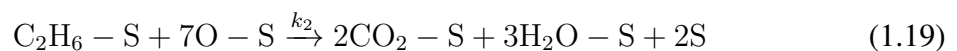
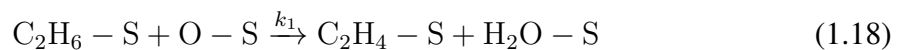
El modelo de Langmuir-Hinshelwood considera a los reactantes adsorbidos sobre la superficie del catalizador, en los sitios activos, antes de participar en alguna reacción. Podemos considerar un solo sitio activo y dos sitios activos. En este modelo se puede considerar un solo sitio activo, para ambos reactantes y dos sitios activos, correspondientes a cada uno de los reactantes (Quintana-Solórzano et al., 2014; Grabowski, 2006):

1.8.4.3.1 Un sitio activo (ambos etano y oxígeno sobre el mismo sitio activo)

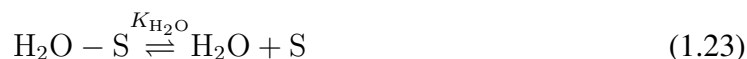
Cuando el mecanismo requiere un sitio activo en donde se produce etileno a partir del etano utilizando un catalizador. El sitio activo es la misma para la desorción de O₂, etano, etileno y dióxido de carbón. Primero, el etano y el oxígeno son adsorbidos sobre la superficie. Las ecuaciones correspondientes son:



Segundo, los sitios activos de etano y oxígeno reaccionan sobre la superficie del catalizador produciendo etileno.



Por último, los gases pueden ser re-adsorbidos:



Entonces, se obtiene las siguientes velocidades de reacción de acuerdo al esquema de la **Figura (1.2)**:

$$R_1 = \frac{K_1[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4] + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])^2} \quad (1.24)$$

$$R_2 = \frac{K_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4] + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])^2} \quad (1.25)$$

$$R_3 = \frac{K_3[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4] + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])^2} \quad (1.26)$$

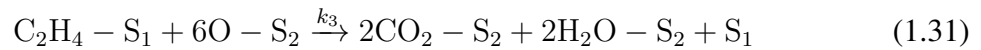
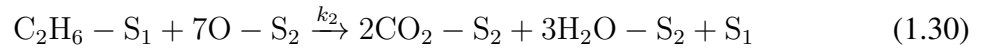
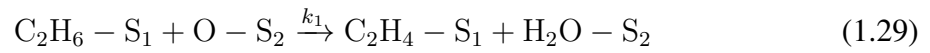
1.8.4.3.2 Dos sitios activos (uno para el etano y el otro para el oxígeno)

En este caso, se asume dos sitios activos donde es la adsorción de hidrocarburos (S_1) y la adsorción de especies de oxígenos (S_2). Primero, el etano y oxígeno son adsorbidos sobre la superficie del catalizador.



Segundo, los sitios activos del etano y oxígeno reaccionan sobre la superficie del catalizador produciendo etileno, dióxido de carbono y agua que pueden ser re-adsorbidos sobre los sitios

activos.



Por último, los gases pueden ser re-adsorbidos:



Entonces, las correspondientes velocidades de acuerdo al esquema de la **Figura (1.2)** son:

$$R_1 = \frac{K_1[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4])(1 + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])} \quad (1.35)$$

$$R_2 = \frac{K_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4])(1 + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])} \quad (1.36)$$

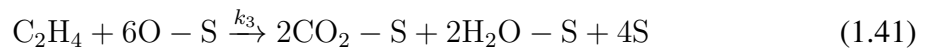
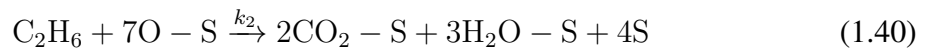
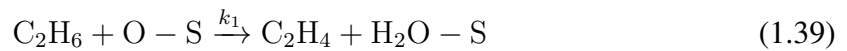
$$R_3 = \frac{K_3[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{C}_2\text{H}_6] + K'[\text{C}_2\text{H}_4])(1 + K''[\text{O}_2]^{0.5} + K'''[\text{CO}_2])} \quad (1.37)$$

1.8.4.4 Modelo Eley-Rideal

En el mecanismo de Eley-Rideal, por definición, uno de los reactantes reacciona directamente a partir de la fase gaseosa con otro en la superficie. Primero, solo tenemos un sitio activo para las especies de oxígenos adsorbidos (Quintana-Solórzano et al., 2014; Grabowski, 2006).



Segundo, el etano procedente de la fase gaseosa reacciona con el sitio activo del oxígeno sobre la superficie del catalizador produciendo etileno, dióxido de carbono y agua que pueden ser re-adsorbidos sobre los sitios activos.



Por último, los gases pueden ser re-adsorbidos.



Entonces, las velocidades de reacción son las siguientes:

$$R_1 = \frac{K_1[\text{C}_2\text{H}_6][\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + K[\text{O}_2]^{0.5} + K'[\text{CO}_2])} \quad (1.44)$$

$$R_2 = \frac{K_2[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + K[O_2]^{0.5} + K'[CO_2])} \quad (1.45)$$

$$R_3 = \frac{K_3[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + K[O_2]^{0.5} + K'[CO_2])} \quad (1.46)$$

1.8.5 Simulación cinética

La simulación cinética se realizó utilizando el programa Micromath Scientist 3.0 para determinar las constantes cinéticas involucradas en los mecanismos de reacción y posteriormente se utilizó el programa Microsoft Visual Basic 2010 Express para ajustar la conversión, selectividad y rendimiento a etileno de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano (Skoufa et al., 2018).

Las condiciones básicas a considerar en el diseño de un reactor diferencial, depende del tipo de reactor. En este trabajo se ha simulado el reactor integral como un reactor de flujo pistón en estado estacionario consistente en varios reactores de tanque agitado cuya ecuación es (Skoufa et al., 2018):

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{\tau}{C_{A_0}} = \int_{X_{A_0}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{X_{A_S} - X_{A_0}}{-r_A} \quad (1.47)$$

La **Tabla (1.5)** se presentan los parámetros establecidos para la simulación.

Para la simulación el reactor se ha dividido en varios reactores diferenciales como se observa en la **Figura (1.3)** donde la velocidad de reacción es expresada en ppm/s, el tiempo de contacto en s^{-1} .

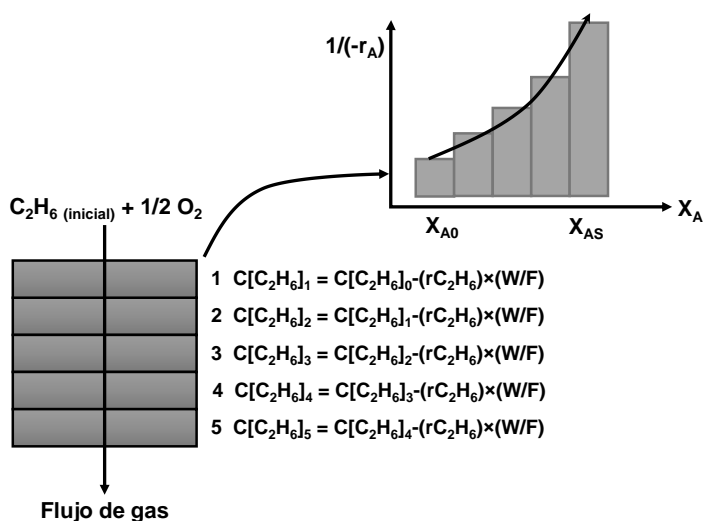
Notar que el tiempo de contacto usado $\left(\frac{W}{F}\right)_i$ no es la global, sino es el tiempo de contacto en cada reactor diferencial por separado, de esta manera queda:

$$\left(\frac{W}{F}\right)_i = \left(\frac{W}{F}\right) \cdot n \quad (1.48)$$

Siendo n el número de reactores diferenciales idénticos en que se ha dividido el lecho fijo integral. Por otro lado, para la comparación estadística entre los diferentes modelos desar-

Tabla 1.5: Condiciones de operación establecidas en la simulación para la deshidrogenación oxidativa del etano para un reactor de lecho fijo.

Parámetros	Valor
Presión total	14.7 PSI
Composición de alimentación	5% C_2H_6 /5% O_2 /90%He
Flujo total, STP	25-50 mL/min
Masa de catalizador	200-400 mg
Tiempo de contacto (W/F)	0.48 g.s/mL
Diámetro de reactor, d_t	9 mm
Longitud de reactor, L_t	48 cm
Diámetro de partícula del catalizador, d_p	150 μ m

**Figura 1.3:** Esquema del reactor integral dividido en 5 reactores aplicado en el programa SCIENTIS considerando la concentración de etano a la salida como variable dependiente.

rollados en el presente trabajo se ha empleado el criterio de Akaike para la selección de modelos MSC (por acrónimo en inglés Model Selection Criterio) obtenido con el método Levenberg-Marquardt usado para minimizar la suma de cuadrados de las desviaciones. El MSC está definido por:

$$MSC = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - \bar{C}_{obs,i})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - \bar{C}_{calc,i})^2} \right) - \frac{2p}{n} \quad (1.49)$$

Donde: “ p ” se refiere al número de parámetros, “ n ” se refiere al número de datos experimentales, C_{obs} y C_{calc} son las concentraciones del sustrato (expresadas en ppm) a la salida del reactor que se obtienen experimentalmente y las calculadas según el modelo cinético aplicado, respectivamente. Para resolver las ecuaciones diferenciales de primer orden se utilizó el método de Runge-Kutta de 4to orden (Quintana et al., 2005) que se define de la siguiente forma donde para resolver una ecuación diferencial ordinaria, del tipo $y' = f(x, y)$, donde “ x ” es la variable independiente e “ y ” la dependiente se procede definiendo los coeficientes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 :

$$k_1 = h \cdot f(x_n, y_n) \quad (1.50)$$

$$k_2 = h \cdot f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \quad (1.51)$$

$$k_3 = h \cdot f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \quad (1.52)$$

$$k_4 = h \cdot f(x_n + h, y_n + k_3) \quad (1.53)$$

Donde, h es el número de paso para el cálculo. Con estos cálculos de k_i se pasa luego al cálculo de la solución para y_{n+1} en el punto $x_{n+1} = x_n + h$, una vez conocida la solución anterior, y_n dado por:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)}{6} \quad (1.54)$$

En el caso de este trabajo, $f(x, y)$ van a ser las tres ecuaciones diferenciales de concentración respecto al tiempo espacial:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{d\tau} = -2R_1 - R_2 \quad (1.55)$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = 2R_1 - R_3 \quad (1.56)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = R_2 + R_3 \quad (1.57)$$

1.8.6 Calibración de equipos

Las calibraciones se presentarán de los equipos ubicados en el Laboratorio de Investigación Físicoquímica-Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Estos equipos fueron obtenidos por proyectos financiados por el FONDECYT.

1.8.6.1 Cromatógrafo de gases (CG-VARIAN)

La columna de trabajo es la carbopack “B” que permite separar hidrocarburos de C₂-C₇. Además permite la separación del O₂ y N₂ en bajas concentraciones. Los detectores de trabajo fueron el detector por termoconductividad (TCD) y el detector por ionización de flama (FID).

Para la calibración correspondiente al detector TCD para el etano, se obtuvieron los siguientes resultados: Para la máxima concentración de etano que es el 100000 ppm resultó un área de 13976.1 $\mu\text{V} \cdot \text{min}$. Entonces la curva de calibración es:

$$[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{TCD}} = 7.15507 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.58)$$

Donde A es el área del cromatograma con unidades de $\mu\text{V} \cdot \text{min}$. Por otro lado, el detector FID resulta un área de 2905859.8 para la concentración máxima de 100000 ppm. Entonces, la curva de calibración es la siguiente:

$$[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{FID}} = 0.03441 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.59)$$

Donde A es el área del cromatograma con unidades de $\mu\text{V} \cdot \text{min}$.

Para el etileno, utilizando el detector TCD, para la concentración máxima de 5029 ppm resultó un área de $637.8 \mu\text{V} \cdot \text{min}$. Asimismo, para el detector FID se tuvo un área de $125056.6 \mu\text{V} \cdot \text{min}$ para la concentración máxima de 5029 ppm. Entonces, las curvas de calibración para los detectores TCD y FID son las siguientes:

$$[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{TCD}} = 7.88492 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.60)$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{FID}} = 0.04021 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.61)$$

Donde A es el área del cromatograma con unidades de $\mu\text{V} \cdot \text{min}$.

Para el caso de los gases de O_2 y CO_2 solo se les puede cuantificar con el detector TCD. La concentración máxima de O_2 es 99280 ppm que resultó un área de $9602.2 \mu\text{V} \cdot \text{min}$ y para el dióxido de carbono la concentración máxima de CO_2 fue 9970 ppm que resultó un área de $1353.1 \mu\text{V} \cdot \text{min}$. Entonces, las curvas de calibración para ambos gases son las siguientes:

$$[\text{O}_2]_{\text{TCD}} = 10.3393 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.62)$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{TCD}} = 7.36827 \left(\frac{\text{ppm}}{\mu\text{V} \cdot \text{min}} \right) \times A(\mu\text{V} \cdot \text{min}) \quad (1.63)$$

1.8.6.2 Reducción a temperatura programada de H_2 (TPR- H_2)

El estándar para este instrumento es el óxido de plata (Ag_2O) que consume $93.5 \pm 3 \text{ mL}$ de H_2 por gramo de óxido de plata. Para obtener la curva de calibración se realizan pesadas diferentes masas. En la **Tabla (1.6)** se presenta los resultados del consumo de hidrógeno.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la curva de calibración es:

$$V_{\text{H}_2} = 2.31804 \times A(\text{mL} - \text{STP}) \quad (1.64)$$

Tabla 1.6: Resultados para la calibración del TPR-H₂.

Muestra	Masa	Área de pico	Vol. consumido H ₂ STP (mL-STP/g)
Ag ₂ O ₍₁₎	0.0205	0.749177	1.930
Ag ₂ O ₍₂₎	0.0385	1.567860	3.619

Donde A es el área de pico. Para determinar el consumo de hidrógeno se tiene que realizar el área respecto a la curva de señal TCD vs tiempo (minutos) y finalmente dividirlo entre la masa y se obtiene el consumo de hidrógeno con unidades de cm³-STP/g.

1.8.6.3 Desorción a temperatura programada de O₂ (TPD-O₂)

La curva de calibración para determinar la concentración de O₂ se realizó a partir de 5% de O₂ en helio. Esta curva se relacionó el área de pico respecto a las micro moles de O₂ (ver **Tabla (1.7)**).

Tabla 1.7: Resultados de la curva de calibración del O₂.

Área × 10 ⁻³ (Señal TCD × min)	μmolO ₂ × 10 ³
0.00	0.00
1.90	0.16
4.29	0.70
6.67	1.25
8.96	1.56

Entonces, la curva de calibración para el oxígeno molecular es la siguiente:

$$\mu \text{ molO}_2 = 1.77 \times 10^5 A(\text{mL} - \text{STP}) \quad (1.65)$$

Donde A es el área de pico. El área del pico, sus unidades son señal TCD y tiempo (min). El resultado de la desorción de oxígeno son las μ moles de O₂ a condiciones estándares.

1.8.6.4 Sorción de N₂ (método BET)

Para calibrar el equipo de sorción de N₂ se usaron dos materiales de referencia, uno empleado para áreas bajas (carbon black) y otro para altas (silica-alumina).

Tabla 1.8: Resultados de las áreas superficiales obtenidas de los materiales de referencia.

Material de referencia	Patrón, área (m ² -STP/g)	Equipo, área (m ² -STP/g)
Carbon black	21.52±0.75	21.23
Silica-Alumina	216±6	219

Las patrones de áreas superficiales tanto el carbon black y la sílica-alúmina siguieron un orden de diferentes temperaturas de desgasificación de acuerdo a los protocolos establecidos por la empresa MICROMIRITICS. Además, estos patrones cumplieron con las isothermas de sorción de N₂.

1.8.6.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la calibración del equipo de TGA se utilizó como material de referencia el indio (In) metálico para obtener su temperatura de fusión. La temperatura de fusión del indio es 160 °C, sin embargo, la referencia indica que el punto de fusión del metal indio es 156.6 °C ([Speight, 2017](#)). El cambio de fase es endotérmico.



En la **Figura (1.4)** se puede observar el cambio de calor en la cual corresponde a un proceso endotérmico por ello la curva de DSC es un pico hacia arriba que indica absorción de calor a presión constante ($\Delta H > 0$). La entalpía de fusión del indio es 28.66 J/g.

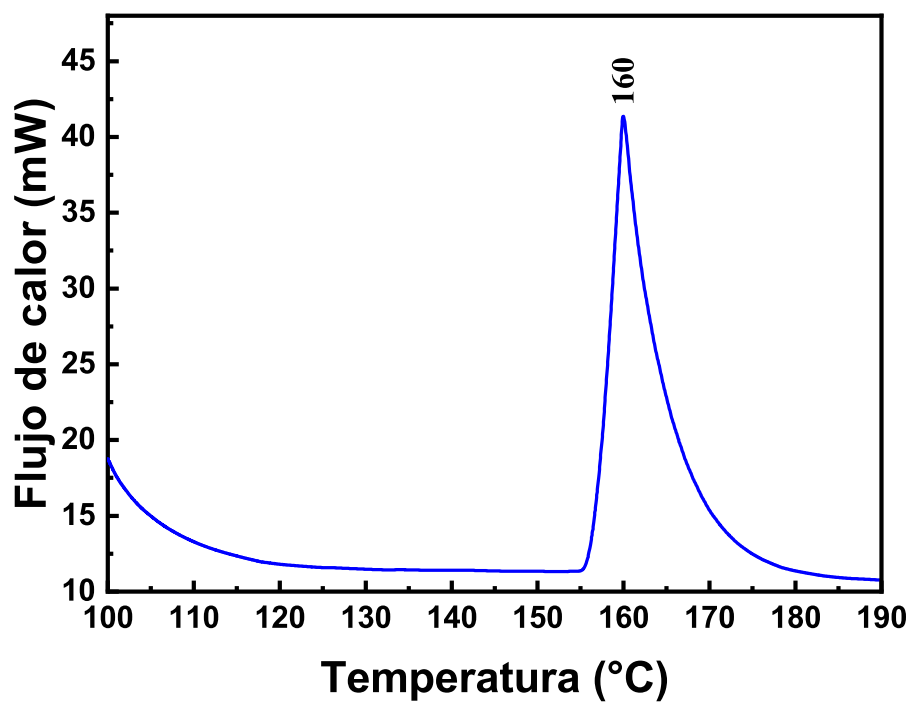


Figura 1.4: Perfil de DSC del material de referencia de $\text{In}_{(s)}$.

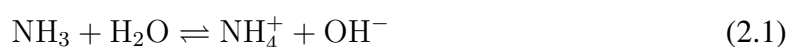
Capítulo 2

Parte experimental

2.1 Preparación de los catalizadores basados en óxidos simples de Ni, Fe y Co

Los óxidos puros como NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ y Al₂O₃ fueron preparados por el método de precipitación utilizando el NH_{3(ac)} 1M como agente precipitante a 85 °C. El precipitado resultante se secó a 90 °C durante 12h. Por último, las muestras se calcinaron a 500 °C durante 4h, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

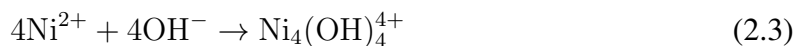
Las reacciones involucradas para esta síntesis son las siguientes:



La adición de NH₃ incrementa la formación de OH⁻ para precipitar el hidróxido de níquel(II), de la siguiente forma:

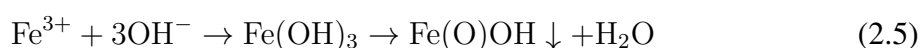


Además, una posible reacción polimérica del níquel de dos etapas puede ocurrir ([Streinz et al., 1995](#)) de la siguiente forma:



Aunque se puede observar un complejo de color azul que corresponde al $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, si excedemos el pH, no obstante, no se observó ningún color azul durante la síntesis donde podemos observar en la **Figura (2.1)**.

Similarmente, para los cationes metálicos como el Fe, Co y Al ([Housecroft and Sharpe, 2008](#)) se tienen las siguientes reacciones que involucran su formación de hidróxidos.



Esta curva de calibración potenciométrica ha permitido determinar el pH de la preparación de los muestras que es igual a 8. Por eso, se utilizó una base que permitió el incremento de pH de las soluciones de las respectivas muestras. La base de preparación fue el amoníaco en solución, distinto a las bases alcalinas por su fuerza básica. Asimismo, esta base débil fue utilizada para todas las muestras de esta serie.

2.2 Preparación de los catalizadores básicos de óxidos de Ni-Fe y Ni-Co

Los reactivos de partida fueron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 y NiCl_2 y estos catalizadores fueron nombrados con N y C al final del código que indican que son nitratos y cloruros, respectivamente. Además, los métodos de preparación fueron dos: coprecipitación e hidrotermal. Asimismo, las relaciones entre los metales fueron relaciones molares entre los elementos de Ni, Fe y Co. Primero, los catalizadores preparados por coprecipitación fueron NiO-0-N, NiFe-5-N, NiCo-5-N y NiFe-5-C y el agente precip-

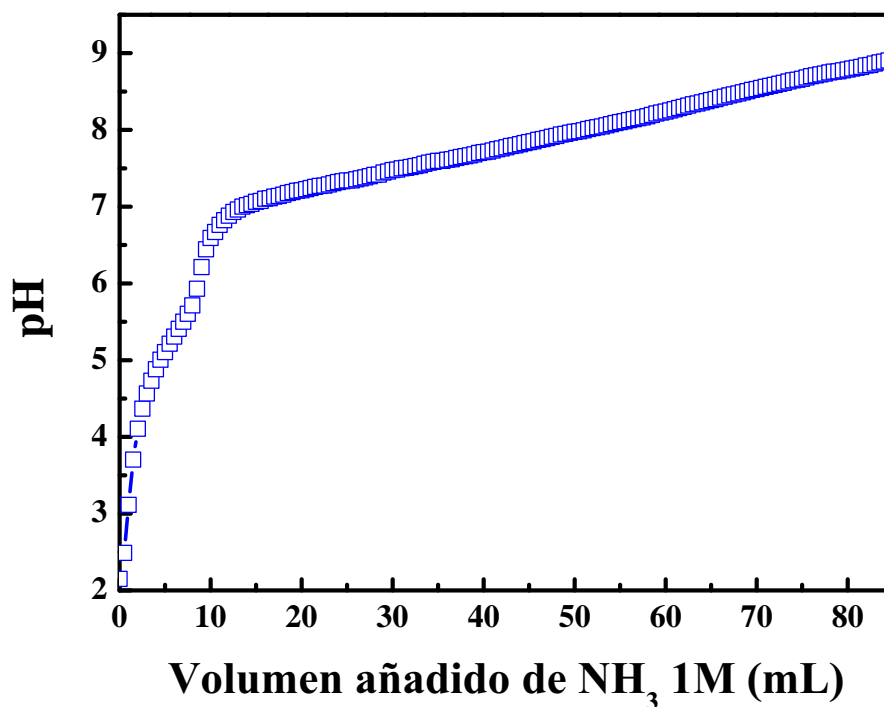
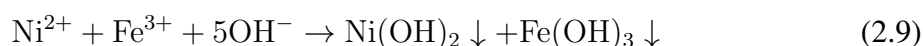
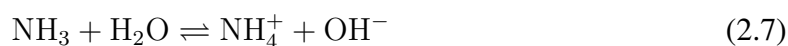


Figura 2.1: Curva de calibración potenciométrica de Ni (II) 0.25 M usando $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1M como agente precipitante.

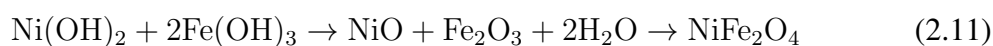
itante añadido fue amoníaco en solución 3M mientras la solución para cada catalizador se llevó a 85 °C en agitación constante. Después, los catalizadores fueron secados durante toda la noche a 100 °C, además, la calcinación fue a 500 °C a una rampa de 5 °C/min durante 4 horas con un flujo de 100 mL/min de aire. Segundo, los catalizadores preparados por la síntesis hidrotérmica fueron NiO-0-NH, NiFe-5-NH, NiCo-5-NH y NiFe-5-CH que consistió en mezclar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.3 mmol), úrea (14.6 mmol) y CTAB (Cetyl trimethyl ammonium bromide, 3.7 mmol) a 73 mL, se agitó por dos horas a temperatura ambiente. Luego se transfirió a un teflón de 200 mL y se mantuvo en la estufa a 135 °C durante 24 horas y se centrifugó dos veces para remover el surfactante remanente. Los catalizadores fueron calcinados en dos etapas: primera etapa a 300 °C durante 2 horas y la segunda etapa a 500 °C durante dos horas, ambas a un flujo de 100 mL/min de aire con una rampa de 2 °C/min (Justin et al., 2010).

Además, las reacciones importantes para la precipitación involucradas en los diferentes métodos de síntesis son:

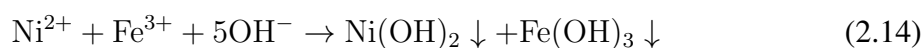
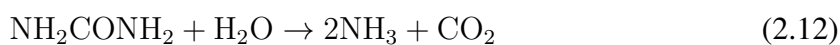
Método de coprecipitación: síntesis:



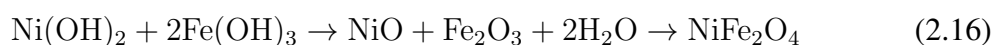
Calcinación a 500 °C:



Método hidrotermal: síntesis:



Calcinación de 300 °C a 500 °C:



En esta síntesis hidrotérmal, la adición de un surfactante mejoró la formación de las partículas homogéneas respecto al óxido de Ni sintetizado por el método de coprecipitación como se puede observar en la **Figura (2.2)**.

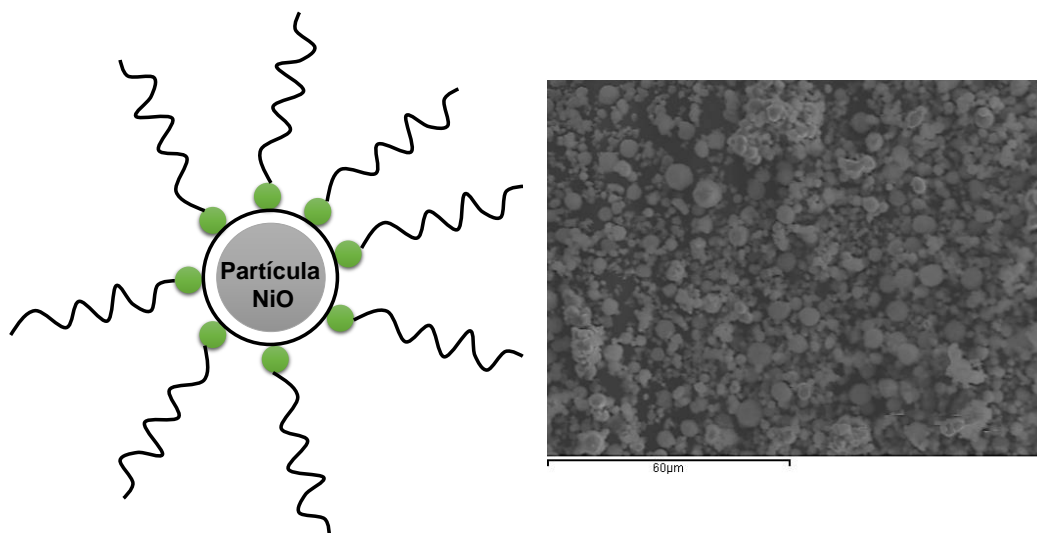


Figura 2.2: Micrografía SEM del catalizador NiO-0-NH (escala 60 μm) y la micela de la partícula de NiO.

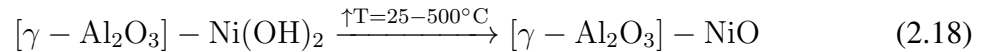
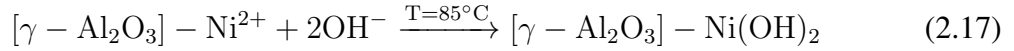
El surfactante ha evitado la aglomeración de las partículas. Sin embargo, estos catalizadores fueron calcinados a 500 °C durante 4h donde el surfactante residual fue combustionado a CO_2 debido a una corriente de aire a 100 mL/min durante el proceso de calcinación.

2.3 Preparación de los catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Fe, Co y Nb) soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

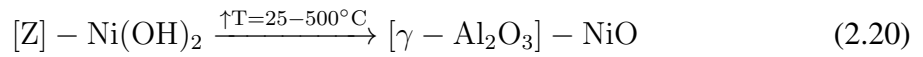
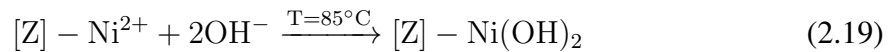
2.3.1 Deposición química

Los catalizadores basados en óxidos de $\text{NiFe-}x$ y $\text{NiCo-}y$ y $\text{NiNb-}w$ y donde $x=\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{Fe})$, $y=\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ y $w=\text{Nb}/(\text{Ni}+\text{Nb})$ con relaciones molares, respectivamente, fueron preparados por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante amoníaco (1M) y posterior deposición química. Primero, se mezclaron las sales disueltas en el soporte durante 1h, se calentó la solución a 85 °C y se adicionó $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1M gota a gota, el sólido resultante

se secó a 90 °C durante 12h. Por último, las muestras se calcinaron a 500 °C durante 4h, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.



Similarmente, para los catalizadores de Ni/AlGa-z- γ -Al₂O₃ donde el nitrato de níquel(II) hexahidratado se adsorbe sobre la superficie del soporte de la siguiente forma: (AlGa-z- γ -Al₂O₃ = Z, para simplificar las ecuaciones químicas).



Esta interacción entre el Ni²⁺ y el soporte (Z) permite la deposición química del hidróxido de níquel(II) en el soporte permitiendo que la calcinación sea uniforme.

En la **Figura (2.3)**, se muestra el esquema de la síntesis de los catalizadores donde hubo control del pH, temperatura a 85 °C y la agitación para cada catalizador. Finalmente, todos los catalizadores después de calcinarlos fueron tamizados con un tamaño de 150 μm .

2.3.2 Deposición química (empleando reflujo) e hidrotermal

Los catalizadores de óxido de níquel soportados con γ -Al₂O₃, se prepararon de la siguiente forma. El primer grupo de catalizadores se prepararon empleando como agente precipitante el hidróxido amónico (NH₄OH) y el segundo grupo empleando urea (CO(NH₂)₂). Además, estos catalizadores se sintetizaron por los métodos: i) hidrotermal (empleando autoclaves), y ii) coprecipitación-deposición química (empleando un reflujo, Figura 8). Todos los catalizadores sintetizados, excepto el másico, presentan un contenido de Ni del 30% en peso. En algunos catalizadores se adicionó Co o Nb para ver el efecto de estos promotores en el

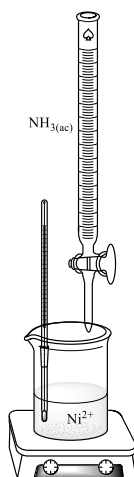


Figura 2.3: Esquema de la síntesis de los catalizadores (Me= Fe^{3+} , Co^{2+} y Al^{3+}) por el método de coprecipitación y deposición química.

comportamiento catalítico. En estos casos, el contenido de Co o Nb se fijó en un 5% en peso.

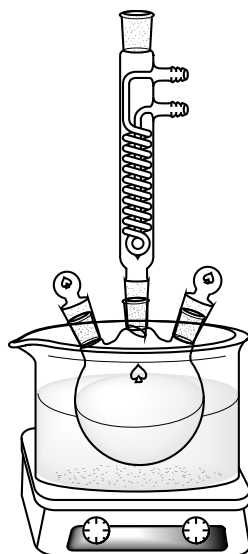


Figura 2.4: Esquema de la síntesis de los catalizadores (Me = Co, Nb) por el método de deposición química empleando reflujo.

Finalmente, el resumen total de los catalizadores sintetizados en este trabajo preparados a partir de precursores nitrato y cloruro se muestra en la **Tabla (2.1)**.

Tabla 2.1: Resumen de los catalizadores preparados.

Serie de catalizadores	Catalizador	Método de síntesis	d_s (at/nm ²)		
Másicos	Óxidos simples Ni-0-NH	NiO-0-N Hidrotermal	Precipitación		
	NiFe- <i>x</i>	NiFe-5-N	Coprecipitación		
		NiFe-5-C	Coprecipitación		
		NiFe-5-NH	Hidrotermal		
		NiFe-5-CH	Hidrotermal		
	NiCo- <i>y</i>	NiCo-5-N	Coprecipitación		
		NiCo-5-NH	Hidrotermal		
	Soportados	NiFe-0.00	Precipitación	15.6	
		NiFe- <i>x</i> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiFe-0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Coprecipitación y deposición química
			NiFe-0.05/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
NiFe-0.10/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					
NiFe-0.20/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					
NiFe-1.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					
NiFe-1.00		Precipitación			
NiCo- <i>y</i> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		NiCo-0.00	Precipitación		
		NiCo-0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Coprecipitación y deposición química		
		NiCo-0.05/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			
		NiCo-0.10/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			
		NiCo-0.20/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			
		NiCo-1.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			
NiCo-1.00		Precipitación			
NiMe (Me=Co, Nb)-H/R-am/ur	Ni-H-am	Deposición química e Hidrotermal			
	Ni-R-ur				
	Ni-H-ur				
	NiCo-R-ur				
	NiCo-H-ur				
	NiNb-R-ur NiNb-H-ur				

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

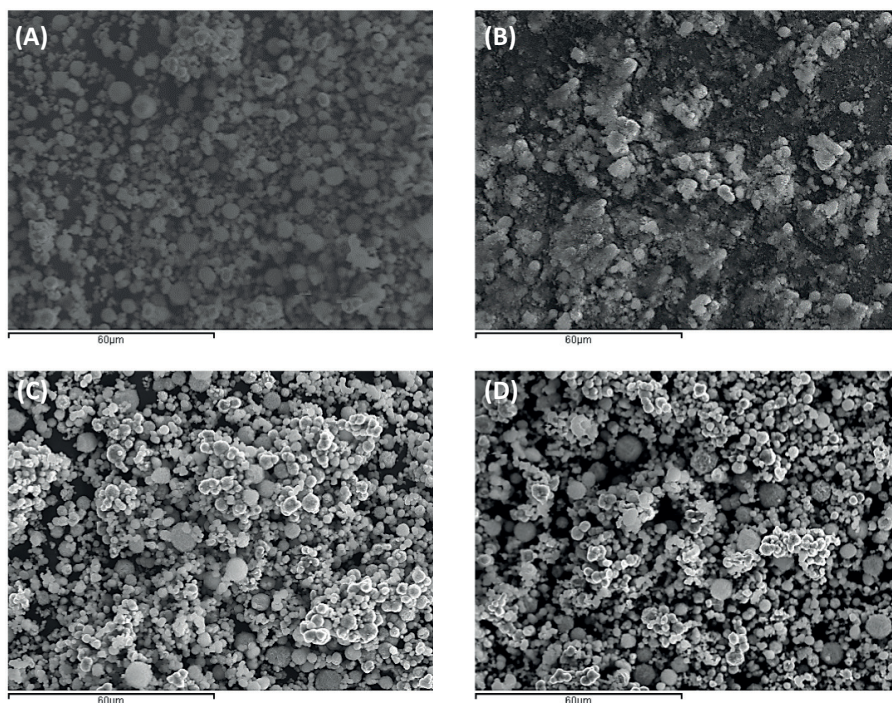
La composición detectada por SEM/EDX de los catalizadores sintetizados por los métodos de coprecipitación (másicos), hidrotermal y coprecipitación y deposición química se presentaron en la **Tabla (3.1)**. Como se observa de la **Tabla (3.1)**, la relación molar real entre los elementos de cada catalizador coincide de manera muy aproximada con la relación nominal.

Los catalizadores másicos preparados con sales de cloruro presentaron mayor carga de hierro que los preparados con precursores de nitratos, así como en este caso se presentó una pequeña desviación respecto al valor nominal. La síntesis con el método hidrotermal permitió obtener mejor distribución de las partículas, además, el tamaño de las partículas resultó homogénea. En los catalizadores soportados la carga de níquel en el soporte también se aproxima al valor nominal. En la **Figura (3.1)** que muestra las micrografías de los catalizadores preparados por el método hidrotermal, se observa que las partículas formadas están mejor distribuidas y presentan un tamaño de partícula más homogéneo y con forma esférica, a diferencia del catalizador NiFe-5-NH, que su morfología no tiene una forma definida (**Figura (3.1)D**).

En la **Figura (3.2)**, los catalizadores soportados de NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ y NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentan una morfología no definida, sin embargo, se observa partículas dispersas en el soporte. Esas partículas observadas en el soporte evidencian la formación del óxido

Tabla 3.1: Composición de los catalizadores máscicos y soportados determinada por la técnica EDX.

Catalizador	Molar (%)					Me/(Ni+Me)	Me/(Ni+Me)
	Ni	Fe	Co	O	Al	×100 por EDX	×100 Nominal
NiFe-5-N	47.6	2.4	-	50.0	-	4.8	5
NiCo-5-N	37.2	-	2.2	60.6	-	5.6	5
NiFe-5-C	40.3	-	5.0	54.7	-	11.0	5
NiO-0-N	44.2	-	-	55.8	-	0	0
NiO-0-NH	37.1	-	-	62.9	-	0	0
NiFe-5-NH	36.0	2.2	-	61.8	-	5.7	5
NiCo-5-NH	41.2	-	2.3	56.5	-	5.3	5
NiFe-5-CH	34.4	3.1	-	62.5	-	8.3	5
NiCo-1.00	43.3	-	-	53.7	-	0	0
NiCo-1.00/ γ -Al ₂ O ₃	9.3	-	-	66.5	24.2	0	0
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	12.0	-	0.7	61.2	26.1	5.5	5
γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	30.3	69.6	-	-

**Figura 3.1:** Micrografías SEM de los catalizadores: (A) NiO-0-NH, (B) NiFe-5-NH, (C) NiCo-5-NH y (D) NiFe-5-CH. (Escala 60 μ m).

metálico en la superficie del soporte, que conjuntamente con el analizador EDX se determinó la composición de carga metálica en el soporte. Se observa que la composición detectada corresponde aproximadamente a los valores nominales con respecto a la relación molar de las especies metálicas.

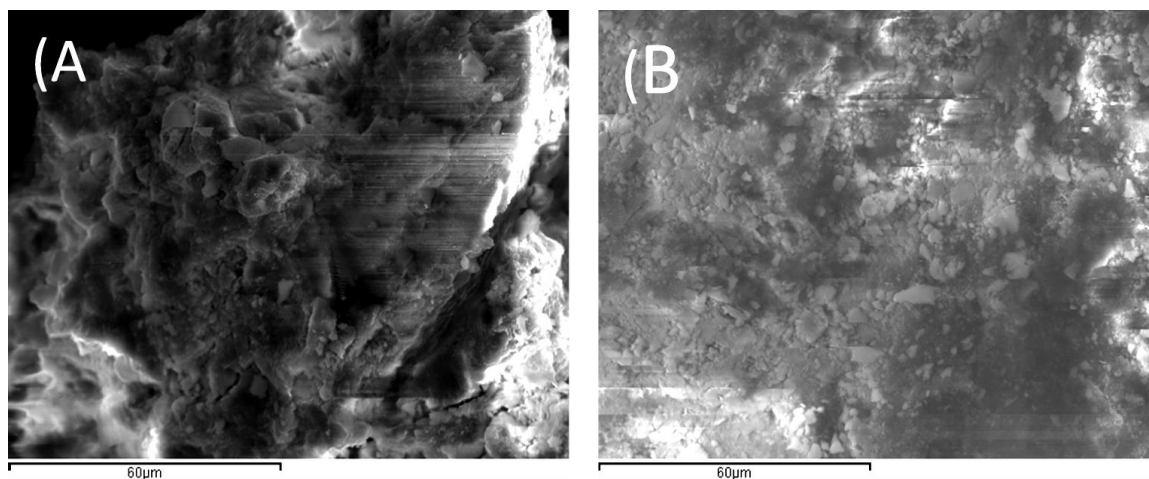


Figura 3.2: Micrografías SEM de los catalizadores: (A) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ y (B) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. (Escala 60 μ m)

Es importante mencionar que la escala de la micrografía es grande debido al análisis semicuantitativo que se realiza con el EDX.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

3.1.2.1 Difracción de rayos X de los óxidos simples de Ni, Fe y Co

Los patrones de difracción de rayos X de los óxidos simples de NiO, Fe₂O₃, y Co₃O₄ se muestran en la **Figura (3.3)**.

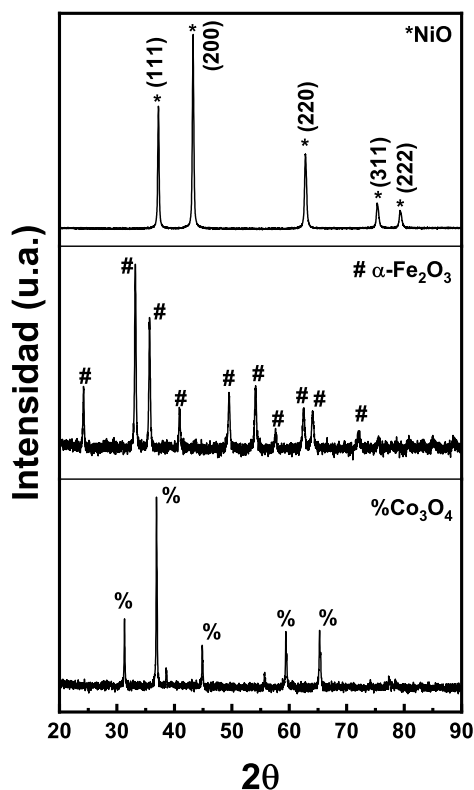


Figura 3.3: Difractogramas de los óxidos simples de NiO, Fe₂O₃, y Co₃O₄.

Además, el óxido de níquel (NiO) presenta una estructura cúbica centrada en las caras con sus respectivos picos: 37.3, 43.4, 63.0, 75.5 y 79.5 ° (JCPDS 4-835) (Khalil and Hashaikeh, 2015), la γ -Al₂O₃ presenta los siguientes picos a 19.6, 32.6, 37.2, 39.4, 45.7, 60.9, 67.0, y 84.8 ° (JCPDS 29-63) (Shahpari et al., 2015) y el óxido de hierro tiene una estructura cristalina hexagonal compacta con sus respectivos picos: 24.2, 33.3, 35.7, 41.1, 49.5, 54.2, 57.6, 62.6, 64.2, 72.2, 75.6 ° (JCPDS 33-0664) (Samain et al., 2014). El óxido mixto de cobalto (Co₃O₄) que tiene los siguientes ángulos de difracción: 19.0, 31.1, 36.9, 38.6, 44.9, 55.7, 65.3 γ -Al₂O₃ (JCPDS 42-1467) correspondiente a la fase espinela (Sharma et al., 2017; Hassan and Maki, 2017).

3.1.2.2 Difracción de rayos X de los catalizadores máxicos Ni-Fe y Ni-Co

En la **Tabla (3.2)**, se presenta el resumen de los resultados de tamaño de cristalita y parámetro de red de los catalizadores máxicos. Los parámetros de red fueron determinados por refinamiento Rietveld.

Tabla 3.2: Resultados de tamaño de cristalita y parámetro de red.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)	Parámetro de red (Å)
NiO-0-N	28	4.1757(1)
NiFe-5-N	18	4.1752(2)
NiCo-5-N	30	4.1780(1)
NiFe-5-C	19	4.1757(2)
NiO-0-NH	23	4.1746(2)
NiFe-5-NH	22	4.1755(2)
NiCo-5-NH	33	4.1775(4)
NiFe-5-CH	14	4.1763(2)
NiO	56	4.1763(1)

En la **Figura (3.4)** (A), se muestra los difractogramas correspondiente al óxido de níquel(II) que presenta como picos principales $2\theta = 37.254, 43.286, 62.878, 75.414$ y 79.408° (ICSD-01-078-0429). Además, en el plano (200), los catalizadores presentaron el mismo pico excepto el catalizador NiO-0-NH que el pico se desplaza un poco respecto al catalizador NiO-0-N (NiO) ver **Figura (3.4)** (B).

En la **Figura (3.5)** (en ambas (A) y (B)), se observa la fase del óxido de níquel(II) (NiO-0-N). Además, se puede observar un pico pequeño correspondiente a la espinela de NiFe_2O_4 (**Figura (3.5)** (B)) a pesar que las espinelas se forman a mayores temperaturas ($>700^\circ\text{C}$) y este crecimiento se da en el plano (311) donde la intensidad del pico de este plano fue el más intenso atribuido a la espinela NiFe_2O_4 con sus ángulos correspondientes $2\theta = 18.392, 30.273, 35.744, 43.473, 53.888, 57.559$ y 62.728° (PDF-00-003-0875). Además, hubieron desplazamientos de los picos de los catalizadores NiFe-5-NH y NiFe-5-CH respecto al NiO-0-N esto posiblemente se deba a la introducción parcial del $\text{Fe}^{3+,2+}$ en la estructura del óxido

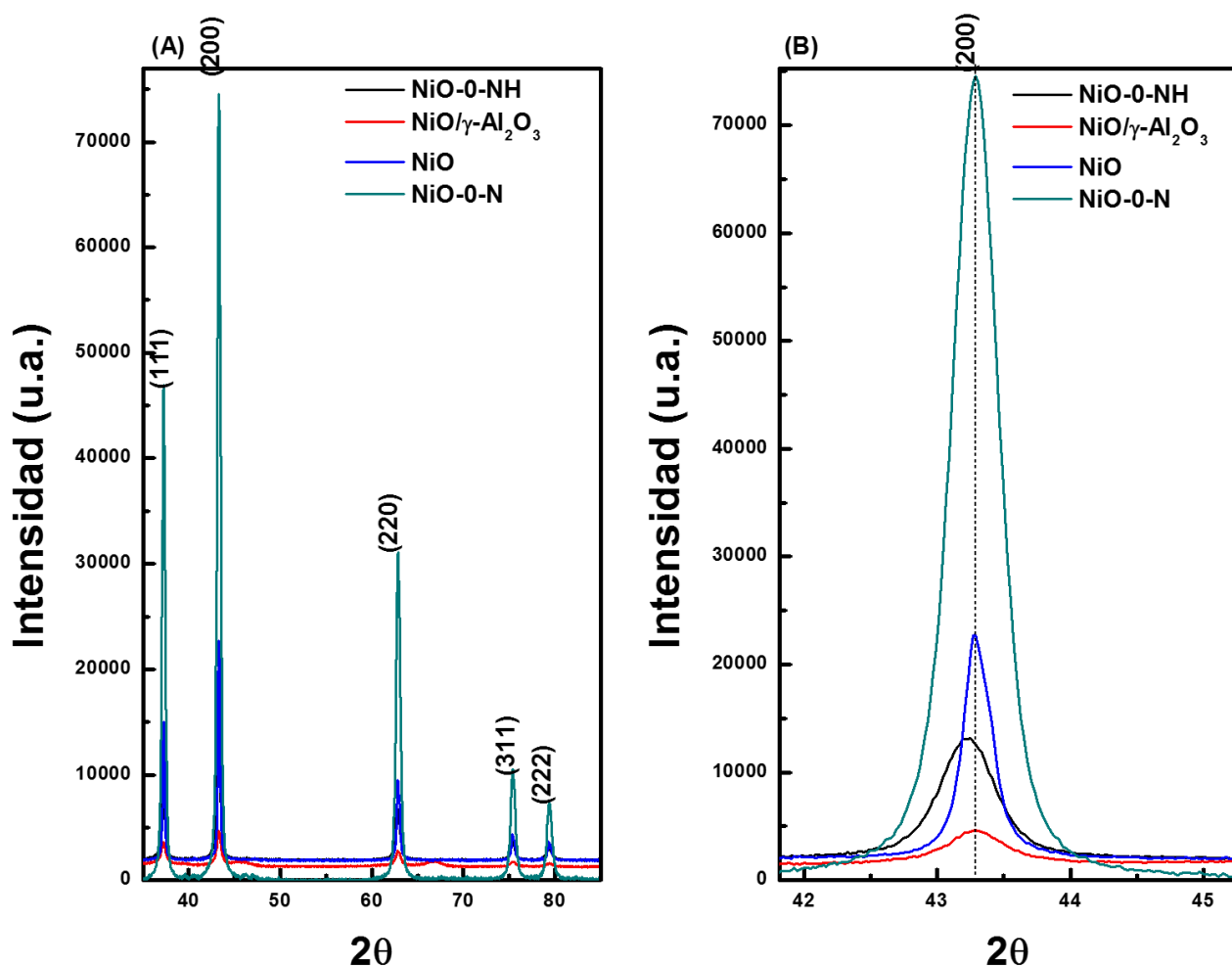


Figura 3.4: Difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxido de níquel sintetizados con diferentes métodos y soportado sobre gamma alúmina (A) y la ampliación del plano (200) (B).

níquel(II).

Asimismo, los catalizadores de NiCo-5 máxicos y soportado (**Figura (3.6)**) presentaron la fase del óxido de níquel(II) con pequeños desplazamientos respecto al catalizador NiO-0-N que posiblemente también fue atribuido a la introducción del $\text{Co}^{2+,3+}$ en la red del óxido de níquel. Además de la disminución de las intensidades y ensanchamientos de los picos que implicó la disminución del tamaño de cristalita como en el caso de los catalizadores soportados que presentó el caso similar (**Figura (3.7)**).

Estos óxidos metálicos de NiFe y NiCo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran fundamentalmente las fase del óxido de níquel (NiO), sin embargo, en algunas muestras de se puede observar pequeña formación de la fase espinela que muy probable sean NiCo_2O_4 y NiFe_2O_4 .

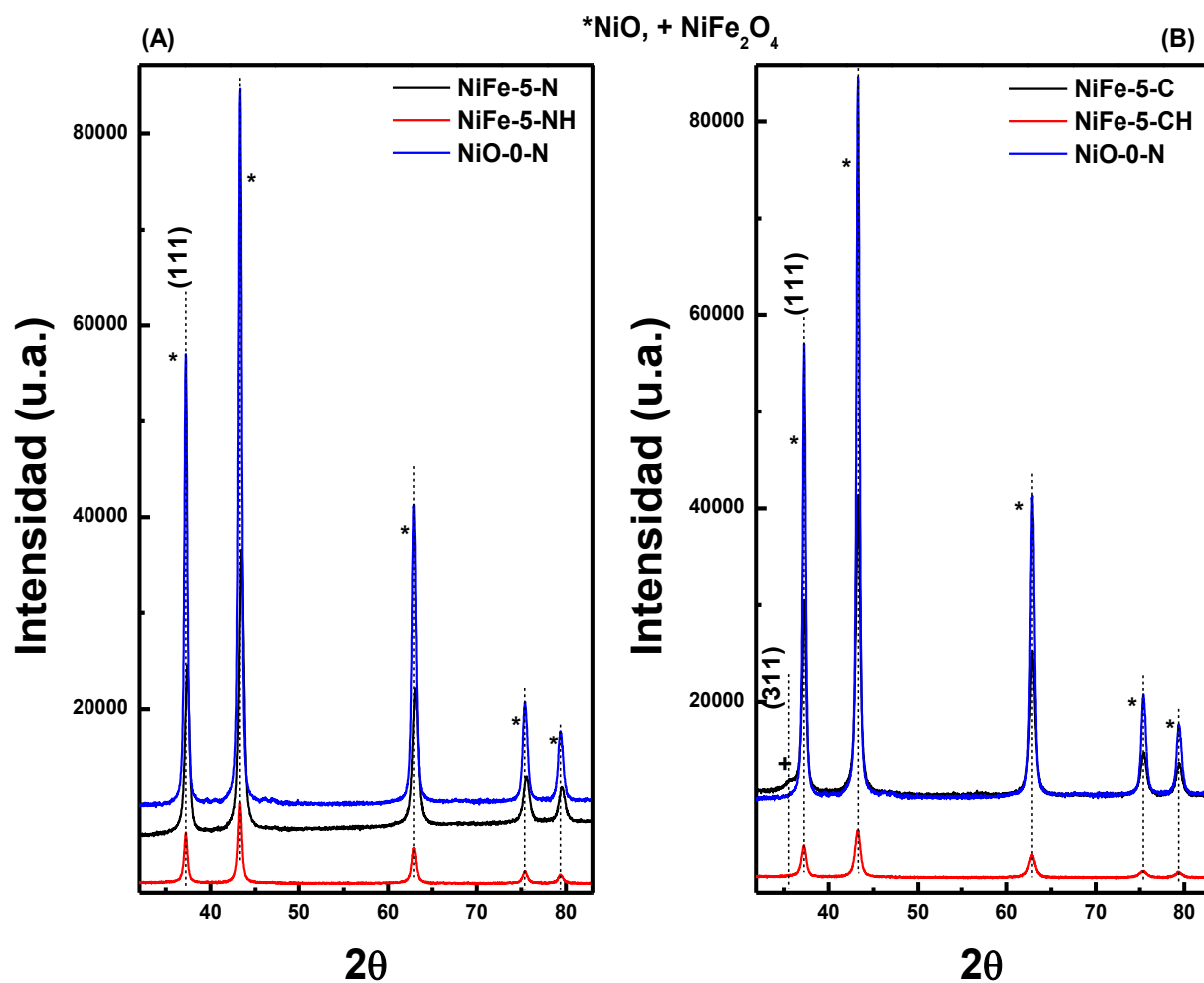


Figura 3.5: Difractogramas de los catalizadores másicos de NiFe-5-NH y NiFe-CH con diferentes métodos de síntesis (A) y (B) respectivamente.

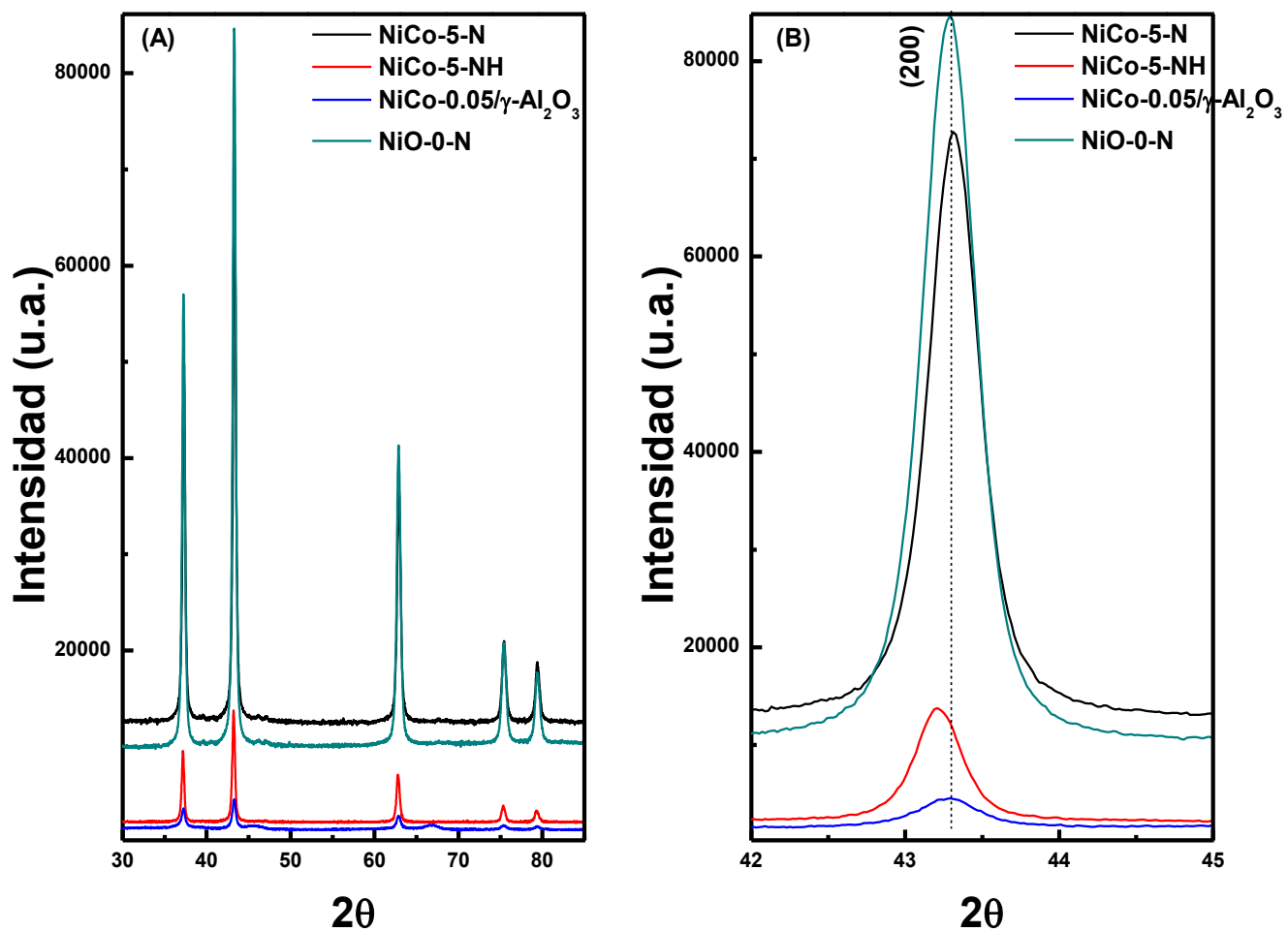


Figura 3.6: Difractogramas de los catalizadores de NiCo-5 con diferentes métodos de síntesis y el catalizador NiCo-0.05 soportado sobre gamma alúmina (A) y la ampliación del plano (200) (B).

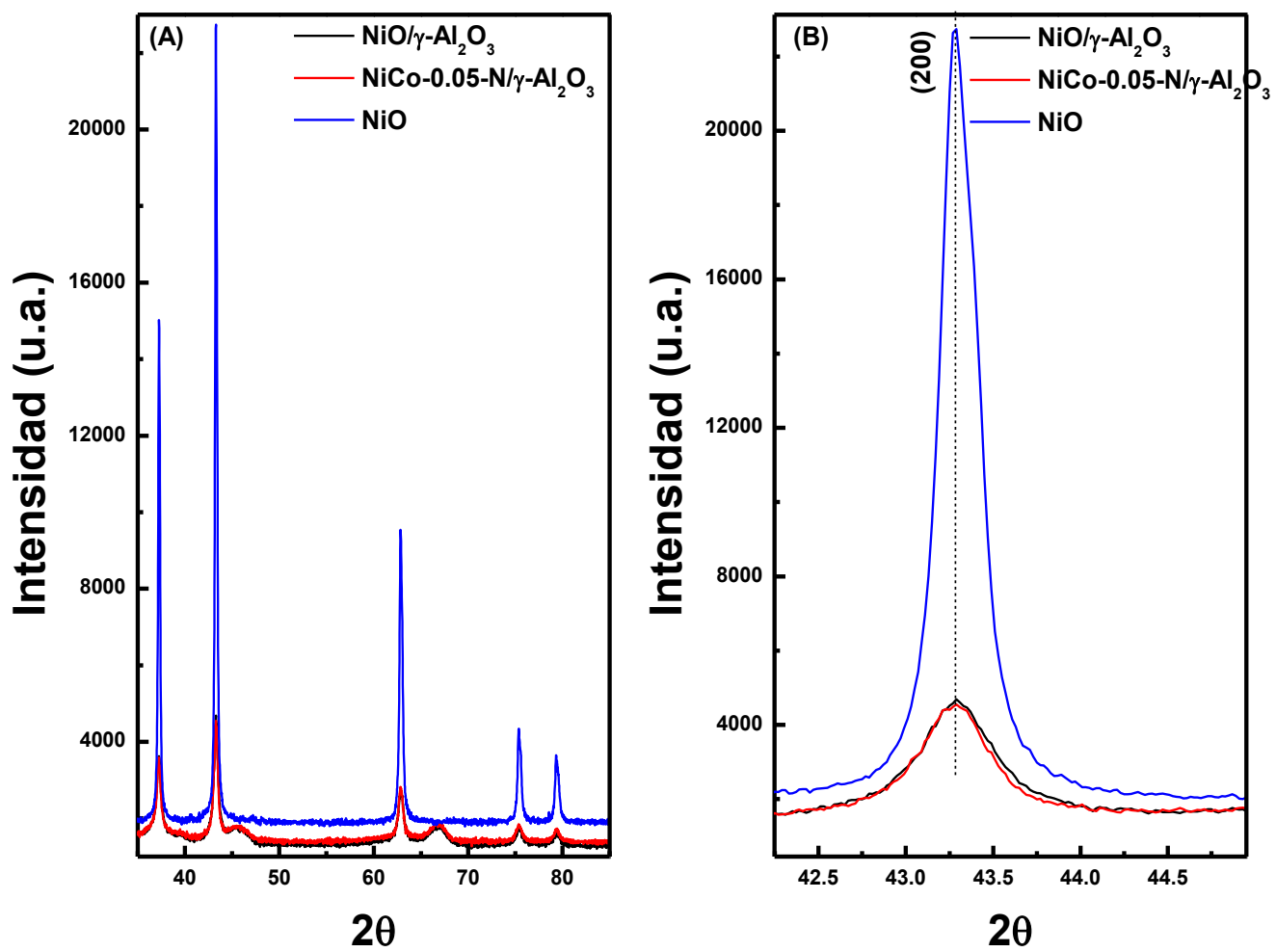


Figura 3.7: Difractogramas de los catalizadores $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiCo-0.05-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) y la ampliación del plano (200) (B).

3.1.2.3 Difracción de rayos X de los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para la serie del $\text{NiFe-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ los patrones de difracción se mostraron en la **Figura (3.8)**. En esta figura las fases del óxido de níquel(II) y el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fueron identificadas. Las intensidades de los difractogramas disminuyeron cuando se le adicionó más contenido de hierro. Además, se observó ligeros desplazamientos de los planos principales como los planos (111), (200) y (220) correspondientes al óxido de níquel(II). Por otro lado, en ninguna de estos catalizadores se observó la fase del óxido de hierro muy probable que haya crecido en la red del níquel o se haya introducido en la red del óxido de níquel(II).

Además, una de las fases importantes que mostró los difractogramas es el óxido de níquel(II) debido a que se sintetizó por coprecipitación y deposición química que permitió la saturación de los poros del soporte.

En la **Figura (3.9)**, se observan los patrones de difracción correspondientes de la serie de $\text{NiCo-}y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que en su mayoría mostraron las fases del óxido de níquel(II) y del soporte. Además, para el catalizador $\text{NiCo-0.20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observan picos atribuidos a la espinela de Co_3O_4 , entonces se puede afirmar que hubo fases segregadas en este catalizador. Sin embargo, en el caso de los catalizadores NiCo-0.05 y NiCo-0.10 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se observó otros picos adicionales, en la cual probablemente el cobalto se ha introducido a la red del óxido de níquel(II).

Además, para determinar el tamaño de cristalita según la ecuación de Scherrer y el parámetro de red según la ley de Bragg. Estas ecuaciones son las siguientes:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Donde: D es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de los rayos X, K es una magnitud adimensional cercana a 0.9 (factor de forma de cristal) y β es el ancho medio de pico en radianes; y

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.2)$$

Donde: λ es la longitud de onda de los rayos X y d es la distancia interplanar. Entonces, para

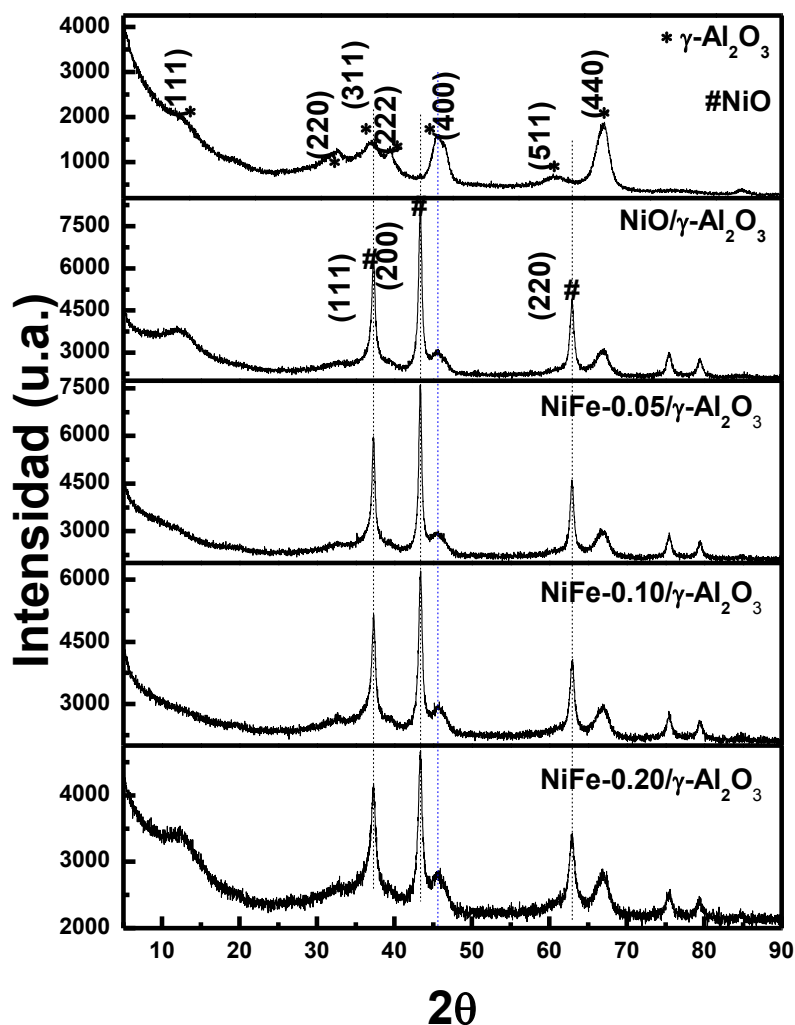


Figura 3.8: Difractogramas de los catalizadores de la serie NiFe- $x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

determinar el parámetro de red para un sistema cúbico:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

Donde: a es el parámetro de red, d es la distancia interplanar y (h, k, l) son los índices de Miller que para este sistema cúbico se utilizará el plano (200) quedando la ecuación final de la siguiente forma:

$$a = \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \quad (3.4)$$

Para los cálculos se utilizó dos programas de computación como el X'Pert HighScore Plus

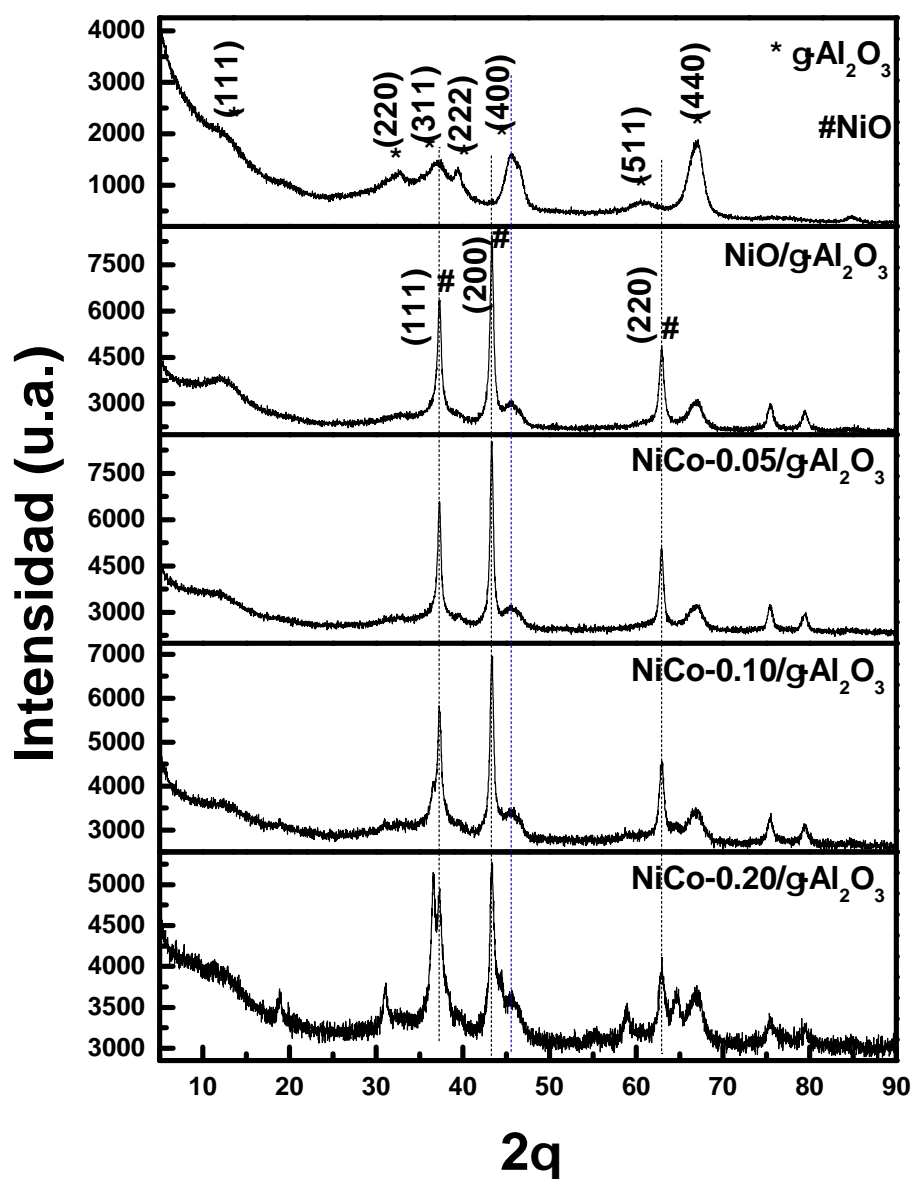


Figura 3.9: Difractogramas de los catalizadores de la serie NiCo-*y*/γ-Al₂O₃.

y el FullPro Suite ToolBar que permitieron obtener el tamaño de cristalita y el parámetro de red de los catalizadores, respectivamente. Estos programas son muy utilizados para el tratamiento Rietveld de los difractogramas de los óxidos metálicos reportados en este trabajo.

Los resultados de tamaño de cristalita, parámetro de red y superficie específica se muestran

en la **Tabla (3.3)**.

Tabla 3.3: Resultados del tamaño de cristalita, parámetro de red así como la superficie específica de los catalizadores más trascendentales en la conversión y selectividad a etileno.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm) plano (200)	Tamaño de poro (nm) por BJH	Parámetro de red (nm) plano (200)	S _{BET} (m ² /g)
NiO	59.8	9	4.1828	6
NiO/ γ -Al ₂ O ₃	36.0	12	4.1760	115
NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	32.8	12	4.1756	113
NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	23.6	9	4.1722	126
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	37.3	11	4.1738	110
NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	23.3	10	4.2045	108

En principio, los tamaños del cristalita de los catalizadores soportados son menores que el correspondiente al óxido de níquel(II) másico, que está de acuerdo a lo esperado.

3.1.2.4 Difracción de rayos X de los catalizadores Ni-Me (Me = Co, Nb) soportados sobre γ -Al₂O₃

En primer lugar, se ha tenido en cuenta, los patrones de difracción de rayos X para las muestras soportadas (**Figura (3.10)**). Así, en estos difractogramas se pueden observar la presencia de picos de difracción correspondientes al NiO, $2\theta = 37.3, 43.4, 63.0, 75.5$ y 79.5° (JCPDS 4-835) (Khalil and Hashaikeh, 2015), y a la γ -Al₂O₃, $2\theta = 19.6, 32.6, 37.2, 39.4, 45.7, 60.9, 67.0$ y 84.4° (JCPDS 29-63) (Shahpari et al., 2015).

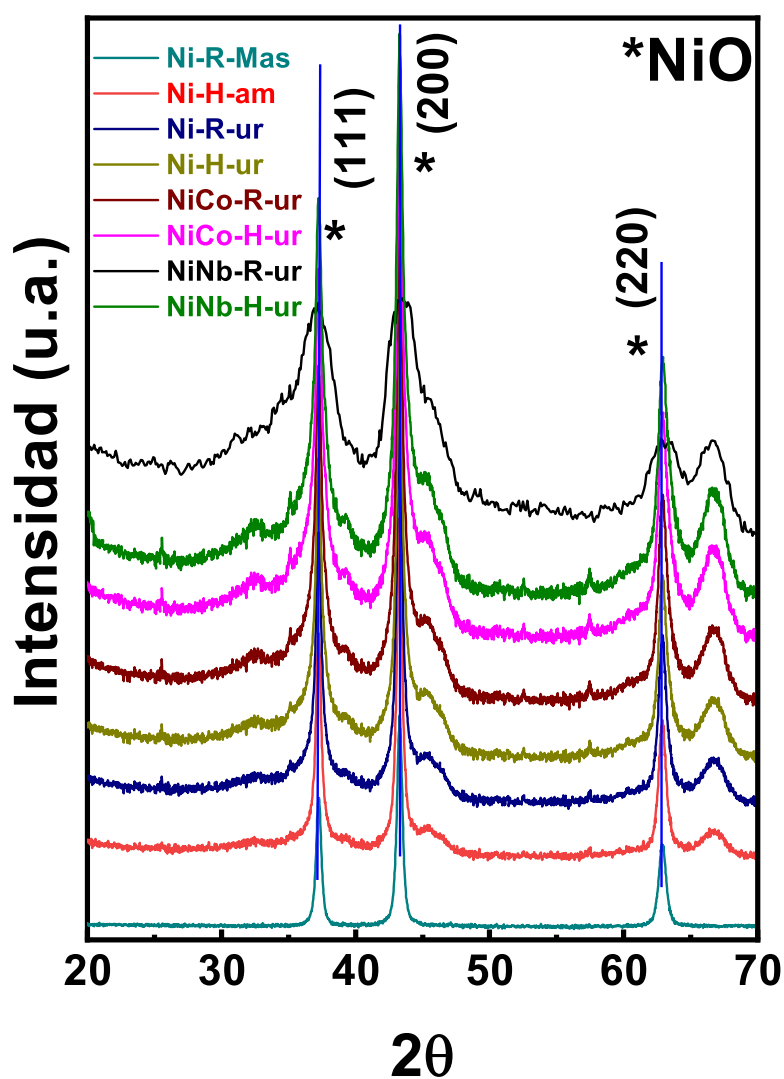


Figura 3.10: Difractogramas de rayos X de los catalizadores NiO/ γ -Al₂O₃.

Estos patrones de difracción del NiO y γ -Al₂O₃ están presentes en todos los catalizadores. Sin embargo, no se aprecia la presencia de fases cristalinas relacionadas con cobalto o niobio en los catalizadores promovidos con dichos elementos (**Figura (3.10)** y **Figura (3.11)**).

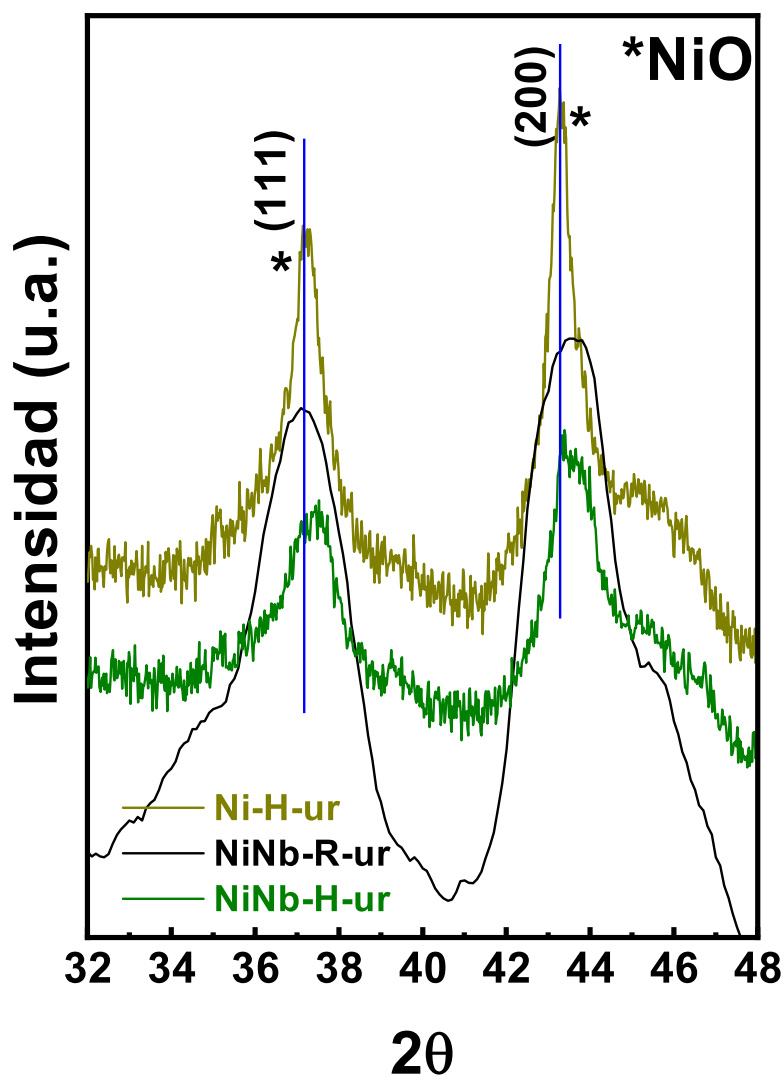


Figura 3.11: Difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados de NiO/ γ -Al₂O₃ y NiNb-5/ γ -Al₂O₃ preparados por el método hidrotérmal con úrea.

Esto se debe principalmente a la carga relativamente baja de ambos elementos, Co y Nb (5 % en peso), en esos catalizadores.

Por otra parte, los resultados de los rayos X sugieren diferencias en los tamaños de cristal

del NiO (**Tabla (3.4)**), lo que, de acuerdo con la literatura ([Solsona et al., 2012](#); [Heracleous and Lemonidou, 2010](#); [Xu et al., 2014](#); [Fierro, 2006](#)), podría tener un papel importante en la selectividad a etileno.

Tabla 3.4: Resultados del tamaño de cristal de las muestras soportadas.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	Ángulo del plano NiO (200) (°)	Parámetro de red (nm)
Ni-R-Mas	25	43.29	0.4175
Ni-H-am	23	43.27	0.4177
Ni-H-ur	6	43.62	0.4145
Ni-R-ur	11	43.33	0.4171
NiCo-R-ur	9	43.35	0.4170
NiCo-H-ur	6	43.60	0.4178
NiNb-R-ur	8	43.31	0.4178
NiNb-H-ur	6	43.63	0.4144

En efecto, el tamaño de cristalita (o grano) en las muestras soportadas es inferior en aquellos materiales que fueron preparados empleando úrea como agente precipitante (**Tabla (2.1)**). Por otra parte, al adicionar metales como Co y Nb se observó un ligero desplazamiento del pico (200), lo que sugiere la posible incorporación (parcial o total) de dichos metales en la red del NiO.

3.1.3 Sorción de N₂ (método BET)

Esta técnica consiste en determinar el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro. Además, el principio de esta técnica es la fisisorción de N₂, es decir, las moléculas gaseosas como nitrógeno (gases inerte) son adsorbidas en la superficie del catalizador a una temperatura constante a 77K donde se puede observar este fenómeno. Para determinar las áreas superficiales el método más utilizado es el método BET que se rige con la siguiente ecuación (Webb et al., 1997):

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.5)$$

Donde: P es la presión y P_0 es la presión de saturación del N₂, V_a es el volumen adsorbido y V_m es el volumen de la monocapa.

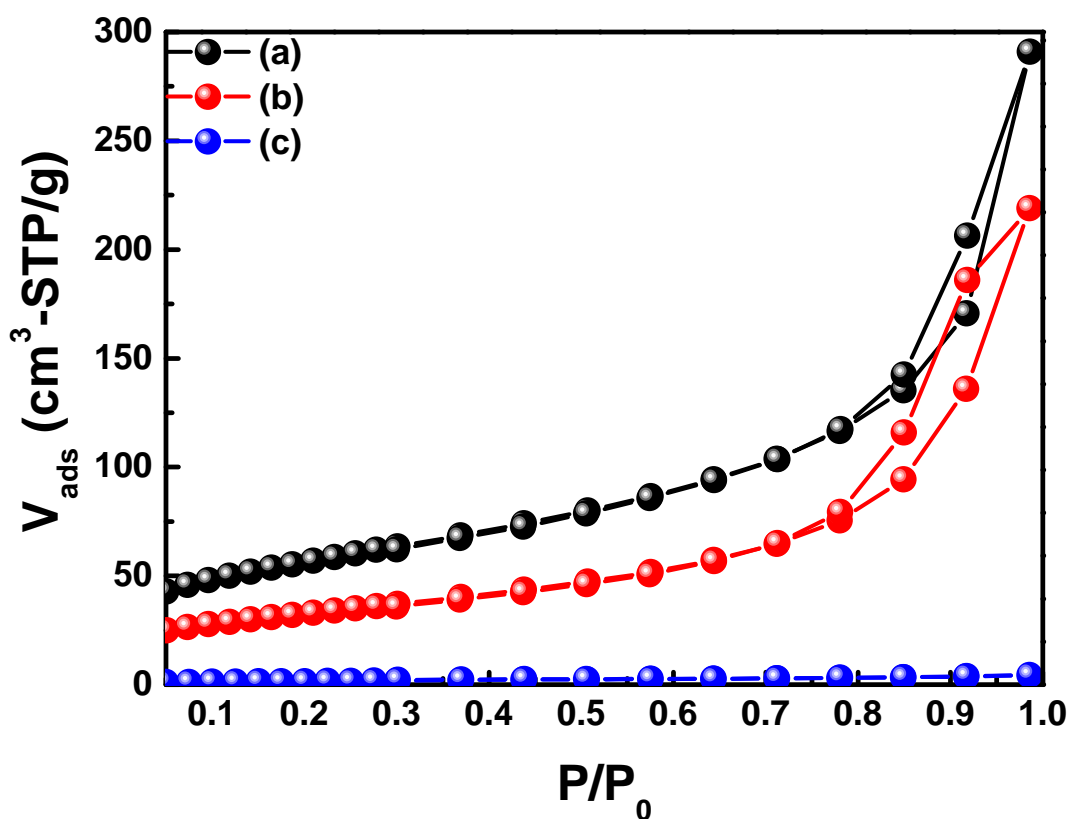


Figura 3.12: Isotermas de sorción de N₂ de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) NiFe-0.00/alu y (c) NiFe-0.00.

En la **Figura (3.12)**, se observan las isotermas de sorción de N₂ de los catalizadores NiFe-

0.00, NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ y del soporte γ -Al₂O₃ que presentaron el tipo IV (IUPAC) que corresponden a superficies micro-mesoporosas y la histéresis de tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos. Además, el orden de menor a mayor de las áreas superficiales es NiFe-0.00 < NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ < γ -Al₂O₃ esto es probablemente a la carga de níquel depositada en el soporte (15.6 at/nm² para todos los catalizadores soportados), que disminuyó la porosidad.

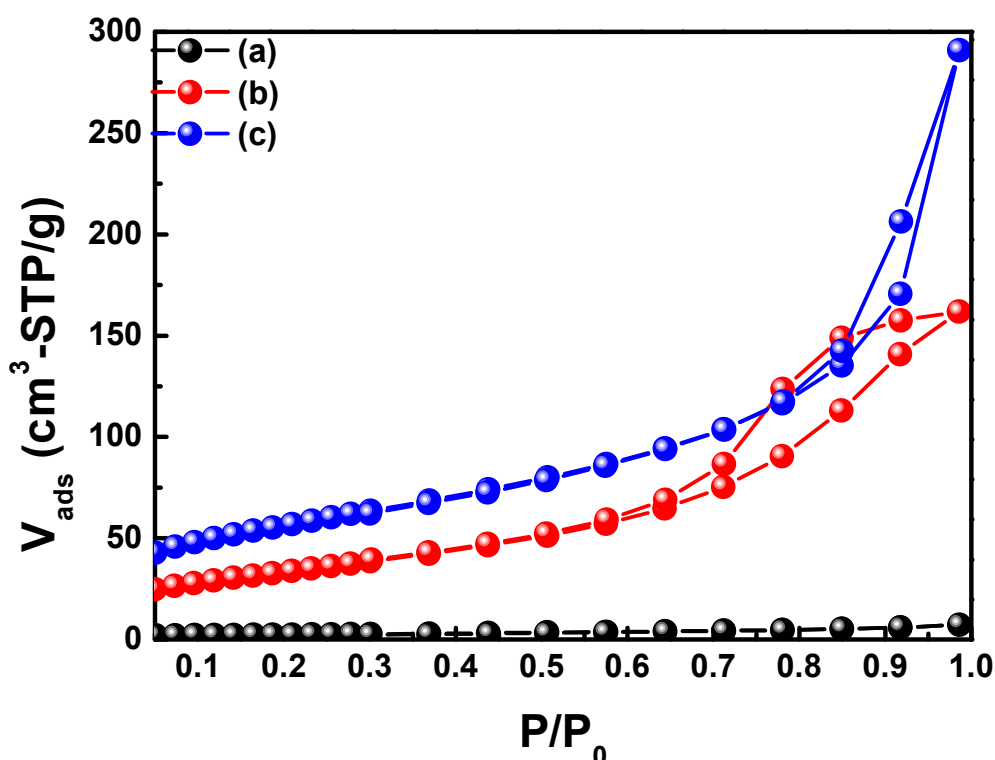


Figura 3.13: Isothermas de sorción de N₂ de (a) NiFe-1.00, (b) NiFe-1.00/ γ -Al₂O₃ y (c) γ -Al₂O₃.

En la **Figura (3.13)**, se observa que el área superficial del óxido de hierro(III) soportado sobre γ -Al₂O₃ ha disminuido con respecto a la superficie del soporte. Esto posiblemente se deba que los poros se han saturado al depositar el óxido de hierro en la superficie del soporte. Además, el catalizador NiFe-1.00/ γ -Al₂O₃ presentó una histéresis tipo H2 que corresponde a los poros con forma de cuello de botella (Webb et al., 1997; Leofanti et al., 1998) donde la isoterma de desorción se desplazó hacia la izquierda debido a la dificultad del N₂ de evacuar de los poros. Asimismo, las áreas superficiales tienen el siguiente orden de menor a mayor: NiFe-1.00 < NiFe-1.00/ γ -Al₂O₃ < γ -Al₂O₃.

Las isothermas de sorción de nitrógeno de los óxidos de NiFe-*x* soportado sobre γ -Al₂O₃ se presentan en la **Figura (3.14)** donde se observa que estas corresponden al tipo IV con una histéresis H1, que indica la presencia de poros cilíndricos. Además, las áreas superficiales

para NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃, NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ fueron 113, 117 y 126 m²/g respectivamente, es decir, que hubo un crecimiento del área superficial cuando aumentamos la carga de hierro. Esto ha sido posible por la dispersión de los óxidos en la superficie del soporte. Sin embargo, el área superficial disminuyó respecto al soporte (γ -Al₂O₃).

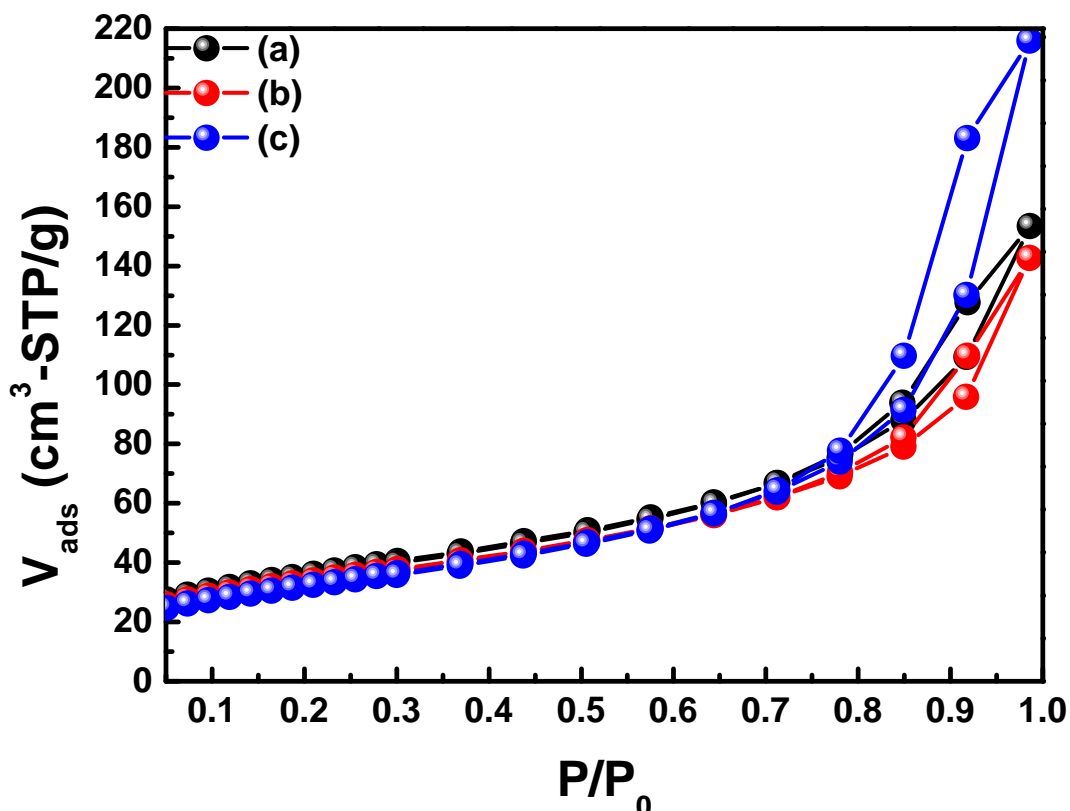


Figura 3.14: Isotermas de sorción de N₂ de (a) NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃, (b) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y (c) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃.

Por otro lado, el área superficial específica sólo del óxido simple de cobalto es muy pequeña. Por tal razón, la importancia de depositar la fase activa sobre un soporte para aumentar el área superficial. Además, el orden de menor a mayor área superficial es NiCo-1.00 < NiCo-1.00/ γ -Al₂O₃ < γ -Al₂O₃ donde la deposición química resultó en un incremento del área del catalizador. Asimismo, la isoterma correspondiente al óxido de cobalto depositado sobre el soporte es similar a la isoterma tipo IV del soporte como se observó en la **Figura (3.15)**.

Además, en la **Figura (3.16)**, se pudo observar las isotermas de tipo IV de las muestras de NiCo-*y*/ γ -Al₂O₃ y la histéresis fue de tipo H1 que corresponde a poros cilíndricos, estos resultados fueron muy similares al soporte que permite inferir que hubo una mejor distribución

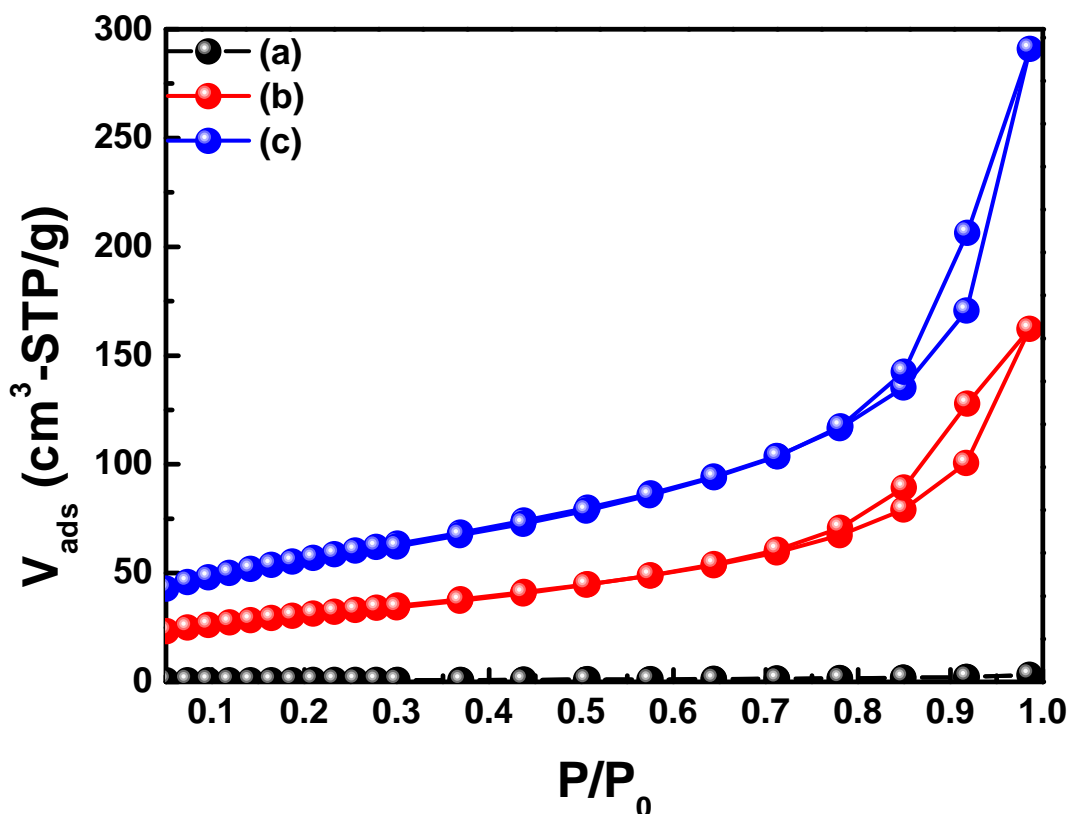


Figura 3.15: Isotermas de sorción de N₂ de (a) NiCo-1.00, (b) NiCo-1.00/ γ -Al₂O₃ y (c) γ -Al₂O₃.

de las fases involucradas, pues al añadir la carga metálica no hubo alteración de la textura del soporte.

La relación de las áreas superficiales de orden creciente fue la siguiente: NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ < NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ < NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. Se puede mencionar que no hay una influencia directa debido al incremento de la carga de cobalto, no obstante, se pudo mencionar que el catalizador con menor carga de cobalto (NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃) presentó mayor área superficial que los demás catalizadores posiblemente debido a una mejor dispersión de las fases sobre el soporte.

En resumen, para los óxidos puros el orden de menor a mayor área superficial: NiCo-1.00 (Co₃O₄) < NiFe-0.00 (NiO) < NiFe-1.00 (Fe₂O₃). En la **Tabla (3.5)**, se observa un resumen de los valores de la superficie específica y tamaño de poro de las series de NiFe- x / γ -Al₂O₃ y NiCo- y / γ -Al₂O₃. Además, se presentan valores de las áreas micro y mesoporosas donde se observa una preponderancia mesoporosa como la más externa, en general, la deposición

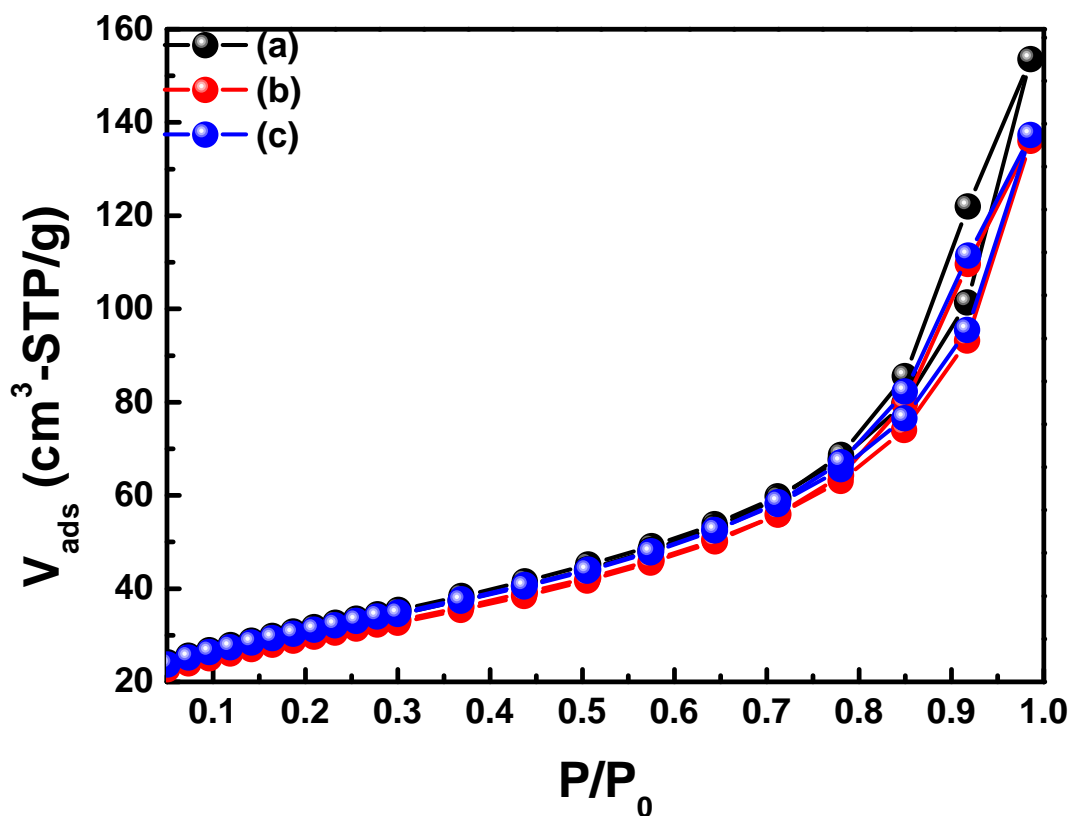


Figura 3.16: Isothermas de sorción de N_2 de (a) $NiCo-0.05/\gamma-Al_2O_3$, (b) $NiCo-0.10/\gamma-Al_2O_3$ y (c) $NiCo-0.20/\gamma-Al_2O_3$.

de la fase activa sobre el soporte permitió una mejor dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte. Además, es importante resaltar el tamaño de poro del soporte y la superficie específica, como se muestra en la **Tabla (3.5)** es de 11 nm y $174\text{ m}^2/\text{g}$. Para la serie de catalizadores soportados NiFe y NiCo el tamaño de poro y la superficie mesoporosa disminuyen, por lo que, la fase depositada se concentra fundamentalmente sobre la superficie más externa (mesoporsa).

Tabla 3.5: Resumen de las propiedades texturales de las series de NiFe- x y NiCo- y soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_{MESO} (m^2/g)	Tamaño de poro por BJH (nm)
$\gamma-Al_2O_3$	197	23	174	11
NiFe-0.00	6	0	6	9
NiFe-1.00	8	2	6	7

NiCo-1.00	3	1	2	9
NiFe-0.00/ γ -Al ₂ O ₃	115	9	106	12
NiFe-1.00/ γ -Al ₂ O ₃	121	0	121	7
NiCo-1.00/ γ -Al ₂ O ₃	109	9	100	10
NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	113	11	102	12
NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	117	15	102	12
NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	126	13	113	9
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	110	12	98	12
NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	103	12	91	10
NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	108	12	96	10

S_{BET} , S_{μ} y S_{MESO} son el área superficial específica total, microporosa y mesoporosa respectivamente, calculado por los métodos BET y t -plot.

3.1.3.1 Catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Co, Nb) sobre γ - Al_2O_3

Como se muestra en la **Figura (3.17)**, las isothermas de todos los catalizadores son de tipo IV correspondientes a superficie micro-mesoporosa por la presencia de histéresis con forma tipo I asignada al enriquecimiento de poroso cilíndrico o cónico sobre la superficie (**Figura (3.17)**). La introducción de Co o Nb (5% p/p) sobre la superficie del soporte permite ocupar la superficie inicial de macroporos de alúmina amorfa formando mesoporosidad y aumentando el volumen de poro en el catalizador mixto NiNb-H-ur (**Figura (3.18)**) y con similar poro con NiCo-H-ur.

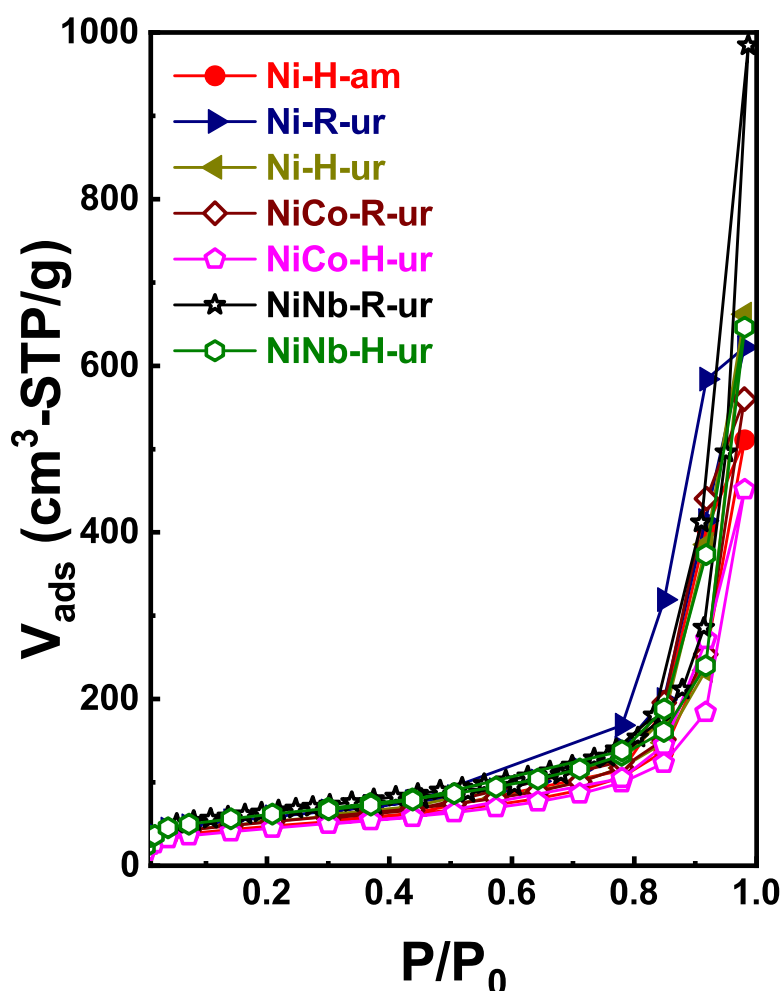


Figura 3.17: Isothermas de sorción de N₂ de catalizadores NiMe (Me = Co, Nb)-R/H-am/ur soportados en γ - Al_2O_3 preparados por el método de coprecipitación a reflujo y el método hidrotermal (con urea)

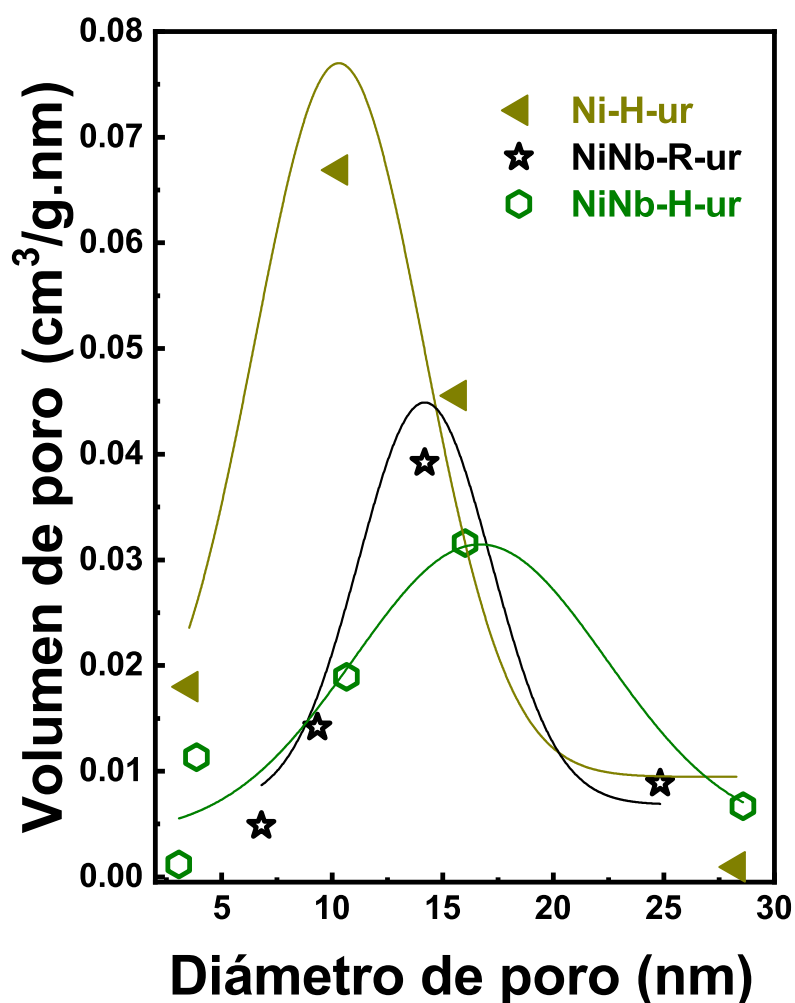


Figura 3.18: BJH Desorción dV/dD Volumen de poro del Ni-H-ur, NiNb-R-ur y NiNb-H-ur soportados.

La forma de poro y el tamaño cumple un rol importante en catálisis debido a los problemas de difusión que podría causar si en el caso fuera un poro de la forma de cuello de botella donde los productos demorarían en salir del poro y este terminaría convirtiéndose en óxidos de carbono y no en etileno que es la molécula de interés para esta reacción.

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA-O₂)

Los análisis termogravimétricos (TGA) fue realizado usando un equipo modelo STA 6000 de PerkinElmer, para el cual se utilizó una muestra de catalizador entre 10 a 15 mg sin calcinar. Este análisis fue importante para determinar las condiciones térmicas de preparación de las muestras, de su estabilidad térmica y temperatura de calcinación. Por eso, se realizó este análisis en atmósfera oxidante (oxígeno puro), rampa de calentamiento de 5 °C/min y el flujo de oxígeno fue 25 mL/min.

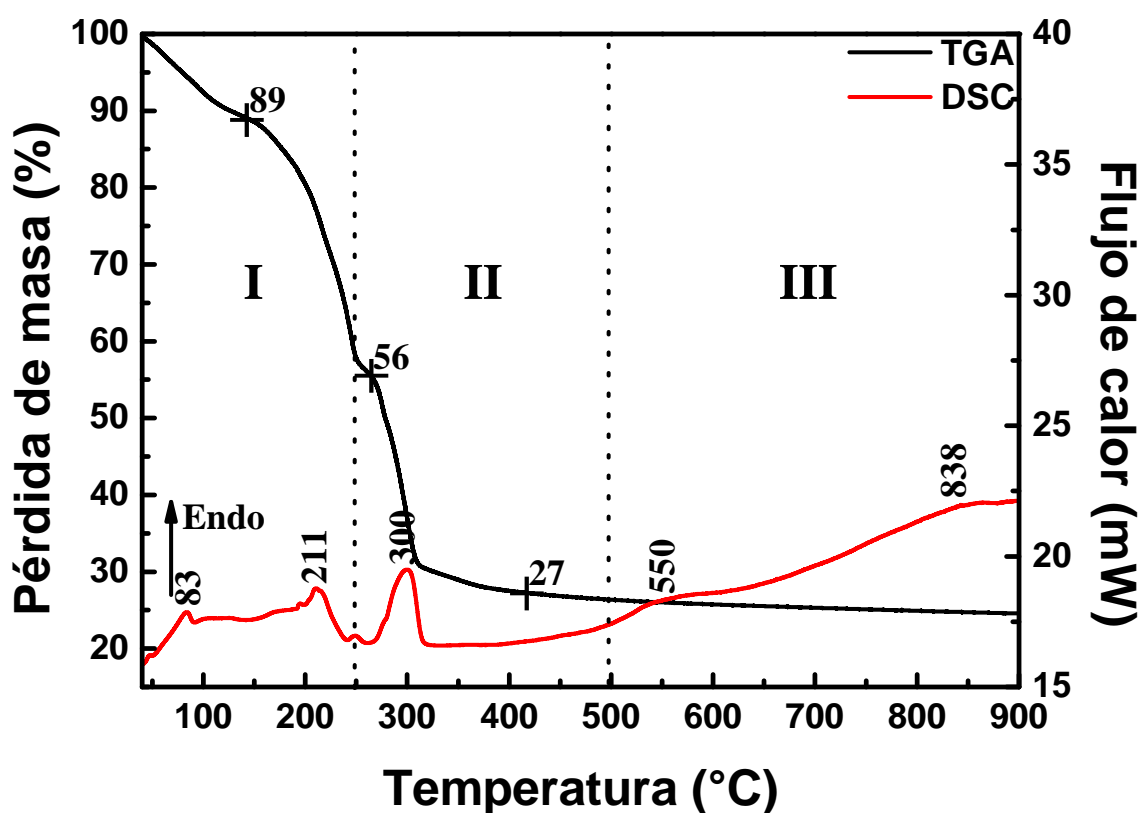
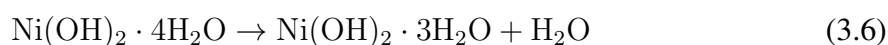
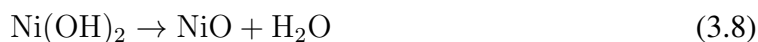
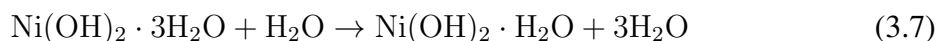


Figura 3.19: Termograma de TGA y DSC de la muestra NiFe-0.00 sin calcinar (Condiciones F=25 mL/min de O₂, rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)

El precursor del óxido de níquel(II) es el hidróxido de níquel, Ni(OH)₂, a partir de las siguientes reacciones:





En estas ecuaciones se puede observar la descomposición del hidróxido de níquel(II) en medio oxidante. Además, la curva de DSC proporcionó la información de los cambios de calor (exotérmica o endotérmica). En la **Figura (3.19)**, el catalizador NiFe-0.00 presentó tres zonas térmicas (I, II y III), que correspondieron a un rango de temperaturas de 30 a 250 °C, 250 a 500 °C y 500 a 800 °C, respectivamente. La zona I se atribuyó a la pérdida de una molécula de agua, la zona II, a la formación del hidróxido deshidratado y la zona III, a la formación del óxido de níquel (ver **Tabla (3.6)**).

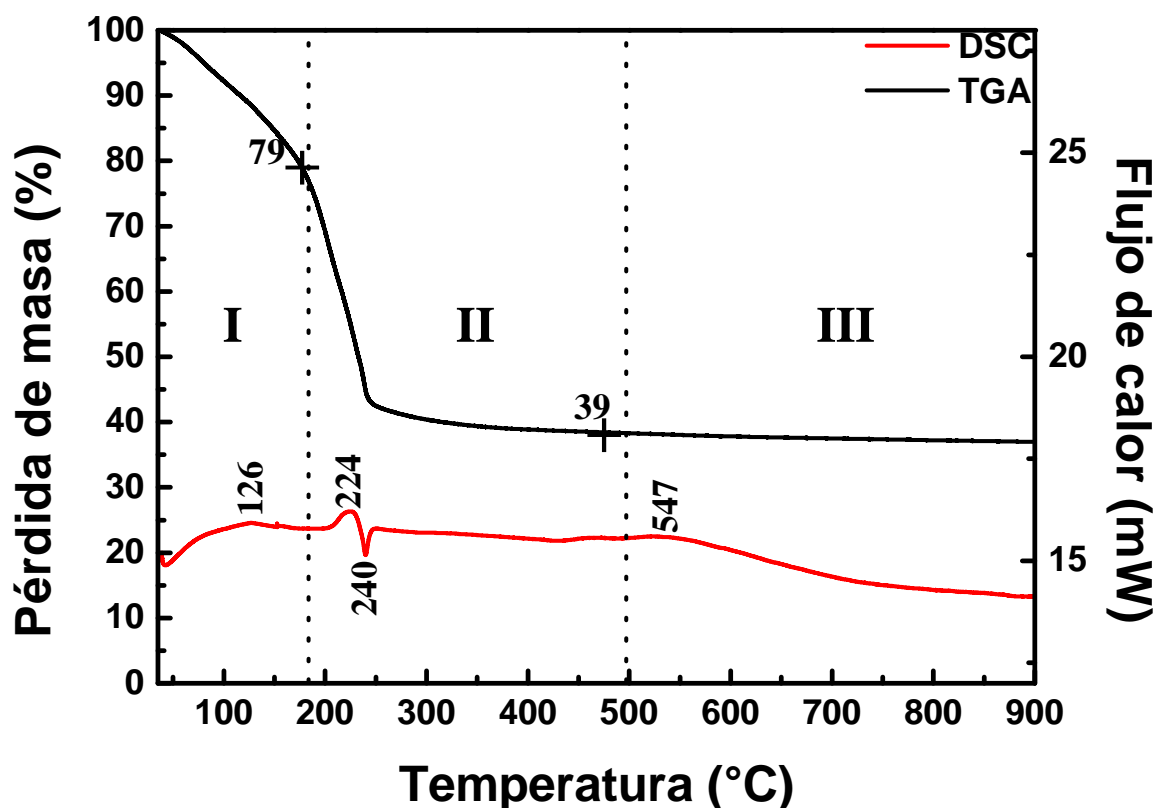


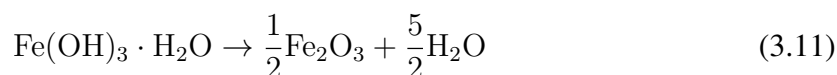
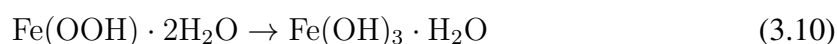
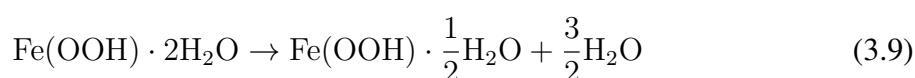
Figura 3.20: Termograma de la muestra NiFe-1.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones F = 25 mL/min de O₂, rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C).

Además, los cálculos de pérdida de pesos teóricos coincidieron con los experimentales con

excepción de la zona III, donde la pérdida de masa experimental fue aprox. 10% mayor que la masa teórica, asignado posiblemente a impurezas de ligandos (nitratos), provenientes del precursor. Según el termograma DSC aparecen 2 picos exotérmicos a 211 y 300 °C correspondientes a las reacciones 95 y 96 y un pico alargado a 550 °C, este último no definido que confirmó el desplazamiento térmico lento de las impurezas.

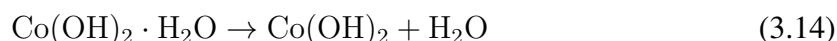
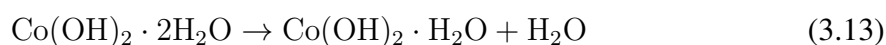
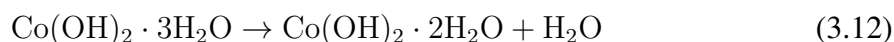
En la **Figura (3.20)**, se observan los termogramas de TGA y DSC del catalizador NiFe-1.00 (Fe₂O₃) donde el precursor para este óxido fue el hidróxido de hierro (Fe(OH)₃).

Las ecuaciones involucradas para la formación del óxido de hierro(III) fueron las siguientes:



En la zona II se puede observar dos picos en el perfil de DSC a 224 y 240 °C debido posiblemente a una transición física de una modificación estructural (**Ecuación (3.9)**) e hidratación de la goetita a hidróxido de hierro (**Ecuación (3.10)**) y este se haya oxidado a óxido de hierro(III) (**Ecuación (3.11)**). En la zona III, el pico a 547 °C se puede asignar a la cristalización del Fe₂O₃. Los valores de las pérdidas de peso teóricas coinciden aproximadamente con las experimentales como se observa en la **Tabla (3.6)**.

En la **Figura (3.21)**, se observan los termogramas de TGA y DSC del catalizador NiCo-0.00 (Co₃O₄) en donde se presentan tres zonas: de 30 a 200 °C, de 200 a 500 °C y de 500 a 800 °C. Entonces, las posibles reacciones que resultaron en el proceso de calcinación fueron las siguientes:



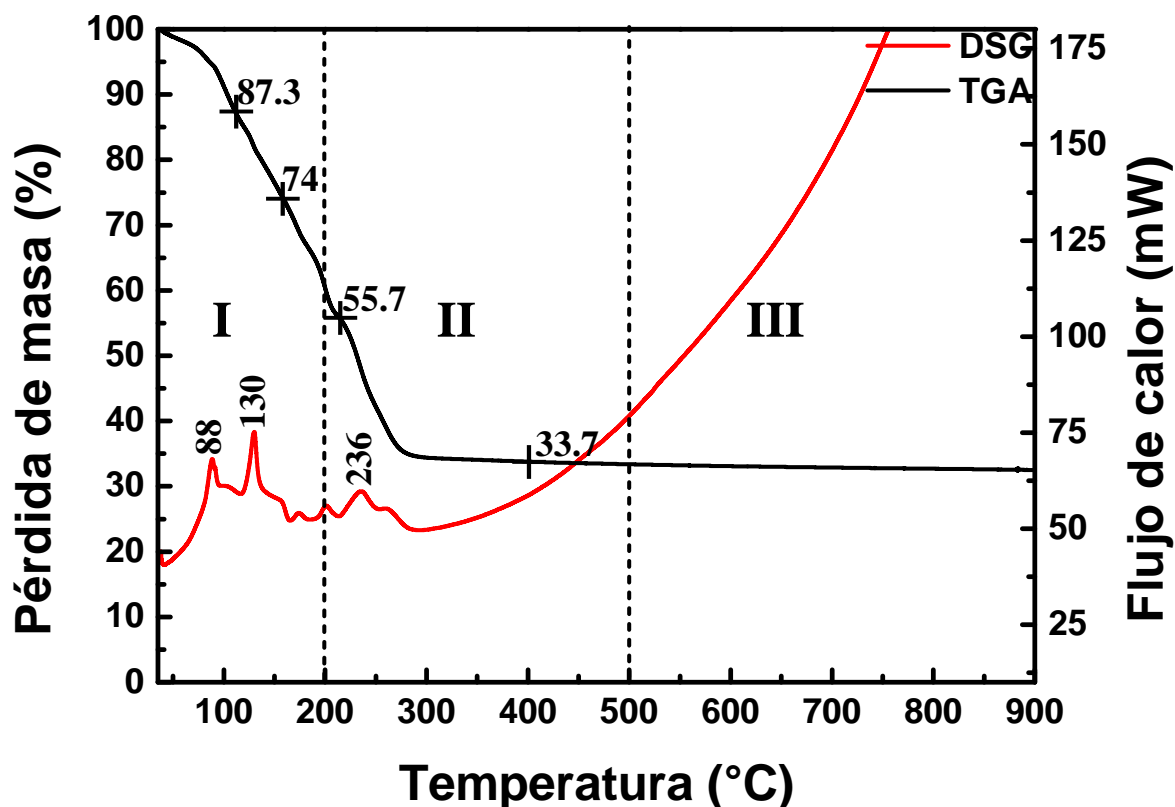
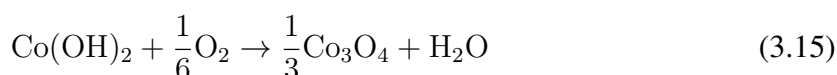


Figura 3.21: Termograma TGA y DSC de la muestra NiCo-1.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones F=25 mL/min de O₂, rampa de calentamiento = 5 °C/min y T=30-900 °C).



En la **Figura (3.21)** se observa que en las zonas I y II se produjo una pérdida de masa provocada por desprendimiento de moléculas de agua y la formación de la espinela de cobalto (Co₃O₄), respectivamente. Esto se pudo comprobar con el perfil de DSC con la presencia de picos a 88, 130, y 223 °C y por los valores de pérdida de peso mostradas en la **Tabla (3.6)**, donde las masas experimentales coincidieron aproximadamente con las masas teóricas. En la zona III del termograma ocurrió posiblemente una etapa de cristalización del óxido de cobalto, es decir, de la espinela del óxido de cobalto (Co₃O₄).

En la **Tabla (3.6)** se muestra un resumen de las reacciones involucradas en la formación de los óxidos metálicos con sus respectivas pérdidas de masa tanto experimental y teórica.

Tabla 3.6: Resumen de las pérdidas de masas teóricas y experimentales de los óxidos puros detectadas por la técnica TGA.

Reacciones	Pérdida de masa teórica (%)	Pérdida de masa experimental (%)
$\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	10.9	11.0
$\text{Ni(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	35.8	33.0
$\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$	19.4	29.0
$\text{Fe(OOH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OOH)} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	21.6	21.0
$\text{Fe(OOH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.0	0.0
$\text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	36.0	40.0
$\text{Co(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	12.5	12.3
$\text{Co(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	14.0	13.3
$\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16.2	18.3
$\text{Co(OH)}_2 + \frac{1}{6}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	19.4	22.0

3.1.4.1 Serie de NiFe- $x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los termogramas de TGA de los catalizadores correspondientes a la serie de Ni-Fe soportado sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la **Figura (3.22)**, en donde se presentan la formación de 3 zonas a semejanza del TGA del óxido de Ni puro: la primera, de 30 a 200 °C, la segunda, de 200 a 500 °C y la tercera, mayor de 500 °C. La zona I corresponde a la pérdida de moléculas de agua, la zona II se produjo la reacción de oxidación de los respectivos hidróxidos que liberaron moléculas de agua y la zona III ocurre la cristalización de los óxidos depositados químicamente sobre el soporte. Este análisis ayudó a definir la temperatura de calcinación de los catalizadores, que para este caso fue 500 °C.

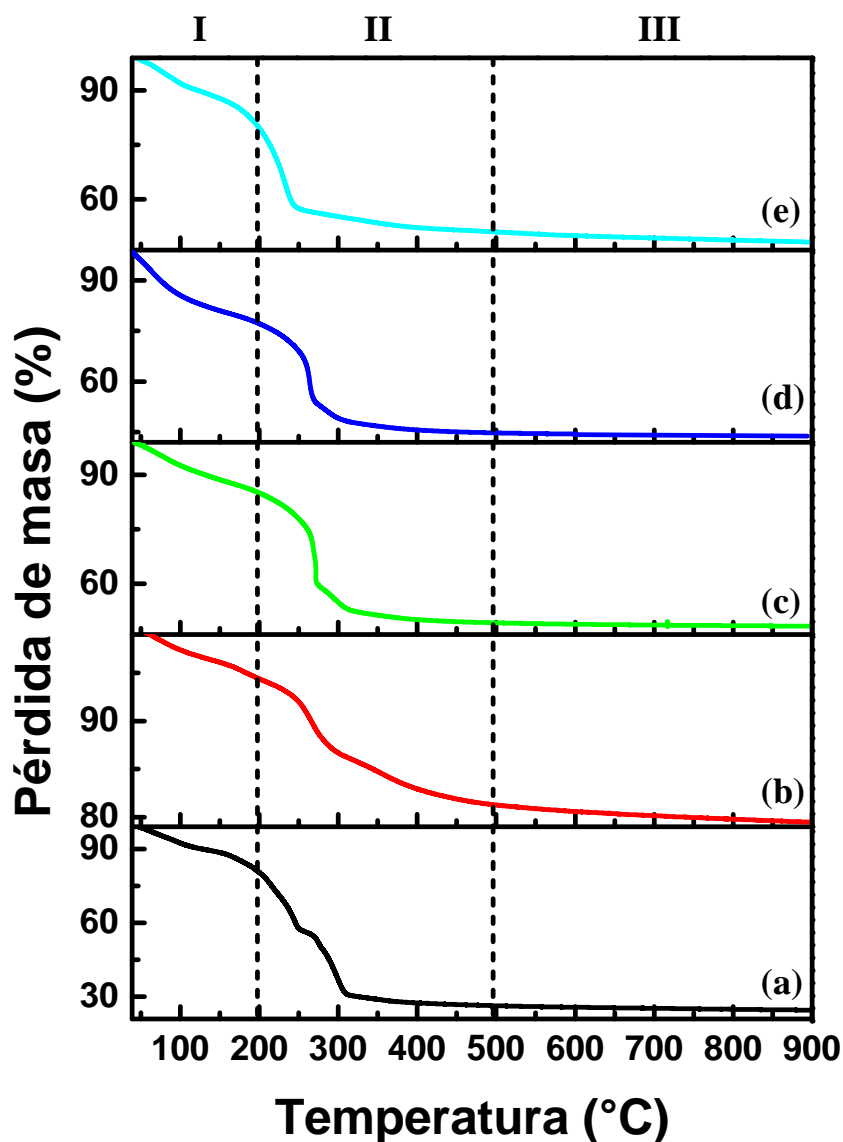


Figura 3.22: Termograma TGA de la serie NiFe- x/γ -Al₂O₃ donde (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃, (d) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ y (e) NiFe-1.00/ γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de O₂, rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)

3.1.4.2 Serie de NiCo- y/γ -Al₂O₃

Los termogramas de TGA de los catalizadores correspondientes a la serie de Ni-Co soportado sobre γ -Al₂O₃, se muestran en la **Figura (3.23)**, donde se presentan 3 zonas, similar al observado en el TGA del NiO puro, la zona I correspondió a la pérdida de moléculas de agua, la zona II se produjo la reacción de oxidación de los respectivos hidróxidos que liberaron

moléculas de agua y la zona III donde ocurrió la cristalización de los óxidos depositados químicamente sobre el soporte. Como en el caso anterior, a la temperatura de 500 °C el sistema alcanzó la máxima pérdida de masa.

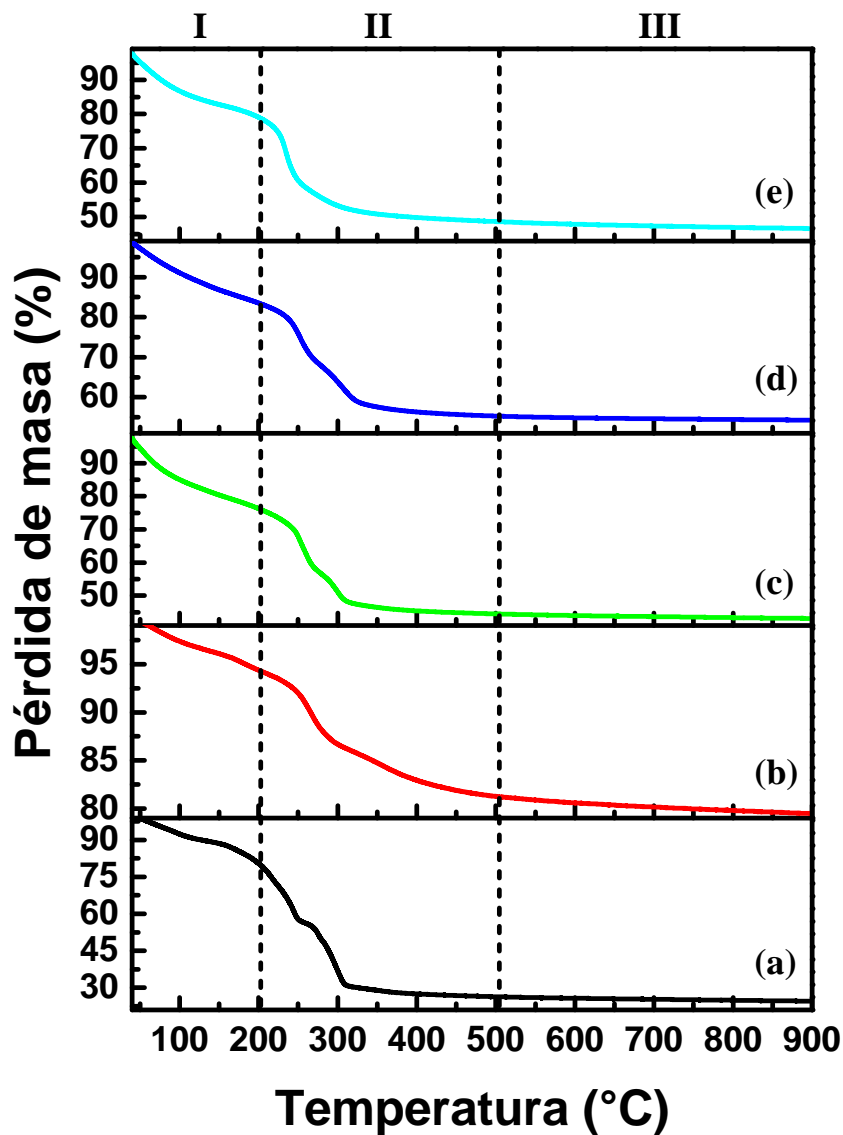


Figura 3.23: Termograma TGA de la serie NiCo- y / γ -Al₂O₃ donde (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-1.00/ γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de O₂, rampa de calentamiento = 5 °C/min y T = 30-900 °C)

3.1.5 Reducción a temperatura programada de H₂ (TPR-H₂)

La técnica de reducción a temperatura programada permite explorar las propiedades reductoras del catalizador en un medio reductor como H₂ al 10% en nitrógeno. Además, estas propiedades reductoras son muy importantes en catálisis heterogénea pues permite determinar las especies reducibles de los catalizadores en el sistema de óxidos de los catalizadores.

3.1.5.1 TPR-H₂ de óxidos simples de Ni y Co

En la **Figura (3.24)**, se observa el termograma TPR del NiO másico y del NiO soportado. El óxido de níquel(II) másico presenta un pico de reducción bien definido y un hombro, a las temperaturas de 364 y 414 °C, respectivamente y el óxido de níquel(II) soportado sobre γ -Al₂O₃ presenta también 1 pico con su hombro a las temperaturas más altas de reducción que son 459 y 505 °C, entonces posiblemente se presenta una interacción entre el óxido de níquel y el soporte (γ -Al₂O₃).

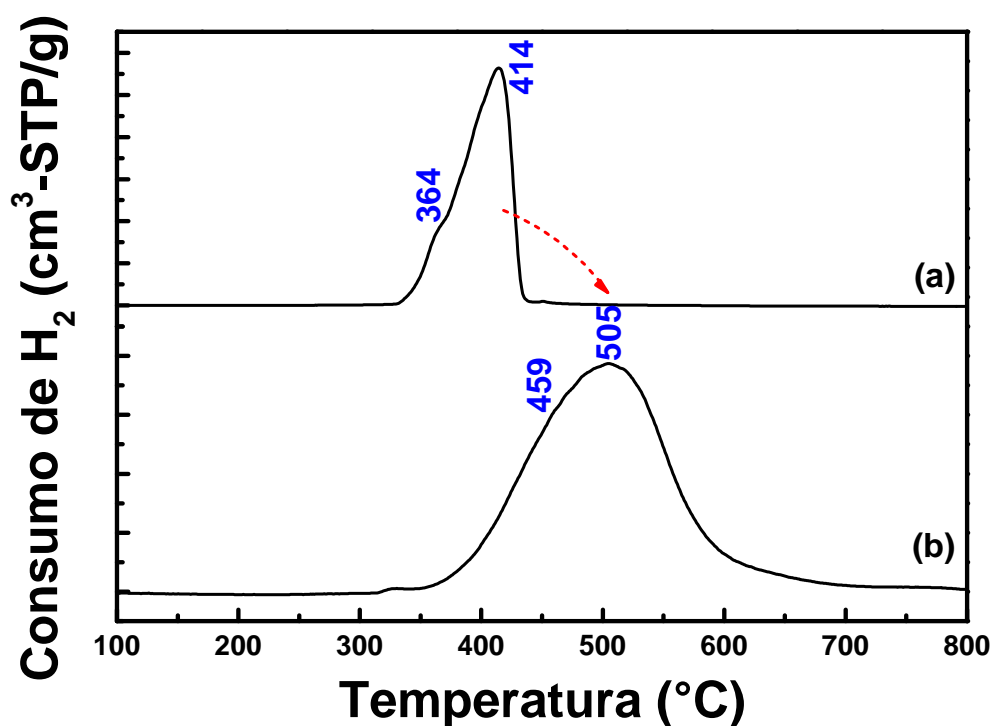
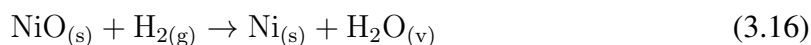


Figura 3.24: Perfiles de TPR-H₂ de (a) NiFe-0.00 y (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H₂/N₂, rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).

En la reacción de reducción del NiO se puede calcular el consumo de hidrógeno a condi-

ciones normales, según la reacción siguiente:



El resultado de este consumo para el óxido de níquel(II) y el óxido de níquel soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron 300 y 89 mL de $\text{H}_2\text{-STP/g}$, respectivamente. Este resultado fue calculado por el equipo con su respectiva curva de calibración. Además, el cálculo consumido de H_2 utilizando la reacción estequiométrica resultó 288 mL de $\text{H}_2\text{-STP/g}$ (NiO) y el óxido de níquel soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ consumió 86 mL de $\text{H}_2\text{-STP/g}$. De los cálculos realizados, el óxido de níquel(II) simple presentó un consumo experimental de H_2 mayor respecto al valor teórico, esto posiblemente debido a las especies de oxígenos electrofílicos. En contraste, en el óxido de níquel(II) soportado el consumo de H_2 experimental y teóricos coincidieron, por tal razón, hubo poca formación de especies de oxígenos electrofílicos.

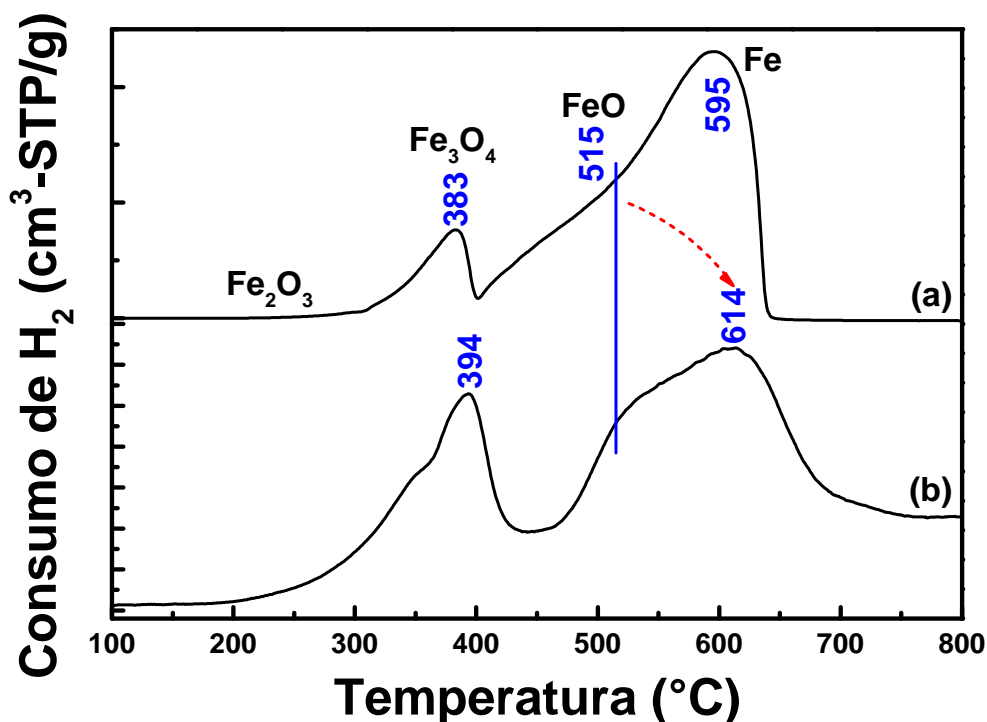
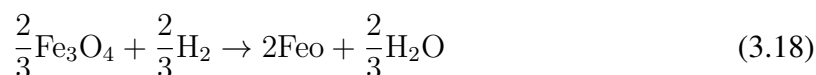
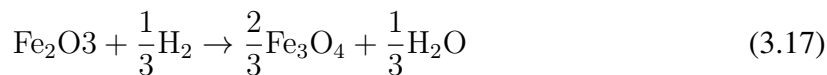


Figura 3.25: Perfiles de TPR- H_2 de (a) NiFe-1.00 y (b) NiFe-1.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones $F = 25 \text{ mL/min}$ de 10% H_2/N_2 , rampa de calentamiento = $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y $T = 30\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la **Figura (3.25)** se observan los perfiles TPR- H_2 para los catalizadores de óxido de hierro (NiFe-1.00) y el óxido de hierro soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiFe-1.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Además, el

óxido de hierro (Fe_2O_3) pasó por diferentes fases a partir del óxido de hierro por la reducción con H_2 diluido al 10% en nitrógeno de la siguiente forma:



La reacción total para reducir completamente el óxido de hierro(III):



Además, en la **Figura (3.25)**, se observan los picos correspondientes a los cambios de fases desarrolladas en las ecuaciones mencionadas anteriormente donde podemos decir que el cambio de fase a 383 °C correspondió a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, a 515 °C a $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ y a 595 °C $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (Webb et al., 1997; Leofanti et al., 1998) para el catalizador NiFe-1.00. Similarmente, para el catalizador NiFe-1.00/ γ - Al_2O_3 se observa un desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, posiblemente atribuido a interacciones metal-soporte, entre el óxido de hierro(III) y el soporte γ - Al_2O_3 .

3.1.5.2 TPR- H_2 de los óxidos máxicos de Ni-Fe y Ni-Co

Los consumos de H_2 a STP para las muestras Ni-Fe y Ni-Co se muestran en la **Tabla (3.7)**.

Tabla 3.7: Consumo de H_2 de los catalizadores máxicos Ni-Fe y Ni-Co.

Catalizador	Masa (mg)	$T_{\text{máx. Reducción}}$ (°C)	Consumo de H_2 (cm ³ -STP/g)	$\text{NiO}_{(1+\delta)}$
NiFe-5-N	15.3	329	406	1.35
NiCo-5-N	16.5	309; 366	381	1.27
NiFe-5-C	16.8	340	369	1.23

NiO-0-N	14.5	358; 387	396	1.32
NiO	15.6	317; 365	419	1.40
NiO-0-NH	14.5	344	395	1.31
NiFe-5-NH	15.8	338	394	1.31
NiCo-5-NH	15.6	357	393	1.31
NiFe-5-CH	15.8	356	423	1.41

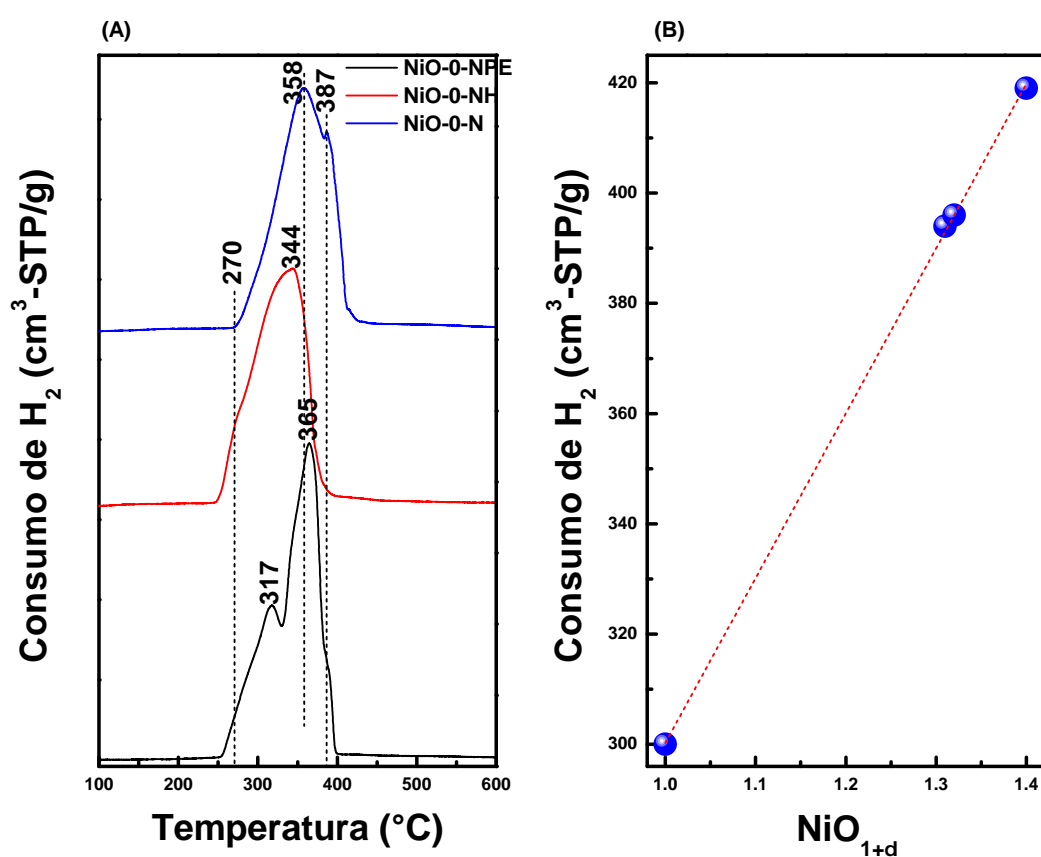
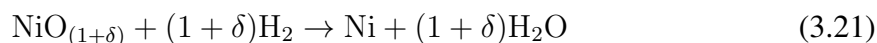


Figura 3.26: Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores de NiO másicos sintetizados con diferentes métodos (A) y el exceso de especies electrofílicas de oxígenos ($1 + \delta$) (B).

En la **Figura (3.26)**, se observan los perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores másicos de NiO de diferentes picos de reducción debido a la variante de especies electrofílicas de oxígenos presentes en la superficie del óxido. Entonces, la reacción siguiente interpreta un exceso de especies de oxígenos electrofílicos:



Los cálculos se realizaron con respecto a la reducción del NiO teórico (300 cm³-STP/g, NiO ($\delta = 0$)) que permitió observar un exceso de especies de oxígenos electrofílico.

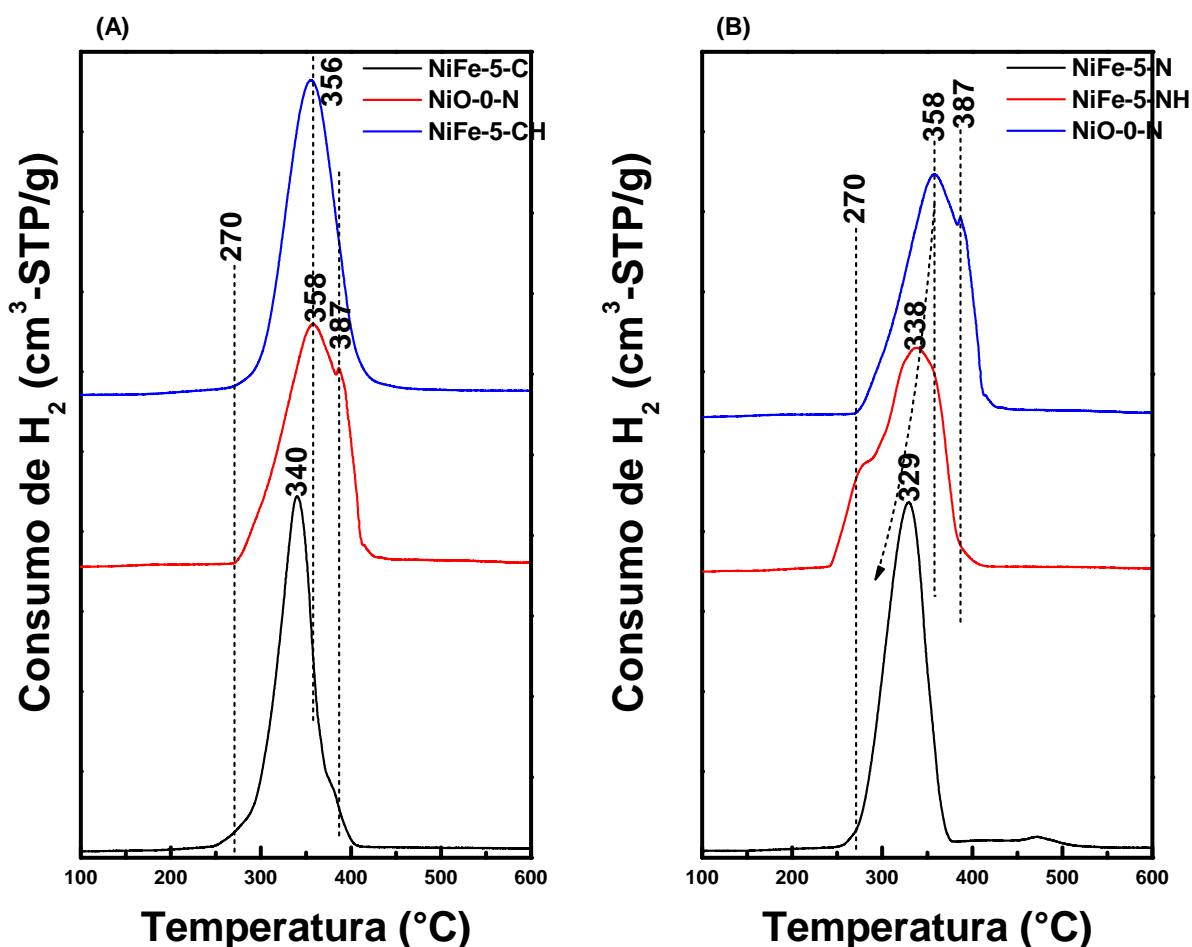


Figura 3.27: Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores (A): NiFe-5-C, NiO-0-N y NiFe-5-CH; y (B): NiFe-5-N, NiFe-5-NH y NiO-0-N.

En la **Figura (3.27)**, se muestran los perfiles de TPR-H₂ donde el óxido de níquel(II) presenta dos picos de reducción a 358 y 387 °C. Entonces, al añadir Fe a la estructura del óxido de níquel este afectó su temperatura de reducción tendiendo a disminuir su temperatura de reducción. Similarmente, las temperaturas de reducción también disminuyeron cuando se añadió Co (**Figura (3.28)**). Además, se observó dos picos de reducción del catalizador NiCo-5-N a 309 y 366 °C atribuyéndose a las especies de Ni activas al primer pico a 309 °C

y a las especies de Ni selectivas a 366 °C.

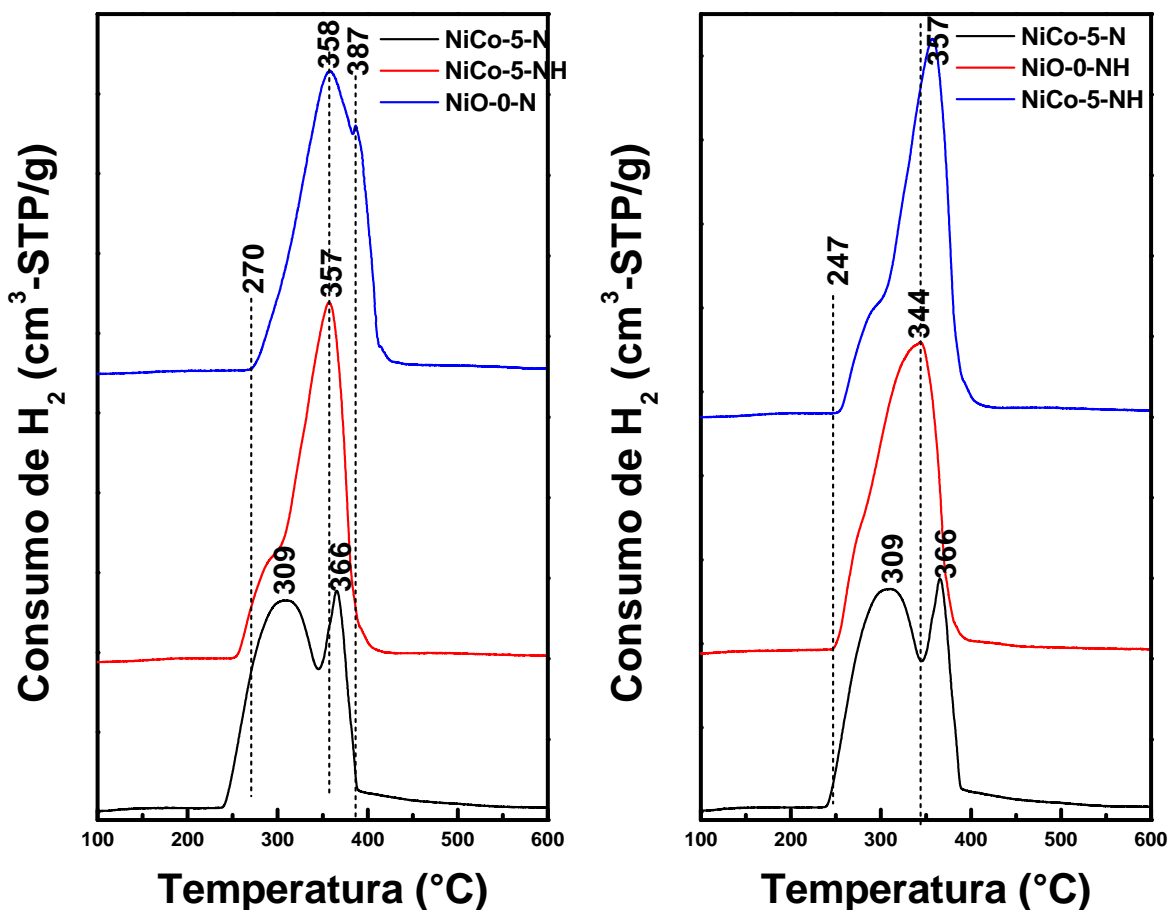


Figura 3.28: Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores NiCo-5 sintetizado con diferentes métodos.

Además, al sintetizar los catalizadores con mayor porcentaje de NiO calcinando a 500 °C se obtuvo un sólido no estequiométrico que presentó un exceso de especies electrofílicas de oxígeno comparando con el NiO teórico (ver **Ecuación (3.21)**). Asimismo, en la **Figura (3.29)**, se puede observar el comportamiento lineal de este exceso además que los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiFe-5-NH presentaron casi la misma cantidad de este exceso sin embargo no ocurrió lo mismo con el NiCo-5-CH que se obtuvo más exceso de especies electrofílicas de oxígeno respecto al NiO.

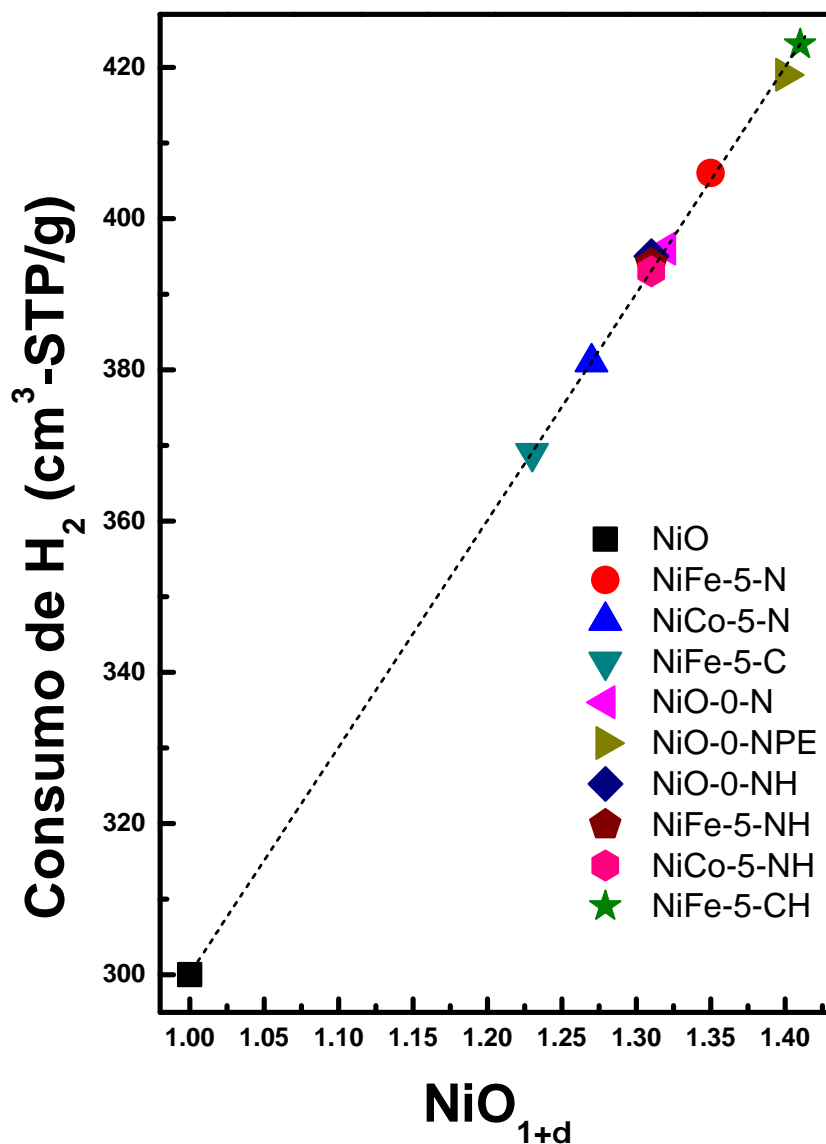


Figura 3.29: Correlación lineal del exceso de especies electrofílicas de oxígenos respecto al NiO estequiométrico de los catalizadores másicos.

3.1.5.3 TPR- H_2 de los óxidos de Ni-Fe, Ni-Co soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En el caso de los catalizadores de $\text{NiFe-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se puede observar los perfiles de TPR- H_2 para los catalizadores NiFe-0.00, NiFe-0.05, NiFe-0.10 y NiFe-0.20 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**Figura (3.30)**). Además, se observó que el pico correspondiente a la reducción

del óxido de níquel(II) de los catalizadores, presentaron el siguiente orden decreciente en las temperaturas de reducción $\text{NiFe-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiFe-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiFe-0.10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiFe-0.20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es decir, con el aumento de la cantidad de hierro en la composición de los óxidos, la temperatura de reducción disminuyó ligeramente, posiblemente atribuido a la dificultad que ejerce el Fe^{3+} , al introducirse en la red cristalina del óxido de níquel, en la extracción de los oxígenos electrofílicos, favoreciendo la población de los oxígenos nucleofílicos. Además, el consumo de hidrógeno para los catalizadores $\text{NiFe-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiFe-0.10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiFe-0.20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron 94, 94 y 96 mL de H_2 STP/g, respectivamente. Es decir, el consumo de H_2 es aproximadamente constante, asignado probablemente a que los productos de reducción en los óxidos mixtos son los mismos pero si se afecta la estructura interna del óxido mixto, especialmente en el efecto que ejerció el Fe^{3+} , como se ha discutido anteriormente.

Para el caso del óxido de cobalto (**Figura (3.31)**), al calcinarlo a 500°C se obtuvo la espinela de cobalto (Co_3O_4). Entonces, al reducirse con el H_2 presentó los siguientes cambios de fases:



Por lo tanto, la ecuación total para reducir la espinela de cobalto fue la siguiente:



El consumo total de la espinela de cobalto (NiCo-1.00) fue 372 mL de $\text{H}_2\text{-STP/g}$. Además, la carga de metal de cobalto fue 30% soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiCo-1.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) su consumo de hidrógeno fue 112 mL de $\text{H}_2\text{-STP/g}$ este resultado fue calculado mediante la relación estequiométrica de la reacción. Similarmente, se calculó para los catalizadores NiCo-1.00 y $\text{NiCo-1.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que fueron 365 y 111 mL de H_2 STP/g, respectivamente. Los resultados obtenidos experimentalmente coincidieron con los teóricos. Además, las correspondientes transiciones de fases para la espinela son $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ a 343°C y $\text{CoO} \rightarrow$

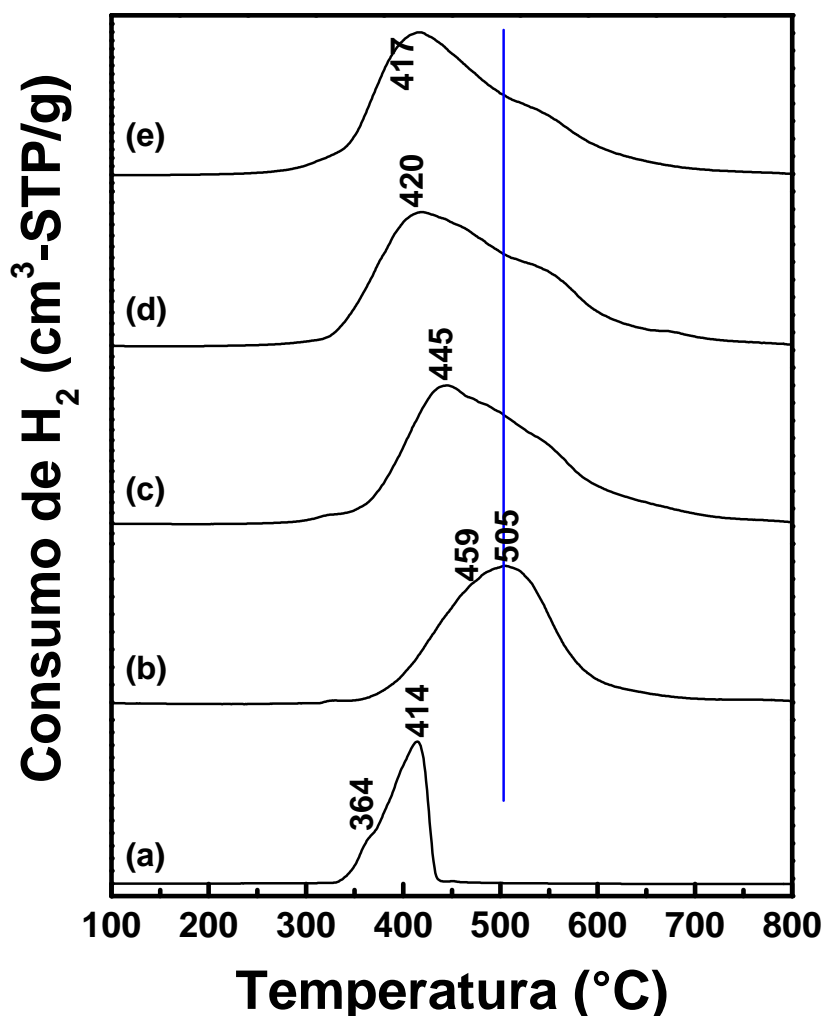


Figura 3.30: Perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃, (d) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H₂/N₂, rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).

Co a 374 °C (Gallegos and Porto-Lopez, 1988). Similarmente, se puede observar para el caso del óxido de cobalto soportado sobre γ -Al₂O₃. En el termograma TPR-H₂ del óxido de cobalto soportado sobre γ -Al₂O₃ se observan dos picos ubicados a mayor temperatura 376 y 554 °C, respecto al catalizador másico, atribuido a interacciones entre el óxido de cobalto y el soporte.

Los perfiles TPR-H₂ de los catalizadores de la serie NiCo-*y*/ γ -Al₂O₃ se muestran en la **Figura (3.32)**. Además, el consumo de hidrógeno de NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, NiCo-0.10/ γ -

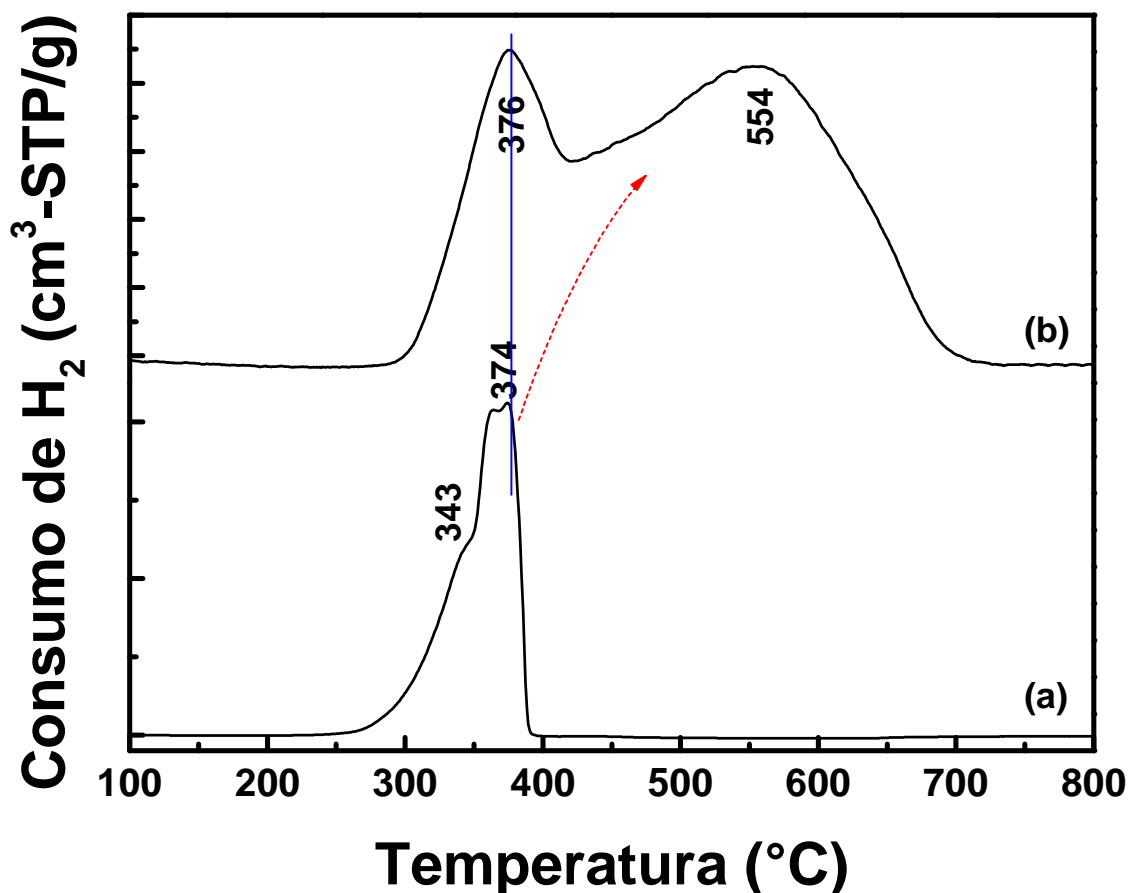


Figura 3.31: Perfiles de TPR-H₂ de (a) NiCo-1.00 y (b) NiCo-1.00/γ-Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H₂/N₂, rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).

Al₂O₃ y NiCo-0.20/γ-Al₂O₃ fueron 96, 92 y 107 mL de H₂ STP/g, respectivamente. Como en el caso anterior, los productos de reducción son los mismos, pero por los desplazamientos de los perfiles de TPR-H₂ hacia menores temperaturas al aumentar la carga de Co, la estructura del sistema mixto es probablemente afectada. El soporte pudo haber facilitado la dispersión de las fases formadas y por ende las posibles interacciones Ni-Co. El corrimiento de los picos de TPR-H₂ permite inferir la formación de sistemas mixtos Ni-Co y la ausencia simple de fases segregadas.

3.1.5.4 TPR-H₂ de los óxidos de Ni-Me (Me = Co, Nb) sobre γ-Al₂O₃

Los perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores soportados se muestran en la **Figura (3.33)**, mientras que, en la **Tabla (3.8)**, se muestran los consumos de hidrógeno obtenidos durante

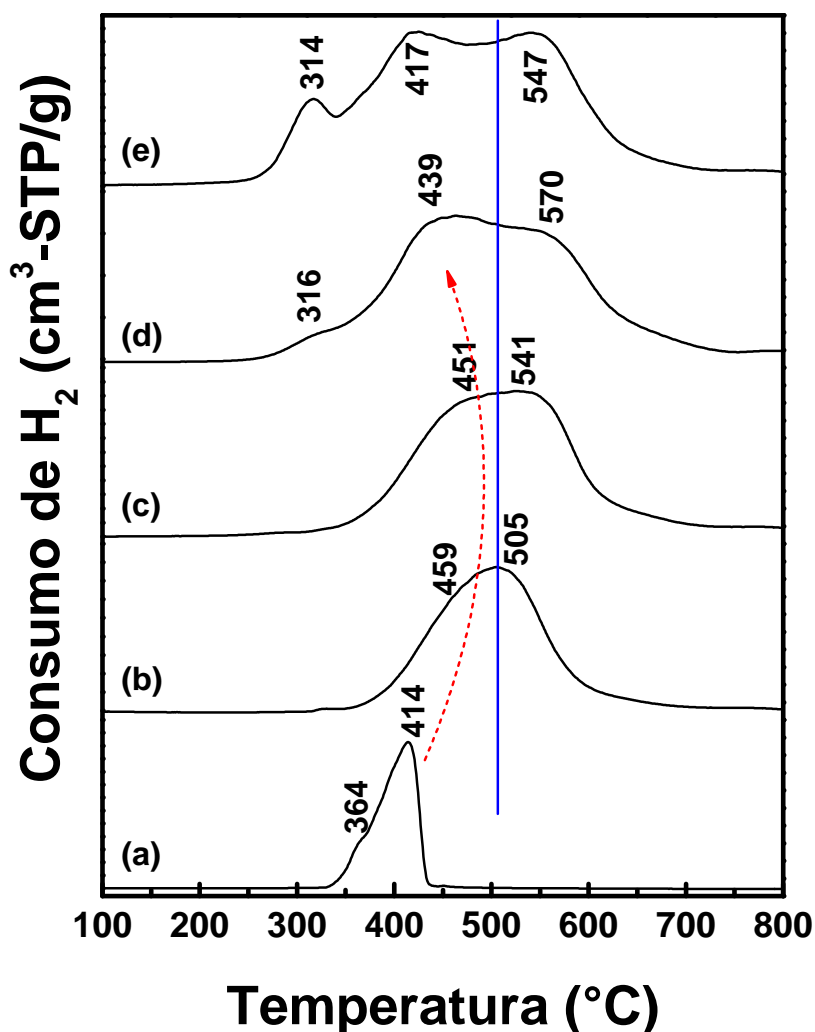


Figura 3.32: Perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H₂/N₂, rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).

los experimentos de TPR para cada catalizador. Con fines comparativos se han incluido los resultados obtenidos con un catalizador de NiO másico (Ni-R-Mas). Los cambios de temperatura del máximo pico de reducción están relacionados con la mayor o menor reducibilidad del catalizador. En este sentido, se puede observar que, en general, los perfiles de reducción de los catalizadores soportados mostraron un máximo de reducción a temperaturas mayores a las observadas para el catalizador NiO másico (Ni-R-Mas). Esto se debe muy probablemente, a cierta interacción entre el óxido de níquel y el soporte (Fierro, 2006). Sin embargo,

esta tendencia se observa sólo parcialmente en el catalizador de óxido de níquel soportado preparado por el método hidrotermal con hidróxido amónico (muestra Ni-H-am), dado que el TPR presenta dos picos de reducción: i) a menor temperatura probablemente debido a una baja interacción níquel-soporte y, ii) otra a mayores temperaturas. Debemos señalar que, este catalizador presenta el mayor tamaño de cristalita observado por rayos X para este catalizador.

En el caso de los catalizadores promovidos con niobio o cobalto también se observan diferencias significativas (**Figura (3.33)**) Así, el catalizador con cobalto (muestra NiCo-H-ur), al igual que el catalizador sin promotor preparado con hidróxido amónico (muestra Ni-H-am), mostraron picos de reducción a temperaturas similares o inferiores a la temperatura de reducción observada en el catalizador másico (Ni-R-Mas). Probablemente, estos picos de reducción están relacionados con especies de oxígenos muy activos que son fácilmente reducibles.

Sin embargo, en el caso del catalizador de óxido de níquel soportado en alúmina y promovido con niobio (muestra NiNb-H-ur) se observa un pico de reducción a 515 °C, temperatura superior a la observada para el catalizador másico (359 °C). Esto se debe a que, en este caso, aparecen especies de oxígeno menos activas, que como se verá posteriormente, son más selectivas en la ODH de etano a etileno([Skoufa et al., 2012b,a](#)).

Tabla 3.8: Resultados de los consumos de H₂ de las muestras soportadas.

Catalizador*	Consumo de H ₂ (cm ³ -STP/g)
Ni-R-Mas	410
Ni-H-am	185
Ni-R-ur	153
Ni-H-ur	212
NiCo-H-ur	157
NiCo-R-ur	211
NiNb-H-ur	145
NiNb-R-ur	165

*Empleando una masa de catalizadores entre 15-18 mg.

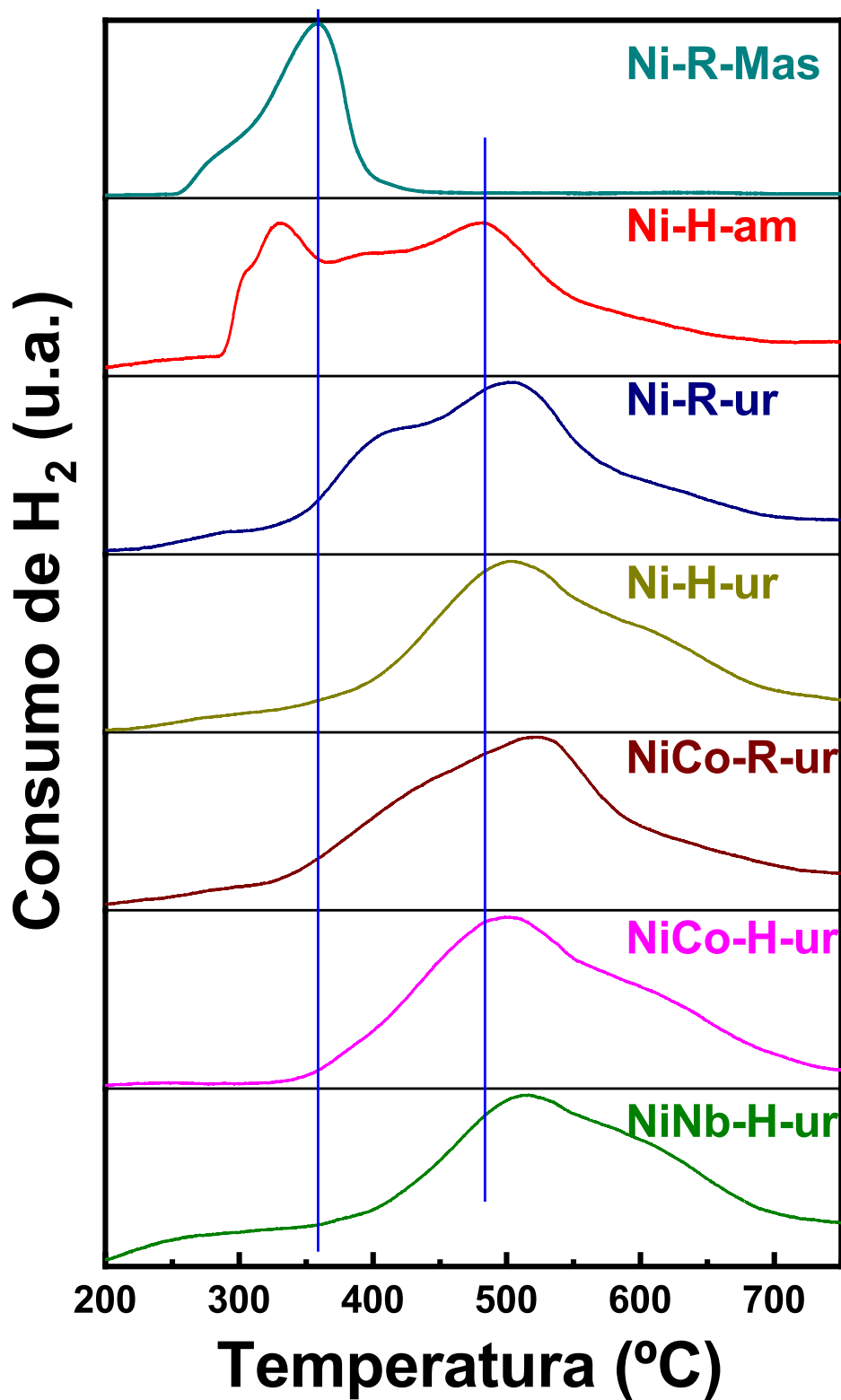


Figura 3.33: Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores NiO/ γ -Al₂O₃.

3.1.6 Espectroscopia Láser Raman (LRS)

La espectroscopia láser Raman permitió verificar la presencia de modos vibracionales polarizables de los enlaces metal-oxígeno en los casos de los óxidos metálicos.

3.1.6.1 Espectroscopia láser Raman de los catalizadores máxicos de Ni-Fe y Ni-Co

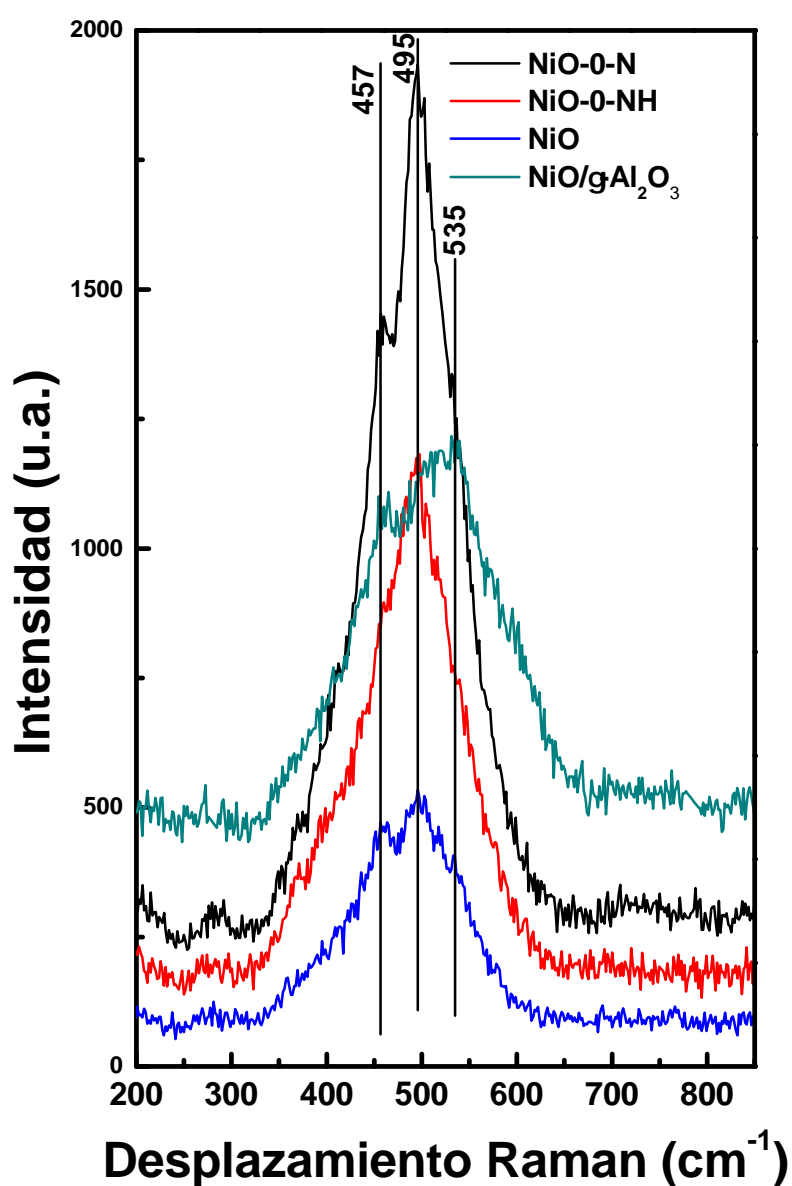


Figura 3.34: Espectros Raman de los óxidos de níquel máxicos preparados con diferentes métodos y el óxido de níquel soportado en γ -Al₂O₃.

Los catalizadores fueron analizados por espectroscopia Raman utilizando el láser con longitud de onda 514 nm incidiendo en tres puntos que presentaron similares espectros. Los espectros se dividieron en 5 grupos con fines comparativos. El primer grupo fueron los catalizadores de óxido de níquel(II) másico preparados con diferentes métodos y NiO/ γ -Al₂O₃ (**Figura (3.34)**). Para el óxido de níquel(II) másico (NiO-0-N, NiO y NiO-0-NH) se observó dos picos a 457 y 495 cm⁻¹ que fueron atribuidos al modo vibracional de estiramiento del enlace Ni-O pero en la muestra NiO-0-NH no presentó el pico 457 cm⁻¹ muy pronunciado respecto al resto de catalizadores. En el caso del catalizador NiO/ γ -Al₂O₃ se observó claramente el desplazamiento Raman respecto al óxido de níquel(II) másico.

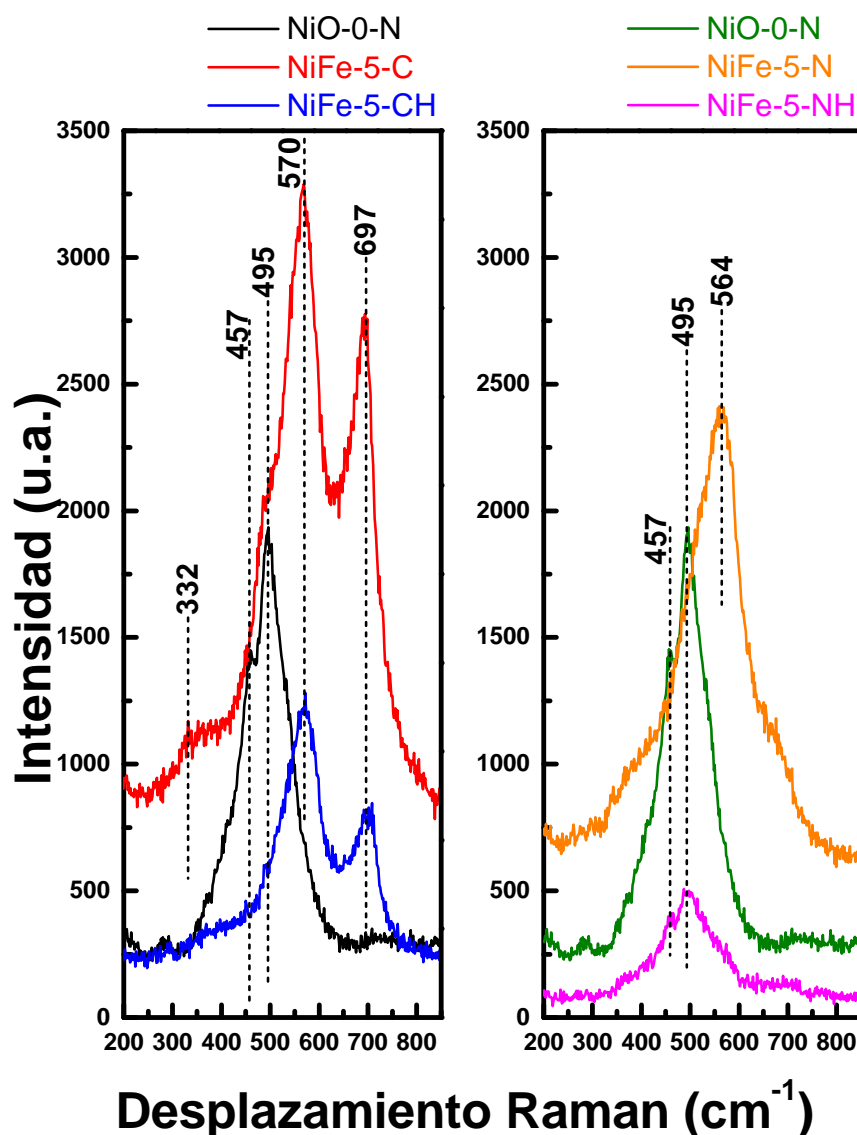


Figura 3.35: Espectros Raman de los catalizadores Ni-Fe con diferentes métodos preparación y con diferentes precursores.

Además, al añadir Fe a la estructura del óxido de níquel(II) másico con diferentes precursores de hierro como por ejemplo sales de nitratos y cloruros (**Figura (3.35)**) se observó diferencias en las bandas del espectro Raman de estos catalizadores comparando con el óxido de níquel(II) másico atribuyendo a especies como espinelas que se han identificado en los difractogramas de rayos X. Los catalizadores de NiFe-5 preparados con precursores de nitratos presentan desplazamientos con respecto al óxido de níquel(II) másico que solo la banda se desplazó, sin embargo, en el caso de los precursores de cloruros se observó que aparecieron otras bandas en el espectro Raman que correspondieron a la espinela de NiFe_2O_4 . Estos picos fueron $332 (E_g)$, $570 (A_{1g})$ y $697 (A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$. Además, es necesario mencionar que los rangos de $460\text{-}640 \text{ cm}^{-1}$ refleja las regiones octaédricas y $660\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$ refleja la naturaleza tetraédrica de las ferritas(Zhou et al., 2002). Además, con los precursores de cloruro los iones tuvieron el mismo estado de oxidación Ni^{2+} y Fe^{2+} .

El tercer grupo correspondiente a los catalizadores de NiCo-5 se muestra en la **Figura (3.36)** que se observó que cuando se añadió Co al óxido de níquel(II) másico donde los modos vibracionales se modificaron con respecto al óxido de níquel(II) másico como en los catalizadores NiCo-5 con diferentes métodos de síntesis y el catalizador NiCo-5 soportado sobre la gamma alúmina. Además, los números de onda de 531 cm^{-1} (NiCo-5-N), 536 cm^{-1} (NiCo-0.05/ γ - Al_2O_3) y 541 cm^{-1} (NiCo-5-NH) correspondieron a las posiciones octaédricas del óxido de níquel(II) que se ha modificado con la adición de Co y el soporte (gamma alúmina) modificando su contorno químico del enlace Ni-O, entonces se produjo desplazamientos de las bandas.

Por último, los catalizadores NiO, NiO/ γ - Al_2O_3 y NiCo-0.05/ γ - Al_2O_3 (**Figura (3.37)**) se observaron similitudes en los desplazamientos de las bandas entre ellas mismas, sin embargo, se pudo observar la intensidad del catalizador NiCo-0.05/ γ - Al_2O_3 que fue mayor que las demás muestras. Por tal razón, presentaron propiedades diferentes ante el catalizador NiO/ γ - Al_2O_3 en la selectividad a etileno en la reacción de ODH del etano.

3.1.6.2 Espectroscopia láser Raman de los catalizadores soportados

En la **Figura (3.38)**, se presentan los espectros de los catalizadores NiCo- y / γ - Al_2O_3 , donde se presentó la banda característica del NiO a 515 cm^{-1} que fue atribuida al modo estiramiento

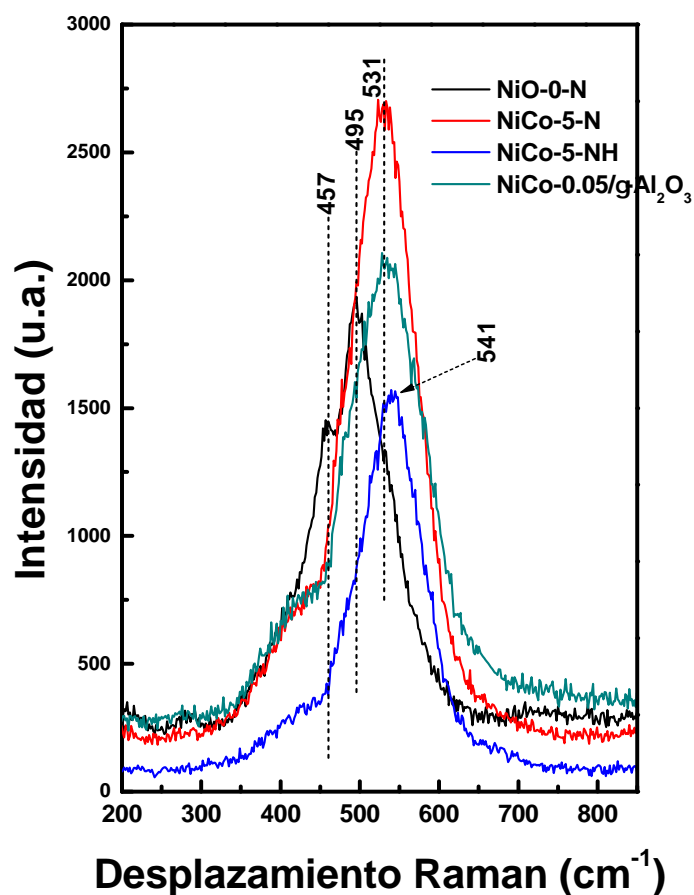


Figura 3.36: Espectros Raman de los catalizadores NiCo-5 con diferentes métodos de síntesis y el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

del Ni-O. Además, se observó que en las muestras soportadas hubo un ligero desplazamiento de la banda respecto del NiO y que esta banda a 719 cm^{-1} , correspondió al modo vibracional de los oxígenos, esto fue prácticamente imperceptible en las muestras soportadas, a diferencia del NiO soportado, debido posiblemente a una doble interacción intermetálica Ni-Co con el soporte que mitigó las vibraciones tensionales del Ni con el oxígeno(Chan and Wachs, 1987).

Además, en la **Figura (3.39)**, se presentaron los espectros Raman de los catalizadores de NiO/AlGa- z - γ -Al₂O₃. Como en el caso anterior la banda a 717 cm^{-1} desaparece en las muestras soportadas, verificándose también una fuerte interacción intermetálica Ni-Ga con la alúmina(Chan and Wachs, 1987).

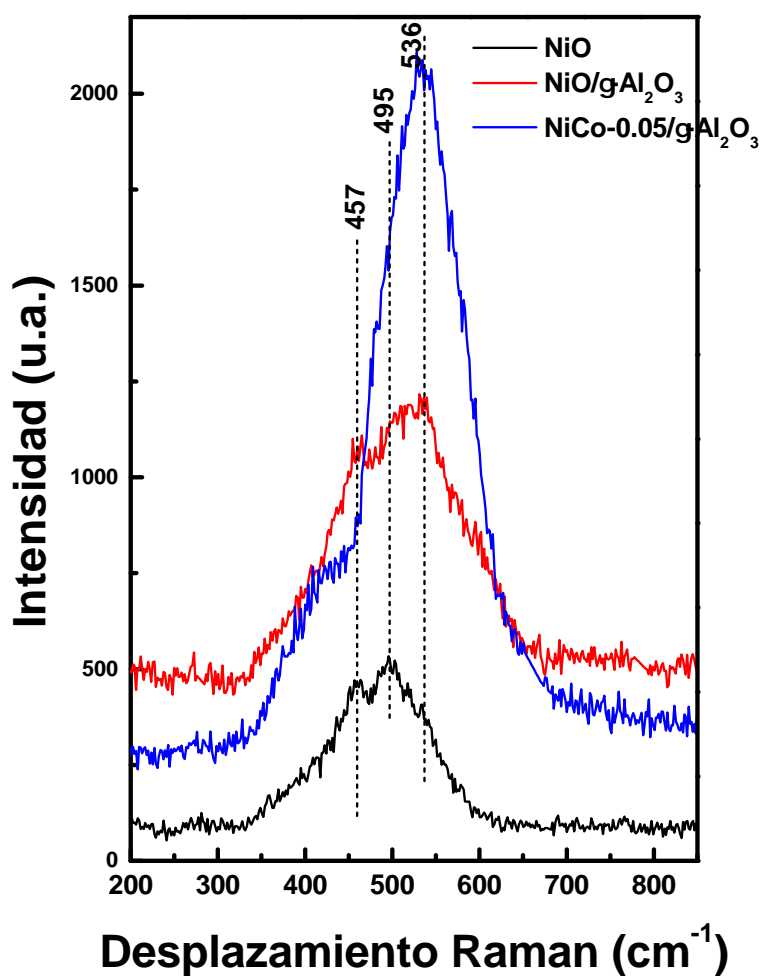


Figura 3.37: Espectros Raman de los catalizadores: NiO, NiO/ γ -Al₂O₃ y NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

En resumen, con la espectroscopia láser Raman se ha comprobado la presencia de una interacción metálica entre los componentes del sistema mixto sobre el soporte.

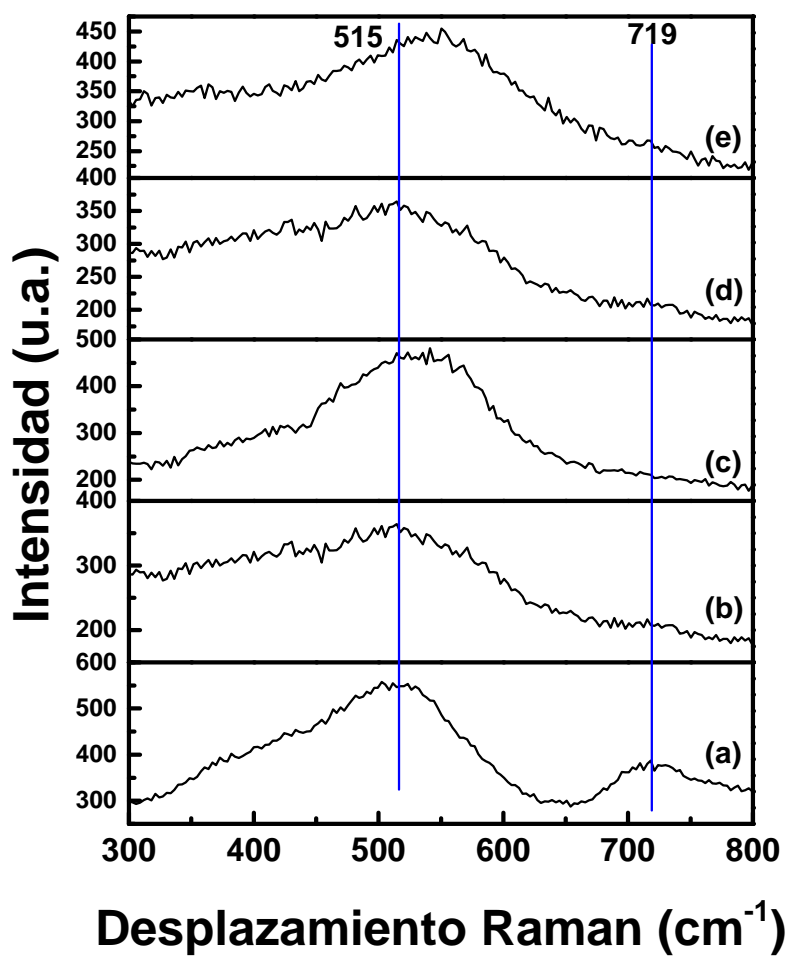


Figura 3.38: Espectros Raman de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ - Al_2O_3 , (c) NiCo-0.05/ γ - Al_2O_3 , (d) NiCo-0.10/ γ - Al_2O_3 y (e) NiCo-0.20/ γ - Al_2O_3 .

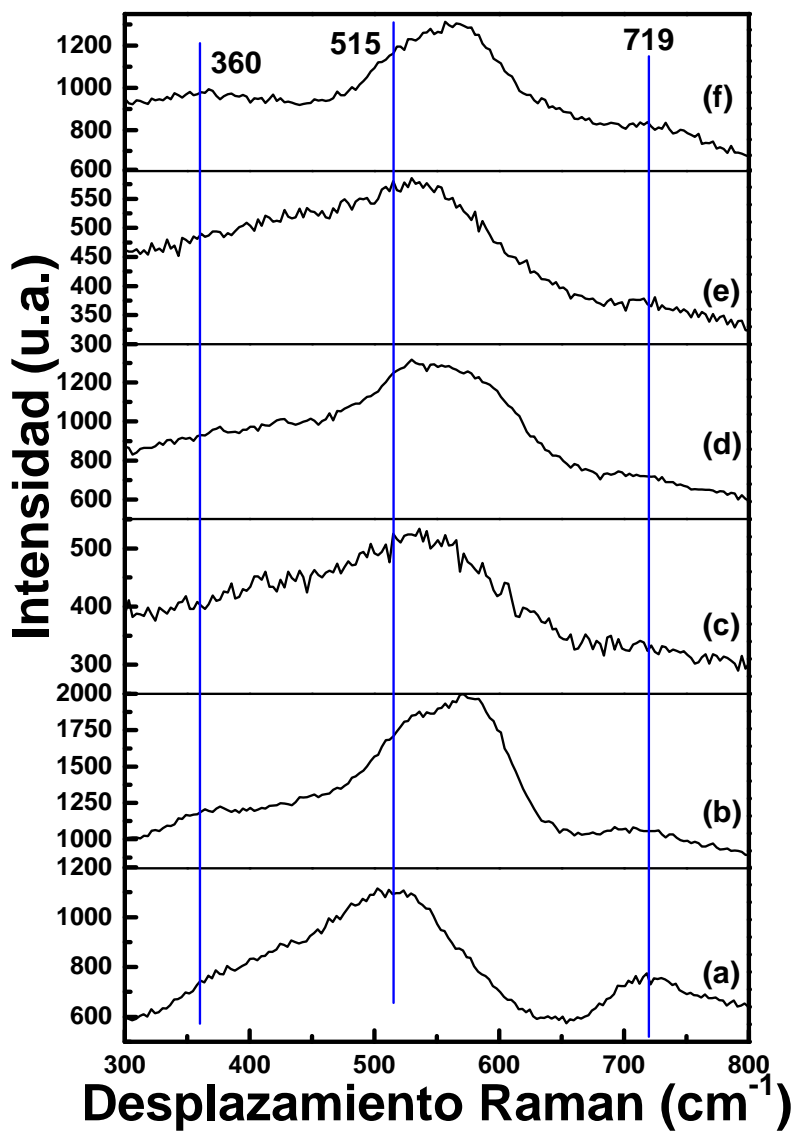


Figura 3.39: Espectros Raman de los catalizadores (a) NiO, (b) NiO/AlGa-0.00- γ - Al_2O_3 , (c) NiO/AlGa-0.05- γ - Al_2O_3 , (d) NiO/AlGa-0.10- γ - Al_2O_3 , (e) NiO/AlGa-0.20- γ - Al_2O_3 y (f) NiO/AlGa-1.00- γ - Al_2O_3 .

3.1.7 Desorción a temperatura programada de O₂ (TPD-O₂)

Las especies involucradas en la superficie del óxido de níquel(II) fueron las siguientes: γ y δ correspondiente a O⁻ y la ε atribuido a la disociación del oxígeno de la red cristalina NiO. Además, las concentraciones de las especies de oxígenos electrofílicos se observaron en la **Tabla (3.9)**. Además, se realizó las proporciones de las especies γ y δ (γ/δ) (**Tabla (3.9)**).

Tabla 3.9: Resultados de las concentraciones de O⁻.

Catalizadores	Masa (g)	γ (μmolO_2 -STP/g)	δ (μmolO_2 -STP/g)	δ/γ
NiO	0.1052	1036	94059	40.4
NiO/ γ -Al ₂ O ₃	0.1031	2328	7691	3.3
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	0.1069	3042	3442	1.1
NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	0.1014	1890	3419	1.8
NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	0.1020	229	12987	56.7
Ni/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃	0.1003	2009	44	2.2×10^{-2}

En el óxido de níquel(II) se pudo observar una alta concentración de especies electrofílicas de oxígeno (δ y γ) y la proporción entre estas (δ y γ) fue 40.4. Por tal razón, este óxido calcinado a 500 °C es un sólido no estequiométrico. En cambio, los óxidos NiO soportados sobre γ -Al₂O₃ presentaron una reducción de estas especies de oxígenos electrofílicos. Esta reducción de especies electrofílicas permitió el incremento de la selectividad a etileno respecto al óxido de níquel(II), como se verá en el capítulo siguiente. Sin embargo, se observó también que el catalizador NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ presentó una alta relación superior respecto al óxido de níquel(II) debido a la presencia de la espinela de Co₃O₄ segregada en el soporte., observado en los patrones de difracción de rayos X. En la **Figura (3.40)** se pudo observar los perfiles de TPD-O₂ de los catalizadores donde el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó el mismo perfil de las especies electrofílicas de oxígenos correspondientes a γ y δ similarmente ocurrió con el catalizador NiO/ γ -Al₂O₃.

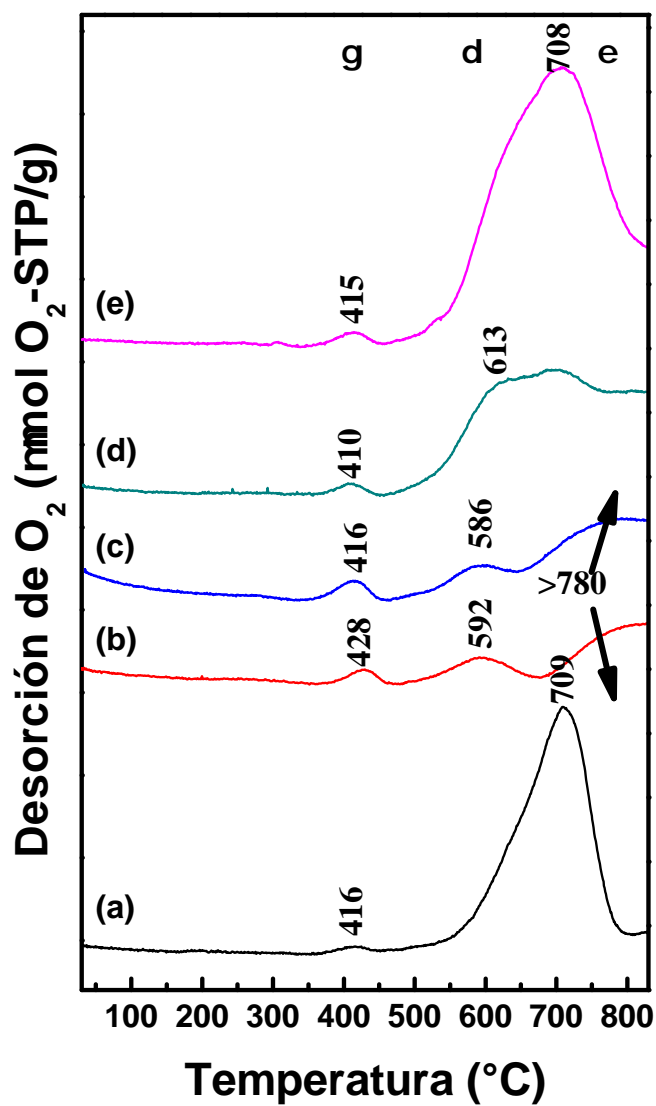


Figura 3.40: Perfiles de TPD-O₂ de los catalizadores (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: 30 mL/min O₂, rampa de temperatura = 15 °C/min, rango de T = 30 a 800 γ -Al₂O₃).

3.1.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los catalizadores analizados por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fueron aquellos preparados por el método hidrotérmal: NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH. Esto fue debido a su mejor comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa del etano.

En la **Figura (3.41)**, se muestran los espectros correspondientes para el Ni2p_{3/2} correspondiente a los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH. Como se observa para el catalizador NiO-0-NH se presentan tres picos importantes que fueron: Ni²⁺ (853.3 eV), satélite I (Sat I, 855.3 eV) y satélite II (Sat II, 860.4 eV). Para los catalizadores NiFe-5-NH y NiCo-5-NH presentaron desplazamientos de las bandas respecto al NiO-0-NH muy probable por el entorno químico que se ha modificado.

En la **Figura (3.42)**, se muestran los espectros de O1s de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH. Para el catalizador NiO-0-NH el espectro XPS presenta dos picos atribuidos a O²⁻ (528.6 eV) y O-H (530.4 eV). En los espectros XPS de los catalizadores NiFe-5-NH y NiCo-5-NH se observan desplazamientos de las energías de ligadura, debido posiblemente a la formación de especies mixtas como NiFe₂O₄ o NiCo₂O₄ verificadas en la espectroscopia láser Raman.

Tabla 3.10: Energías de ligadura para Ni2p_{3/2} de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.

Catalizador	Pico princ. (eV)	Sat I (eV)	Sat II (eV)	Sat I- Pico princ. (eV)	Sat II- Pico princ. (eV)	Ni (%)	O (%)	Fe (%)	Co (%)
NiO-0-NH	853.3	855.3	860.4	2.0	7.1	30.0	69.7	-	-
NiFe-5-NH	854.4	856.4	861.2	2.0	6.8	16.5	67.5	16.0	-
NiCo-5-NH	853.4	855.5	860.8	2.1	7.4	27.9	69.2	-	2.9

En la **Tabla (3.10)** se muestran las energías de ligadura para Ni2p_{3/2} de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH. El óxido de níquel(II) presentó tres picos (Ni2p_{3/2}): 853.3 eV correspondiente al Ni²⁺ y los dos picos satélites de 855.3 (Satélite I) y 860.4

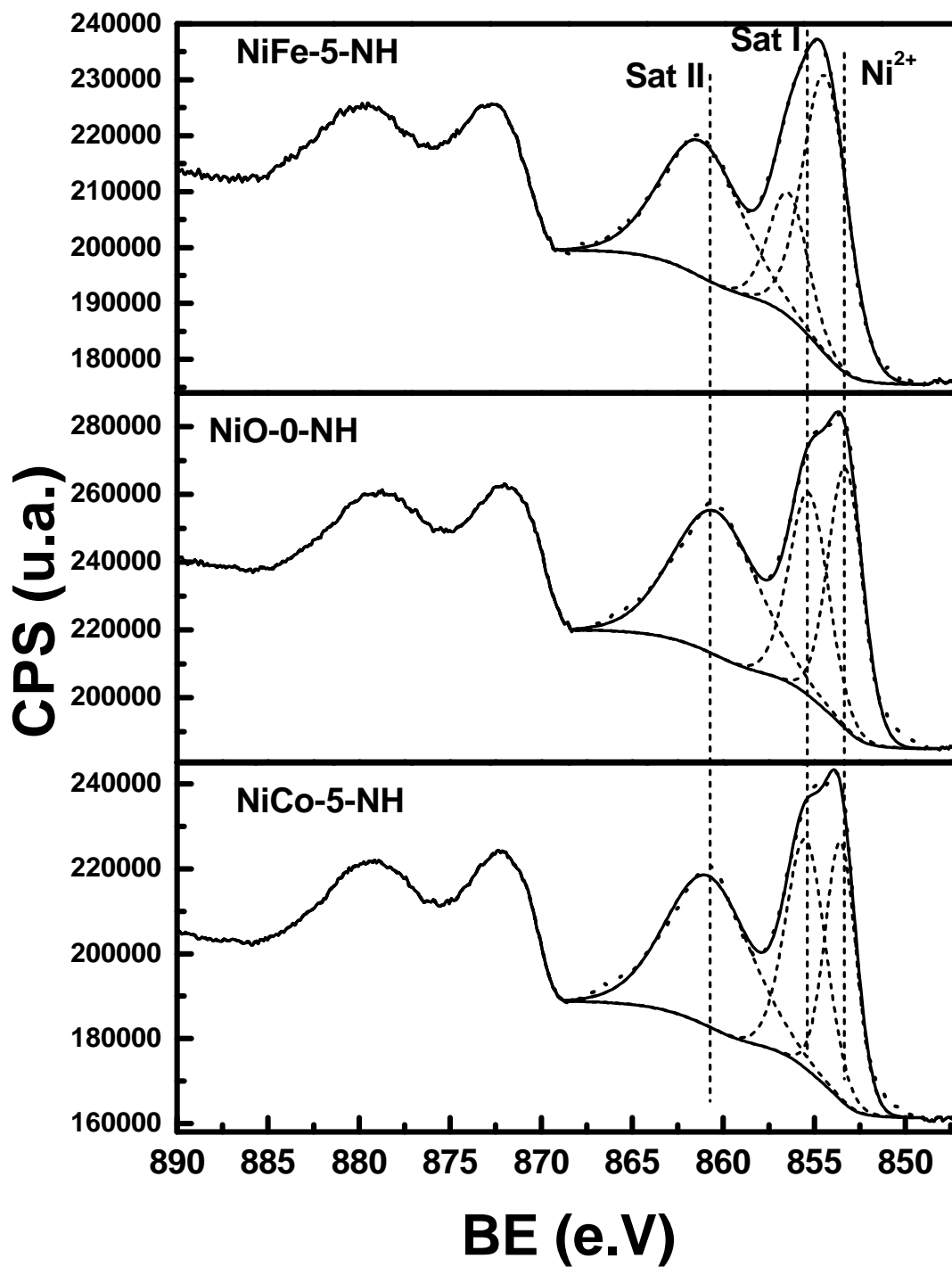


Figura 3.41: Espectros de Ni_{2p_{3/2}} de los catalizadores de NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.

eV (Satélite II). Además, la composición superficial del NiO presentó mayores especies de oxígenos respecto al volumen (**Tabla (2.1)**). Similarmente, esto ocurrió con los demás catalizadores (NiFe-5-NH y NiCo-5-NH). En la **Tabla (3.11)**, las especies nucleofílicas y electrofílicas de oxígeno fueron calculadas con sus respectivas relaciones O_n/O_e . El catalizador NiO-0-NH presentó menor relación de O_n/O_e que fue aproximadamente a 1.

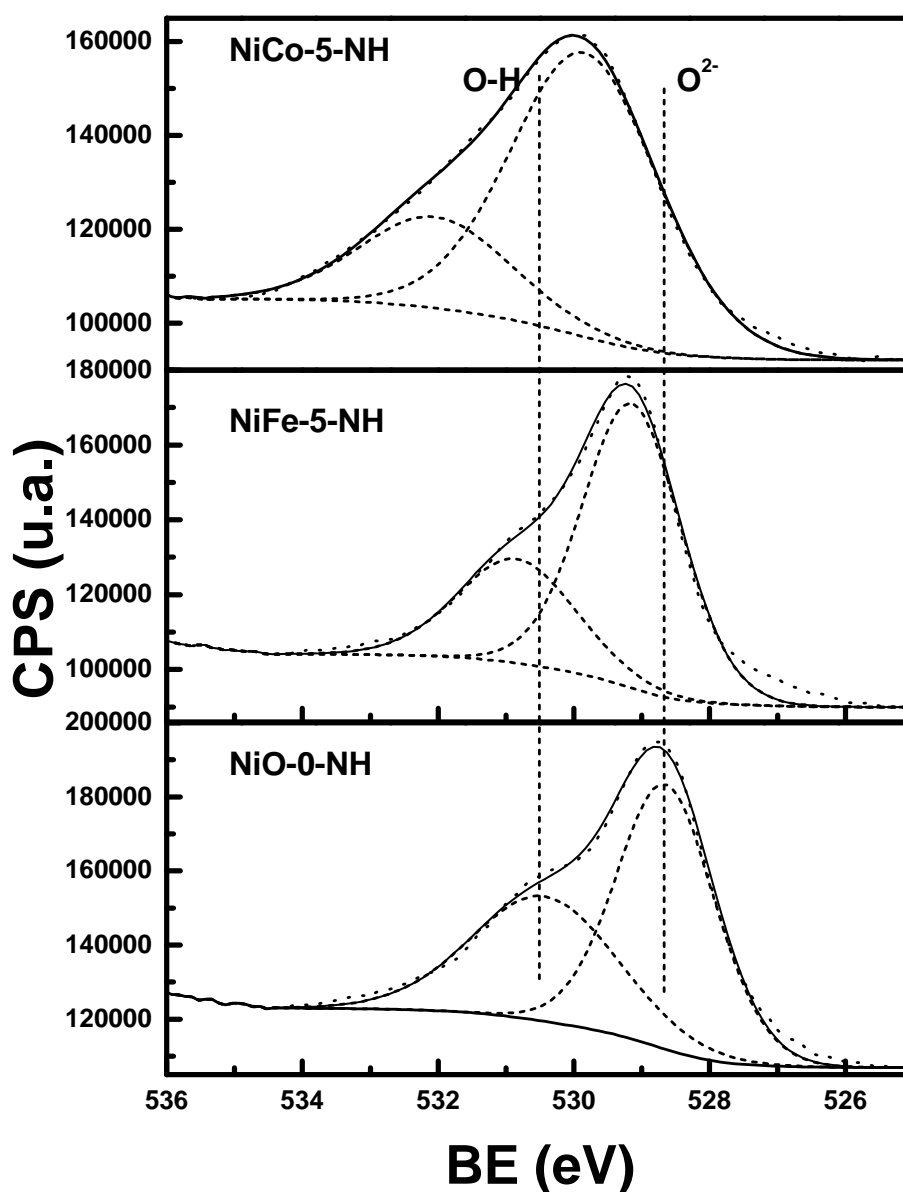


Figura 3.42: Espectros de O1s de los catalizadores de NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.

Tabla 3.11: Energías de ligadura para O1s de los catalizadores NiO-0-NH, NiFe-5-NH y NiCo-5-NH.

Catalizador	O nucleofílico		O electrofílico		O_n/O_e
	BE	%	BE	%	
NiO-0-NH	528.6	58.9	530.4	41.1	1.4
NiFe-5-NH	529.8	75.4	532.1	24.6	3.1
NiCo-5-NH	529.1	69.6	530.8	30.4	2.3

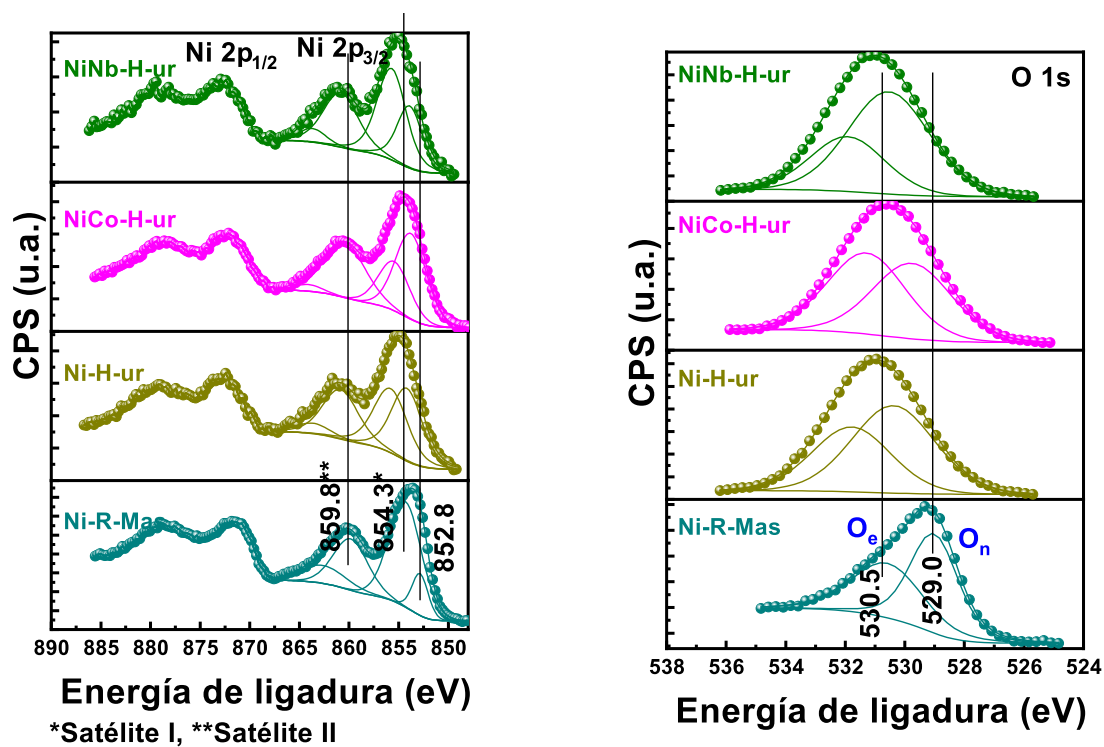
3.1.8.1 Catalizadores basados en óxidos de Ni-Me (Me=Co, Nb) soportado γ -Al₂O₃

La composición química superficial de los catalizadores se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Como se observa en la **Tabla (3.12)**, el catalizador de NiO puro a granel presenta 49.7 % de Ni superficial mientras que en las muestras soportadas Ni-H-ur, NiCo-H-ur y Ni-Nb-ur presentan 9.9, 11 y 8.1 %, respectivamente. . Esto explica las cargas metálicas depositadas sobre el soporte de alúmina, aproximadamente un 30% en peso con respecto a la masa total. La posición del pico principal de Ni 2p_{3/2} en la muestra de NiO a granel se encuentra en 852,8 eV, que es diferente a la de las muestras admitidas (en el rango de 853,7 a 854,2 eV). Esta tendencia se ve confirmada por la posición de los picos de los satélites Sat I y Sat II. Esto podría atribuirse a un entorno químico diferente de los sitios de níquel en los catalizadores a granel y soportados **(3.43a)**. El origen de los picos de los satélites fue muy bien discutido por (Solsona et al., 2011) relacionándolos con la presencia de especies de Ni²⁺, Ni²⁺-OH o vacantes de Ni²⁺. Es de destacar el cambio a mayores energías de enlace de energía (BE) del pico principal de Ni 2p_{3/2} en el caso de catalizadores de níquel soportado, probablemente debido a la interacción metal-soporte. Además, la diferencia Δ Sat I-Main pico es superior a 1,5 eV en muestras compatibles con un máximo de 1,8 eV en NiNb-H-ur, que representa el grado de repulsión electrónica en la última muestra (Van-Veenendaal and Sawatzky, 1993). La posición del Nb es posiblemente octaédrica como la posición del átomo más expuesto en el catalizador, lo que puede jugar un papel muy importante en el comportamiento de selectividad hacia el etileno.

Los espectros de O 1s para todas las muestras **(3.43b)** muestran 2 tipos de oxígeno: especies

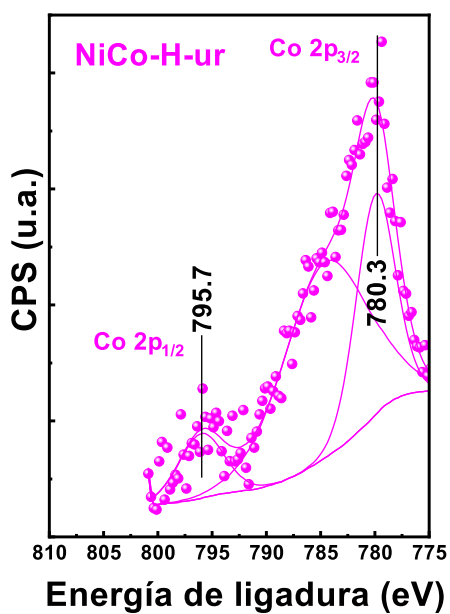
de oxígeno nucleófilo (O_n) correspondientes a O^{2-} (oxígeno reticular) y especies de oxígeno electrofílico (O_e) correspondientes a O^{2-} , O^- o especies hidroxilo (Biesinger et al., 2009, 2011) La naturaleza de las especies de oxígeno se ha relacionado con la selectividad hacia el etileno, de forma que el predominio de especies nucleófilas suele estar ligado a una mayor formación de productos de oxidación parcial o deshidrogenación, como el etileno. Para estas muestras, cuanto mayor sea la energía de unión de O1s, se espera una mayor selectividad hacia el etileno (Hurtado-Cotillo et al., 2020). De hecho, el valor máximo de BE de O 1s (530,5 eV) lo alcanza la muestra NiNb-H-ur, que es la que presenta mayor selectividad al etileno, como se verá más adelante. Por otro lado, la relación entre O_n , y las especies O_e (O_n/O_e) muestra un comportamiento interesante en muestras mixtas que contienen Nb con una magnitud de 2,04, que es la máxima obtenida por todos los catalizadores estudiados en este trabajo. Esto probablemente se deba a la incorporación de átomos de Nb en el marco de NiO, como se observa en el análisis XRD y TPR.

Por otro lado, la desconvolución de los espectros XPS de la muestra que contiene NiCo muestra dos picos correspondientes a Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$ a 780,3 y 795,7 eV, respectivamente (3.43c). Estos picos indican la presencia de óxidos de cobalto con estados de oxidación de +2 o +3 especies (Cabrera-German et al., 2016). De manera similar, al catalizador basado en NiCo, la muestra que contiene NiNb también presenta dos picos en posición de 207,5 y 210,4 eV atribuidos a Nb $3d_{5/2}$ y Nb $3d_{3/2}$, respectivamente (3.43d). Es necesario mencionar que el Nb solo se encuentra como especie Nb^{+5} , como consecuencia del procedimiento de calcinación en la preparación de catalizadores. Además, el análisis de la composición atómica del contenido de Nb y Co en la mayor parte de la muestra admitida se determinó mediante análisis EDX (Tabla (3.13)). En comparación con una proporción análoga de contenido de Nb y Co sobre los resultados superficiales entre 0,0375 y 0,0486, y en masa, se obtuvo de la Tabla (3.13), 0,032 para Nb y 0,058 para Co, por lo que los dopantes metálicos están bien dispersos sobre la superficie.

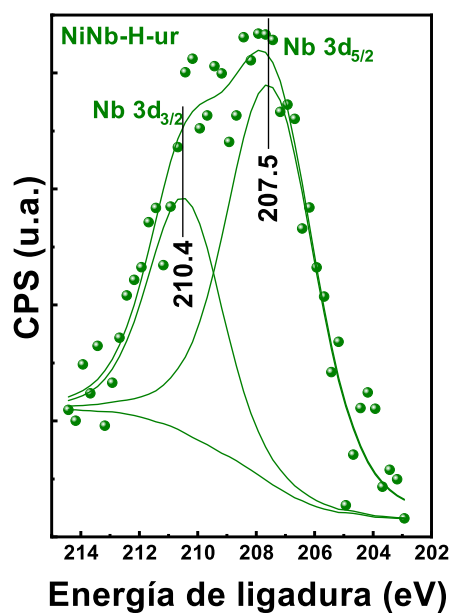


(a)

(b)



(c)



(d)

Figura 3.43: XPS spectra of supported NiO-based catalysts: (3.43a) Ni 2p_{3/2}; (3.43b) O 1s; (3.43c) Co 2p; and (3.43d) Nb 3d.

Tabla 3.12: Energías de ligaduras de Ni 2p_{3/2}, O 1s de las muestras preparadas.

Catalizador	Ni 2p _{3/2}					O 1s						
	PP (eV)	Sat I (eV)	Sat II (eV)	Δ Sat I-PP (eV)	Δ Sat II-PP (eV)	%	Red (eV)	BE (eV)	%(On)	BE (eV)	%(Oe)	Hidroxiilos %
Ni-R-Mas	852.8	854.3	859.8	1.5	7.0	49.7	529.0	55.5	530.5	44.5	50.3	1.25
Ni-H-ur	854.2	855.8	860.8	1.6	6.6	9.9	530.3	58.7	531.7	41.3	54.7	1.42
NiCo-H-ur	853.7	855.4	860.4	1.7	6.7	11.7	529.7	48.5	531.2	51.6	54.5	0.94
NiNb-H-ur	853.9	855.7	860.8	1.8	6.9	8.1	530.5	67.1	531.9	32.9	54.0	2.04

PP: Pico principal

Sat: Satélite

BE: Energía de ligadura

Tabla 3.13: Energías de ligadura de Nb 3d_{5/2} y Co 2p_{3/2} de las muestras preparadas. Composición de los catalizadores superficial y másico.

Muestra	Nb 3d _{5/2}		Co 2p _{3/2}		%w/w Co		%w/w Nb		Relación molar (Me/Ni+Me)		
	PP (eV)	XPS	PP (eV)	XPS	SEM/EDX	XPS	SEM/EDX	SEM/EDX	Nominal	SEM/EDX	XPS
Ni-R-Mas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni-H-ur	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiCo-H-ur	-	-	780,3	0,6	1,6	-	-	-	0,05	0,058	0,049
NiNb-H-ur	207,5	0,5	-	-	-	-	1,3	-	0,05	0,032	0,038

3.1.9 Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula se realizó el análisis TEM. Las micrografías correspondientes a los catalizadores NiO, NiO/ γ -Al₂O₃ y NiCo-5/ γ -Al₂O₃ se muestran en la **Figura (3.44)**. Como se puede observar el tamaño de partícula disminuye en los catalizadores soportados NiO/ γ -Al₂O₃ y Ni-Co-5/ γ -Al₂O₃ respecto al catalizador másico NiO casi en 3 veces de 45 a 16 nm. Este patrón se observó con los demás catalizadores soportados respecto a sus correspondientes catalizadores masicos, por lo que el soporte cumplió su rol de dispersor de la fase activa.

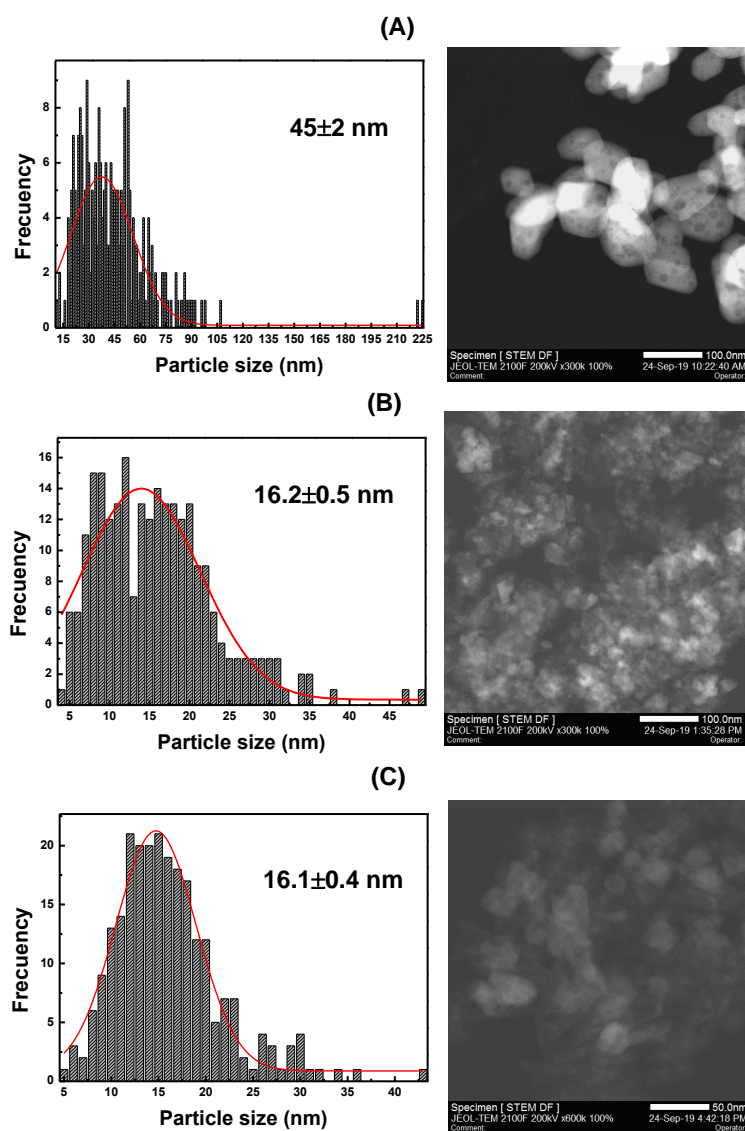


Figura 3.44: Micrografías correspondientes a los catalizadores (A) NiO a escala de 100 nm, (B) NiO/ γ -Al₂O₃ a escala de 100 nm y NiCo-5/ γ -Al₂O₃ a escala 50 nm.

3.2 Test catalítico

3.2.1 Test catalítico de los catalizadores máscicos de Ni-Fe y Ni-Co

Los catalizadores máscicos de Ni-Fe y Ni-Co fueron testeados catalíticamente en un reactor de lecho fijo. En la **Figura (3.45)** se mostró las conversiones en función de la temperatura.

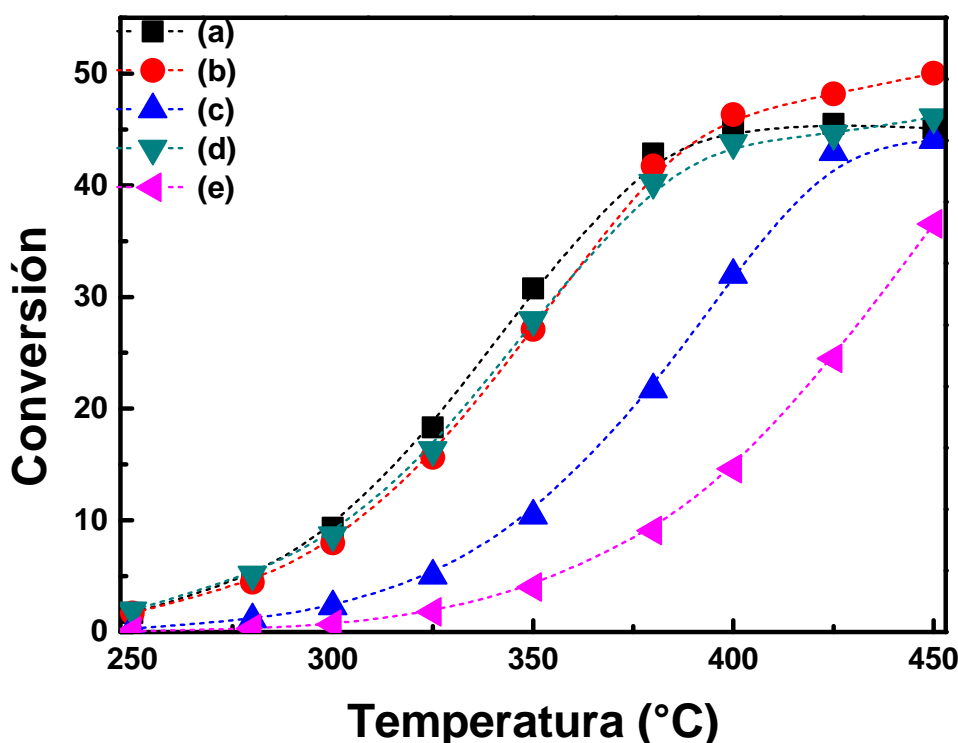


Figura 3.45: Conversión en función de la temperatura de los catalizadores: (a) NiO-0-N, (b) NiO-0-NH, (c) NiFe-5-NH, (d) NiCo-5-NH y (e) NiFe-5-CH.

Los catalizadores NiO-0-N, NiO-0-NH y NiCo-5-NH presentaron altas conversiones respecto a los catalizadores NiFe-5-NH y NiFe-5-CH. Además, estos catalizadores activos presentaron mayor tamaño de cristalita (23-33 nm). En cambio, los menos activos presentaron menor tamaño de cristalita (14-22 nm). Asimismo, el parámetro de red del NiO para los más activos se ha contraído respecto a los menos activos que se expandieron su parámetro de red (**Tabla (3.2)**). Además, en el caso de las propiedades reductoras, los catalizadores máscicos presentaron temperaturas máximas de reducción menores de 358 °C o sea presentaron mayor reducibilidad que los soportados, por lo general estos catalizadores fueron muy

activos al ODH del etano. Además, en los espectros LRS se mostró la presencia de especies espinela como NiFe_2O_4 (**Figura (3.35)**) que contribuyeron en la conversión del etano como también la mayor distancia de energía de ligadura de los catalizadores entre el pico principal $\text{Ni}2p_{3/2}$ respecto con el pico satélite II, relacionada con mayor interacción metal-soporte (Solsona et al., 2011). Esta diferencia energética fue menor en los catalizadores sintetizados por el método hidrotérmal, por los que presentaron menor actividad.

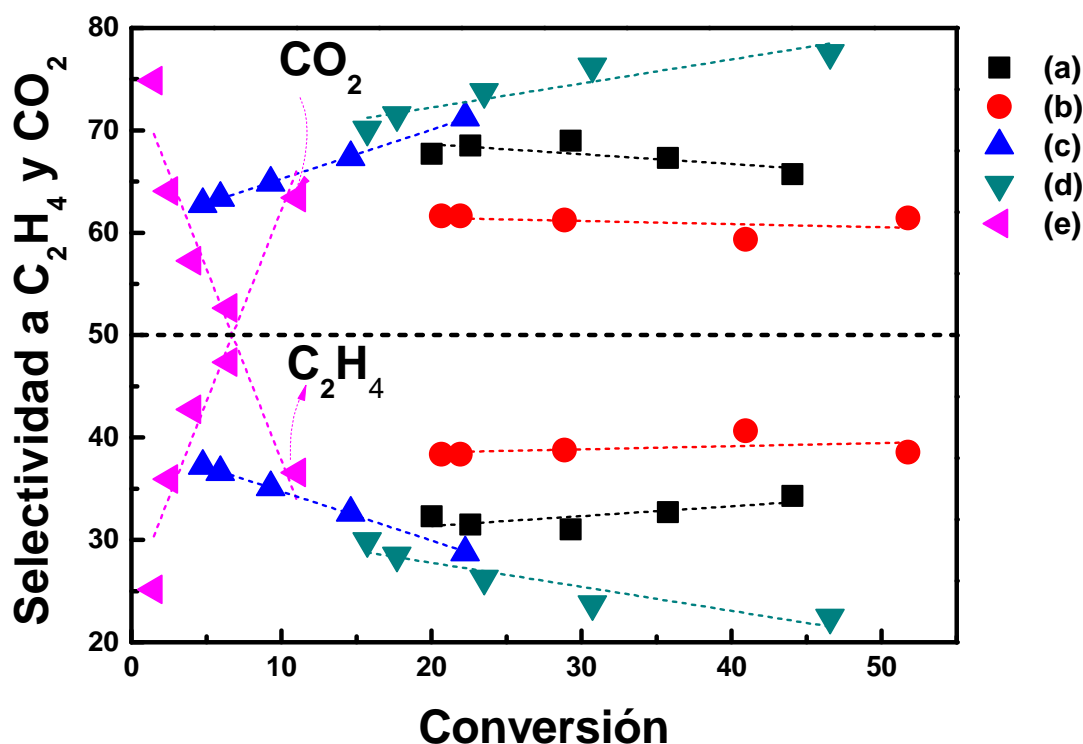


Figura 3.46: Selectividad a etileno y CO_2 en función de la conversión de etano de los catalizadores: (a) NiO-0-N , (b) NiO-0-NH , (c) NiFe-5-NH , (d) NiCo-5-NH y (e) NiFe-5-CH .

En la **Figura (3.46)** se muestran las selectividades a etileno y dióxido de carbono de los catalizadores másicos. En general los catalizadores másicos NiO-0-NH y NiO-0-N presentaron buena selectividad a etileno, 40 y 35% respectivamente, en un rango de conversiones de 20 a 50% de conversión. En el caso del catalizador NiO-0-NH , preparado por hidrotérmal (**Tabla (3.2)**), el tamaño de partícula disminuyó a 23 nm en relación al preparado por precipitación (28nm). Además, las especies de oxígeno electrofílico en el catalizador NiO-0-NH disminuyeron (**Tabla (3.10)**), mejorando la selectividad a etileno. A diferencia de los anteriores, los catalizadores másicos NiFe-5-NH y NiCo-5-NH (ambos preparados por

hidrotermal) presentaron una disminución de la selectividad a etileno con el aumento de la conversión. Parece que los iones de Fe y Co átomos en estos catalizadores enriqueció la población de oxígenos electrofílicos, que se verificó con el aumento de la selectividad a CO₂ en el rango de conversiones estudiados. Sin embargo, el catalizador másico NiFe-5-CH aumentó rápidamente de selectividad a etileno en un de rango de concentraciones de 0 a 10%. En este caso el método hidrotermal se realizó a través del oxalato amónico.

En la **Tabla (3.14)** se presentan los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a etileno de los catalizadores másicos. Como se observa de la **Tabla (3.14)** los catalizadores másicos más eficientes fueron los basados en NiO. Debido al comportamiento observado por los catalizadores mixtos másicos respecto a la selectividad a etileno, se prepararon los catalizadores soportados sobre alúmina para mejorar la eficiencia catalítica sobre la bases de la dispersión de la fase activa.

Tabla 3.14: Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de los catalizadores másicos de Ni-Fe y Ni-Co a 350 a 400 °C. (Condiciones: W = 0.48 g.s/mL, masa de 100 a 200 mg y flujo de 12.5 a 25 mL/min)

Catalizador	350 °C			400 °C		
	X(%)	S(%)	R(%)	X(%)	S(%)	R(%)
NiO-0-N	30.7	35.5	10.9	44.9	39.4	17.7
NiO-0-NH	27.1	39.3	10.6	43.4	43.4	20.1
NiFe-5-NH	10.4	37.4	3.9	32.0	35.3	11.3
NiCo-5-NH	27.9	22.5	6.3	43.8	25.3	11.1
NiFe-5-CH	4.0	62.6	2.5	14.6	48.0	7.0

3.2.2 Test catalítico del NiO/ γ -Al₂O₃

Primeramente, para el estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores soportados se estudió el efecto del del agente precipitante: NH₃ 1M, KOH 1M y Na₂CO₃ 1M.

3.2.2.1 Efecto del agente precipitante usado en la preparación de catalizadores

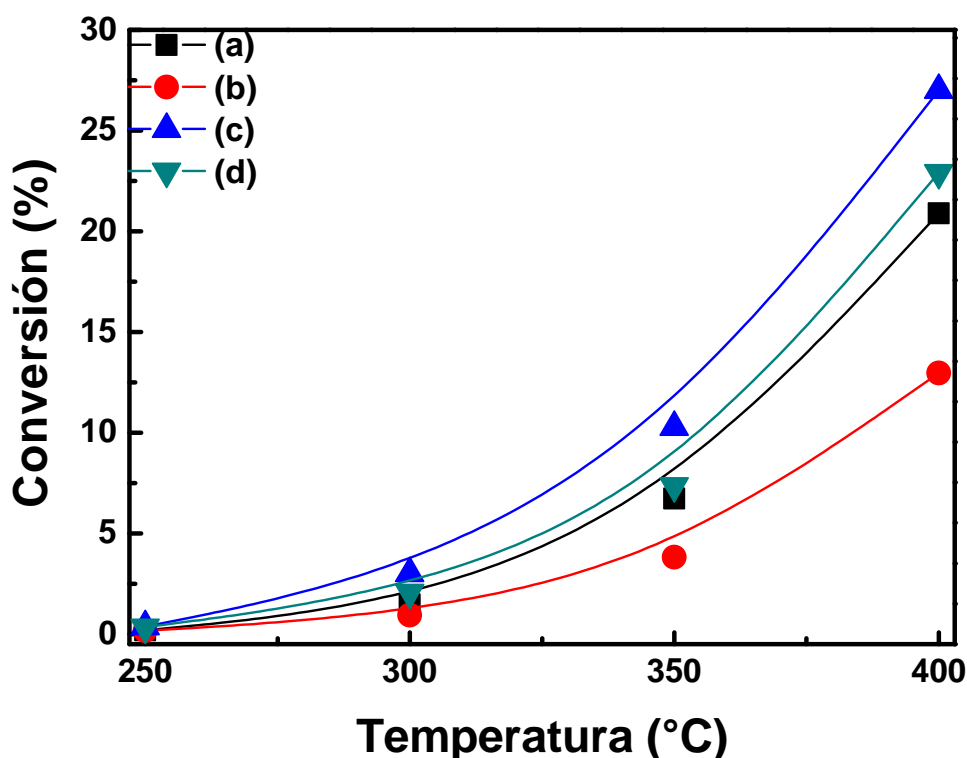


Figura 3.47: Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/ γ -Al₂O₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO-NH₃, (b) NiO-NH₃-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiO-KOH-0.00/ γ -Al₂O₃ y (d) NiO-Na₂CO₃-0.00/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y el rango de T = 250-400 °C)

En la **Figura (3.47)**, se puede observar que el catalizador NiO-KOH-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó mayor actividad (~27%), esto posiblemente el óxido de potasio produzca dióxido y monóxido de carbono (CO_x) facilitando la oxidación. Además, se observa para el catalizador NiO-Na₂CO₃-0.00/ γ -Al₂O₃ un caso similar por el alcalino presente (Na₂O). Sin embargo, para el catalizador NiO-NH₃-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó menor conversión respecto a las demás catalizadores posiblemente debido a la presencia de la fase del óxido de níquel(II) que se encontró

dispersada sobre el soporte. Entonces, se puede inferir que al utilizar como agente precipitante bases fuertes, mayores conversiones se obtiene. En la **Figura (3.48)**, se presenta la selectividad del óxido de níquel soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes agentes precipitantes. El que presentó mayor selectividad a etileno fue el catalizador $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido probablemente al enriquecimiento con especies de satellite I correspondiente a $\text{Ni } 2p_{3/2}$, que se observó en el espectro XPS (**Figura (3.41)**).

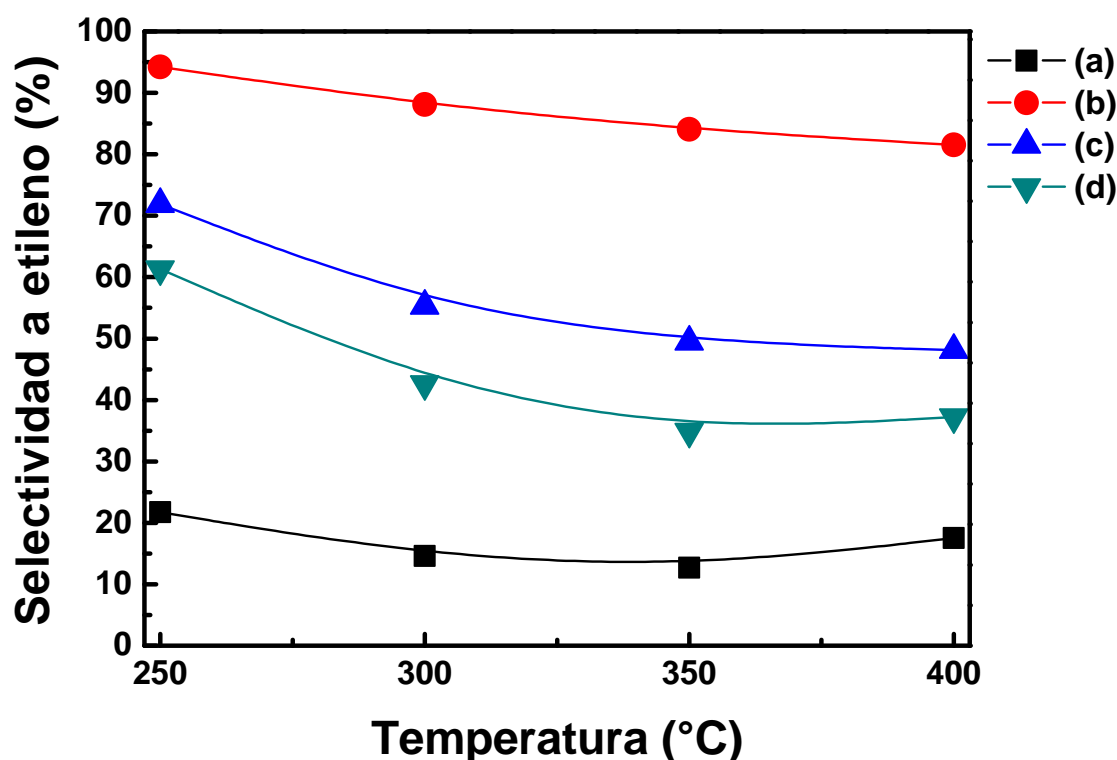


Figura 3.48: Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO , (b) $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiO-KOH-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (d) $\text{NiO-Na}_2\text{CO}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones: $W/F = 0.48$ g.s/mL, $W = 400$ mg, $F = 50$ mL/min y el rango de $T = 250\text{-}400$ °C)

En la **Figura (3.49)** se presenta la selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores basados en NiO soportados preparados con diferentes agentes precipitantes. Se observa que el efecto de los agentes precipitantes en la selectividad a etileno fue significativo, por ejemplo los catalizadores preparados con bases fuertes como KOH y Na_2CO_3 se obtuvo alrededor de 35 a 50 % de selectividad a etileno. En cambio, para catalizador preparado con el agente precipitante como NH_3 (base débil) presenta una selectividad a etileno más alta que sus contrapartes, como se observó también en la **Figura (3.48)**. Por la pendiente

negativa de la recta correspondiente al catalizador $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se puede afirmar que el etileno se quema produciendo CO o CO_2 . En los demás casos con pendiente positiva, el etileno permanece sin quemarse, por esto, estos catalizadores a pesar de tener menor selectividad a etileno que la muestra $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden considerarse una buena alternativa para obtener buenos catalizadores selectivos a etileno de manera sostenida.

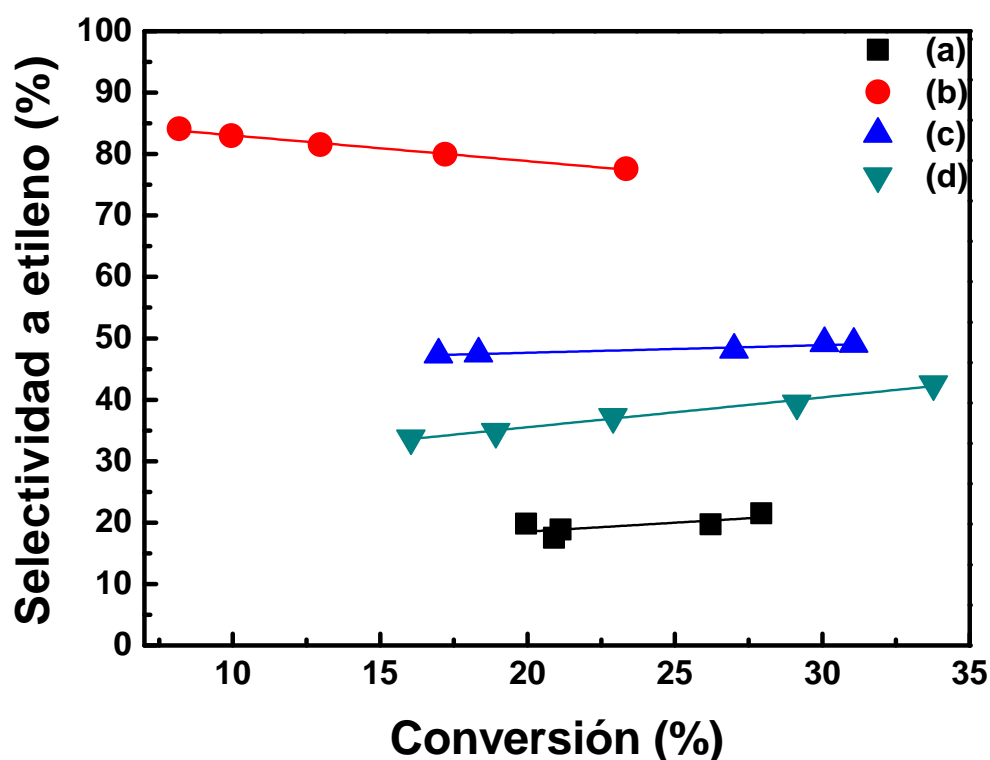


Figura 3.49: Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO , (b) $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiO-KOH-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (d) $\text{NiO-Na}_2\text{CO}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones: $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ y rango de $W/F = 0.31.9\text{ g.s/mL}$)

Los catalizadores presentaron una amplia ventana de conversión desde 8 a 35 % donde el catalizador $\text{NiO-Na}_2\text{CO}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tuvo la mayor conversión (35 %) y la menor selectividad a etileno (40 %). Además, el catalizador $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó la menor conversión (8 %) y la mayor selectividad a etileno (80 %).

En la **Figura (3.50)**, se observa el rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores basados en NiO soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{NiO-NH}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-KOH-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO-Na}_2\text{CO}_3\text{-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El catalizador $\text{NiO-KOH-0.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

presentó mayor rendimiento a etileno (14 % a la temperatura de 400 °C), aunque este catalizador tiene muy baja selectividad a etileno pero una alta conversión por presentar el óxido de potasio en el volumen del catalizador. Sin embargo, el catalizador NiO-NH₃-0.00/γ-Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno aunque con conversiones menores al 22%, mientras los demás con conversiones del 25 al 35% (**Figura (3.49)**).

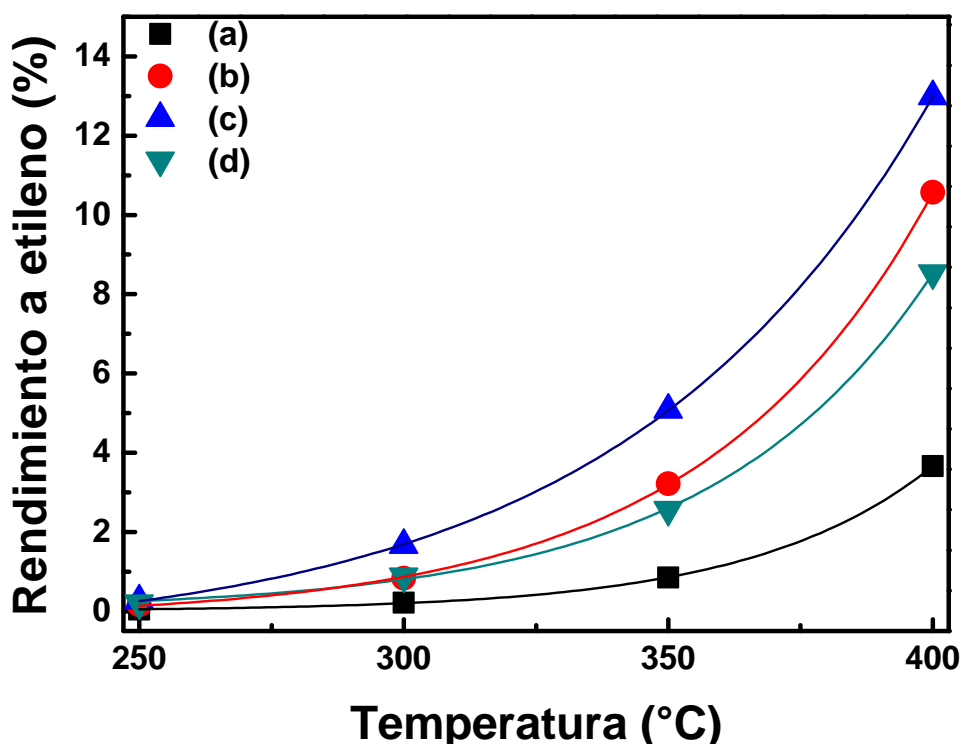


Figura 3.50: Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/γ-Al₂O₃ a diferentes agentes precipitantes, (a) NiO, (b) NiO-NH₃-0.00/γ-Al₂O₃, (c) NiO-KOH-0.00/γ-Al₂O₃ y (d) NiO-Na₂CO₃-0.00/γ-Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y el rango de T = 250-450 °C)

Además, se realizó el cálculo de las energías de activación para cada catalizador donde se consideró la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$r \simeq A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.25)$$

Donde r es la velocidad de conversión. A es constante pre-exponencial y E_a -energía de activación. La **Ecuación (3.25)** expresa la ecuación de Arrhenius. La linealización de la

ecuación anterior es la siguiente:

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.26)$$

El cálculo de r considerando un reactor de lecho fijo con W (g) de catalizador, con F , flujo de alimentación (en L/min), $[C_2H_6]$, concentración inicial del etano (en ppmV) y condiciones normales (CN) en el flujo de alimentación, es la siguiente:

$$r = \frac{f \times F \times [C_2H_6]}{22.4 \times 60 \times W} \times 10^{-6} \quad (3.27)$$

Donde f es la fracción de la conversión para cada temperatura. Al simplificar todo resulta como unidades finales $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Dixon, 1970).

En la **Tabla (3.15)**, se presentan los resultados de las energías de activación de loa catalizadores basados en NiO(II) soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.15: Resultados de las energías de activación.

Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)
NiO	87.9
NiO-NH ₃ -0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	81.9
NiO-KOH-0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	78.0
NiO-Na ₂ CO ₃ -0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76.8

El cálculo de la energía de activación se realizó considerando conversiones que no excedieran el 30% debido a que en estas condiciones se consigue régimen cinético de la reacción. Los catalizadores con menores energía de activación, NiO-KOH-0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiO-Na₂CO₃-0.00/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron los más activos en la deshidrogenación oxidativa del etano.

3.2.3 Test catalítico de la serie NiFe- x/γ -Al₂O₃

La actividad catalítica de la serie del NiFe- x/γ -Al₂O₃ se presenta en la Figura 66. El orden decreciente de la conversión según la **Figura (3.51)** es NiFe-0.00 > NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ > NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ \geq NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃.

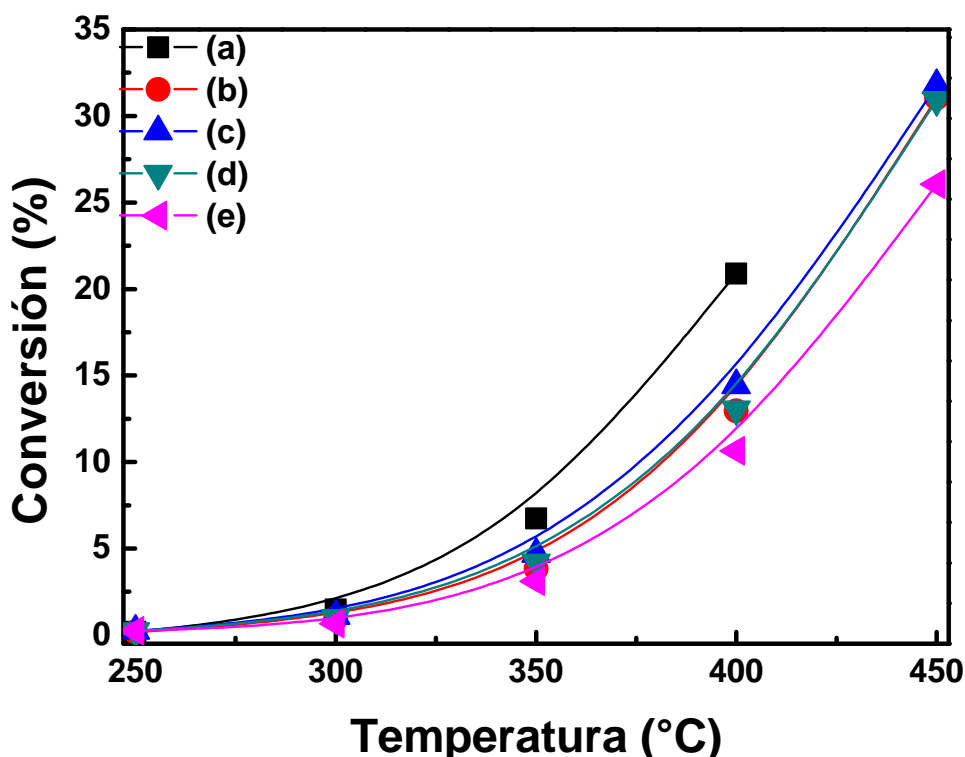


Figura 3.51: Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiFe- x/γ -Al₂O₃, (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

Se observa que los catalizadores con mayor contenido de hierro tuvieron mayor conversión, excepto el óxido de níquel(II) másico quien tuvo la mayor conversión que los catalizadores soportados. En el caso del NiO másico la conversión fue afectada por la presencia de oxígenos electrofílicas que facilitan la oxidación total pero con baja selectividad a etileno. Este resultado se evidenció con los perfiles de TPR-H₂ (**Figura (3.27)**) donde el óxido de níquel(II) presentó una menor temperatura de reducción respecto a los catalizadores soportados actuando mejor como agente oxidante gracias a la mayor presencia de oxígenos electrofílicos (Heracleous et al., 2005; Savova et al., 2010; Heracleous et al., 2007). También fue

posible evidenciarlo con el análisis TPD-O₂, (**Figura (3.40)**) en el cual el NiO presentó la mayor cantidad de oxígeno desorbido por la presencia de oxígenos electrofílicos.

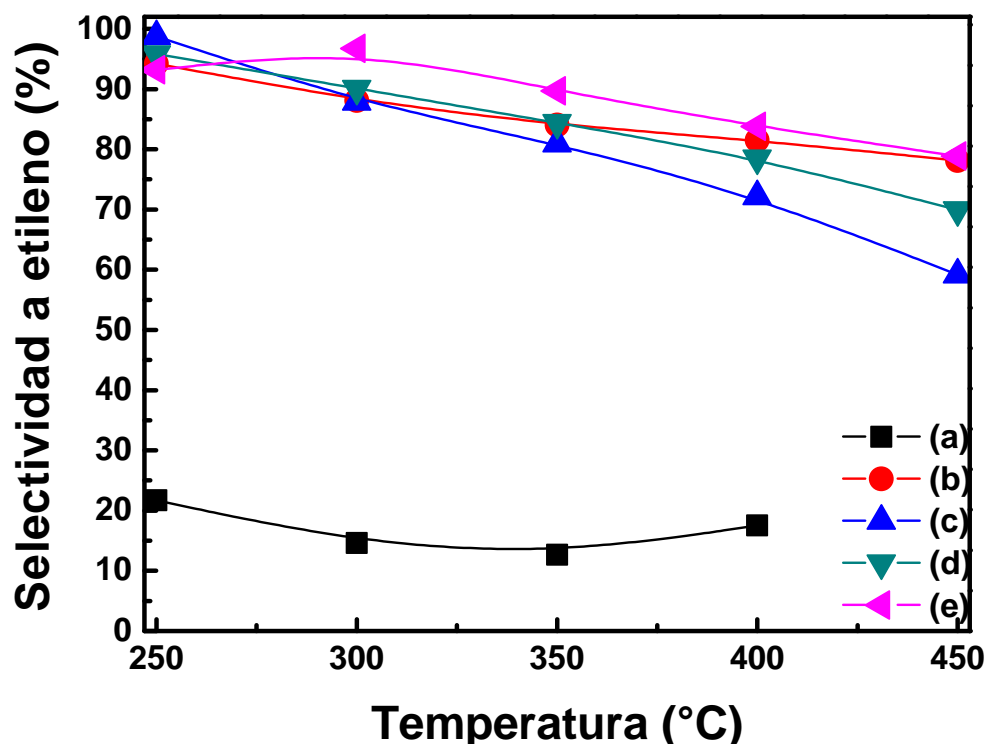


Figura 3.52: Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiFe- x/γ -Al₂O₃, (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

La **Figura (3.52)** muestra la selectividad a etileno en función de la temperatura de las muestras que tuvieron el siguiente orden decreciente NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ \geq NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ > NiFe-0.00. El óxido de níquel(II) másico presentó una alta conversión pero con baja selectividad a etileno, que confirma lo mencionado anteriormente. Sin embargo, el óxido de Ni soportado, NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, presentó una alta selectividad (>80%) lo que justifica la aplicación del soporte en la mejora sustancial de la selectividad a etileno.

Además, en la **Figura (3.53)** se observa que el catalizador NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ presenta una selectividad a etileno aun mayor que el Ni másico y los demás catalizadores soportados posiblemente debido a la introducción del Fe³⁺ a la red del óxido de níquel permitiendo la reduc-

ción de especies de oxígenos electrofílicas, como se observó en el TPR-H₂ (**Figura (3.27)**) (Heracleous et al., 2007). Además, la tendencia de que la selectividad disminuya cuando se incrementa la temperatura es debido a las reacciones en paralelo que se dan respecto a la oxidación total, es decir, la competencia entre la oxidación parcial a etileno y a CO_x se hace más intensa, por ello la selectividad a etileno decrece al aumentar la temperatura.

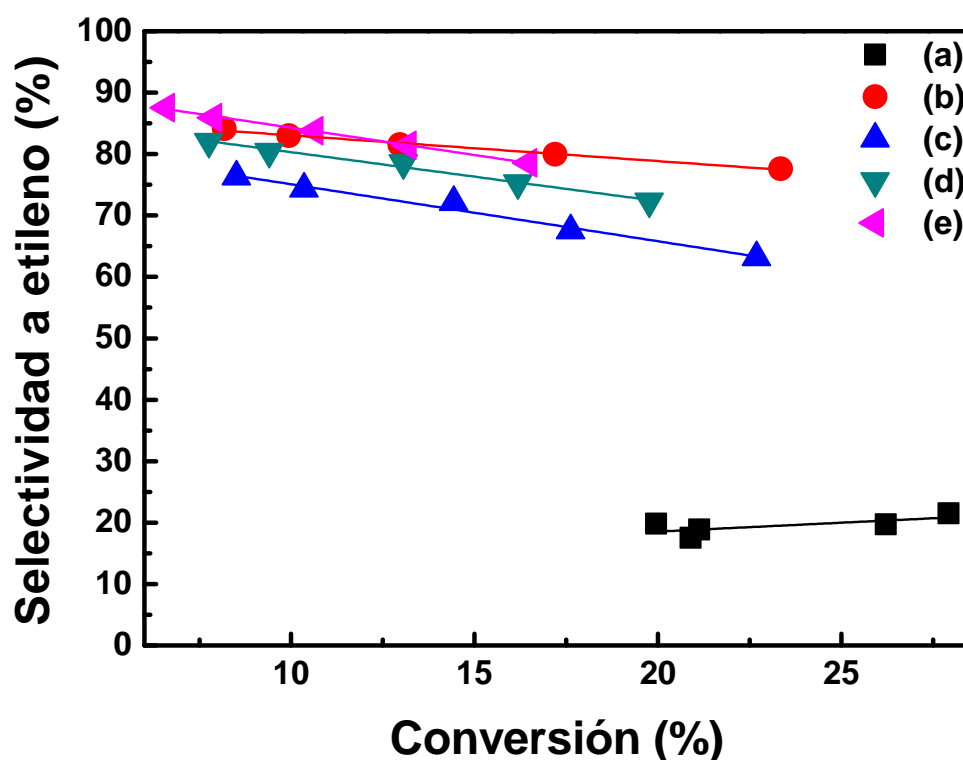


Figura 3.53: Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiFe-*x*/γ-Al₂O₃, (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/γ-Al₂O₃, (c) NiFe-0.20/γ-Al₂O₃, (d) NiFe-0.10/γ-Al₂O₃ y (e) NiFe-0.05/γ-Al₂O₃. (Condiciones: T = 400 °C y rango de W/F = 0.3-1.9 g.s/mL)

En la **Figura (3.53)**, el orden decreciente de la selectividad a etileno en función de la conversión es el siguiente: NiFe-0.05/γ-Al₂O₃ ≥ NiFe-0.00/γ-Al₂O₃ > NiFe-0.10/γ-Al₂O₃ > NiFe-0.20/γ-Al₂O₃ > NiFe-0.00. Es necesario destacar que el catalizador más selectivo fue la muestra con menor carga de Fe (NiFe-0.05/γ-Al₂O₃) y fue confirmado por el análisis TPR-H₂ descrito anteriormente donde poseyó la mayor temperatura de reducción.

De la **Figura (3.54)**, el rendimiento a etileno en función de la temperatura se puede observar que a 400 °C los catalizadores NiFe-0.00/γ-Al₂O₃, NiFe-0.10/γ-Al₂O₃ y NiFe-0.20/γ-Al₂O₃

tuvieron el mismo rendimiento a etileno. No obstante, a 450 γ -Al₂O₃C se puede observar que el catalizador NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ tiene el mayor rendimiento a etileno.

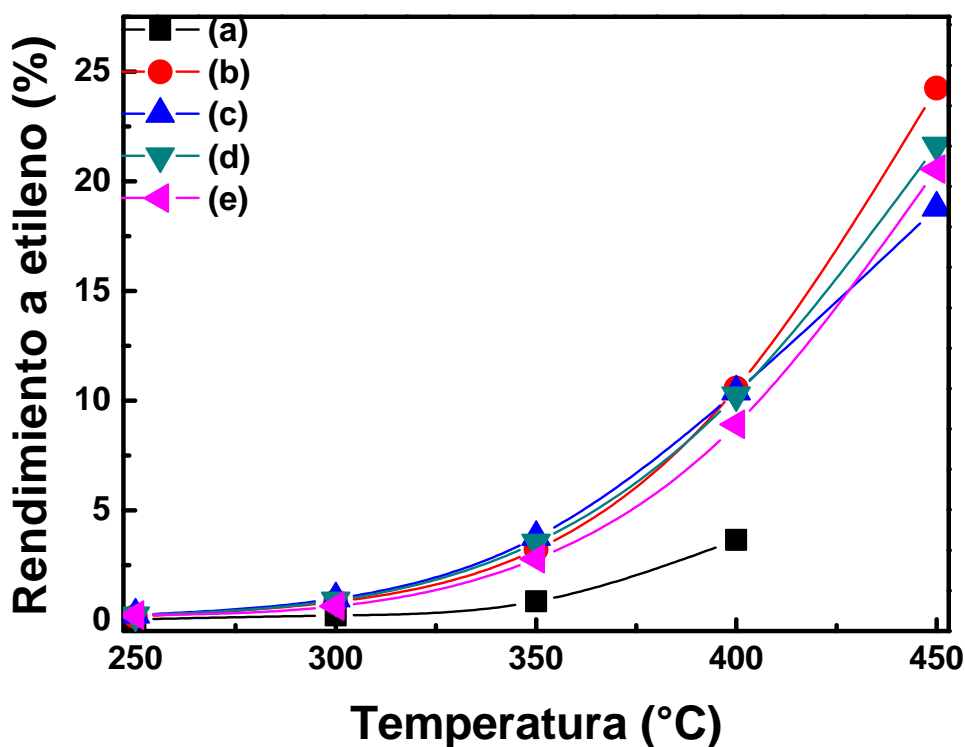


Figura 3.54: Rendimiento a etileno en función de la temperatura de NiFe- x / γ -Al₂O₃, (a) NiFe-0.00, (b) NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiFe-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

Finalmente los resultados de las conversiones, selectividades y rendimiento a etileno en la **Tabla (3.16)**.

Tabla 3.16: Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiFe- x / γ -Al₂O₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 400 mg y flujo = 50 mL/min)

Catalizador	400 °C			450 °C		
	X(%)	S(%)	R(%)	X(%)	S(%)	R(%)
NiFe-0.00	20.8	17.5	3.7	-	-	-
NiFe-0.00/ γ -Al ₂ O ₃	13.0	81.5	10.6	31.0	78.1	24.2
NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	10.6	83.8	8.9	26.1	78.9	20.6

NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	13.1	78.5	10.3	30.9	69.9	21.6
NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	14.4	72.2	10.4	31.8	59.2	18.8

X, S y R (%) son conversión, selectividad y rendimiento a etileno respectivamente.

En esta **Tabla (3.16)**, se puede apreciar que los catalizadores a 450 °C presentaron conversiones de 26.1 a 31.8% y que el catalizador NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ presentó mayor conversión. Además, las selectividades a etileno presentan valores de 59.2 a 78.9% donde el catalizador NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ muestra mejor selectividad a etileno y los rendimientos a etileno muestran valores de 18.8 a 24.2% donde el catalizador NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ presenta mejor rendimiento a etileno. Además, a 400 °C se observa que las conversiones oscilan alrededor de 10.6 a 20.9% donde el catalizador NiFe-0.00 (NiO másico) resultó el más activo. En cambio, el catalizador NiFe-0.20/ γ -Al₂O₃ presenta 14.4% de conversión, mayor que los demás catalizadores soportados debido posiblemente a la concentración de hierro en la superficie del catalizador. Además, las selectividades a etileno oscilan de 17.5 a 83.8% donde el catalizador NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno y los rendimientos a etileno fueron de 3.7 a 10.6% donde el catalizador NiFe-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento a etileno.

En la **Tabla (3.17)** se presentan los resultados de la energía de activación de los catalizadores de la serie NiFe que se obtuvieron mediante la **Ecuación (3.25)** y **Ecuación (3.26)**. En esta tabla se observa que el catalizador NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ presenta menor energía de activación, que se puede atribuir posiblemente a la más alta selectividad a etileno (entre su serie) que presentó, además al adecuado posicionamiento del Fe³⁺ en la red cristalina del óxido níquel(II).

Tabla 3.17: Resultados de las energías de activación de la serie NiFe-*x*/ γ -Al₂O₃.

Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)
NiFe-0.00	87.9
NiFe-0.00/ γ -Al ₂ O ₃	81.9
NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	73.0
NiFe-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	76.8
NiFe-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	77.8

3.2.4 Test catalítico de la serie NiCo- y/γ -Al₂O₃

La actividad catalítica de la serie de NiCo- y/γ -Al₂O₃ se muestra en la **Figura (3.55)**.

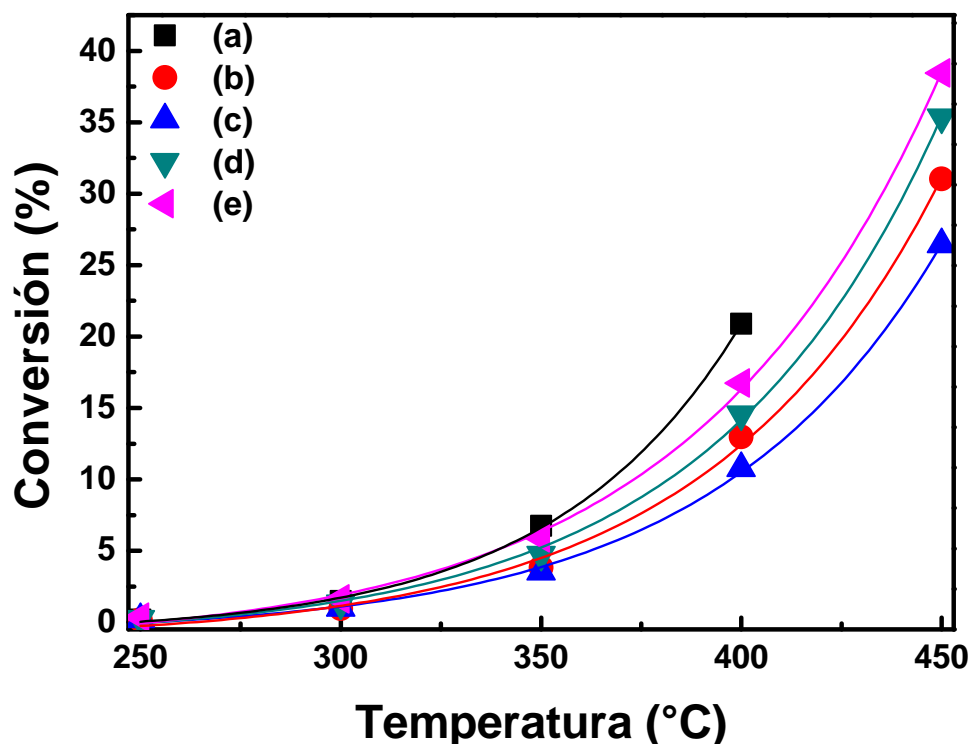


Figura 3.55: Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- y/γ -Al₂O₃, (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

La relación decreciente de la conversión de los catalizadores es la siguiente: NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00 > NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃. Además, la conversión del catalizador NiCo-0.00 (NiO) fue la más alta comparada con los catalizadores mixtos (NiCo- y/γ -Al₂O₃) a 400 °C debido que a 450 °C a semejanza de los anteriores. Esto es posiblemente debido a las especies electrofílicas del oxígeno que permitieron la alta conversión del etano a dióxido de carbono. Por ejemplo, el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó una alta conversión de etano con respecto a todos de la serie NiCo y el balance de carbono no excedió el \pm 2% que son atribuidos a la formación de metano y monóxido de carbono. Además, el catalizador NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ presentó menor conversión debido a la mayor presencia del óxido de cobalto Co₃O₄ detectado por XRD, que

restringió la presencia de oxígenos electrofílicos

La selectividad a etileno en función de la temperatura se presenta en la **Figura (3.56)**, cuyo orden decreciente es el siguiente: NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00. El catalizador NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ (NiO/ γ -Al₂O₃) presentó una más alta selectividad a etileno respecto a los demás. Asimismo, el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó una menor selectividad que NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, posiblemente atribuido a la menor carga de Co (5%) que permitió la selectividad decreciera. Sin embargo, la conversión en el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ fue la más alta respecto a los demás catalizadores de us serie (**Figura (3.55)**).

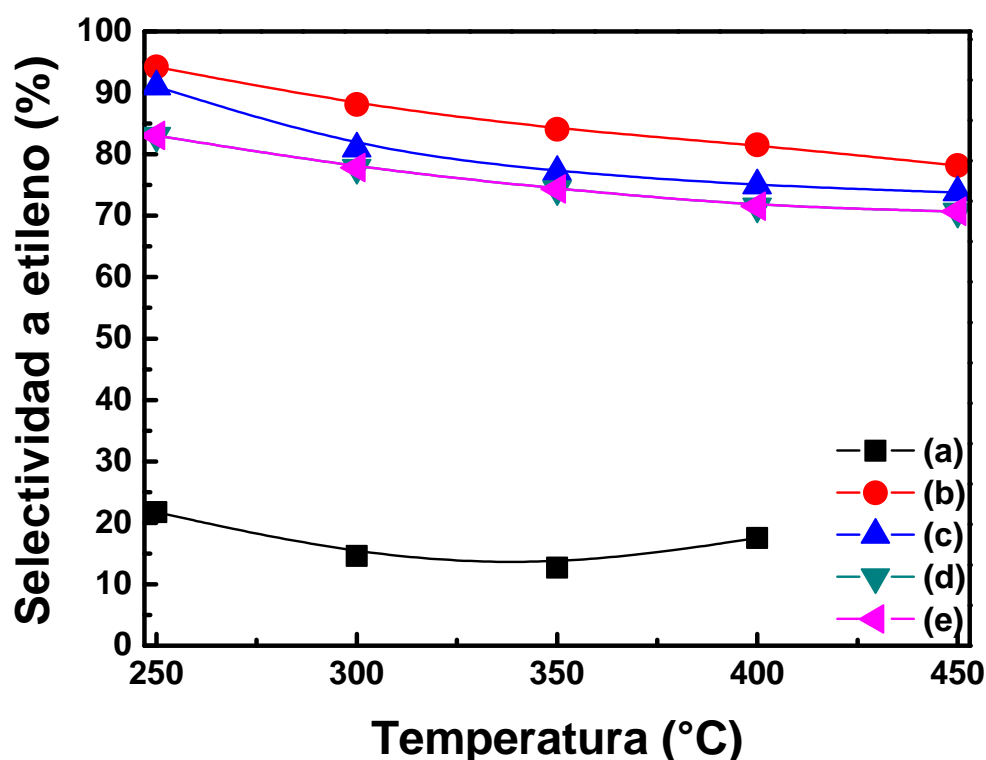


Figura 3.56: Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- y / γ -Al₂O₃, (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 γ -Al₂O₃C)

En la **Figura (3.57)** se presenta la dependencia de la selectividad a etileno en función de la conversión. Se observa, en general, que la pendiente de las dependencias lineales de los catalizadores soportados de la serie NiCo es ligeramente negativa, que significa la formación de monóxido de carbono cuando se incrementa la conversión. El orden decreciente de la se-

lectividad a etileno para esta serie es la siguiente: NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00. En este caso, la selectividad a etileno del catalizador NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó mayor selectividad a etileno respecto a su contraparte mixta. En este caso como se mencionó que la caída ligera de la selectividad en el catalizador mixto se puede atribuir a la disminución de oxígenos nucleofílicos en los mixtos por el enriquecimiento de oxígenos electrofílicos revelada por los perfiles de TPD-O₂ (Figura (3.40))

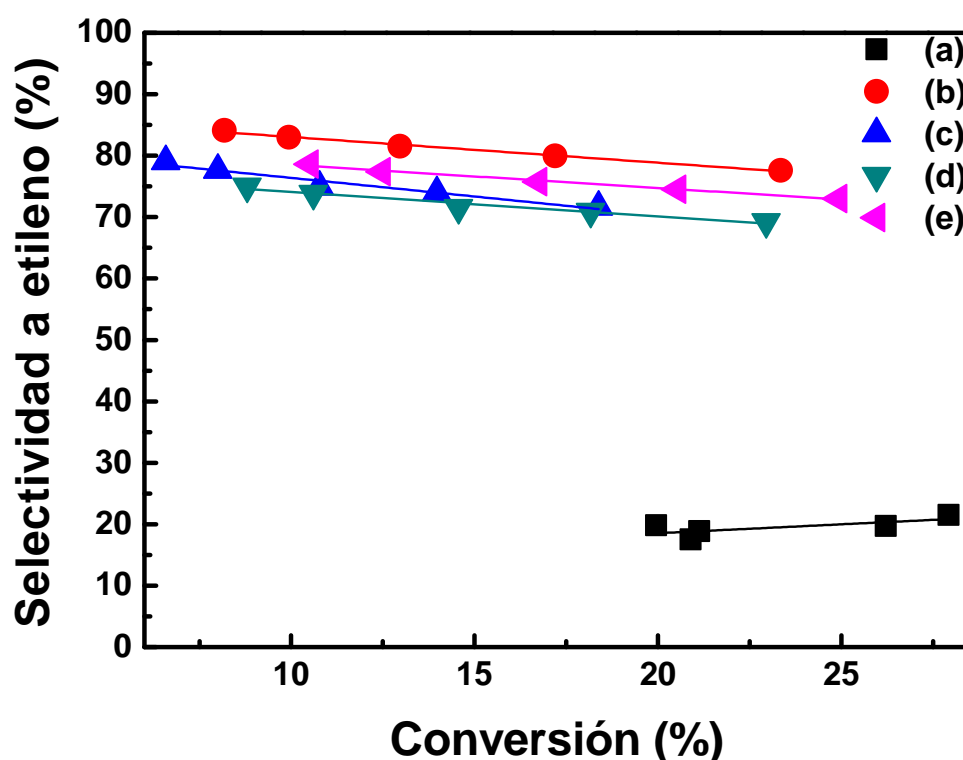


Figura 3.57: Selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores de NiCo- y / γ -Al₂O₃, (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: T=400 γ -Al₂O₃C y rango de W/F = 0.3-1.9 g.s/mL)

En la **Figura (3.58)** se presenta el rendimiento a etileno en función de la temperatura en donde se puede observar que el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mayor rendimiento respecto a los demás catalizadores. Además, el orden decreciente en rendimiento a etileno es el siguiente: NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃ > NiCo-0.00. El catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mayor rendimiento a etileno posiblemente atribuido a las especies de Co³⁺ que se han introducido a la red del

óxido de níquel(II) (Heracleous et al., 2007) permitiendo una disminución de las especies de oxígeno electrofílico, por lo que la selectividad aumentó y la conversión aumentó también, en consecuencia, el rendimiento aumentó también.

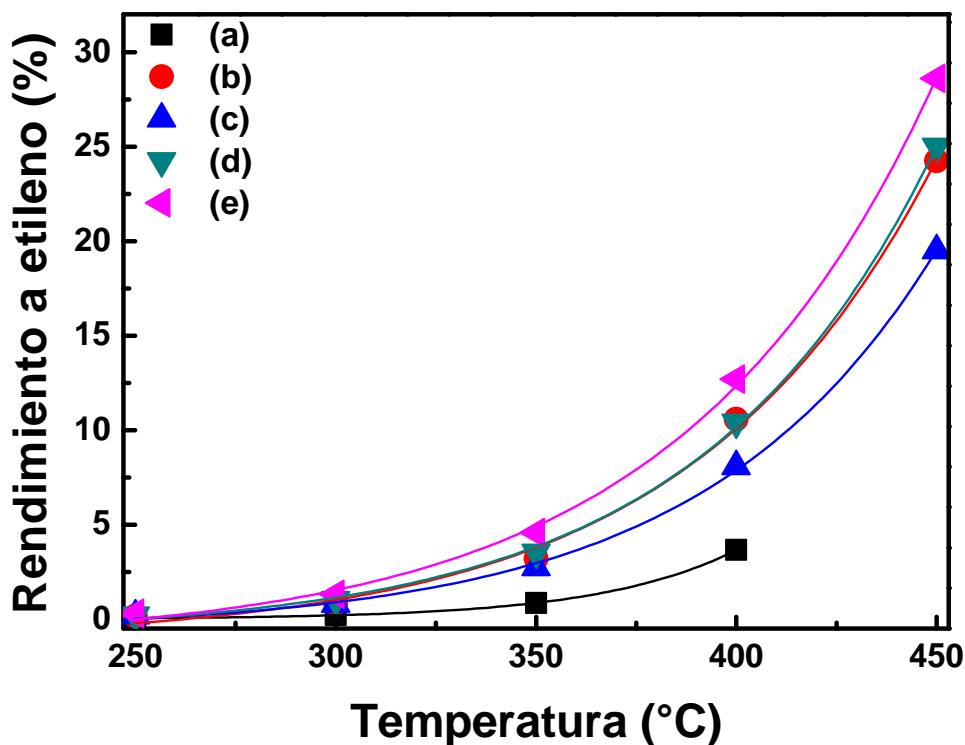


Figura 3.58: Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiCo- y / γ -Al₂O₃, (a) NiCo-0.00, (b) NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃, (d) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃ y (e) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F=0.48 g.s/mL, W = 400 mg, F = 50 mL/min y rango de T = 250-450 γ -Al₂O₃C)

Tabla 3.18: Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiCo- y / γ -Al₂O₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 400 mg y flujo = 50 mL/min)

Catalizador	400 °C			450 °C		
	X(%)	S(%)	R(%)	X(%)	S(%)	R(%)
NiCo-0.00	20.8	17.5	3.7	-	-	-
NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃	13.0	81.5	10.6	31.0	78.1	24.2
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	17.0	74.6	12.6	38.7	73.9	28.6
NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	14.8	70.4	10.4	35.6	70.2	25.0

NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	11.0	73.4	8.1	26.7	73.2	19.5
---	------	------	-----	------	------	------

X, S y R (%) son conversión, selectividad y rendimiento a etileno respectivamente.

Finalmente se resumen los resultados de las conversiones, selectividades y rendimiento a etileno en la **Tabla (3.18)**. En esta tabla, se puede apreciar que los catalizadores a 450 °C presentan conversiones de 26.7 a 38.7%. Además, el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mayor conversión. Asimismo, las selectividades a etileno oscilan de 70.2 a 78.1% donde el catalizador NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno y los rendimientos a etileno oscilan de 19.5 a 28.6% donde el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento a etileno. Además, a 400 °C se observa que las conversiones fueron alrededor de 11.0 a 20.9% donde el catalizador NiCo-0.00 fue muy activo, mientras que el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mayor conversión que los demás catalizadores soportados debido posiblemente a la concentración de cobalto en la red cristalina del NiO superficial del catalizador. Además, de la tabla se observa que las selectividades a etileno fluctúan de 17.5 a 81.5% donde el catalizador NiCo-0.00/ γ -Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno y los rendimientos a etileno oscilan de 3.7 a 12.7% donde el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento a etileno.

Tabla 3.19: Resultados de las energías de activación de la serie NiCo-*y*/ γ -Al₂O₃.

Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)
NiCo-0.00	87.9
NiCo-0.00/ γ -Al ₂ O ₃	81.9
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	73.0
NiCo-0.10/ γ -Al ₂ O ₃	76.8
NiCo-0.20/ γ -Al ₂ O ₃	77.8

Además, similarmente como en el caso de los catalizadores anteriores se ha calculado la energía de activación utilizando la **Ecuación (3.26)** y **Ecuación (3.27)**. En la **Tabla (3.19)** se puede apreciar que el catalizador que presentó menor energía de activación fue el NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ con 72.8 kJ/mol. Esto coincide con el mejor rendimiento a etileno de este catalizador. Por ello, la importancia de introducir Co a la red del óxido de níquel que mejoró el rendimiento a etileno.

3.2.5 Test catalítico de los catalizadores Ni-Me (Me = Co, Nb) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los resultados catalíticos, en términos de la variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción, de las muestras se mostraron en la **Figura (3.59)**.

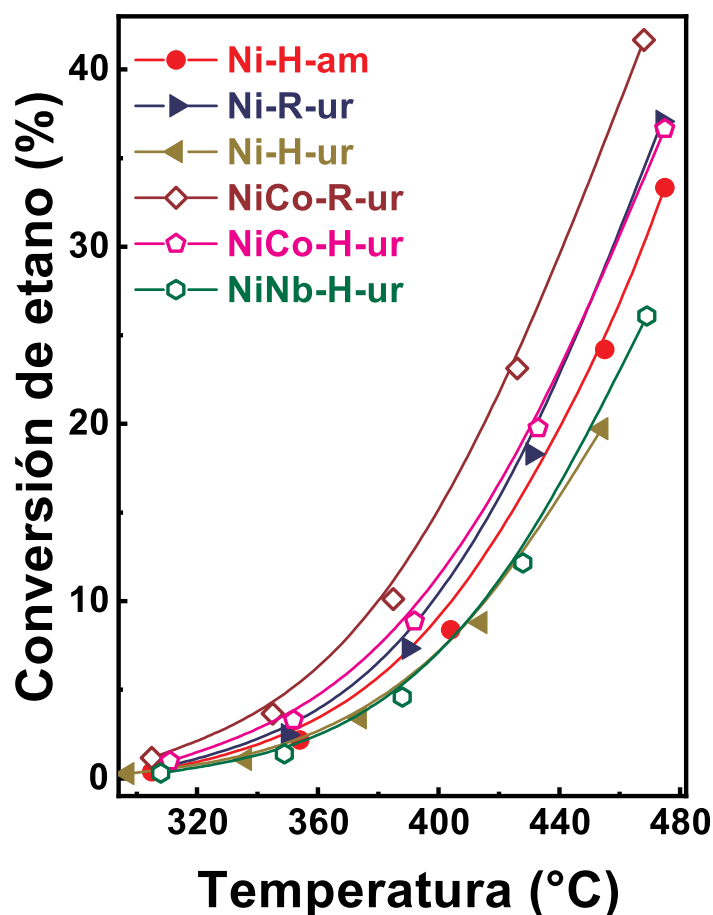


Figura 3.59: Conversión de etano en función de la temperatura de las muestras soportadas. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de temperatura de 300 a 480 °C)

De los resultados de la **Figura (3.59)**, se desprende que el catalizador más activo es aquel que tiene cobalto, mientras que los catalizadores menos activos, bien el promovido con niobio (Ni-Nb-H-ur) o el preparado con urea (Ni-H-ur), presentaron especies de oxígenos menos reactivas en los experimentos de TPR-H₂.

Los valores de conversión de etano y selectividad a etileno a 380 y 420 °C se muestran en la **Tabla (3.20)**. Indicar que el catalizador másico (resultados no incluidos) presentó en todos los puntos una baja selectividad a etileno que en ningún caso superó el 40%.

Tabla 3.20: Resultados de conversión de etano y selectividad a etileno de las muestras soportadas de la serie NiNb y NiCo.

Catalizador	300 °C			400 °C		
	X* (%)	S ⁺ (%)	Y _d (%)	X (%)	S (%)	Y (%)
Ni-H-am	8.4	65.8	5.5	24.2	66.3	16.0
Ni-R-ur	7.3	70.2	4.9	18.3	67.4	12.3
Ni-H-ur	3.4	69.4	2.3	8.8	68.3	6.0
NiCo-R-ur	10.1	59.3	5.8	23.1	58.4	13.4
NiCo-H-ur	8.9	57.8	5.1	19.8	58.3	11.5
NiNb-H-ur	4.6	81.8	3.5	12.2	76.7	9.3

* Conversión

+ Selectividad a etileno

d Rendimiento a etileno

A 420 °C, los catalizadores con cobalto presentaron la menor selectividad a etileno (~58%) respecto a los demás catalizadores. Sin embargo, el catalizador con Nb presentó una mejor selectividad a etileno (~77%) respecto al resto de catalizadores. Mientras que, los catalizadores sin promotores, mostraron selectividades a etileno intermedias (~66-68%). Estos resultados están de acuerdo con resultados previos en los que se ha sugerido un efecto positivo de la presencia de niobio en este tipo de catalizadores (Solsona et al., 2012; Heracleous and Lemonidou, 2010).

Este efecto positivo en la selectividad a etileno se debe, muy probablemente, a la reducción del tamaño de cristal de la fase activa, NiO. Así, se ha sugerido que, a menor tamaño de cristal del NiO, la selectividad a etileno incrementa (Solsona et al., 2012; Smoláková et al., 2013; Heracleous et al., 2005). Y esto se debe a cierta interacción metal-soporte de la fase activa.

La variación de la selectividad a etileno en función de la conversión de etano se muestra en la **Figura (3.60)**. Se observa, claramente que los catalizadores con cobalto presentaron una selectividad a etileno de 57-67% (en un rango de conversión de etano de 1-25%). En el

caso de los catalizadores sin promotores, es decir, $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron una selectividad a etileno entre 66-76% (en un rango de conversión de etano de 1-25%) Por último, el catalizador con niobio, catalizador mostró una selectividad a etileno entre 74-90% para un rango de conversión de etano entre 1 y 20%.

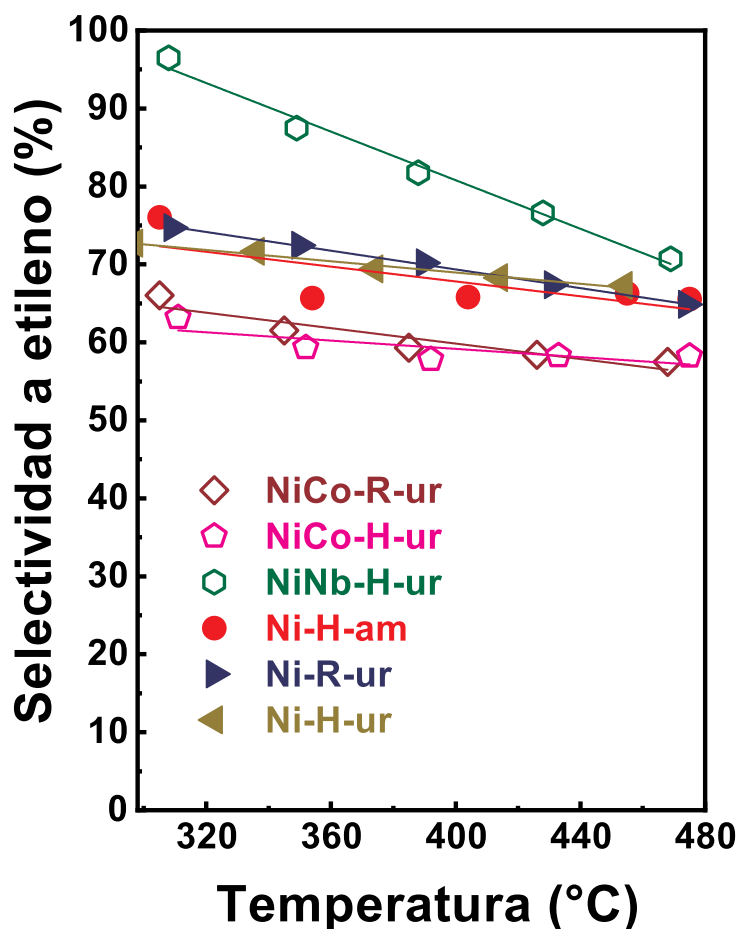


Figura 3.60: Selectividad a etileno en función de la temperatura de las muestras soportadas. (Condiciones: $W/F = 0.48$, $F = 25$ mL/min constante, $T = 300\text{-}420$ °C).

En definitiva, al añadirle a la red del NiO un metal con estado de oxidación muy alto se favorece la selectividad a etileno considerablemente. Además de acuerdo con los resultados del tamaño de cristal, se puede concluir que el tamaño de cristal también cumple un rol importante sobre la selectividad a etileno. En este sentido, las propiedades reductoras del catalizador fueron muy importantes sugiriendo una posible interacción del óxido metálico y el soporte.

En resumen, los mejores catalizadores fueron presentados en la **Figura (3.61)** en el cual han superado al óxido de níquel(II) y el óxido de níquel soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en rendimiento a etileno. Asimismo, los catalizadores $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO}/\text{AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcanzaron una alta selectividad y rendimiento a etileno. A su vez, la actividad del óxido de níquel(II) fue muy alta. Sin embargo, la selectividad a etileno fue muy baja esto fue posiblemente a la alta concentración de oxígenos electrofílicos que este presentó por ser un óxido no estequiométrico. Por tal razón, se investigó la reducción de esta especie de oxígenos electrofílicos. Además, se utilizó dos métodos para añadir un metal catiónico que presente radio iónico del Ni^{2+} como Fe^{3+} y $\text{Co}^{2+,3+}$ o utilizar soportes como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, la concentración de especies electrofílicas de oxígeno también fue importante para la activación del enlace C-H. Por consiguiente, no fue necesario disminuir por completo la concentración total de las especies electrofílicas de oxígenos del catalizador. Finalmente, en la Figura 80, se mostró los resultados de los catalizadores másicos y soportados que fueron sintetizados en este trabajo. Además, los mejores catalizadores obtenidos fueron $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que comparadas con los autores ([Savova et al., 2010](#)) y ([Ykrelef et al., 2018](#)) mostraron ser mejores que ellos en selectividad y rendimiento a etileno.

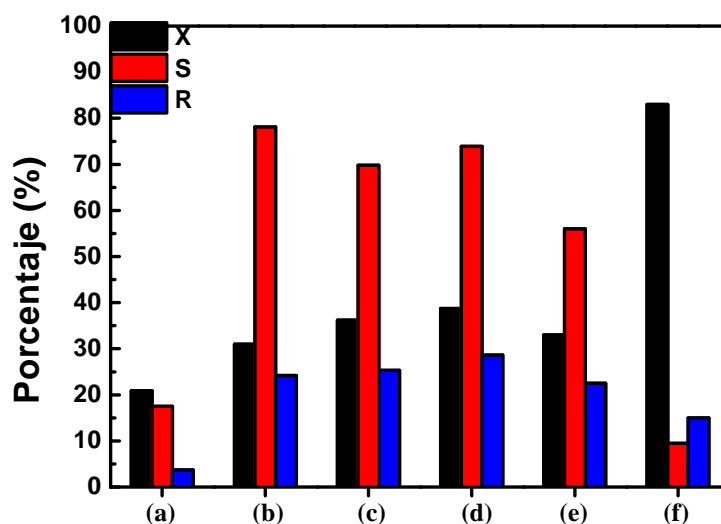


Figura 3.61: Resultados de conversión, selectividad y rendimiento a etileno, (a) NiO, (b) $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Ni}/\text{AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (e) ([Savova et al., 2010](#)) y (f) ([Ykrelef et al., 2018](#)). (Condiciones: $W/F=0.48$ g.s/mL, $W=200$ mg, $F=25$ mL/min y $T=450$ °C; X: conversión, S: selectividad a etileno y R: rendimiento a etileno)

3.3 Modelación y simulación cinética

3.3.1 Modelamiento del catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃

Para conocer el mecanismo de la reacción ODH del etano, estudiada en este trabajo, se calcularon los parámetros cinéticos que fueron involucrados en la reacción. Con este objeto se ajustaron los datos cinéticos a algunos mecanismos involucrados tanto no mecanísticos y mecanísticos como son los modelos de potencial, Mars-van Krevelen, Langmuir-Hinshelwood y Elay-Rydeal. Para el estudio cinético se seleccionó el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, que alcanzó el mejor rendimiento a etileno, así como, presentar estabilidad textural, morfológica y térmica en los rangos de temperatura establecidos en el modelo cinético.

Tabla 3.21: Resultados de los valores del mejor catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

N°	ETA0	O20	T	WF	ETA5	O25
1	52106.2	54132.4	325	1.4	51061.7	50755.1
2	52106.2	54132.4	325	0.7	50550.3	50210.7
3	34616.7	66953.2	325	1.4	33954.2	64452.1
4	34616.7	66953.2	325	0.7	32904.8	66852.9
5	26413.8	75226.7	325	1.4	25570.8	73705.3
6	26413.8	75226.7	325	0.7	24653.5	73225.5
7	70767.8	36703.5	325	1.4	69322.4	34360.1
8	70767.8	36703.5	325	0.7	68785.5	33589.8
9	78697.3	26286.1	325	1.4	77749.7	25673.0
10	78697.3	26286.1	325	0.7	77578.1	25093.0
11	52627.2	54105.6	350	1.4	50295.7	50215.9
12	52627.2	54105.6	350	5.8	51307.8	52385.1
13	52627.2	54105.6	350	0.7	49726.2	49862.8
14	34831.9	66830.7	350	1.4	33253.2	65069.9
15	34831.9	66830.7	350	0.7	32233.4	66045.4
16	26255.2	74888.6	350	1.4	24804.6	73747.6

17	26255.2	74888.6	350	0.7	24114.2	73576.5
18	68576.2	33835.9	350	1.4	66960.7	32237.9
19	68576.2	33835.9	350	0.7	67018.0	32427.1
20	78986.1	28449.6	350	1.4	77015.2	25575.3
21	78986.1	28449.6	350	5.8	77762.9	27668.5
22	78986.1	28449.6	350	0.7	76611.3	24863.4
23	51195.9	50672.9	375	1.4	47751.4	47601.1
24	51195.9	50672.9	375	5.8	48560.0	46817.4
25	51195.9	50672.9	375	0.7	47954.3	48836.1
26	35023.2	73566.2	375	1.4	31666.7	64838.8
27	35023.2	73566.2	375	0.7	31207.3	65660.8
28	26505.9	79687.1	375	1.4	23507.7	72534.8
29	26505.9	79687.1	375	0.7	23344.6	71720.6
30	69045.6	37527.5	375	1.4	65965.1	31554.5
31	69045.6	37527.5	375	5.8	65706.6	31562.3
32	69045.6	37527.5	375	0.7	66227.0	31047.4
33	77758.4	25495.7	375	1.4	74615.6	23311.0
34	77758.4	25495.7	375	5.8	74381.3	23649.6
35	77758.4	25495.7	375	0.7	75294.8	23617.0
36	52514.7	54185.2	400	1.4	45895.4	45729.2
37	52514.7	54185.2	400	5.8	45588.9	44481.7
38	52514.7	54185.2	400	0.7	46901.5	47077.9
39	34459.4	67162.0	400	1.4	29658.1	61399.4
40	34459.4	67162.0	400	0.7	29840.5	63876.7
41	26863.8	80852.3	400	1.4	21960.5	69634.2
42	26863.8	80852.3	400	0.7	22316.4	71434.2
43	69915.9	34339.9	400	1.4	63782.3	29164.6
44	69915.9	34339.9	400	5.8	61720.7	26078.8
45	69915.9	34339.9	400	0.7	65221.7	30525.2
46	78948.6	26458.8	400	1.4	73013.3	21848.5

47	78948.6	26458.8	400	5.8	71214.3	20379.8
48	78948.6	26458.8	400	0.7	74170.8	22352.5
49	52765.8	53425.7	425	1.4	42305.7	40747.2
50	52765.8	53425.7	425	5.8	40073.0	33846.2
51	52765.8	53425.7	425	0.7	44425.9	44049.6
52	34667.7	67188.9	425	1.4	26915.5	56989.2
53	34667.7	67188.9	425	0.7	27899.8	60952.2
54	26098.0	75470.7	425	1.4	19610.2	65917.7
55	26098.0	75470.7	425	0.7	20506.4	70129.9
56	71613.3	40090.1	425	1.4	60887.3	26937.0
57	71613.3	40090.1	425	5.8	57672.3	22831.8
58	71613.3	40090.1	425	0.7	62865.2	29080.8
59	79017.6	26785.5	425	1.4	69926.4	19471.5
60	79017.6	26785.5	425	5.8	66990.0	15484.1
61	79017.6	26785.5	425	0.7	72055.1	21339.8

Los parámetros que se usaron para la modelación cinética fueron los siguientes: ETA0 es la concentración inicial de etano, O20 es la concentración inicial de oxígeno, T es la temperatura, WF es la relación W/F (tiempo de contacto), ETA5 es la concentración de etano a la salida del microrreactor y O25 es la concentración de salida del oxígeno. En la **Tabla (3.21)** se muestran los datos obtenidos en el rango de temperatura de 325 a 425 °C. En este rango de temperaturas se aseguró el régimen cinético, en condiciones pseudo-diferenciales y en estado estacionario. Con este objeto, la reacción ODH del etano se modeló considerando al reactor como un reactor flujo pistón, consistente como una batería de 5 reactores en serie de tanque agitado, en cada uno de los cuales la conversión es menor al 10%. Primero se trabajó con modelos no mecanísticos y luego, con mecanísticos.

3.3.2 Modelos no mecanísticos

Estos tipos de modelos no mecanísticos no consideran las reacciones superficiales sobre el catalizador, enfocándose en el consumo de los reactantes en el tiempo.

3.3.2.1 Modelo potencial

El primer modelo de trabajo fue el potencial para determinar el orden de la reacción y energía de activación según la **Ecuación (1.12)**. Para la modelación se usó el programa Scientist 2.0 para determinar los parámetros cinéticos, mediante procedimientos iterativos.

Data: ETA0, T, WF, O20, ETA5, O25

Result: k01, E1, n, m

1 inicialización

$$2 \quad k1 = k01 \times \exp\left(\frac{-E_1}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

3 Reactor $r = 1$

4 ETAA \leftarrow ETA0

5 O2A \leftarrow O20

6 R11 \leftarrow K1 \times (ETAB^N) \times (O2B)^M

7 ETA1 \leftarrow ETA0 - R11 \times (WF \times 5)

8 O21 \leftarrow O20 - R11 \times (WF \times 5)

9 \vdots

10 Reactor $r = 5$

11 ETAE \leftarrow ETAD

12 O2E \leftarrow O2D

13 R15 \leftarrow K1 \times (ETAEN) \times (O2E)^M

14 ETA5 \leftarrow ETA4 - R15 \times (WF \times 5)

15 O25 \leftarrow O24 - R15 \times (WF \times 5)

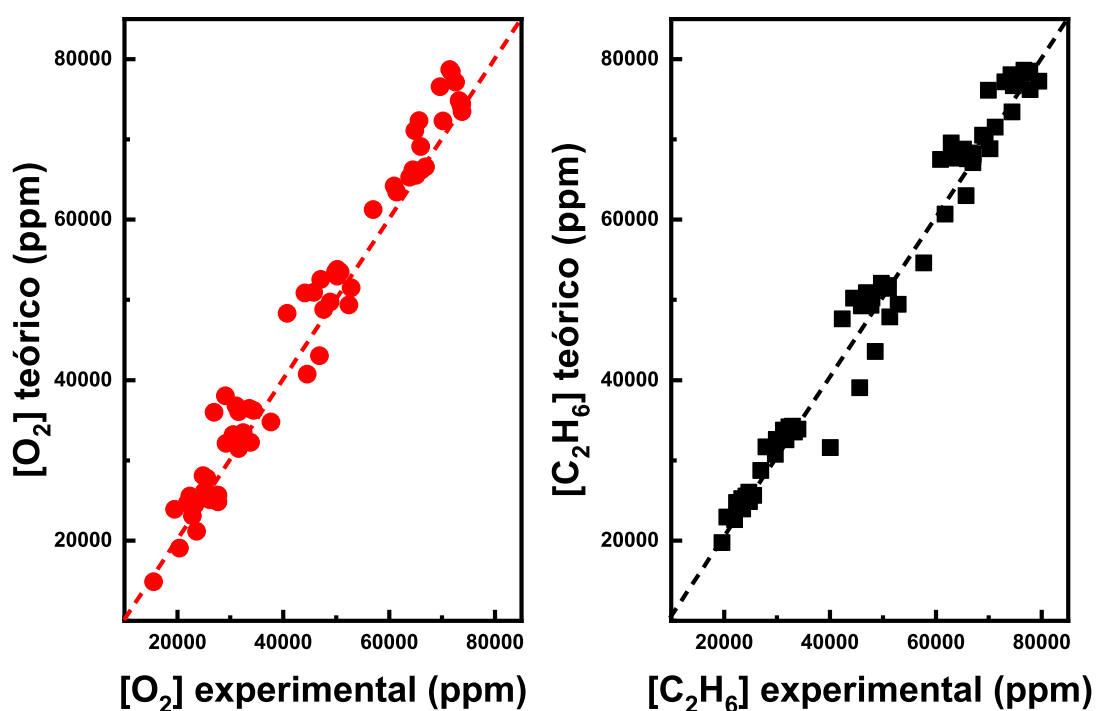
Algoritmo 3.1: Modelo potencial

En este algoritmo, el reactor se dividió en 5 reactores de mezcla perfecta. Para la modelación se ha usado la **Ecuación (1.12)**. Los resultados obtenidos para este modelo se presentan en la **Tabla (3.22)**.

En la **Figura (3.62)** se presentan los valores calculados experimental y teóricamente. Las correlaciones entre los resultados experimentales y teóricos fueron alrededor de $R^2 \sim 0.98$. Además, el MSC (model selection criterion) fue de 3.37, que es un indicador de un buen ajuste de los resultados con el modelo.

Tabla 3.22: Resultados del modelo potencial para el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Parámetro	Valor
k(ppm/s)	2.25×10^{-5}
E(kJ/mol)	72.7
M	0.91
N	0.14
MSC	3.37

**Figura 3.62:** Las concentraciones calculadas experimentales y teóricas para el oxígeno y el etano utilizando el modelo potencial. (El MSC=3.37)

Por tanto, la velocidad de reacción según el modelo potencial tiene la la siguiente forma:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = 2.25 \times 10^{-5} [C_2H_6]^{0.14} [O_2]^{0.91} \quad (3.28)$$

3.3.2.2 Modelo Mars-van Krevelen

El ajuste de los datos cinéticos según el modelo de Mars-van Krevelen se realizó usando el programa Scientist 2.0. Para la modelación se han usado la **Ecuación (1.13)** y **Ecuación (1.14)**.

Data: ETA0, T, WF, O20, ETA5, O25

Result: k01, k02, E1, E2

16 inicialización

$$17 \quad k1 = k01 \times \exp\left(\frac{-E_1}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$18 \quad k2 = k02 \times \exp\left(\frac{-E_2}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

19 Reactor $r = 1$

20 ETAA \leftarrow ETA0

21 O2A \leftarrow O20

22 R11 \leftarrow $1/((1/k1 \times O2A) + (1/k2 \times ETAA))$

23 ETA1 \leftarrow ETA0 - R11 \times (WF \times 5)

24 O21 \leftarrow O20 - R11 \times (WF \times 5)

25 \vdots

26 Reactor $r = 5$

27 ETAE \leftarrow ETAD

28 O2E \leftarrow O2D

29 R15 \leftarrow $1/((1/k1 \times O2E) + (1/k2 \times ETAE))$

30 ETA5 \leftarrow ETA4 - R15 \times (WF \times 5)

31 O25 \leftarrow O24 - R15 \times (WF \times 5)

Algoritmo 3.2: Modelos Mars-van Krevelen

Los resultados que fueron obtenidos para este modelo se presentan en la **Tabla (3.23)**.

Tabla 3.23: Resultados del modelo Mars-van Krevelen para el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Parámetro	Valor
$k_{MVK}(\text{ppm/s})$	8.79×10^{-5}
$E_{MVK}(\text{kJ/mol})$	83.7
$k'_{MVK}(\text{ppm/s})$	8.79×10^{-5}
$E'_{MVK}(\text{kJ/mol})$	131.1
MSC	3.04

Además, se presentan en la **Figura (3.63)** los gráficos comparativos de los datos experimentales y teóricos según el modelo MVK. Similarmente, que el modelo potencial, este modelo presentó una buena correlación entre los resultados experimentales y teóricos.

Por tanto, la velocidad de reacción según el modelo MVK tiene la siguiente forma:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{8.79 \times 10^{-5}[O_2]} + \frac{1}{1.18 \times 10^{-6}[C_2H_6]}} \quad (3.29)$$

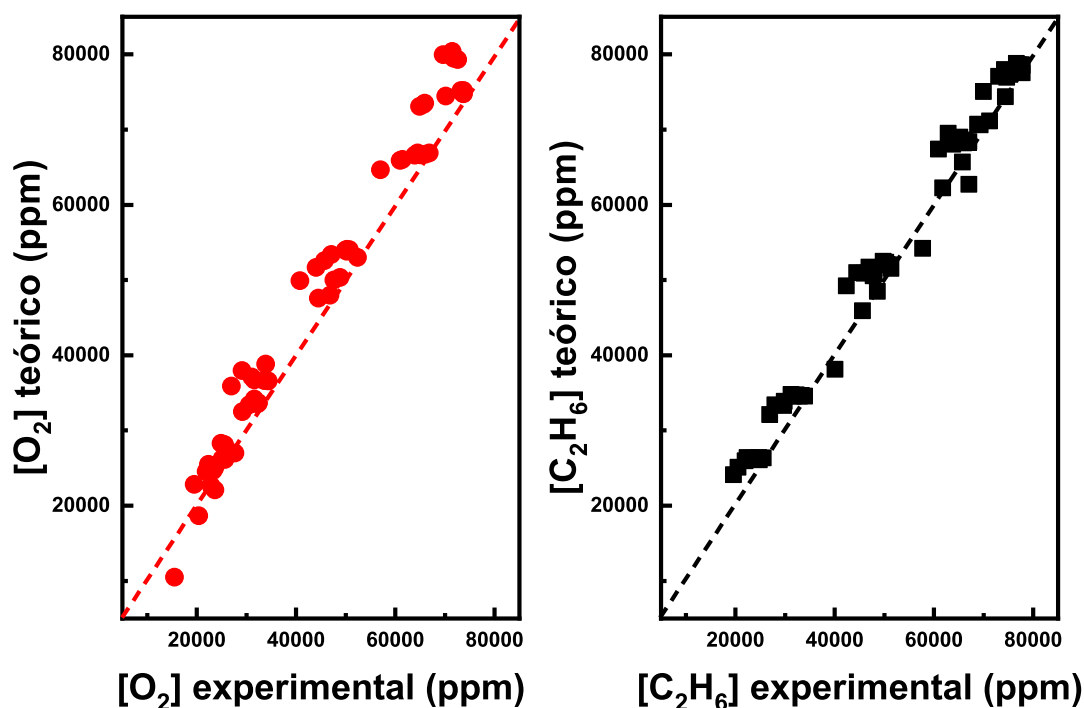


Figura 3.63: Las concentraciones calculadas experimentales y teóricas para el oxígeno y el etano utilizando el modelo Mars-van Krevelen. (El MSC=3.04)

3.3.3 Modelos mecanísticos

3.3.3.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood con un solo sitio activo

El primer modelo mecanístico de ajuste estudiado fue el de Langmuir-Hinshelwood, considerando un solo sitio activo. Para la modelación se han usado la **Ecuación (1.18)**, **Ecuación (1.19)** y **Ecuación (1.20)**. El programa SCIENTIST usado es el siguiente:

En este modelo, se consideró que existe un sitio activo para todas las moléculas tanto para los reactantes y productos. El mecanismo en detalle se presenta en la **Figura (3.64)**.

Los resultados de ajuste obtenidos para este modelo se presentan en la **Tabla (3.24)**.

La comparación de los resultados de ajuste de los valores de las concentraciones calculados según el modelo LH (con 1 sitio activo) con los obtenidos experimentalmente para los reactantes, oxígeno y etano y para los productos, dióxido de carbono y etileno se presentan en la **Figura (3.65)** y **Figura (3.66)**, respectivamente.

Data: ETA0, T, WF, O20, ETY5, CO25, ETA5, O25

Result: m1, m2, m3, m, m01, m011, m0111, E1, E2, E3, E, E01, E011, E0111

32 inicialización

$$33 \quad k1 = m1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$34 \quad k2 = m2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$35 \quad k3 = m3 \times \exp\left(\frac{-E_3}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$36 \quad k = m \times \exp\left(\frac{-E}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$37 \quad k01 = m01 \times \exp\left(\frac{-E_{01}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$38 \quad k02 = m011 \times \exp\left(\frac{-E_{011}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$39 \quad k03 = m0111 \times \exp\left(\frac{-E_{0111}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

40 Reactor $r = 1$

41 \vdots

42 Reactor $r = 5$

43 $ETA_E \leftarrow ETA_4$

44 $O_{2E} \leftarrow O_{24}$

45 $ET_{YE} \leftarrow ET_{Y4}$

46 $CO_{2E} \leftarrow CO_{24}$

$$47 \quad R_{15} \leftarrow (k1 \times ETA_E \times O_{2E}^{0.5}) / (1 + (k \times ETA_E) + (k01 \times ET_{YE}) + (k011 \times O_{2E}^{0.5})$$

$$48 \quad + (k0111 \times CO_{2E}))^2$$

$$49 \quad R_{25} \leftarrow (k2 \times ETA_E \times O_{2E}^{0.5}) / (1 + (k \times ETA_E) + (k01 \times ET_{YE}) + (k011 \times O_{2E}^{0.5})$$

$$50 \quad + (k0111 \times CO_{2E}))^2$$

$$51 \quad R_{35} \leftarrow (k3 \times ETA_E \times O_{2E}^{0.5}) / (1 + (k \times ETA_E) + (k01 \times ET_{YE}) + (k011 \times O_{2E}^{0.5})$$

$$52 \quad + (k0111 \times CO_{2E}))^2$$

$$53 \quad ETA_5 \leftarrow ETA_4 - (R_{11} + R_{21}) \times (WF \times 5)$$

$$54 \quad O_{25} \leftarrow O_{24} - (R_{11} + R_{21} + R_{31}) \times (WF \times 5)$$

$$55 \quad ET_{Y5} \leftarrow (R_{11} - R_{31}) \times (WF \times 5)$$

$$56 \quad CO_{25} \leftarrow (2R_{21} + 2R_{31}) \times (WF \times 5)$$

Algoritmo 3.3: Modelo de Langmuir-Hinshelwood con un solo sitio activo

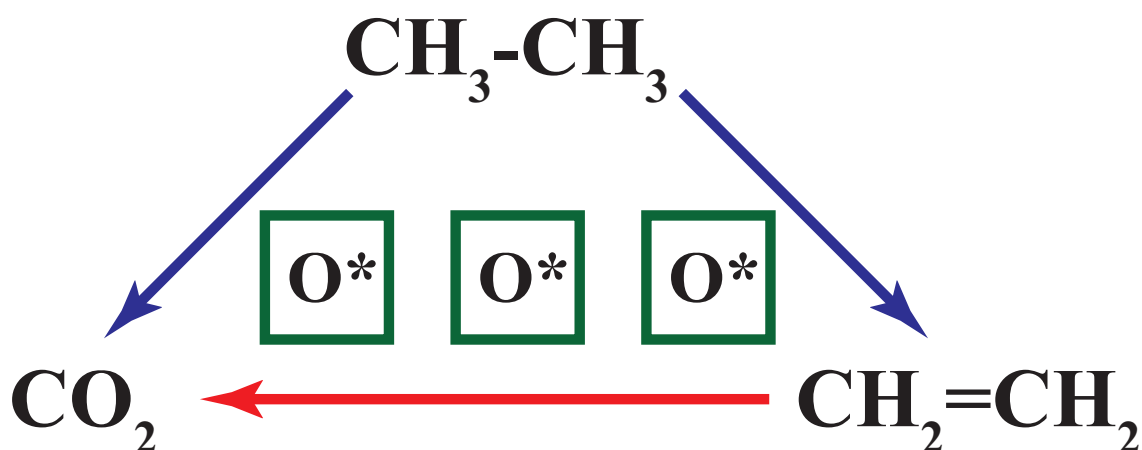


Figura 3.64: Esquema del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando un solo sitio activo.

Tabla 3.24: Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo para el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Parámetro	Valor
k_1 (ppm/s)	4.7903
E_1 (kJ/mol)	94.196
k_2 (ppm/s)	4.1621
E_2 (kJ/mol)	80.832
k_3 (ppm/s)	0.38254
E_3 (kJ/mol)	93.202
K (ppm/s)	0.21620
E (kJ/mol)	-17.500
K (ppm/s)	1.1165
E (kJ/mol)	2.0969
K (ppm/s)	2.2389
E (kJ/mol)	14.603
K (ppm/s)	1.1681
E (kJ/mol)	0.6297
MSC	5.1198

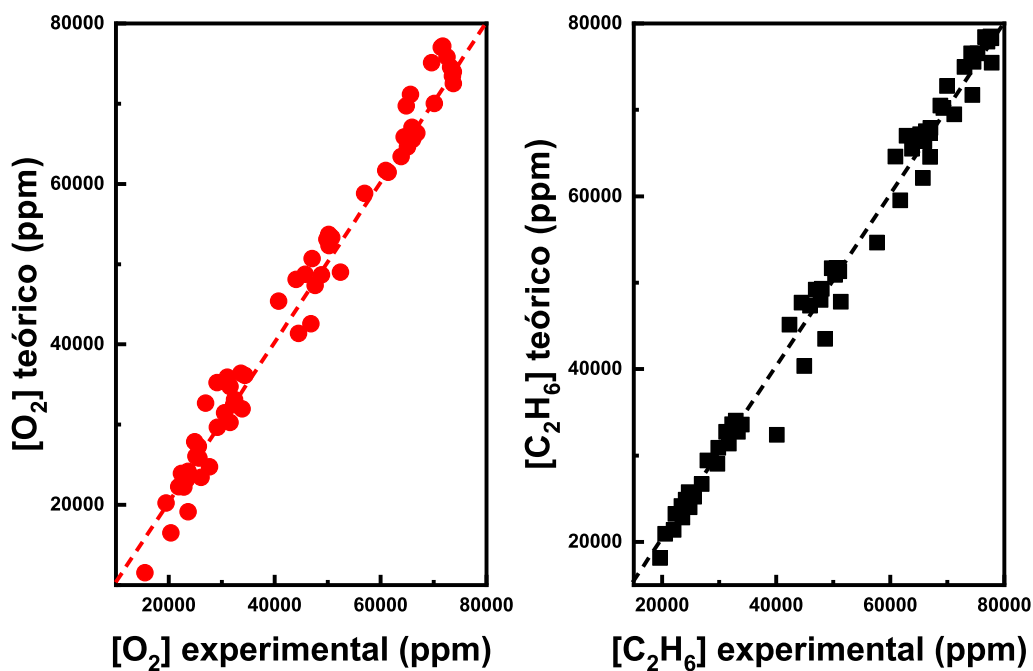


Figura 3.65: Comparación de las concentraciones de O_2 y etano, calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo. (El $MSC=5.12$) con los respectivos valores experimentales.

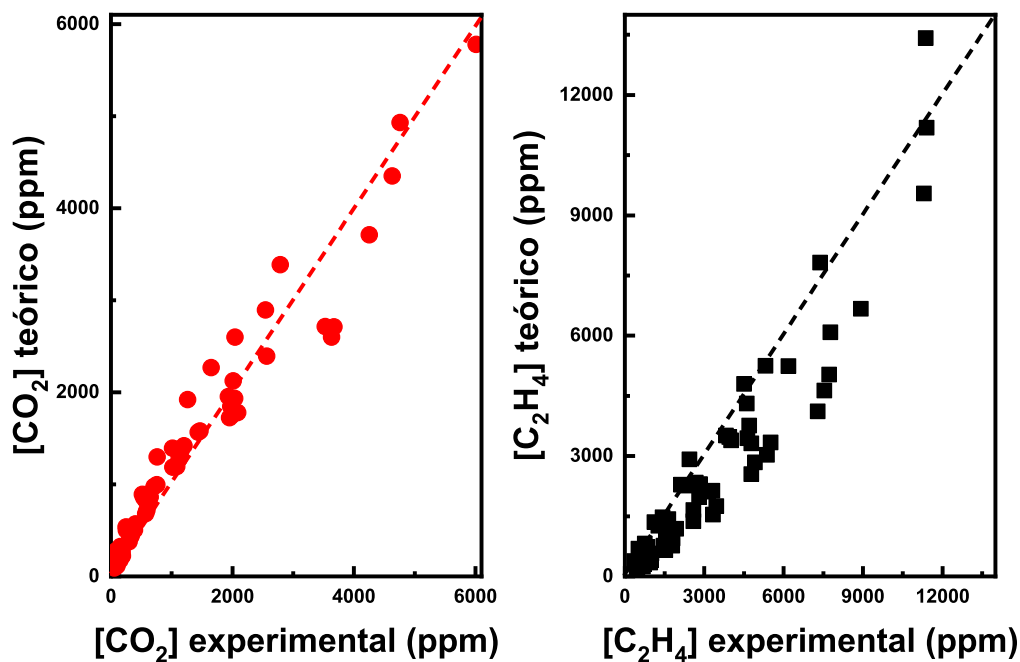


Figura 3.66: Comparación de las concentraciones de CO_2 y etileno, calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para un sitio activo. (El $MSC=5.12$) con los respectivos valores experimentales.

Las ecuaciones correspondientes a la velocidad de reacción obtenidas con el modelo LH (1 solo sitio activo) son las siguientes:

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{-17.9048[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 0.2162[C_2H_6] + 1.1165[C_2H_4] + 2.2389[O_2]^{0.5} + 1.1681[CO_2])^2} \quad (3.30)$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{9.19806[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 0.2162[C_2H_6] + 1.1165[C_2H_4] + 2.2389[O_2]^{0.5} + 1.1681[CO_2])^2} \quad (3.31)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{4.54464[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 0.2162[C_2H_6] + 1.1165[C_2H_4] + 2.2389[O_2]^{0.5} + 1.1681[CO_2])^2} \quad (3.32)$$

La importancia de este modelo mecanístico que asume un sitio activo donde se produce etileno y dióxido de carbono es el ajuste de los datos cinéticos, que reflejan con buena aproximación ($MSC > 5$) el mecanismo de la reacción ODH del etano y, como se observa de la **Figura (3.65)** y **Figura (3.66)**, los resultados experimentales y teóricos son bastante próximos.

3.3.3.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos

El segundo modelo mecanístico considerado en este trabajo es el de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos. Para la modelación se han usado la **Ecuación (1.29)**, **Ecuación (1.30)** y **Ecuación (1.31)**. El programa SCIENTIST usado es el siguiente:

El mecanismo LH (con 2 sitios activos) en detalle que se aplicó se presenta en la **Figura (3.67)**.

Los resultados obtenidos para este modelo se presentan en la **Tabla (3.25)**.

La comparación de los resultados de ajuste de los valores de las concentraciones calculados según el modelo LH (con 2 sitios activos) con los obtenidos experimentalmente para los reactantes, oxígeno y etano y para los productos, dióxido de carbono y etileno se presentan

Data: ETA0, T, WF, O20, ETY5, CO25, ETA5, O25

Result: m1, m2, m3, m, m01, m011, m0111, E1, E2, E3, E, E01, E011, E0111

57 inicialización

$$58 \quad k1 = m1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$59 \quad k2 = m2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$60 \quad k3 = m3 \times \exp\left(\frac{-E_3}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$61 \quad k = m \times \exp\left(\frac{-E}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$62 \quad k01 = m01 \times \exp\left(\frac{-E_{01}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$63 \quad k02 = m011 \times \exp\left(\frac{-E_{011}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$64 \quad k03 = m0111 \times \exp\left(\frac{-E_{0111}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

65 Reactor $r = 1$

66 \vdots

67 Reactor $r = 5$

68 $ETA5 \leftarrow ETA4$

69 $O2E \leftarrow O24$

70 $ET5 \leftarrow ET4$

71 $CO2E \leftarrow CO24$

72 $R15 \leftarrow (k1 \times ETA5 \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times ETA5 + k01 \times ET5) \times (1 + k011 \times O2E^{0.5}$

73 $+k0111 \times CO2E)$

74 $R25 \leftarrow (k2 \times ETA5 \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times ETA5 + k01 \times ET5) \times (1 + k011 \times O2E^{0.5}$

75 $+k0111 \times CO2E)$

76 $R35 \leftarrow (k3 \times ETA5 \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times ETA5 + k01 \times ET5) \times (1 + k011 \times O2E^{0.5}$

77 $+k0111 \times CO2E)$

78 $ETA5 \leftarrow ETA4 - (R11 + R21) \times (WF \times 5)$

79 $O25 \leftarrow O24 - (R11 + R21 + R31) \times (WF \times 5)$

80 $ET5 \leftarrow (R11 - R31) \times (WF \times 5)$

81 $CO25 \leftarrow (2R21 + 2R31) \times (WF \times 5)$

Algoritmo 3.4: Modelo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos

en la **Figura (3.68)** y **Figura (3.69)**, respectivamente.

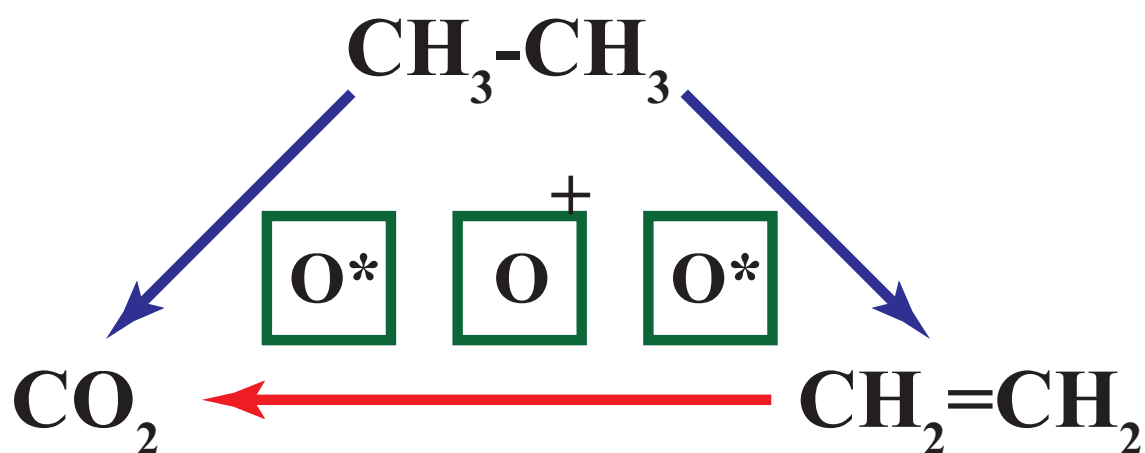


Figura 3.67: Esquema del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood con dos sitios activos.

Tabla 3.25: Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para dos sitios activos para el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Parámetro	Valor
k_1 (ppm/s)	4.97×10^{-6}
E_1 (kJ/mol)	15.158
k_2 (ppm/s)	2.56×10^{-7}
E_2 (kJ/mol)	36.849
k_3 (ppm/s)	2.77×10^{-6}
E_3 (kJ/mol)	-2.709
K (ppm/s)	27.738
E (kJ/mol)	-12.775
K (ppm/s)	1.831
E (kJ/mol)	53.675
K (ppm/s)	0.0021085
E (kJ/mol)	254.2933
K (ppm/s)	4.3057
E (kJ/mol)	9.498
MSC	4.2904

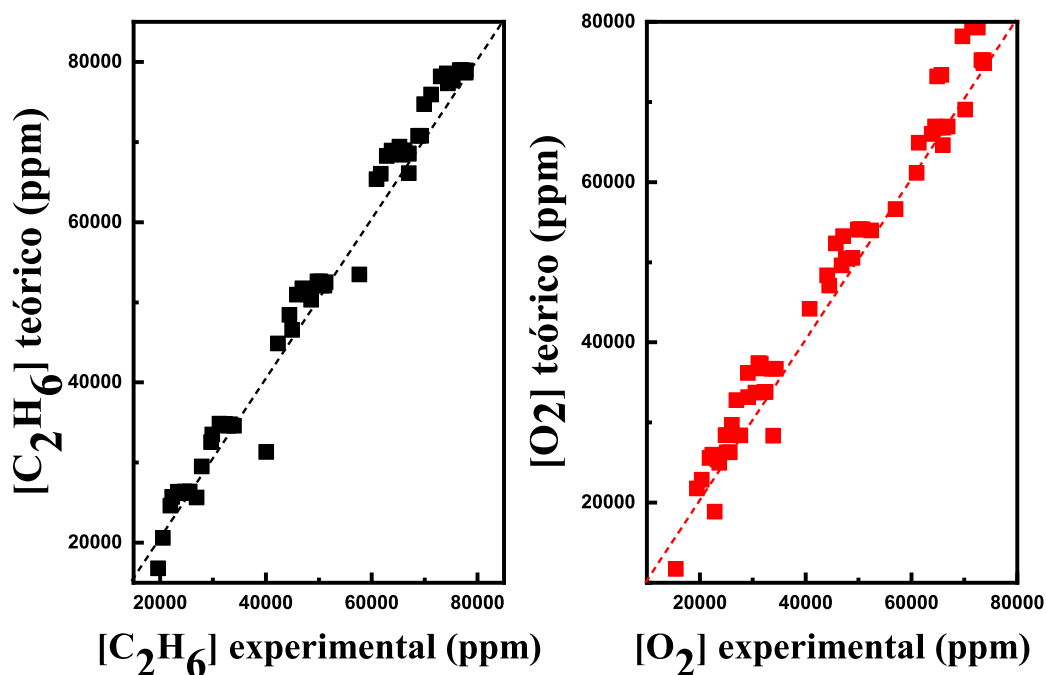


Figura 3.68: Comparación de las concentraciones de etano y O_2 , calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para 2 sitios activos. (El $MSC=4.29$) con los respectivos valores experimentales.

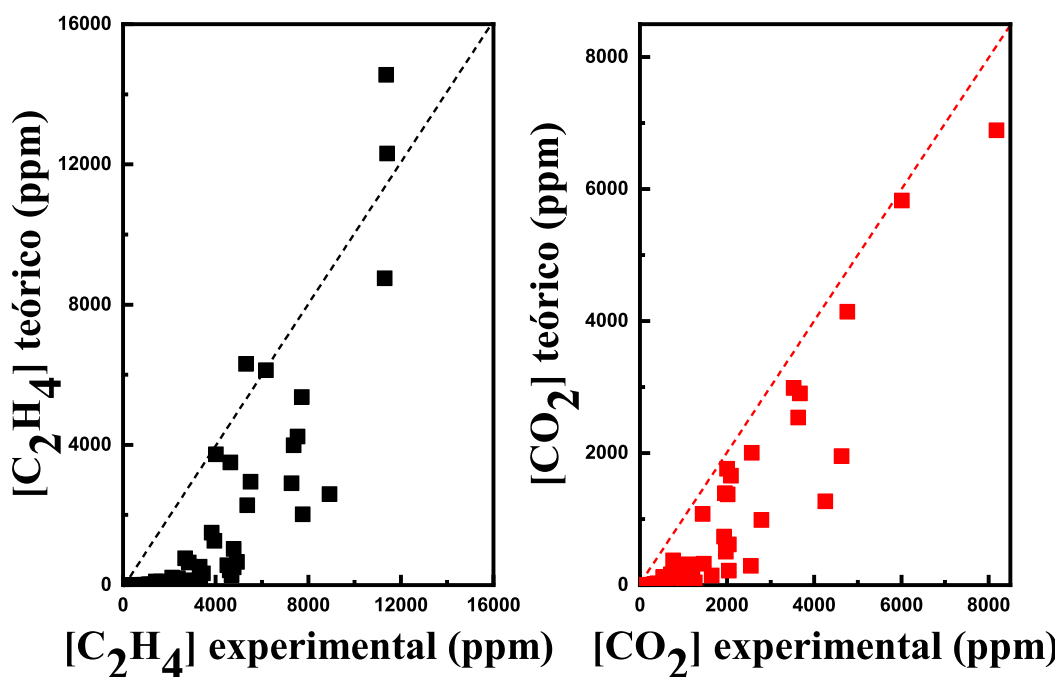


Figura 3.69: Comparación de las concentraciones de etileno y CO_2 , calculadas según el modelo Langmuir-Hinshelwood para 2 sitios activos. (El $MSC=4.29$) con los respectivos valores experimentales.

Las ecuaciones correspondientes a las velocidades de reacción obtenidas con el modelo LH (con 2 sitios activos) son las siguientes:

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{-4.97 \times 10^{-6}[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 27.738[C_2H_6] + 1.831[C_2H_4]) (1 + 0.0021085[O_2]^{0.5} + 4.3057[CO_2])} \quad (3.33)$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{2.56 \times 10^{-7}[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 27.738[C_2H_6] + 1.831[C_2H_4]) (1 + 0.0021085[O_2]^{0.5} + 4.3057[CO_2])} \quad (3.34)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{2.773 \times 10^{-6}[C_2H_6][O_2]^{0.5}}{(1 + 27.738[C_2H_6] + 1.831[C_2H_4]) (1 + 0.0021085[O_2]^{0.5} + 4.3057[CO_2])} \quad (3.35)$$

Según los resultados obtenidos, el ajuste de los datos cinéticos según el modelo LH con 2 sitios activos es bastante aceptable (MSC = 4.29). Sin embargo, en vista que con el modelo de LH (1 sitio activo) se obtuvo un MSC de mayor magnitud, 5.12, entonces se puede afirmar el mecanismo LH con 1 sitios activo describe mejor desde un punto de vista cinético el mecanismo de la reacción ODH del etano sobre el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

3.3.3.3 Modelo de Eley-Rideal

El tercer modelo mecanístico considerado en este trabajo es el de Eley-Rideal con un sitio activo. Para la modelación se han usado las ecuaciones 39, 40 y 41. El programa SCIENTIST usado es el siguiente:

Los resultados obtenidos con el modelo Ely-Rideal con 1 sitio activo se presentan en la **Tabla (3.26)**.

La comparación de los resultados de ajuste de los valores de las concentraciones calculados según el modelo ER (con 1 sitio activo) con los obtenidos experimentalmente para los reactivos, etano y oxígeno y para los productos, etileno y dióxido de carbono se presentan en la **Figura (3.70)** y **Figura (3.71)**, respectivamente.

Data: ETA0, T, WF, O20, ETY5, CO25, ETA5, O25

Result: m1, m2, m3, m, m01, E1, E2, E3, E, E01

82 inicialización

$$83 \quad k1 = m1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$84 \quad k2 = m2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$85 \quad k3 = m3 \times \exp\left(\frac{-E_3}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$86 \quad k = m \times \exp\left(\frac{-E}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

$$87 \quad k01 = m01 \times \exp\left(\frac{-E_{01}}{8,314} \left(\frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{273,15 + 250}\right)\right)$$

88 Reactor $r = 1$

89 ETAA \leftarrow ETA0

90 O2A \leftarrow O20

91 ETYA \leftarrow 0

92 CO2A \leftarrow 0

$$93 \quad R11 \leftarrow (k1 \times ETAA \times O2A^{0.5}) / (1 + k \times O2A^{0.5} + k01 \times CO2A)$$

$$94 \quad R21 \leftarrow (k2 \times ETAA \times O2A^{0.5}) / (1 + k \times O2A^{0.5} + k01 \times CO2A)$$

$$95 \quad R31 \leftarrow (k3 \times ETAA \times O2A^{0.5}) / (1 + k \times O2A^{0.5} + k01 \times CO2A)$$

$$96 \quad ETA1 \leftarrow ETA0 - (R11 + R21) \times (WF \times 5)$$

$$97 \quad O21 \leftarrow O20 - (R11 + R21 + R31) \times (WF \times 5)$$

$$98 \quad ETY1 \leftarrow (R11 - R31) \times (WF \times 5)$$

$$99 \quad CO21 \leftarrow (2R21 + 2R31) \times (WF \times 5)$$

100 \vdots

101 Reactor $r = 5$

102 ETAE \leftarrow ETA4

103 O2E \leftarrow O24

104 ETYE \leftarrow ETY4

105 CO2E \leftarrow CO24

$$106 \quad R15 \leftarrow (k1 \times ETAE \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times O2E^{0.5} + k01 \times CO2E)$$

$$107 \quad R25 \leftarrow (k2 \times ETAE \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times O2E^{0.5} + k01 \times CO2E)$$

$$108 \quad R35 \leftarrow (k3 \times ETAE \times O2E^{0.5}) / (1 + k \times O2E^{0.5} + k01 \times CO2E)$$

$$109 \quad ETA5 \leftarrow ETA4 - (R15 + R25) \times (WF \times 5)$$

$$110 \quad O25 \leftarrow O24 - (R15 + R25 + R35) \times (WF \times 5)$$

$$111 \quad ETY5 \leftarrow (R15 - R35) \times (WF \times 5)$$

$$112 \quad CO25 \leftarrow (2R25 + 2R35) \times (WF \times 5)$$

Algoritmo 3.5: Modelo de Eley-Rideal

Las ecuaciones cinéticas correspondientes, obtenidas según el modelo Eley-Rideal con 1 sitio activo, son las siguientes:

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{-1.037 \times 10^{-5} [C_2H_6] [O_2]^{0.5}}{(1 + 2.9476 [O_2]^{0.5} + 3.2398 \times 10^{-4} [CO_2])} \quad (3.36)$$

Tabla 3.26: Resultados obtenidos con el ajuste de datos cinéticos según el modelo Eley-Rideal (un sitio activo) para el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃.

Parámetro	Valor
k_1 (ppm/s)	1.037×10^{-5}
E_1 (kJ/mol)	15.052
k_2 (ppm/s)	6.001×10^{-6}
E_2 (kJ/mol)	18.579
k_3 (ppm/s)	5.4598×10^{-6}
E_3 (kJ/mol)	32.871
K (ppm/s)	2.9476×10^{-3}
E (kJ/mol)	22.187
K (ppm/s)	3.2398×10^{-4}
E (kJ/mol)	36.025
MSC	4.0296

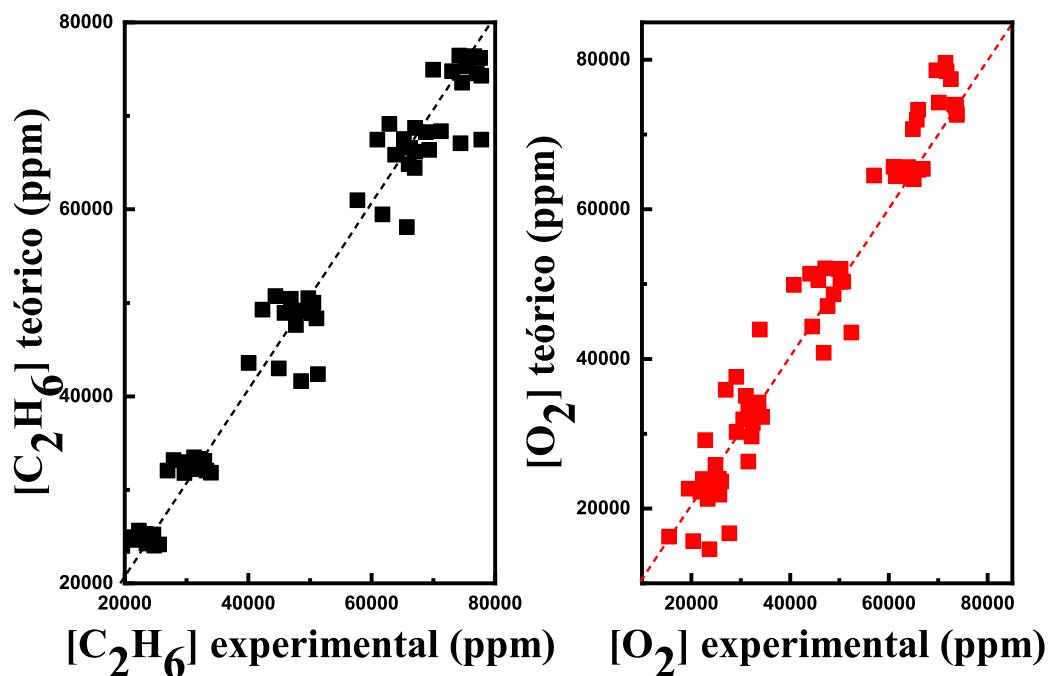


Figura 3.70: Comparación de las concentraciones de etano y O₂, calculadas según el modelo Eley-Rideal para 1 sitios activo. (El MSC=4.03) con los respectivos valores experimentales.

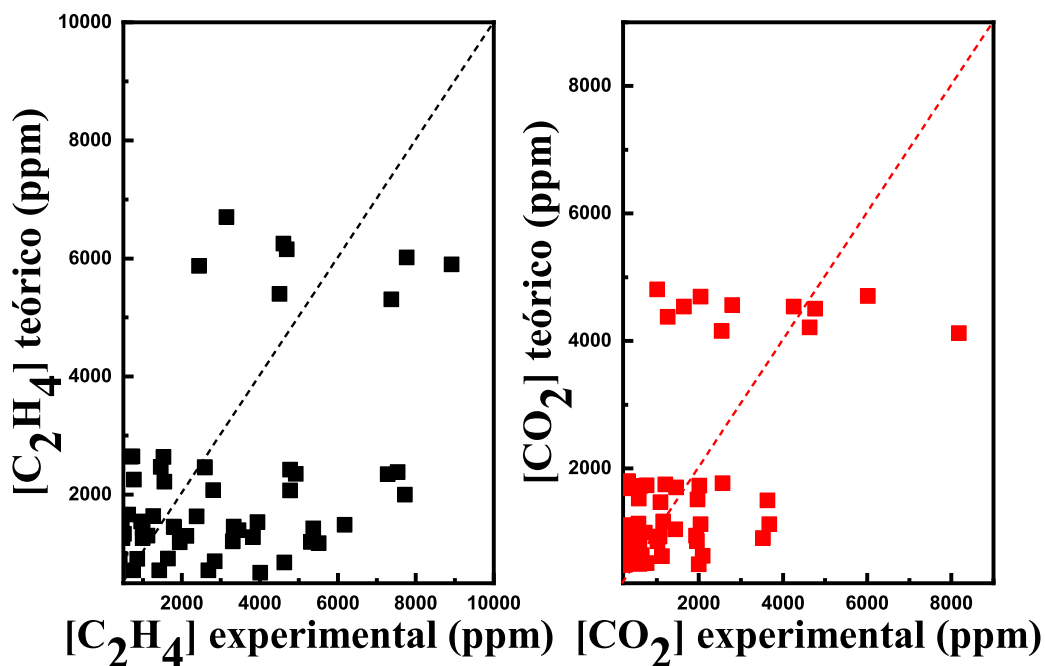


Figura 3.71: Comparación de las concentraciones de etileno y CO_2 , calculadas según el modelo Eley-Rideal para 1 sitios activo. (El $\text{MSC}=4.03$) con los respectivos valores experimentales.

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{6.001 \times 10^{-6} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + 2.9476 [\text{O}_2]^{0.5} + 3.2398 \times 10^{-4} [\text{CO}_2])} \quad (3.37)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{5.4598 \times 10^{-6} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{O}_2]^{0.5}}{(1 + 2.9476 [\text{O}_2]^{0.5} + 3.2398 \times 10^{-4} [\text{CO}_2])} \quad (3.38)$$

A partir de los mecanismos desarrollados como el Langmuir-Hinshelwood de un sitio y dos sitios activos y Eley-Rideal, el que presentó mejor ajuste con los datos cinéticos fue el modelo de Langmuir Hinshelwood de un sitio activo. Este sitio activo hace referencia a la selectividad a etileno como se pudo observar en los perfiles de TPD- O_2 . En estos perfiles los sitios correspondientes a los oxígenos γ presentan mejor selectividad a etileno comparado con los sitios correspondientes a los oxígenos δ .

3.3.4 Simulación del reactor

Para la simulación del reactor se ha considerado al microrreactor de lecho fijo como un reactor integral de flujo pistón, es decir, el lecho consiste en una batería de reactores diferenciales de mezcla perfecta en serie. También se ha postulado que el reactor trabaja en condiciones isotérmicas, que se justifica por la presencia de cuarzo pulverizado en mezcla con los batch catalíticos usados en el testeo. Para la simulación se ha empleado el catalizador estudiado en la modelación: NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ usando el modelo de mejor ajuste que fue el de Langmuir-Hinshelwood con 1 sitio activo. Para mayor detalle ver **Sección (1.8)** de la parte de metodología de la tesis.

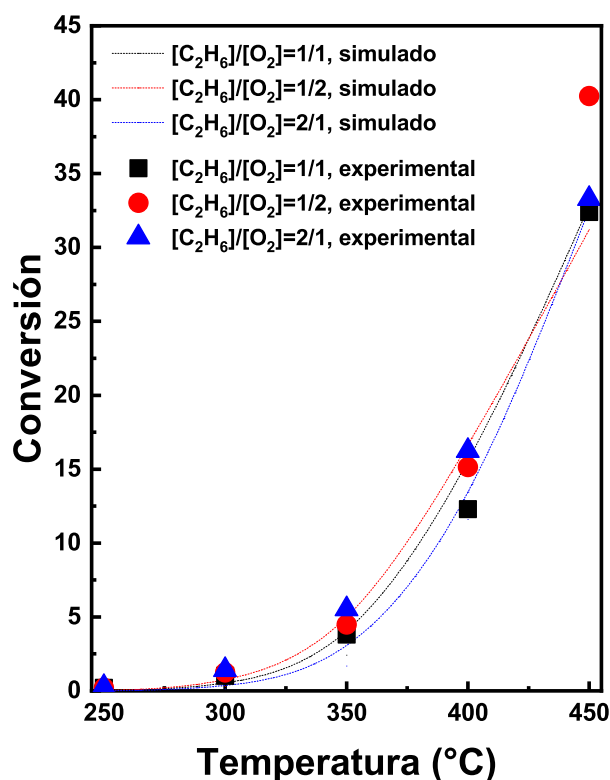


Figura 3.72: Conversión en función de la temperatura del catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ a diferentes relaciones de [etano]/[oxígeno]=1/1, 1/2 y 2/1 simulado y experimental. (Condiciones: masa=0.2g, rango de temperatura = 250-450 °C)

Para la simulación del reactor de lecho fijo, se han considerado los siguientes parámetros: la masa del catalizador, las concentraciones de alimentación de los gases de etano y oxígeno, la variación de la temperatura y la relación W/F (velocidad espacial). Para la simulación del re-

actor se ha empleado el programa VISUAL BASIC para resolver las ecuaciones diferenciales de las velocidades de los reactantes y de los productos mediante el método de Runge-Kutta de 4° orden. Se han simulado las conversiones de etano y las selectividades a etileno y CO_2 .

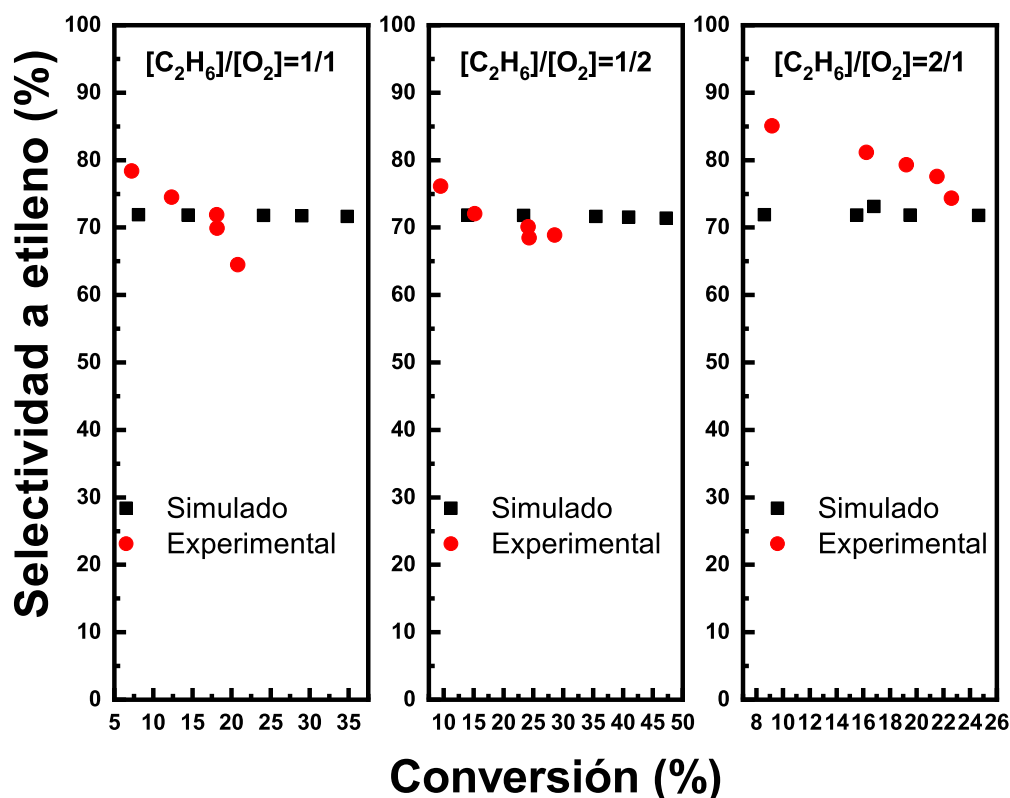


Figura 3.73: Selectividad a etileno en función de la conversión a diferentes relaciones de [etano]/[oxígeno]=1/1, 1/2 y 2/1 simulado y experimental. (Condiciones: masa=0.2g, temperatura constante a 400 °C)

En la **Figura (3.72)**, se presenta la simulación desarrollada para la conversión de etano a diferentes relaciones de [etano]/[oxígeno]=1/1, 1/2 y 2/1 simulado y experimental. (Condiciones: masa = 0.2g, rango de temperatura = 250-450 °C). Como se observa las curvas experimentales coinciden con las simuladas con muy buena aproximación. En la **Figura (3.73)** se presentan las selectividades a etileno en función de la conversión en las mismas condiciones de la **Figura (3.72)**. Se observa en el caso del simulado pendientes muy bajas, casi horizontales debido a que en este caso de la simulación no se ha considerado la presencia del CO como un subproducto intermediario, solo se ha considerado el CO_2 como productor. En cambio en la curvas experimentales la pendiente fue positiva, indicando la presencia de intermediarios.

Luego se ha simulado la conversión considerando un lecho de 0.4 g como masa. Como se observa una muy buena aproximación entre la curva experimental y simulada. (**Figura (3.74)A**) De la misma manera para la masa de 0.4 g de catalizador, la simulación de la selectividad a etileno presenta una ligera pendiente (**Figura (3.74)B**), que se le atribuyó al monóxido de carbono. La simulación del reactor ha permitido indagar sobre el posible mecanismo planteado y las posibles deficiencias del modelo, como la formación de intermedios.

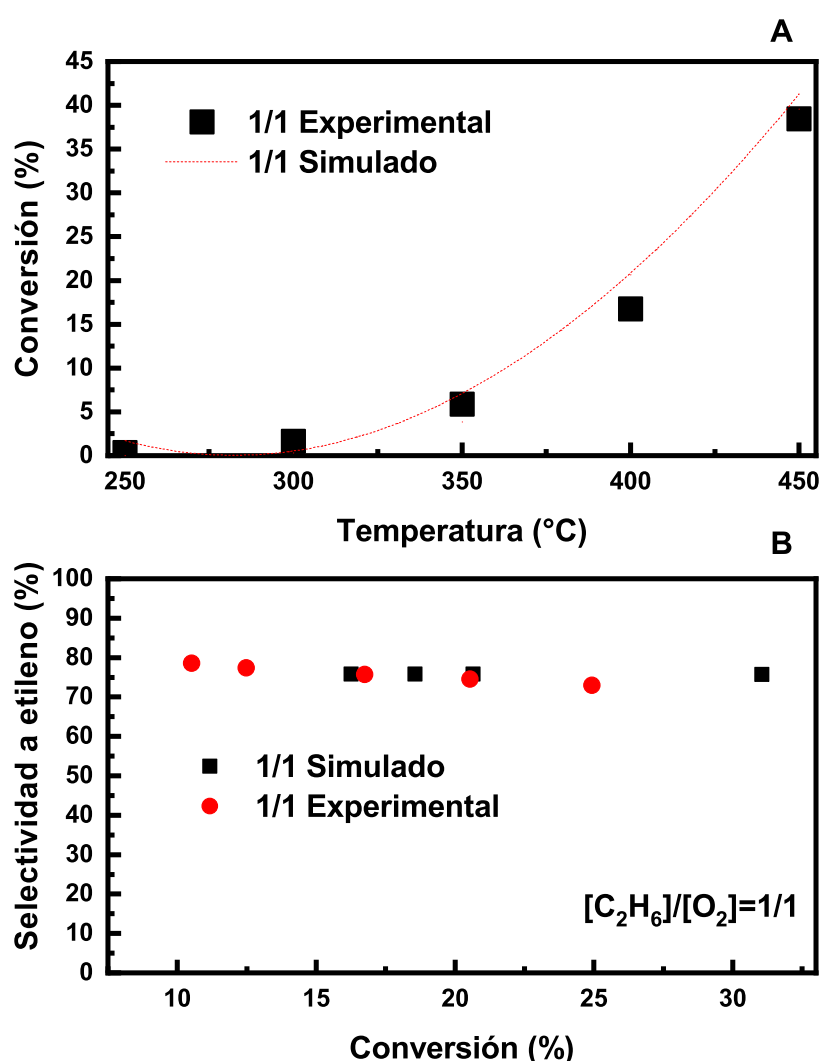


Figura 3.74: A. La conversión en función de la temperatura entre la experimental y simulada. (Condiciones: masa=0.4 g, rango de temperatura de 250 a 450 °C). B. La selectividad a etileno en función de la conversión entre la experimental y simulada

3.4 Discusión de la selectividad a etileno

En definitiva, el tamaño de cristalita de las muestras influye en la selectividad a etileno como se puede observar en la **Figura (3.75)**, que se ha realizado, manteniendo constante la conversión. Para el caso de los catalizadores máscicos (óxido de níquel(II)) sintetizados con diferentes precursores y métodos, los catalizadores NiO, NiO-0-N y NiO-0-NH presentaron los siguientes tamaños de cristalita 56, 28 y 23 nm, respectivamente con las siguientes selectividades a etileno de 17.5, 35.5 y 39.3%, respectivamente. Asimismo, los catalizadores soportados NiO/ γ -Al₂O₃, NiFe-0.05/ γ -Al₂O₃ y NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ mostraron los siguientes tamaños de cristalita 36.0, 32.8 y 37.3, con las las selectividades a etileno de 86, 84 y 80%, respectivamente. Para ambos casos, máscicos y soportados, las conversiones fueron de 30 a 10% a temperatura constante de 400 °C, respectivamente.

En la **Figura (3.75)**, se observa que la selectividad a etileno incrementa cuando el tamaño de cristalita disminuye a una temperatura y conversión constante. Este factor es importante debido a que la fase activa se encuentra dispersa sobre el soporte (catalizadores soportados). El mayor tamaño de cristalita ha permitido una mayor selectividad a etileno tanto en máscicos como en soportados. La mejor definición de las fases ha sido fundamental en la selectividad a etileno.

En la **Figura (3.76)** se presenta la selectividad a etileno calculada en $\text{g}(\text{C}_2\text{H}_4/\text{h})\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, es decir, considerando la superficie específica. Cuando el material presenta alta superficie, la productividad a etileno aumenta. Además, la **Figura (3.76)** muestra la influencia de la relación molar Me/(Ni+Me) en la selectividad a etileno se puede observar, que para una mayor superficie y menor relación molar de carga metálica se presenta una mayor selectividad a etileno. De acuerdo los análisis realizados en este trabajo, el catalizador soportado con mejor superficie permitió obtener mejores selectividades a etileno. Esto se manifiesta con el catalizador soportado NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ que presentó mayor superficie específica, además que los óxidos de NiCo forman con facilidad estructuras tipo espinela. Para el caso, del sistema NiFe-*x*/ γ -Al₂O₃, la composición y la superficie parece no influir sustancialmente en la selectividad a etileno. Esto se puede atribuir a la naturaleza oxidante del óxido de Fe(III), que se discutió en los perfiles TPR.

Uno de los factores importantes para una mejor selectividad a etileno son las propiedades re-

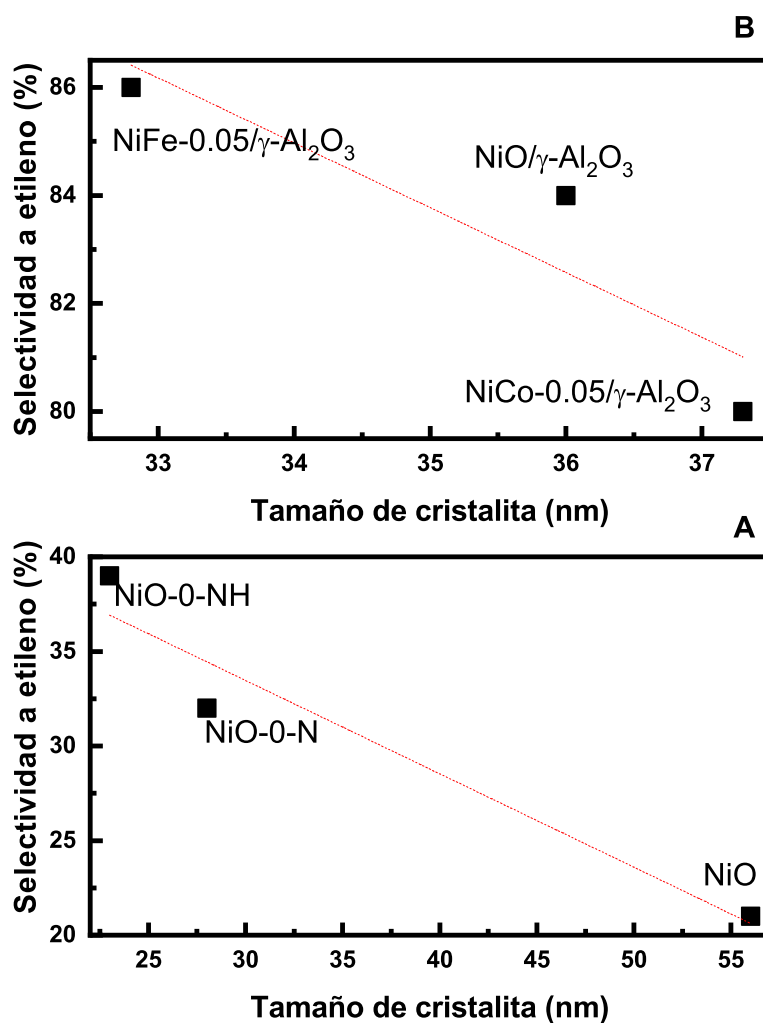


Figura 3.75: Selectividad a etileno en función del tamaño de cristalita de los catalizadores másicos **A**. NiO, NiO-0-N y NiO-0-NH (conversión constante de 30%) y catalizadores soportados **B**. NiO/γ-Al₂O₃, NiFe-0.05/γ-Al₂O₃ y NiCo-0.05/γ-Al₂O₃ (conversión constante de 10%).

ductoras de los catalizadores. Además, los catalizadores soportados han presentado temperaturas superiores de reducción respecto a los catalizadores másicos. Los oxígenos presentes en los catalizadores con alta temperatura de reducción de acuerdo a los TPR estudiados (**Figura (3.77)A**) han presentado naturaleza nucleofílica de acuerdo a los espectros XPS analizados en la **Figura (3.42)**. Esto se confirma con el catalizador NiCo-0.05/γ-Al₂O₃ que presentó una selectividad a etileno del orden de 80%, la más alta obtenida en este trabajo (**Figura (3.77)B**).

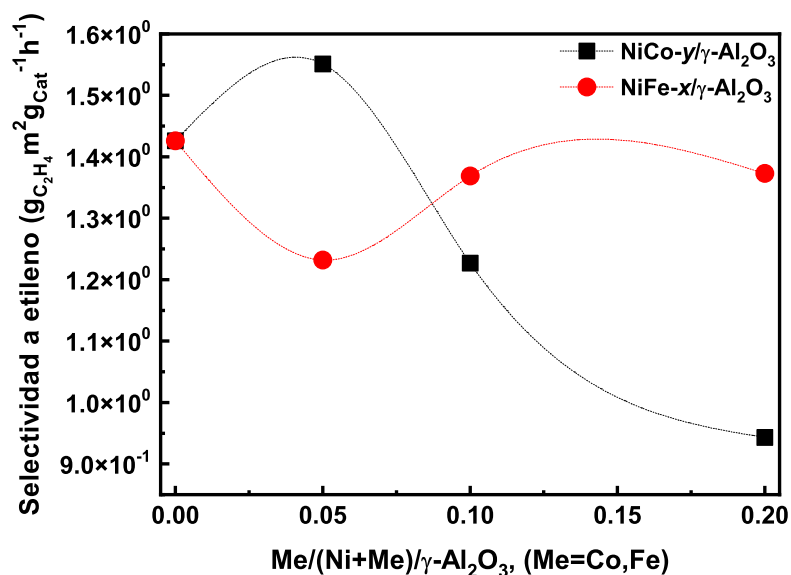


Figura 3.76: Selectividad a etileno ($\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) en función de la relación molar $\text{Me}/(\text{Ni}+\text{Me})$, ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Fe}$) de las familias $\text{NiCo-}y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiFe-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

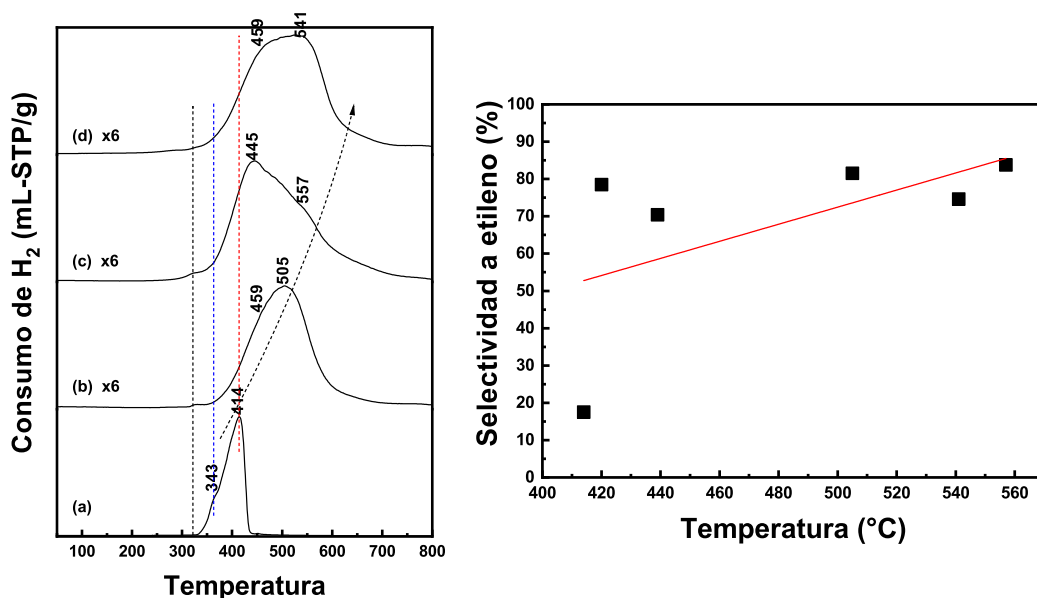


Figura 3.77: Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores (a) NiO , (b) $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiFe-}0.05/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (d) $\text{NiCo-}0.05/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (izquierda) y la selectividad a etileno e función de la temperatura de reducción de los catalizadores (derecha).

El tamaño de cristalita ha sido crucial en la selectividad a etileno, especialmente cuando disminuye de magnitud. (cita leer paper). Cuando el óxido de níquel(II) está disperso, es decir con menor tamaño de cristalita en el soporte (γ - Al_2O_3), la fase activa manifiesta señales de Ni-O en el espectro Raman a 457 y 495 cm^{-1} . Sin embargo, cuando se adiciona cobalto se observa señales correspondientes a espinelas a $\sim 375 \text{ cm}^{-1}$ que posiblemente pueden ser atribuidas a las especies de NiAl_2O_4 o NiCo_2O_4 . (**Figura (3.78)A**) En ambos casos, tanto para el $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como para el $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la selectividad fue del orden de 80% de selectividad (**Figura (3.78)B**).

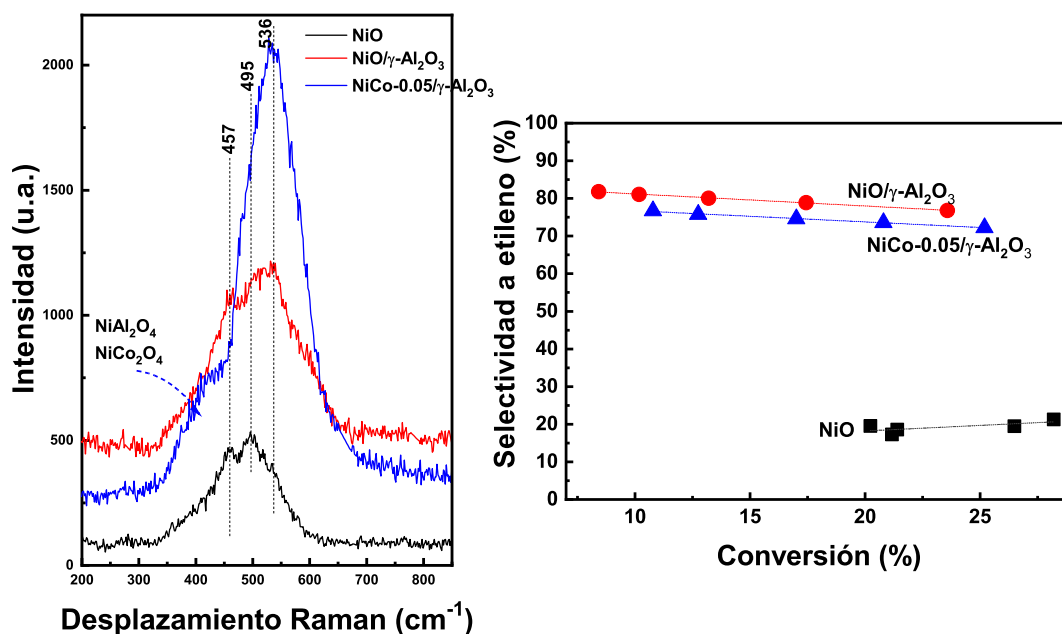


Figura 3.78: Espectro Raman de los catalizadores NiO , $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (izquierda) y la selectividad a etileno en función de la conversión de los catalizadores NiO , $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (derecha).

Por otro lado, las especies electrofílicas de las muestras observadas en los perfiles de TPD- O_2 y la relación entre las especies de oxígeno nucleofílicos (γ) y electrofílicos (δ) observadas por los espectros de XPS han presentado una relación directa con la selectividad a etileno. Una menor proporción entre ellas (δ/γ) ha favorecido la selectividad a etileno en los catalizadores, como ocurre en el catalizador $\text{NiCo-0.05}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**Figura (3.79)**).

Segundo, similarmente para las especies de oxígeno nucleofílicos y electrofílicos en la su-

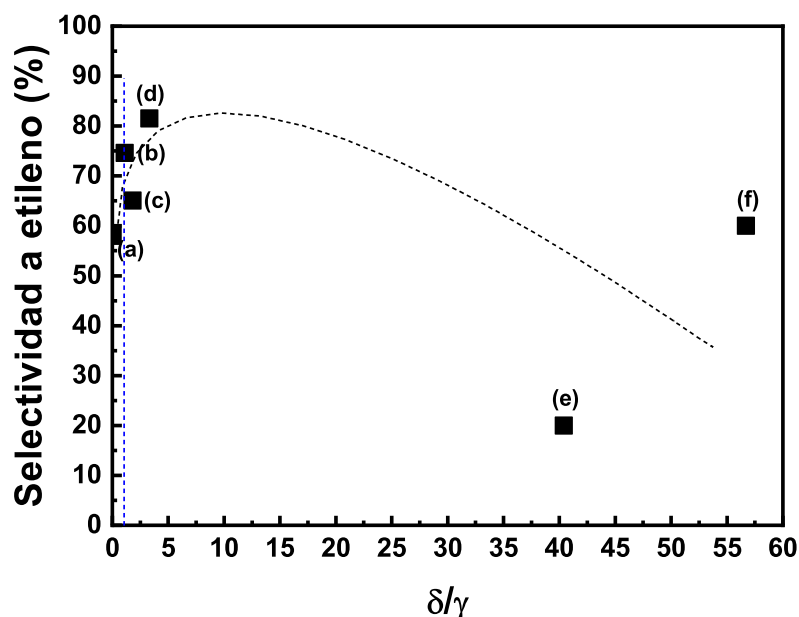


Figura 3.79: La selectividad a etileno en función de la relación δ/γ de los catalizadores (a) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃, (b) NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃, (c) NiCo-0.10/ γ -Al₂O₃, (d) NiO/ γ -Al₂O₃ y (f) NiCo-0.20/ γ -Al₂O₃. (Condiciones: Temperatura constante = 400 °C, conversión constante = 20%)

perficie del catalizador a un espesor menor de 4 nm. Por un lado, la relación entre O_n y O_e (O_n/O_e) presenta cierta relación con la selectividad a etileno con los catalizadores másicos. Por el otro, la relación entre el pico del satélite del espectro Ni2p_{3/2} presenta una relación con la selectividad (??). En ambos casos, las condiciones de temperatura y conversión fueron constantes. Entonces, para la selectividad a etileno, el oxígeno nucleofílico cumple un rol importante. Asimismo, el satélite II del espectro del Ni2p_{3/2} está vinculado con la transferencia de carga del metal-ligando, para este caso, el níquel se encuentra rodeado de oxígenos en su entorno, aunque octaédricamente o tetraédricamente.

Finalmente, se ha observado que un tipo de especie de oxígeno electrofílico contribuye con la selectividad a etileno (como la γ). Esto se relaciona con la cinética de estudio que se ha realizado en este trabajo. El modelo cinético que bien se ajusta al catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ fue Langmuir-Hinshelwood con un sitio activo. Por consiguiente, al considerar un sitio activo se vincula con el sitio que favorece la selectividad a etileno. Por tanto, la simulación del reactor usando el catalizador NiCo-0.05/ γ -Al₂O₃ los resultados tanto la conversión en función de la temperatura y la selectividad a etileno en función la conversión está muy aproximados ambos datos experimentales y simulados. Sin embargo, en el caso de

la selectividad a etileno en función de la conversión; los datos simulados presentan rectas horizontales debido a que el etileno no produce una combustión, es decir, que no produce monóxido de carbono. Pero, en los datos experimentales se puede observar una recta con pendiente negativa que se le atribuye a la formación de monóxido de carbono a partir del etileno. Aunque no se haya considerado la concentración del monóxido de carbono en el estudio cinético, se puede observar el comportamiento que los hidrocarburos se queman a CO₂. Es decir, si se hubiera introducido la concentración del monóxido de carbono en el estudio cinético, las pendientes de la selectividad a etileno en función de la conversión serían negativas. Por tanto, el estudio cinético es coherente al no considerar la concentración del monóxido de carbono.

En resumen los catalizadores basados en NiFe, NiCo y NiNb soportados sobre γ -Al₂O₃ han mostrado ser altamente selectivos a etileno como se muestra en la **Tabla (3.27)** a excepción de los catalizadores NiCo soportado sobre γ -Al₂O₃ preparado por el método hidrotérmal. Sin embargo, para el catalizador de la serie NiCo-0,05/ γ -Al₂O₃ preparado por coprecipitación presentó alta selectividad a etileno. Por este catalizador en particular se decidió realizar un estudio cinético que intervinieron las especies electrofílicas de oxígeno (relación γ/δ).

Tabla 3.27: Resumen de los catalizadores que presentan mejor selectividad a etileno de cada serie.

Catalizador	Método de preparación	400 °C		
		X(%)	S(%)	Y(%)
NiFe-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	Coprecipitación / NH ₃ 1M	10,6	83,8	9
NiCo-0.05/ γ -Al ₂ O ₃	Coprecipitación / NH ₃ 1M	17,0	74,6	12,6
NiCo-H-ur	Hidrotérmal / úrea	14,4	57,8	3,5
NiNb-H-ur	Hidrotérmal / úrea	8,4	79,2	7,0

Asimismo, se menciona los factores que influyen sobretodo en la selectividad a etileno de las muestras soportadas como el tamaño de cristalita, las fases estructurales de los óxidos metálicos soportados, el entorno del enlace químico, la temperatura máxima de reducción, especies de oxígenos y energía de ligadura. Estos factores han sido estudiados con diferentes técnicas instrumentales que ha permitido observar las características y diferencias de los catalizadores para establecer las condiciones óptimas en la selectividad a etileno como se puede observar en la **Figura (3.80)**.

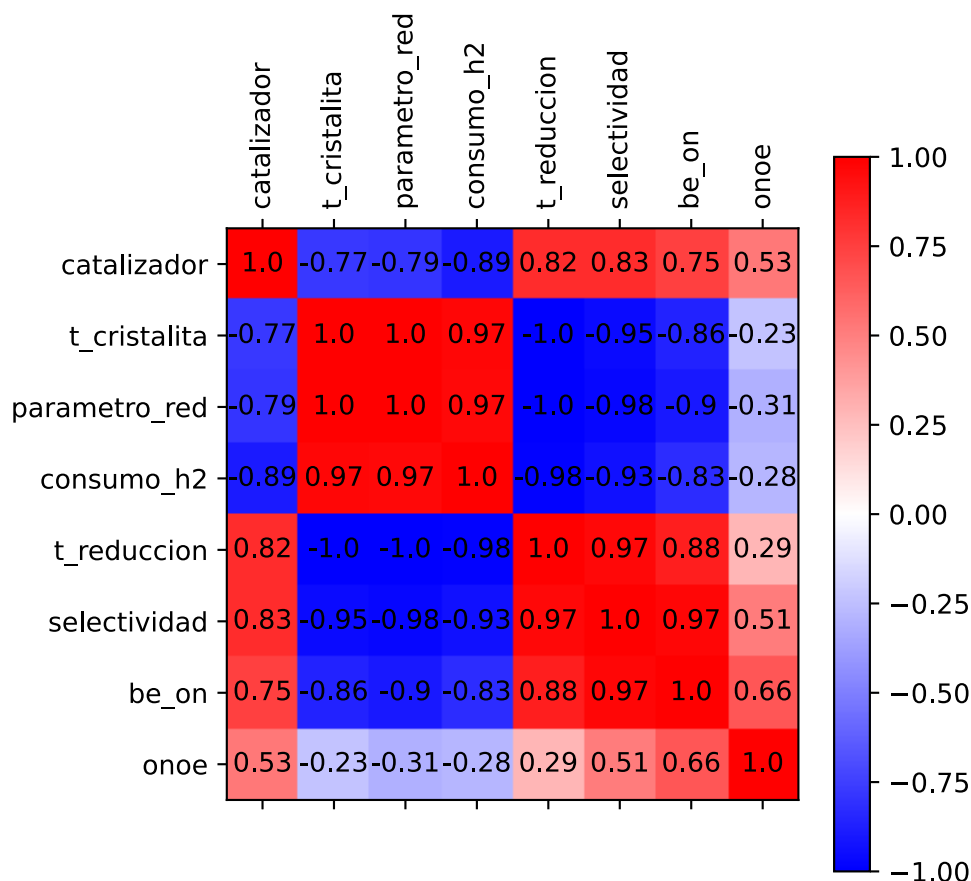


Figura 3.80: Matriz de correlación entre los factores que se relacionan con la selectividad a etileno.

La **Figura (3.80)**, muestra la gráfica de una matriz de correlación entre los factores que afectan la selectividad a etileno donde el color azul ($r = -1$) y rojo ($r = 1$) son tendencias a correlaciones lineales entre los factores. Los factores que tienen tendencias lineales con la selectividad a etileno son el tamaño de cristalita ($t_cristalita$), temperatura de reducción máxima ($t_reduccion$), energía de ligadura del O1s (be_on), y parámetro de red ($parametro_red$) y que presentan un coeficiente de correlación superior a 0,8. Sin embargo, la relación $onoe$ vs selectividad a etileno presentan una correlación baja ($r^2 = 0,51$).

Esto permite observar un panorama amplio que estos factores influyen en la selectividad a etileno por ello la importancia de su estudio.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

- Primero, los catalizadores de NiFe-*x*/γ-Al₂O₃, NiCo-*y*/γ-Al₂O₃, y NiMe(Me=Co, Nb)-R/H-am/ur fueron sintetizados por los métodos de coprecipitación y deposición química y síntesis hidrotérmal utilizando como agente precipitante NH₃ 1M a 85°C, y úrea; permitieron obtener mejores conversiones y selectividades a etileno en la reacción ODH del etano, respecto a sus respectivos catalizadores máscicos.
- Segundo, los catalizadores tanto máscicos y soportados mostraron las fases del NiO y del soporte (γ-Al₂O₃), además de las especies espinelas como como NiFe₂O₄, NiAl₂O₄ y NiCo₂O₄ en las especies mixtas máscicas y soportadas. Además, las isotermas de sorción de N₂ en los catalizadores soportados mostraron superficies mesoporosas, que contribuyeron con la dispersión de la fase activa. Estos materiales fueron calcinados a 500 °C por su estabilidad térmica, detectada por análisis TGA.
- Tercero, los perfiles de TPR-H₂ evidenciaron el efecto de la carga metálica y las interacciones metal-soporte, como los casos: el sistema NiFe soportado el aumento del Fe facilitó la reducción en contraste con el sistema NiCo en el que el aumento del Co dificultó la reducción del sistema. Además, en los espectros LRS del sistema Ni-Co se observó el estiramiento del enlace Ni-O a 515 cm⁻¹ y un mayor desplazamiento de las bandas de este enlace cuando aumentó la composición del Co. Por consiguiente, estas propiedades contribuyeron en la mejora de la actividad.
- Cuarto, en los perfiles de TPD-O₂, se presentó que la especie electrofílica de oxígeno γ

se relacionó con el incremento de la selectividad a etileno. Sin embargo, la especie de oxígeno electrofílica δ con la activación. Además, las especies de oxígenos electrofílicos y nucleofílicos, ambas especies, fueron relacionadas de acuerdo a la cuantificación superficial por XPS ($<4\text{nm}$). Los catalizadores con menor relación δ/γ presentaron mejores selectividades a etileno.

- Quinto, las conversiones de los catalizadores soportados $\text{NiFe-}x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCo-}y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiNb-}w$, resultaron entre 20 a 25% a las temperaturas de 250-450°C. Mientras que las selectividades a etileno de los soportados fueron entre 80 a 85% respecto a los catalizadores máxicos debido que presentaron una relación entre las especies electrofílicas de oxígenos $O_n/O_e > 1$. Esto ha permitido un incremento en la selectividad a etileno.
- Finalmente, se realizó el estudio y simulación cinético del mejor catalizador, $\text{NiCo-}0.05/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde el modelo apropiado fue el modelo Langmuir-Hinshelwood con un sitio activo debido que los datos obtenidos experimentalmente y teóricos tuvieron un buen ajuste ($\text{MSC} = 5.12$).

4.1 Recomendación

- Realizar análisis de absorción de rayos X cerca de la estructura del borde (XANES) de las muestras soportadas para estudiar las interacciones interatómicas cercanas al borde de la estructura que permite el reconocimiento del número de coordinación de las especies metálicas de los catalizadores.

Referencias bibliográficas

- Ando, H. (2016). Oxidative dehydrogenation of ethane over Sn – W – Ox catalyst. *Energy Procedia*, 9:24 – 29.
- Benrabaa, R., Barama, A., Boukhlof, H., Guerrero-Caballero, J., Rubbens, A., Bordes-Richard, E., Löfberg, A., and Vannier, R.-N. (2017). Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:12989 – 12996.
- Biesinger, M., Payne, B., Lau, L., Grosvenor, A., Gerson, A., and Smart, R. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis*, 41:324–32.
- Biesinger, M., Payne, B., Lau, L., Grosvenor, A., Gerson, A., and Smart, R. (2011). Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, mn, fe, co and ni. *Applied Surface Science*, 257:2717–30.
- Bortolozzi, J., Banús, E., Courtalón, N., Ulla, M., Milt, V., and Miró, E. (2016). Flexible NiZr-based structured catalysts for ethylene production through odh of ethane: Catalytic performance enhancement. *Catalysis Today*, 273:252 – 258.
- Bortolozzi, J., Gutierrez, L., and Ulla, M. (2013). Synthesis of Ni/Al₂O₃ and NiCo/Al₂O₃ coatings onto aisi 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Applied Catalysis A: General*, 452:179 – 188.
- Bortolozzi, J., Weiss, T., Gutierrez, L., and Ulla, M. (2014). Comparison of Ni and Ni – Ce/Al₂O₃ catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction. *Chemical Engineering Journal*, 246:343 – 352.

- Cabrera-German, D., Gomez-Sosa, G., and Herrera-Gomez, A. (2016). Accurate peak fitting with $\text{Al K}\alpha$ radiation: I. cobalt spinel. *Applied Surface Science*, 48:252–256.
- Chan, S. and Wachs, I. (1987). In situ laser raman spectroscopy of nickel oxide supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, 103:224 – 227.
- Delgado, D., Solsona, B., Sanchis, R., Rodríguez-Castellón, E., and López-Nieto, J. (2019). Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter. *Catalysis Today*.
- d’Espinoze-de-la Caillerie, J.-B., Kermarec, M., and Clause, O. (1995). Impregnation of γ -alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. *Journal of the American Chemical Society*, 117:11471 – 11481.
- Dixon, D. (1970). The definition of reaction rate. *Chemical Engineering Science*, 25:337 – 340.
- Fierro, J. (2006). *Metal oxides chemistry and applications*. 1 edition.
- Gallegos, N. and Porto-Lopez, J. (1988). Kinetic study of cobalt oxides reduction by hydrogen. *Materials Chemistry and Physics*, 19:431 – 446.
- Gärtner, C., Van-Veen, A., and Lercher, J. (2013). Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects. *Topics in Catalysis*, 5:3196 – 3217.
- Grabowski, R. (2006). Kinetics of oxidative dehydrogenation of C_2C_3 alkanes on oxide catalysts. *Catalysis Reviews*, 48:199 – 268.
- Hassan, A. and Maki, S. (2017). Preparation and characterization of $\text{Cu} : \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Si}$ heterojunction prepared by spray pyrolysis. *Energy Procedia*, 119:961 – 971.
- Hench, L. and West, J. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90:33 – 72.
- Heracleous, E., Delimitis, A., Nalbandian, L., and Lemonidou, A. (2007). Hrtm characterization of the nanostructural features formed in highly active NiNbO catalysts for ethane ODH. *Applied Catalysis A: General*, 325:220 – 226.

- Heracleous, E., Lee, A., Wilson, K., and Lemonidou, A. (2005). Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis*, 231:159 – 171.
- Heracleous, E. and Lemonidou, A. (2006). NiNbO mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part i: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis*, 237:162 – 174.
- Heracleous, E. and Lemonidou, A. (2010). NiMeO mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene effect of promoting metal Me. *Journal of Catalysis*, 270:67 – 75.
- Housecroft, C. and Sharpe, A. (2008). *Inorganic Chemistry*. 3 edition.
- Hurtado-Cotillo, M., Unsihuay, D., Santolalla-Vargas, C., Paredes-Doig, A., Sun-Kou, R., and Picasso, G. (2020). Catalysts based on ni-fe oxides supported on γ -Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today*, 356:312–321.
- Iwamoto, M., Yoda, Y., Egashira, M., and Seiyama, T. (1976). Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. 1. chemisorption of oxygen on nickel oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 80:1989 – 1994.
- Iwamoto, M., Yoda, Y., Egashira, M., and Seiyama, T. (1978). Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. 4. oxygen adsorption on various metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 82:2564 – 2570.
- Justin, P., Meher, S.-K., and Ranga-Rao, G. (2010). Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic surfactants by hydrothermal synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:5203 – 5210.
- Khalil, A. and Hashaikeh, R. (2015). Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution. *Applied Surface Science*, 357:1333 – 1342.
- Kung, H. (1994). Oxidative dehydrogenation of light (c₂ to c₄) alkanes. *Advances in Catalysis*, 40:1 – 38.

- Lankhorst, M., Bouwmeester, H., and Verweij, H. (2005). Thermodynamics and transport of ionic and electronic defects in crystalline oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 80:2175 – 2198.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41:207 – 219.
- Leung, L. and Jenkis, G. (2014). An economic evaluation of peru's liquefied natural gas export policy. *Energy Policy*, 74:643 – 654.
- Lin Lu, Z., Lindner, E., and Mayer, H. (2002). Applications of sol gel processed interphase catalysts. *Chemical Reviews*, 102:3543 – 3578.
- Quintana, P., Villalobos, E., and Cornejo, M. (2005). *Métodos Numéricos con aplicaciones en EXCEL®*. 1 edition.
- Quintana-Solórzano, R., Barragán-Rodríguez, G., Armendáriz-Herrera, H., López-Nieto, J., and Valente, J. (2014). Understanding the kinetic behavior of a mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane. *Fuel*, 138:15 – 26.
- Reddy, L., Ko, Y., and Yu, J. (2015). Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of β - Ga_2O_3 nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 10:364 – 370.
- Rodríguez, M., Ardisson, D., López, E., Pedernera, M., and Borio, D. (2011). Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:2690 – 2697.
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D., Seo, D.-K., Garcia-Garcia, F., and Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous γ - Al_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 217:1 – 8.
- Savova, B., Loidant, S., Filkova, D., and Millet, J. (2010). NiNbO catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 390:148 – 157.
- Shahpari, M., Behjat, A., Khajaminian, M., and Torabi, N. (2015). The influence of morphology of hematite (α - Fe_2O_3) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 119:45 – 53.

- Sharma, R., Gautam, P., Kumar, A., and Mandal, K. (2017). Synthesis of sphere-like nanocrystalline Co_3O_4 spinel via a simple homogeneous precipitation method. *Materialstoday: Proceedings*, 4:5667 – 5671.
- Skoufa, Z., Giannakakis, G., Heracleous, E., and Lemonidou, A. (2018). Simulation-aided effective design of a catalytic reactor for ethane oxidative dehydrogenation over NiNbO_x . *Catalysis Today*, 299:102 – 111.
- Skoufa, Z., Heracleous, E., and Lemonidou, A. (2012a). Investigation of engineering aspects in ethane odh over highly selective $\text{Ni}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_x$ catalyst. *Chemical Engineering Science*, 84:48 – 56.
- Skoufa, Z., Heracleous, E., and Lemonidou, A. (2012b). Unraveling the contribution of structural phases in NiNbO mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today*, 192:169 – 176.
- Smoláková, L., Š. Botková, Čapek, L., Prieceľ, P., Soľtysek, A., Kout, M., and Matějová, L. (2013). Precursors of active ni species in $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 34:1905 – 1913.
- Solsona, B., Concepción, P., Hernández, S., Demicol, B., and López-Nieto, J. (2012). Oxidative dehydrogenation of ethane over $\text{NiO} - \text{CeO}_2$ mixed oxides catalysts. *Catalysis Today*, 180:51 – 58.
- Solsona, B., López-Nieto, J., Concepción, P., Dejoz, A., Ivars, F., and Vázquez, M. (2011). Oxidative dehydrogenation of ethane over NiWO mixed metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 280:28 – 39.
- Speight, J. (2017). *Lange's Handbook of Chemistry*. 17 edition.
- Streinz, C., Motupally, S., and Weidner, J. (1995). The effect of temperature and ethanol on the deposition of nickel hydroxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:4051 – 4056.
- Tseng, T. and Chu, H. (2001). The kinetics of catalytic incineration of styrene over a $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst. *Science of The Total Environment*, 275:83 – 93.

- Van-Veenendaal, M. and Sawatzky, G. (1993). Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds. *Physical Review Letters*, 70:2459–2462.
- Vinek, H., Noller, H., Ebel, M., and Schwarz, K. (1977). X-ray photoelectron spectroscopy and heterogeneous catalysis, with elimination reactions as an example. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1*, 73:734 – 746.
- Webb, P., Orr, C., Camp, R., Oliver, J., and Simon-Yunes, Y. (1997). *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1 edition.
- Wu, Y., Gao, J., He, Y., and Wu, T. (2012). Preparation and characterization of NiZrO nanoparticles and its catalytic behavior for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Surface Science*, 258:4922 – 4928.
- Xu, L., Lin, X., and Xi, Y. (2014). Alumina-supported Fe catalyst prepared by vapor deposition and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane. *Materials Research Bulletin*, 59:254 – 260.
- Yan, S., Wan, L., Li, Z., Zhou, Y., and Zou, Z. (2010). Synthesis of a mesoporous single crystal Ga₂O₃ nanoplate with improved photoluminescence and high sensitivity in detecting co. *Chemical Communications*, 46:6388 – 6390.
- Ykrelef, A., Nadji, L., Issaadi, R., Agouram, S., Rodríguez-Castellón, E., Solsona, B., and López-Nieto, J. (2018). Mixed oxide Ti – Si – O prepared by non-hydrolytic xerogel method as a diluter of nickel oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today*, 299:93 – 101.
- Zhdan, P., Shepelin, A., Osipova, Z., and Sokolovskii, V. (1979). The extent of charge localization on oxygen ions and catalytic activity on solid state oxides in allylic oxidation of propylene. *Journal of Catalysis*, 58:8 – 14.
- Zhou, Z., Wang, J., Xue, J., and On-Chan, H.-S. (2002). NiFe₂O₄ nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation. *Journal of Applied Physics*, 91:6015 – 6020.
- Zhu, H., Dong, H., Laveille, P., Saih, Y., Caps, V., and Basset, J.-M. (2014). Metal oxides

modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Catalysis Today*, 228:58 – 64.

Zhu, H., Ould-Chikh, S., Anjum, D., Sun, M., Biauxque, G., Basset, J.-M., and Caps, V. (2012). Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Catalysis*, 285:292 – 303.

Zhu, H., Rosenfeld, D., Anjum, D., Sangaru, S., Saih, Y., Ould-Chikh, S., and Basset, J.-M. (2015). NiTaO mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Catalysis*, 329:91 – 306.

Anexo A

Algoritmo de la simulación del reactor

La simulación del reactor se realizó en el programa de Visual Basic acoplado a Microsoft Excel. El código de este programa se presenta abajo.


```

Private Sub CommandButton1_Click()
    Dim F(3), x(3), t As Double
    Dim s, wc, h, wf, w0, coeta, cooxi, damasa, dawf, Fact, b As Double
    Dim i, nr, danumreac As Integer
    Dim XWRK(3, 3), XEND(3), ultimoingreso As Double
    damasa = masa.Value
    If damasa = 0.2 Then
        Fact = 22688
        b = 16
    Else
        Fact = 9157
        b = 12
    End If
    dawf = wfs.Value
    s = dawf * Fact
    wc = damasa
    wf = wc
    w0 = 0
    danumreac = numreac.Value
    nr = danumreac
    coeta = eta.Value
    cooxi = oxi.Value
    x(0) = coeta
    x(1) = cooxi
    x(2) = 0
    x(3) = 0
    XEND(0) = 0
    XEND(1) = 0
    XEND(2) = 0
    XEND(3) = 0
    h = wc / nr
    For t = 250 To 450 Step 50
        ultimoingreso = ActiveSheet.UsedRange.Row - 1 +
ActiveSheet.UsedRange.Rows.Count
        Cells(ultimoingreso + 1, 1).Value = t
        If w0 <= wf Then
            w0 = w0 + h
            For i = 0 To 2
                F(0) = F1(x(0), x(1), x(2), x(3), t) * (s * w0)
                F(1) = F2(x(0), x(1), x(2), x(3), t) * (s * w0)
                F(2) = F3(x(0), x(1), x(2), x(3), t) * (s * w0)
                F(3) = F4(x(0), x(1), x(2), x(3), t) * (s * w0)
            Next i
        End If
        For i = 0 To 3 Step 1
            XWRK(0, i) = h * F(i)
            XEND(i) = x(i) + XWRK(1, i) / 2
            If XEND(i) < 0 Then
                XEND(i) = 0
            End If
        End If
    Next t
End Sub

```

```

Next i
For i = 0 To 3 Step 1
    XWRK(1, i) = h * F(i)
    XEND(i) = x(i) + XWRK(2, i) / 2
    If XEND(i) < 0 Then
        XEND(i) = 0
    End If
Next i
For i = 0 To 3 Step 1
    XWRK(2, i) = h * F(i)
    XEND(i) = x(i) + XWRK(3, i)
    If XEND(i) < 0 Then
        XEND(i) = 0
    End If
Next i
For i = 0 To 3 Step 1
    XWRK(3, i) = h * F(i)
Next i
For i = 0 To 3 Step 1
    XEND(i) = x(i) + (1 * h / 6) * (XWRK(0, i) + 2 * XWRK(1, i) + 2 * XWRK(2,
i) + XWRK(3, i))
    If XEND(i) < 0 Then
        XEND(i) = 0
    End If
Next i
For i = 0 To 3 Step 1
    x(i) = XEND(i)
    If x(0) <= 1 Then
        x(0) = 0
        x(1) = 0
        'x(2) = 0
        'x(3) = 0
    End If
Next i
Cells(ultimoingreso + 1, 2).Value = x(0)
Cells(ultimoingreso + 1, 3).Value = x(2)
Cells(ultimoingreso + 1, 4).Value = x(3)
Cells(ultimoingreso + 1, 5).Value = x(0) + x(2) + x(3)
Cells(ultimoingreso + 1, 6).Value = ((2 * x(2) + x(3)) / coeta) * 100
Cells(ultimoingreso + 1, 7).Value = (((2 * (x(2))) / (2 * x(2) + x(3))) * 100) - b)
Next t
End Sub
Function Exp(ByVal x As Double) As Double
    Exp = (2.718281828) ^ x
End Function
Function constk1(ByVal t As Double) As Double
    Dim k1, e1, r As Double
    k1 = 4.7903
    e1 = 94196
    r = 8.314

```

```

    constk1 = k1 * Exp((-e1 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk2(ByVal t As Double) As Double
    Dim k2, e2, r As Double
    k2 = 4.1621
    e2 = 80832
    r = 8.314
    constk2 = k2 * Exp((-e2 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk3(ByVal t As Double) As Double
    Dim k3, e3, r As Double
    k3 = 0.38254
    e3 = 93202
    r = 8.314
    constk3 = k3 * Exp((-e3 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk(ByVal t As Double) As Double
    Dim k, e, r As Double
    k = 0.2162
    e = -17500
    r = 8.314
    constk = k * Exp((-e / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk11(ByVal t As Double) As Double
    Dim k11, e11, r As Double
    k11 = 1.1165
    e11 = 2096.9
    r = 8.314
    constk11 = k11 * Exp((-e11 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk111(ByVal t As Double) As Double
    Dim k111, e111, r As Double
    k111 = 2.2389
    e111 = 14603
    r = 8.314
    constk111 = k111 * Exp((-e111 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function constk1111(ByVal t As Double) As Double
    Dim k1111, e1111, r As Double
    k1111 = 1.1681
    e1111 = 629.7
    r = 8.314
    constk1111 = k1111 * Exp((-e1111 / r) * ((1 / (t + 273.15)) - (1 / 523.15)))
End Function
Function F1(ByVal w As Double, ByVal x As Double, ByVal y As Double, ByVal z
As Double, ByVal t As Double) As Double
    F1 = -((2 * constk1(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y +
constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2) + (constk2(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w
+ constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2))
End Function

```

Function F2(ByVal w As Double, ByVal x As Double, ByVal y As Double, ByVal z As Double, ByVal t As Double) As Double

F2 = -(0.5 * (constk1(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2) + 3.5 * (constk2(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2) + 3 * (constk3(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2))

End Function

Function F3(ByVal w As Double, ByVal x As Double, ByVal y As Double, ByVal z As Double, ByVal t As Double) As Double

F3 = (2 * constk1(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2) - (constk3(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2)

End Function

Function F4(ByVal w As Double, ByVal x As Double, ByVal y As Double, ByVal z As Double, ByVal t As Double) As Double

F4 = (constk2(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2) + (constk3(t) * w * x ^ 0.5 / (1 + constk(t) * w + constk11(t) * y + constk111(t) * x ^ 0.5 + constk1111(t) * z) ^ 2)

End Function

Private Sub CommandButton2_Click()

End

End Sub

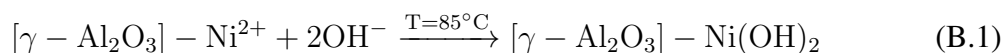
Anexo B

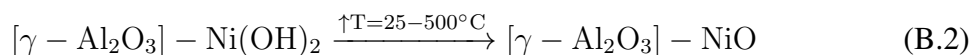
Catalizadores basados en óxidos de níquel(II) soportados sobre $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

B.1 Preparación

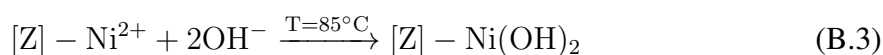
Similarmente, para los catalizadores de tipo $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde $z=\text{Ga}/(\text{Al}+\text{Ga})$ ($z=0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ y 1.00) fueron sintetizados por los métodos de deposición química y precipitación utilizando como agente precipitante amoníaco (1M). Primero, se preparó el soporte $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($z=\text{Ga}/\text{Al}+\text{Ga}$) mezclando las soluciones 0.25M de aluminio y galio con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante 1h, la mezcla se calentó a $85\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadió $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1M gota a gota, el sólido resultante se secó a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12h y se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4h, empleando una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Luego, al soporte preparado $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se depositó la solución de nitrato de níquel(II) con una densidad superficial de $15.6\text{ átomos}/\text{nm}^2$, agitando la mezcla durante 1h, se adicionó $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1M gota a gota, el sólido fue secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12h y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4h empleando una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Las posibles reacciones en la síntesis fueron:





Similarmente, para los catalizadores de Ni/AlGa-z- γ -Al₂O₃ donde el nitrato de níquel(II) hexahidratado se adsorbe sobre la superficie del soporte de la siguiente forma: (AlGa-z- γ -Al₂O₃ = Z, para simplificar las ecuaciones químicas).



Esta interacción entre el Ni²⁺ y el soporte (Z) permite la deposición química del hidróxido de níquel(II) en el soporte permitiendo que la calcinación sea uniforme.

B.2 Caracterización

B.2.1 Difracción de rayos X

Para el caso del galio como GaOOH y γ -Ga₂O₃ donde la fase alfa presenta mayor intensidad en sus picos respecto a las anteriores fases. Los picos correspondientes para GaOOH son 21.5, 33.7, 37.2, 54.02 ° (JCPDS 06-0180) y la fase γ -Ga₂O₃ que tiene como picos principales a 33.0 y 36.0 ° (JCPDS 06-0503) (Reddy et al., 2015; Yan et al., 2010) (ver **Figura (B.1)**).

En la **Figura (B.2)** se presentan los patrones de difracción para la serie de NiO/AlGa-z- γ -Al₂O₃ y las fases identificadas corresponden al óxido de níquel(II) y el soporte (γ -Al₂O₃). No obstante, no se observaron las fases correspondientes a los óxidos de galio. Por otro lado, al aumentar el contenido de galio en el catalizador, la intensidad del óxido de níquel(II) disminuyó debido a la concentración de este o a la formación de otras especies en el volumen.

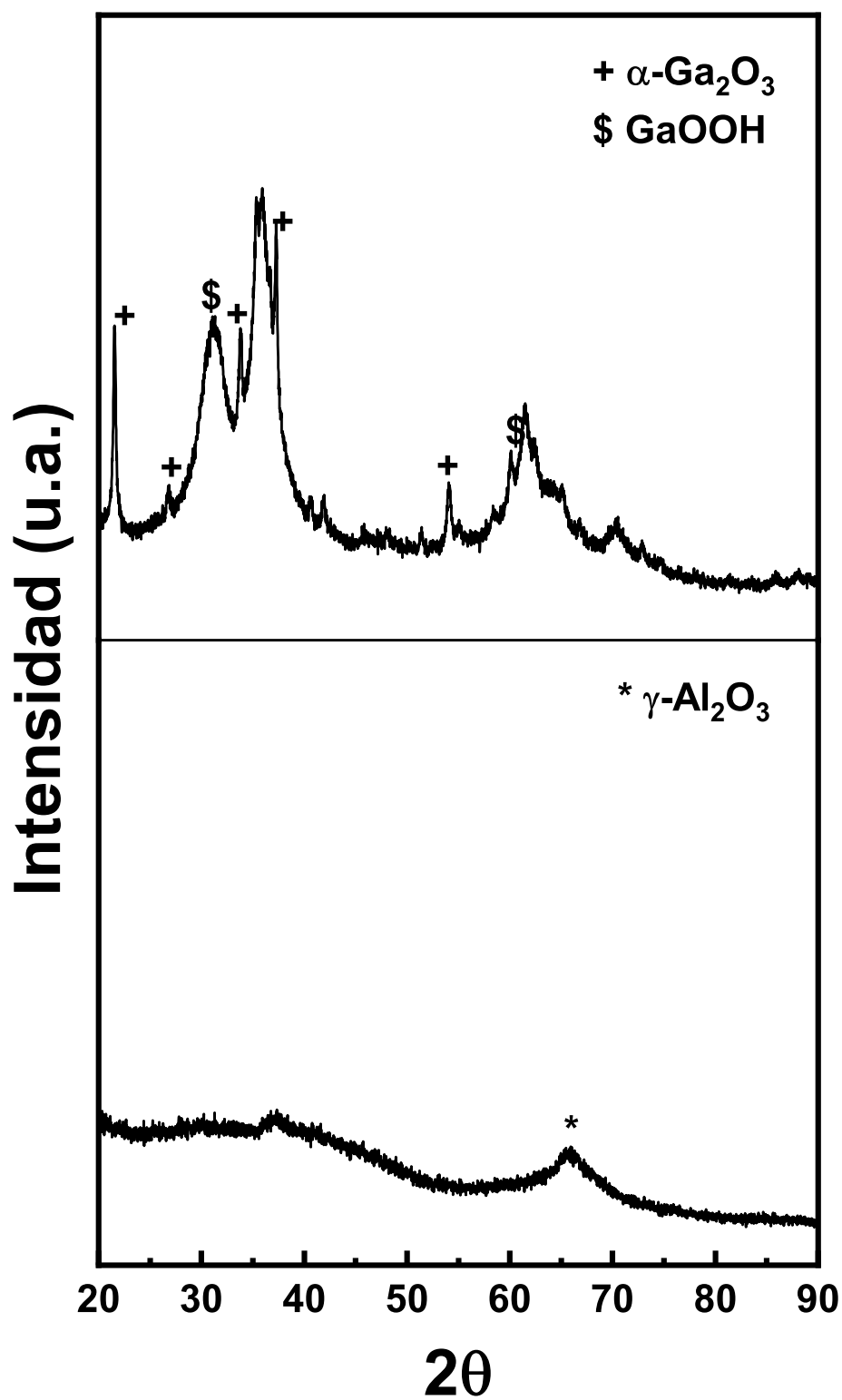


Figura B.1: Difractogramas de los óxidos simples de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

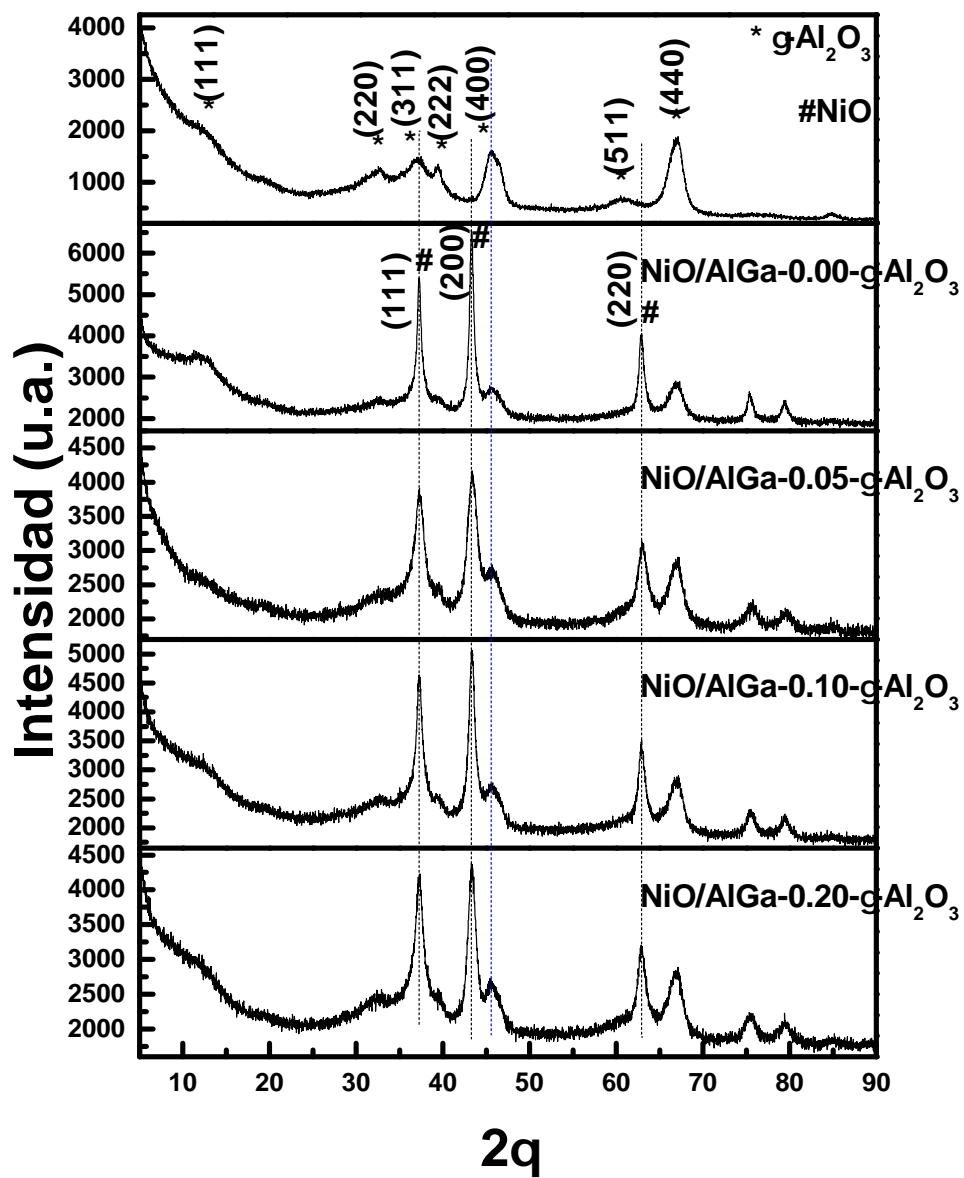


Figura B.2: Difractogramas de los catalizadores de la serie NiO/AlGa-*z*- γ -Al₂O₃.

B.2.2 Sorción de N₂

En la **Figura (B.3)**, se presenta la isoterma del catalizador másico AlGa-1.00 (Ga₂O₃) que presentó una mayor área superficial respecto a los anteriores óxidos puros como NiO, Fe₂O₃ y Co₃O₄. Además, estas isotermas fueron de tipo IV y presentaron histéresis tipo H1 donde los poros fueron cilíndricos. El incremento del área superficial del óxido de galio se puede explicar posiblemente a la presencia del hidróxido de galio polimerizado que al calcinarlo generó poros del orden de micro (<2 nm) y mesoporos (de 2 a 50 nm). Además, el orden de menor a mayor área superficial es AlGa-1.00 < AlGa-1.00/γ-Al₂O₃ < γ-Al₂O₃. Asimismo, la disminución del área superficial del soporte es posiblemente a la saturación de los poros ocupados parcialmente por el óxido depositado sobre el soporte. Además, la forma de las isotermas de los catalizadores AlGa-1.00 y AlGa-1.00/γ-Al₂O₃ es similar a la del γ-Al₂O₃, entonces la deposición no afectó sustancialmente la textura.

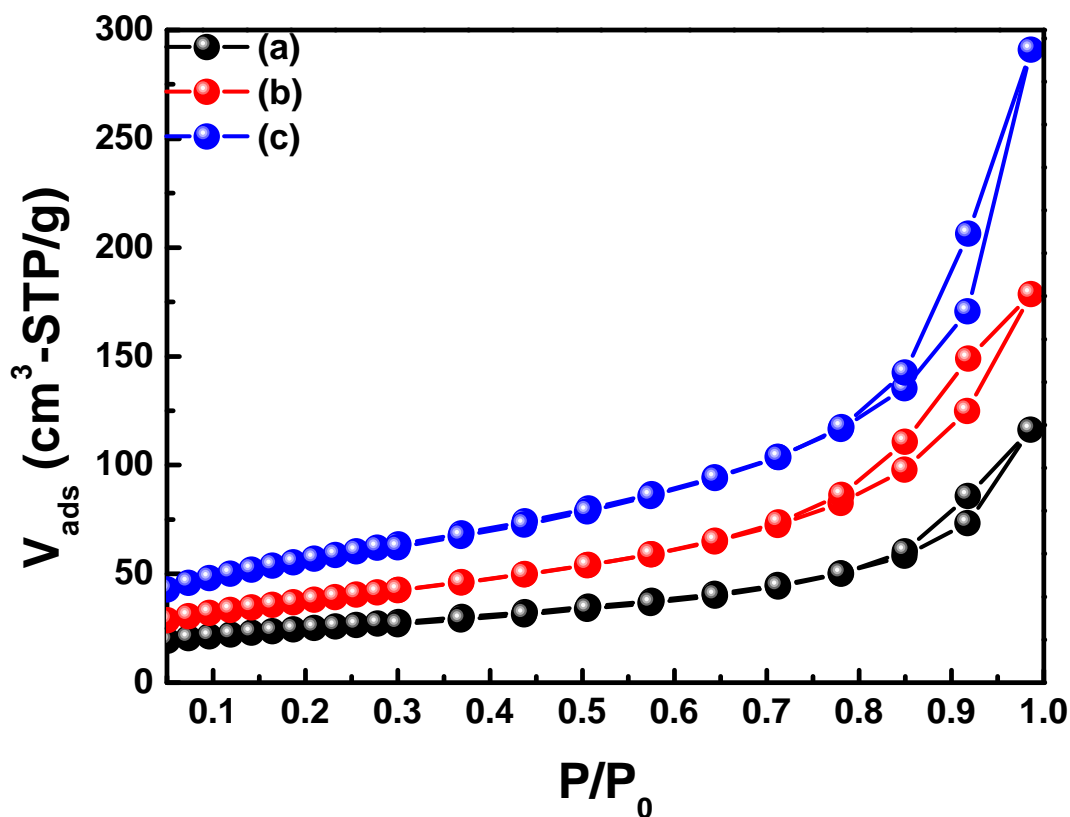


Figura B.3: Isotermas de sorción de N₂ de (a) AlGa-1.00, (b) AlGa-1.00/γ-Al₂O₃ y (c) γ-Al₂O₃.

Las isothermas de los catalizadores de AlGa-0.00 y AlGa-0.00/ γ -Al₂O₃ se observan en la **Figura (B.4)** que son del tipo IV correspondientes a superficies micro-mesoporosas con mayor preponderancia mesoporosa. A su vez, el catalizador AlGa-0.00 tiene una alta área superficial respecto a los demás óxidos simples. Además, el orden de menor a mayor área superficial fue AlGa-0.00/ γ -Al₂O₃ < γ -Al₂O₃ < AlGa-0.00. Además, la forma de poros de cuello de botella se conserva tanto para el óxido de aluminio cuanto para óxido de aluminio soportado sobre γ -Al₂O₃. La histéresis que presenta el catalizador AlGa-0.00 es del tipo H2, que corresponde a poros de cuello de botella. Además, la deposición química de la parte metálica sobre la γ -Al₂O₃ disminuyó la superficie del soporte debido posiblemente a la saturación de los poros (carga \approx 30 %).

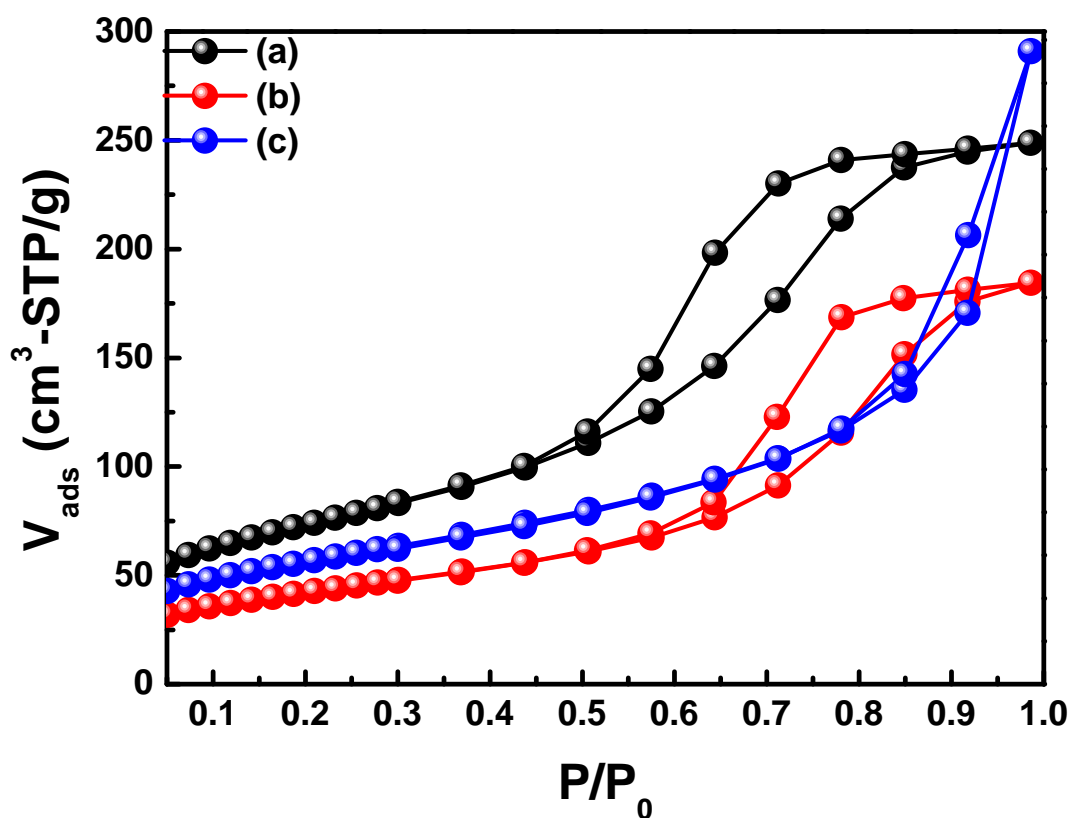


Figura B.4: Isothermas de sorción de N₂ de (a) AlGa-0.00, (b) AlGa-0.00/ γ -Al₂O₃ y (c) γ -Al₂O₃.

Para la serie AlGa- z - γ -Al₂O₃ se presenta en la **Figura (B.5)** sus respectivas isothermas. La relación de las áreas superficiales creciente es AlGa-0.10- γ -Al₂O₃ \leq AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ < AlGa-0.20- γ -Al₂O₃. Además, observando las isothermas de sorción de N₂ se puede decir

que las muestras $\text{AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\text{AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan una histéresis H2 que presenta la presencia de poros cuello de botella mientras que la muestra $\text{AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que presenta una histéresis H3 típico para la formación de poros laminares.

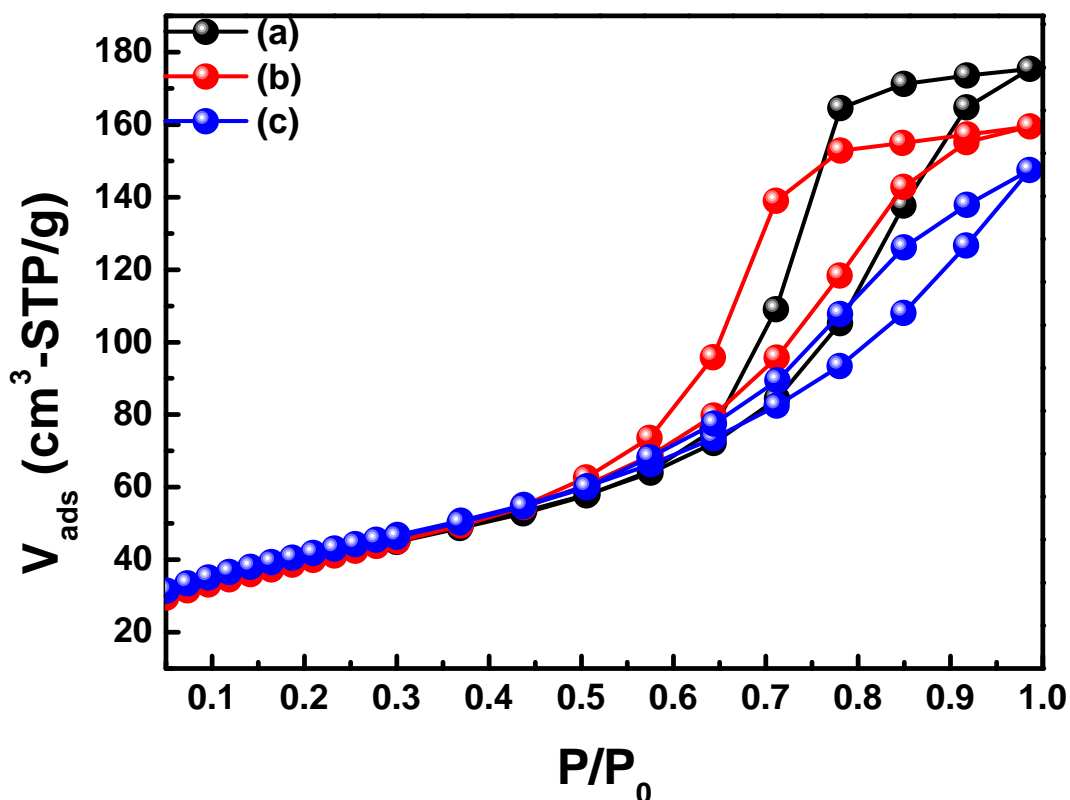


Figura B.5: Isotermas de sorción de N_2 de (a) $\text{AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (c) $\text{AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la **Tabla (B.1)**, se presentan los catalizadores basados en $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando como soporte $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las muestras se prepararon variando la masa de níquel conservando la densidad superficial ($d_s = 15,6 \text{ at/nm}^2$), con el objeto de comparar con los anteriores catalizadores en el test catalítico. En la **Tabla (B.1)**, se puede observar que los tamaños de poros de la serie de $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son mayores que los tamaños de los soportes ($\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) debido posiblemente a la formación de aglomeraciones de óxido de níquel(II) en la superficie del soporte. Asimismo, en la **Figura (B.6)**, se observa que las isotermas de sorción de N_2 corresponden al tipo IV con una histéresis H3 de poros laminares que son muy usuales en muestras de alúminas (Leofanti et al., 1998).

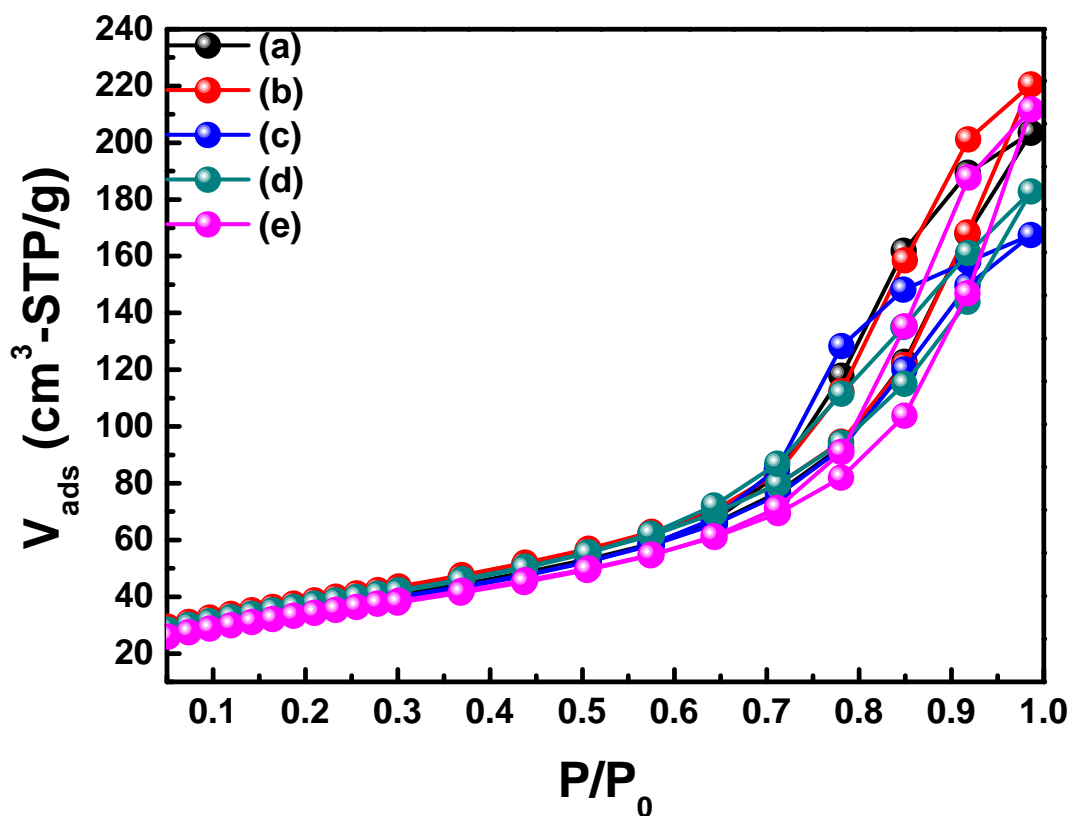


Figura B.6: Isothermas de sorción de N_2 de (a) NiO/AlGa-0.00- γ - Al_2O_3 , (b) NiO/AlGa-0.05- γ - Al_2O_3 , (c) NiO/AlGa-0.10- γ - Al_2O_3 , (d) NiO/AlGa-0.20- γ - Al_2O_3 y (e) NiO/AlGa-1.00- γ - Al_2O_3 .

Tabla B.1: Resultados de las áreas superficiales específicas de los catalizadores de NiO/AlGa- z - γ - Al_2O_3 .

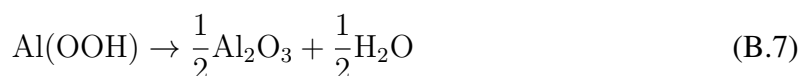
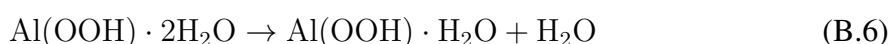
Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_{MESO} (m^2/g)	Tamaño de poro por BJH (nm)	Tamaño de poro de so- porte (nm)
NiO/AlGa-0.00- γ - Al_2O_3	126	12	114	9	7
NiO/AlGa-0.05- γ - Al_2O_3	135	12	123	9	7
NiO/AlGa-0.10- γ - Al_2O_3	124	7	117	8	6
NiO/AlGa-0.20- γ - Al_2O_3	131	9	122	8	7
NiO/AlGa-1.00- γ - Al_2O_3	120	9	111	10	10

En resumen, para los óxidos puros el orden de menor a mayor área superficial: AlGa-1.00 (Ga_2O_3) < γ - Al_2O_3 < AlGa-0.00 (Al_2O_3). Además, los catalizadores de AlGa-0.00 y AlGa-

1.00 presentaron áreas superficiales altas respecto a los demás óxidos puros (NiO, Fe₂O₃ y Co₃O₄) porque posiblemente a partir de los precursores de aluminio y galio se han polimerizado. Entonces, en la calcinación estos catalizadores posiblemente al remover el agua formen poros por causa de la polimerización. La importancia de depositar químicamente los catalizadores a un soporte con alta área superficial fue para dispersar la fase activa. De esta forma, la fase activa distribuida en el soporte (γ -Al₂O₃) permitió en general mejorar la textura de los catalizadores, que influyó favorablemente la interacción entre la fase activa y la molécula de etano para producir etileno.

B.2.3 Análisis termogravimétrico

En la **Figura (B.7)**, se muestran los termogramas de TGA y DSC de la muestra AlGa-0.00 donde se observó también la formación de 3 zonas: de 30 a 200 °C, 200 a 500 °C y arriba de 500 °C. Además, se observó que en las zonas I y II se liberaron moléculas de agua. Asimismo, en la zona II se observó la formación del óxido respectivo de aluminio. Además se pudo observar picos en el perfil de DSC a 162, 233 y 252 °C, las 2 primeras asignadas a la pérdida de agua y la última, a la formación del óxido de Al. Entonces, las posibles reacciones que se pudieron deducir a partir de los termogramas fueron:



Además, estas ecuaciones químicas 105, 106 y 107 representan las posibles reacciones que ocurren dentro de la formación del óxido respectivo y las pérdidas de peso, que coinciden aproximadamente con las teóricas (**Tabla (3.6)**). Además, se observa un pico en el perfil de DSC a 604 °C, que posiblemente sea atribuido al cambio de fase de la estructura de la bohemita a γ -Al₂O₃ como se verificó por la pérdida de una molécula de agua según la **Ecuación (B.7)**.

En la **Figura (B.8)**, se observan los termogramas de la muestra de AlGa-1.00 donde las zonas I y II se pueden atribuir a la pérdida de moléculas de agua y a la formación del óxido

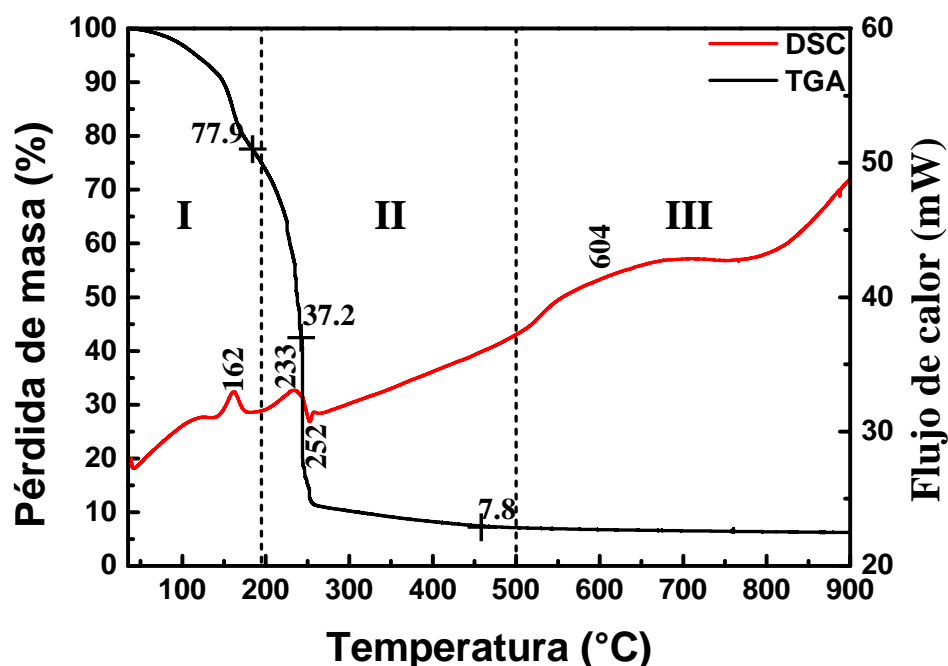
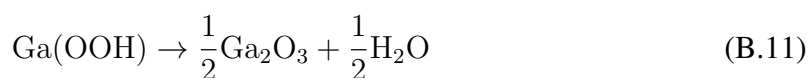
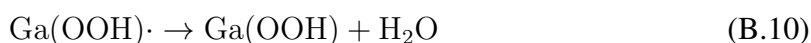
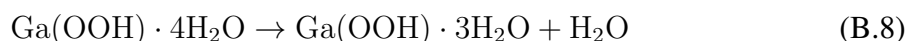


Figura B.7: Termograma de la muestra AlGa-0.00 sin calcinar de TGA y DSC. (Condiciones $F = 25 \text{ mL/min}$ de O_2 , rampa de calentamiento $= 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y $T = 30\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$).

respectivo, según las reacciones siguientes:



Además, en la **Figura (B.8)** se observa el perfil de DSC con los picos a 128, 153, 234, 258, 560 y 752 $^\circ\text{C}$ donde estas temperaturas indican la liberación de agua, formación del óxido y cristalización o cambios de fase del óxido. Además, las pérdidas de peso experimentales coincidieron aproximadamente con las teóricas. Asimismo, las diferencias en peso observadas podrían deberse a la formación de especies hidratadas intermedias.

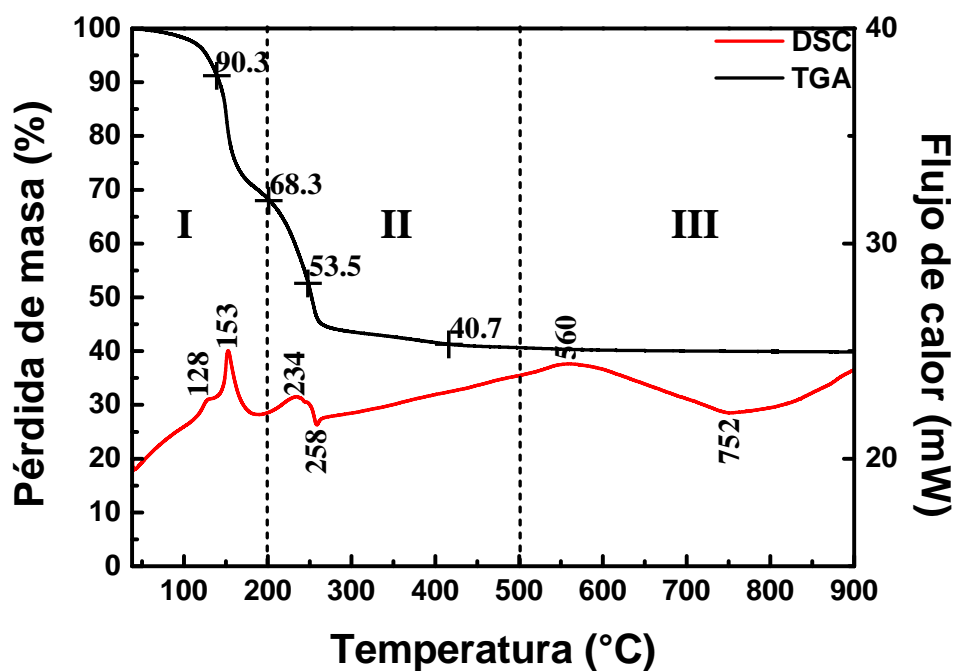


Figura B.8: Termograma de la muestra AlGa-1.00 sin calcinar. (Condiciones $F = 25$ mL/min de O_2 , rampa de calentamiento $= 5$ °C/min y $T = 30$ -900 °C).

Tabla B.2: Resumen de las pérdidas de masas teóricas y experimentales de los óxidos puros detectadas por la técnica TGA.

Reacciones	Pérdida de masa teórica (%)	Pérdida de masa experimental (%)
$Al(OOH) \cdot 4H_2O \rightarrow Al(OOH) \cdot 2H_2O + 2H_2O$	27.3	22.1
$Al(OOH) \cdot 2H_2O \rightarrow Al(OOH) \cdot H_2O + H_2O$	37.5	40.7
$Al(OOH) \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	15.0	29.4
$Ga(OOH) \cdot 4H_2O \rightarrow Ga(OOH) \cdot 3H_2O + H_2O$	10.3	9.7
$Ga(OOH) \cdot 3H_2O \rightarrow Ga(OOH) \cdot H_2O + 2H_2O$	29.8	22.0
$Ga(OOH) \cdot \rightarrow Ga(OOH) + H_2O$	14.9	14.8
$Ga(OOH) \rightarrow \frac{1}{2}Ga_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	8.8	12.8

Los termogramas de los catalizadores correspondientes a la serie de NiO soportados sobre $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la **Figura (B.9)**. Como se observa los catalizadores $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaron a la temperatura de 500 °C la máxima pérdida de masa, por tanto, la temperatura de calcinación seleccionada para todos los sistemas fue 500 °C.

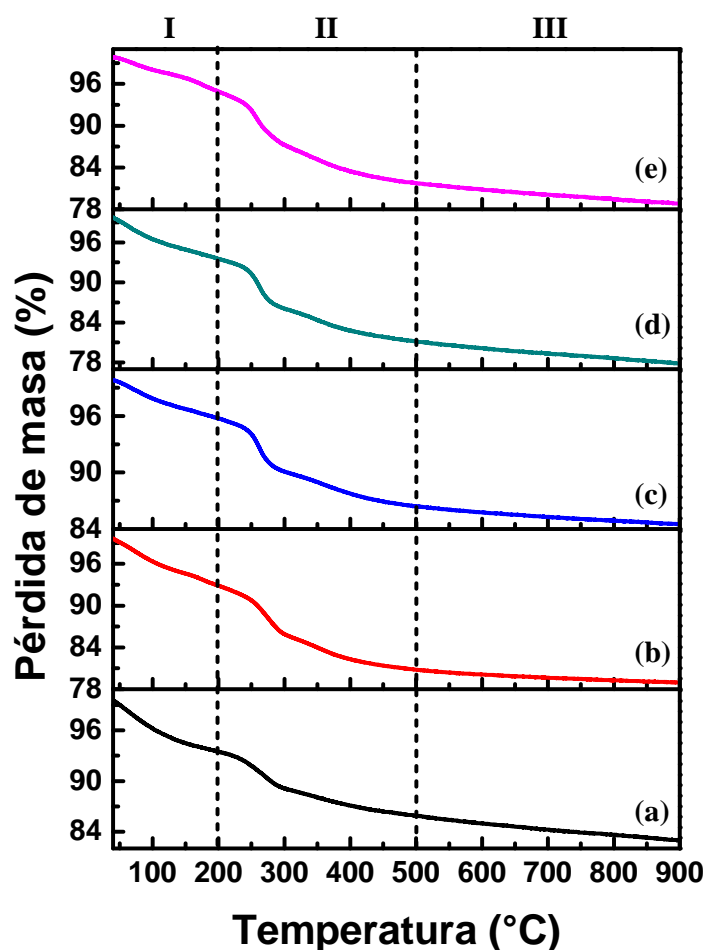


Figura B.9: Termograma de la serie $\text{Ni/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde (a) $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (e) $\text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones $F = 25 \text{ mL/min}$ de O_2 , rampa de calentamiento = $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y $T = 30\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$)

B.2.4 Reducción a temperatura programada

En el caso de los catalizadores tipo $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los perfiles TPR, **Figura (B.10)**, se pueden interpretar de la siguiente manera: para el catalizador $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(NiO solo sobre γ -Al₂O₃) se observan dos picos atribuidos a 352 y 472 °C, el primero correspondiente a la reducción del óxido de níquel(II) y el segundo, probablemente a una interacción óxido metálico y soporte, mientras que en las muestras NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ y NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃ se observa un pequeño corrimiento de los picos hacia mayores temperaturas. Eso indica que la introducción del Ga en la estructura del Ni/AlGa- z - γ -Al₂O₃ dificulta la reducción haciendo más selectivos los oxígenos de la red (Heracleous et al., 2005; Heracleous and Lemonidou, 2006; Heracleous et al., 2007). Además el perfil TPR de la muestra NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ presenta un pico a 621 °C que posiblemente se puede atribuir a la formación de la especie espinela con Ni.

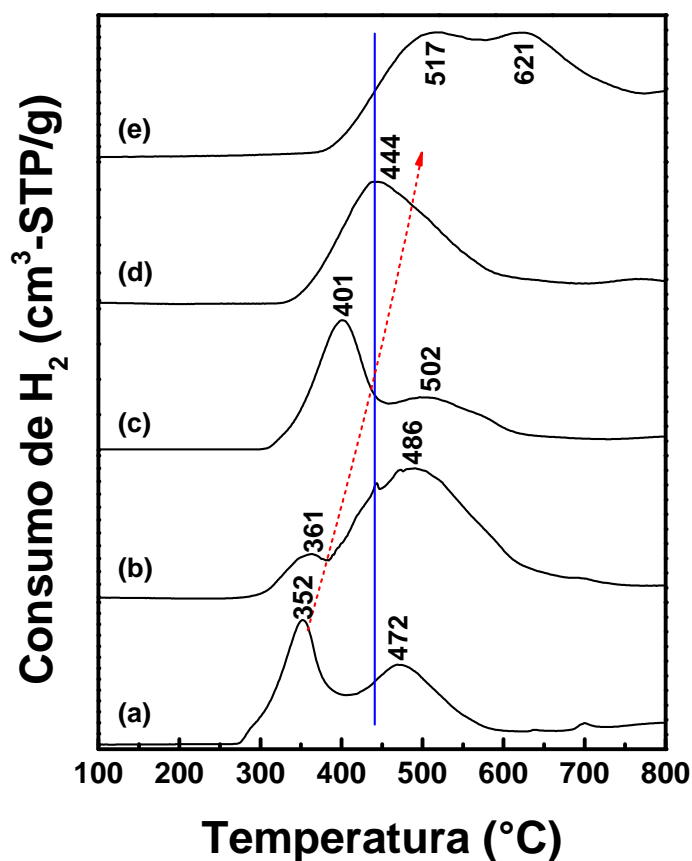


Figura B.10: Perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones F = 25 mL/min de 10% H₂/N₂, rampa de calentamiento = 10 °C/min y T = 30-800 °C).

B.3 Test catalítico

Para esta serie de catalizadores, se depositó químicamente la solución de nitrato de níquel en las diferentes áreas superficiales de los soportes de $\text{AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obteniendo la siguiente connotación de los nuevos catalizadores $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una densidad superficial de 15.6 at/nm^2 . Además, las condiciones de operación se ha variado el flujo de alimentación a 25 mL/min y la masa de 200 mg pero manteniendo constante el valor de W/F a 0.48 g.s/mL .

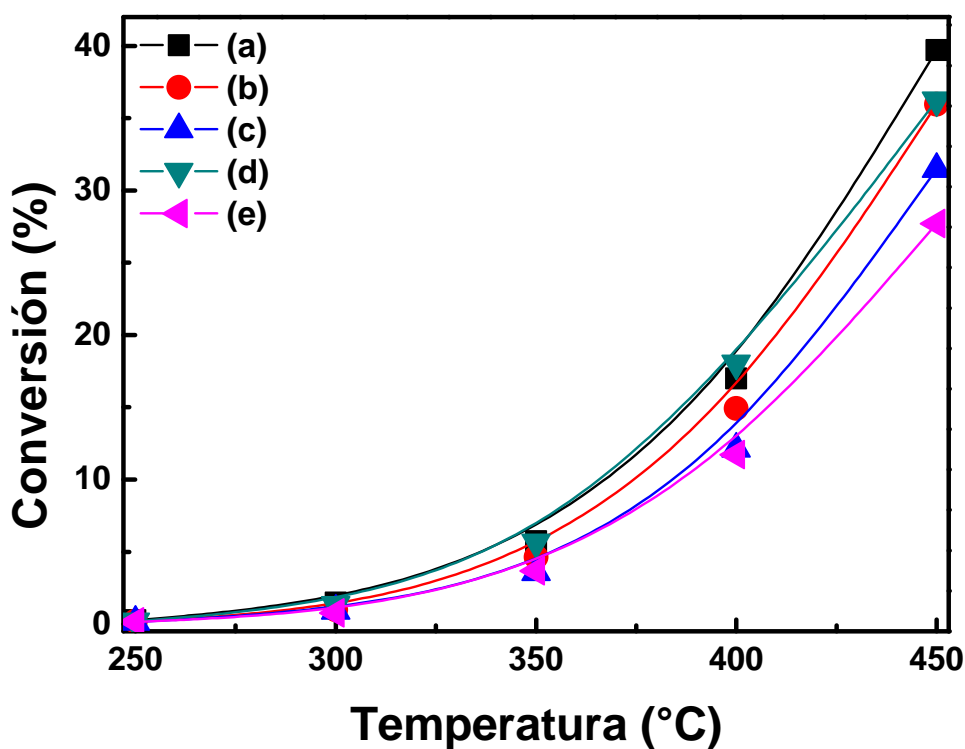


Figura B.11: Conversión en función de la temperatura de los catalizadores de $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (a) $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (e) $\text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones: $W/F = 0.48 \text{ g.s/mL}$, $W = 200 \text{ mg}$, $F = 25 \text{ mL/min}$ y rango de $T = 250\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$)

Las conversiones de los catalizadores de $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mostraron en la **Figura (B.11)**. Además, se observó que las conversiones de los catalizadores de $\text{NiO/AlGa-}z\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tuvieron el siguiente orden decreciente: $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, se observó que el catalizador $\text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue el más activo respecto a los demás

posiblemente hubo una mejor interacción metal-soporte.

En la **Figura (B.12)**, la selectividad a etileno en función de la temperatura se observó que en el rango de 300 a 450 °C las selectividades a etileno para la mayoría de catalizadores presentaron que la selectividad a etileno fue constante (casi horizontal) excepto para el catalizador NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. Además, se observaron que las muestras NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ \approx NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃ y NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ \approx NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ tuvieron aproximadamente la misma selectividad a etileno en función de la temperatura. No obstante, el catalizador NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ presentó la selectividad a etileno disminuyó cuando se incrementó la temperatura.

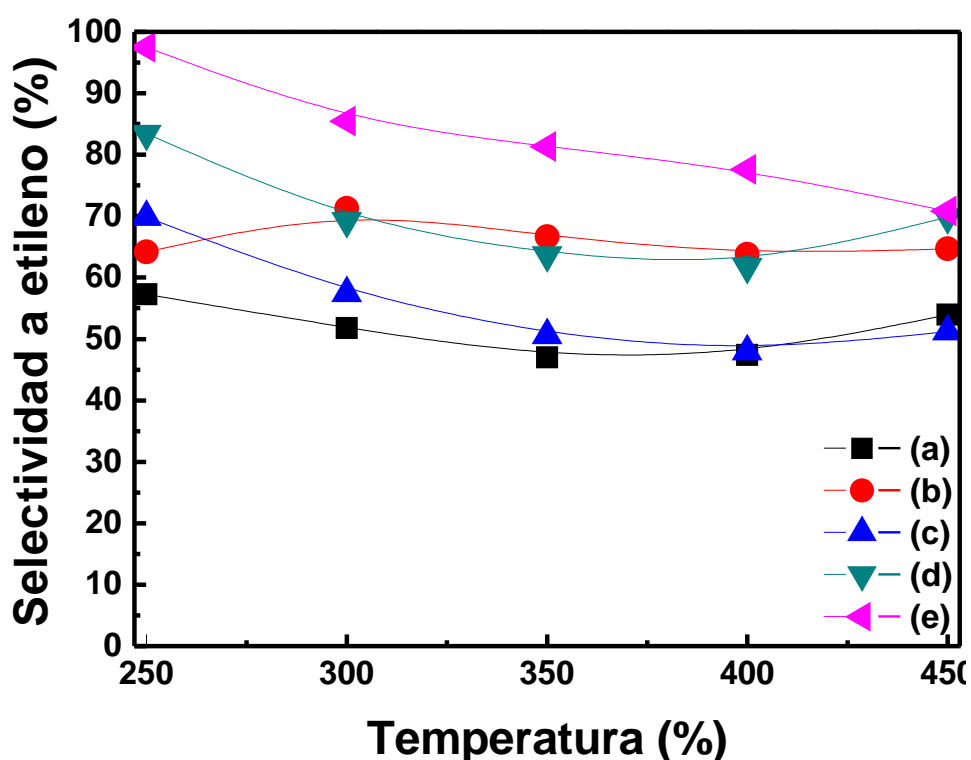


Figura B.12: Selectividad a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/AlGa- z - γ -Al₂O₃, (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

Además, se observó que la relación decreciente de la selectividad a etileno de los catalizadores fue NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ \approx NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ \approx NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃. Asimismo, la selectividad a etileno del catalizador NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ se observó en la curva mayor selectividad a etileno.

Sin embargo, su selectividad decreció cuando aumentó la temperatura debido a que el óxido de galio es oxidante tendiendo a quemar el etileno formado.

En la **Figura (B.13)**, la selectividad a etileno como una función de la conversión se observó la siguiente relación decreciente en la selectividad a etileno como función de la conversión: $\text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, el catalizador $\text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene mayor selectividad a etileno sin embargo su pendiente es negativa, es decir, tiene una mayor tendencia de quemar el etileno formado a CO_x . Asimismo, se pudo observar también que los catalizadores $\text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tuvieron una pendiente ligeramente hacia abajo. Además, los catalizadores $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tuvieron la misma selectividad a etileno en función de la conversión.

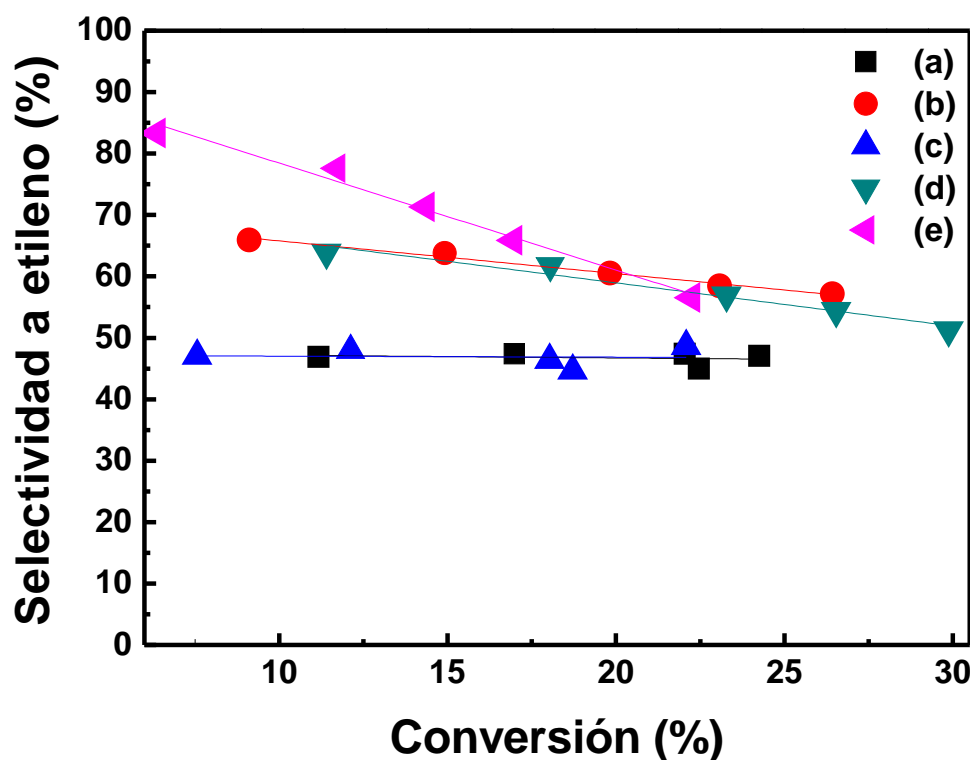


Figura B.13: Selectividad a etileno como una función de la conversión de los catalizadores de $\text{NiO/AlGa-z-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (a) $\text{NiO/AlGa-0.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{NiO/AlGa-0.05-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{NiO/AlGa-0.10-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{NiO/AlGa-0.20-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (e) $\text{NiO/AlGa-1.00-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Condiciones: $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ y rango de $W/F = 0.2\text{-}1.9\text{ g.s/mL}$)

Estos resultados fueron atribuidos posiblemente a las interacciones metal-soporte que se ob-

servó en los perfiles de TPR-H₂ donde las muestras NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ y NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃ presentaron similares perfiles de TPR-H₂. No obstante, en el caso de los catalizadores NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ y NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentaron una gran diferencia entre sus perfiles de TPR-H₂.

En la **Figura (B.14)**, mostró la curva del rendimiento a etileno en función de la temperatura donde se pudo apreciar los rendimientos a etileno de los catalizadores de NiO/AlGa-*z*- γ -Al₂O₃ que presentaron el siguiente orden decreciente: NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ > NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃. Además, el catalizador NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento que los catalizadores restantes.

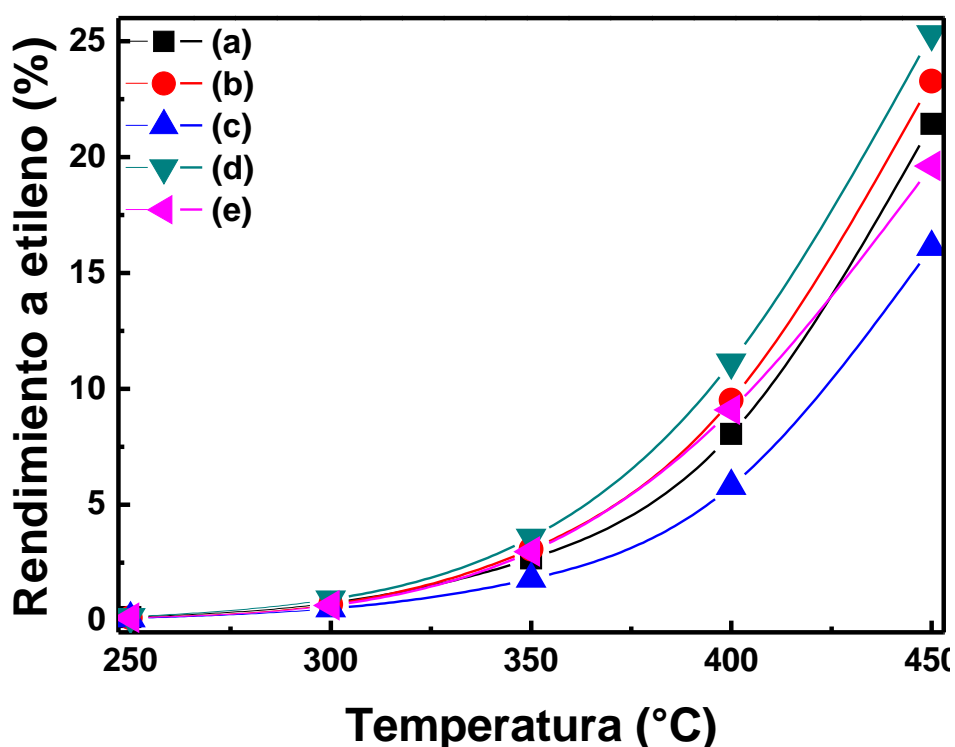


Figura B.14: Rendimiento a etileno en función de la temperatura de los catalizadores de NiO/AlGa-*z*- γ -Al₂O₃, (a) NiO/AlGa-0.00- γ -Al₂O₃, (b) NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃, (c) NiO/AlGa-0.10- γ -Al₂O₃, (d) NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ y (e) NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, W = 200 mg, F = 25 mL/min y rango de T = 250-450 °C)

En la **Tabla (B.3)**, se pudo apreciar que los catalizadores a 450 °C presentaron conversiones de 27.7 a 39.7%. Además, el catalizador NiO/AlGa-0.05- γ -Al₂O₃ presentó mayor conversión que el resto. Asimismo, las selectividades a etileno fueron 51.2 a 70.8% donde

el catalizador NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno. Además, los rendimientos a etileno fueron de 18.2 a 25.3% donde el catalizador NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento a etileno. Además, a 400 °C se observaron que las conversiones fueron alrededor de 11.7 a 18.0% donde el catalizador NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó mejor conversión, las selectividades a etileno fueron de 47.4 a 77.6% donde el catalizador NiO/AlGa-1.00- γ -Al₂O₃ presentó mejor selectividad a etileno y los rendimientos a etileno fueron de 5.8 a 11.1% donde el catalizador NiO/AlGa-0.20- γ -Al₂O₃ presentó mejor rendimiento a etileno.

Además, en la **Tabla (B.3)** se presentaron los resultados de conversiones, selectividades y rendimientos a etileno a 400 y 450 °C.

Tabla B.3: Resultados de las conversiones, selectividades y rendimientos a etileno de la serie NiO/AlGa- z - γ -Al₂O₃ a 400 y 450 °C. (Condiciones: W/F = 0.48 g.s/mL, masa = 200 mg y flujo = 25 mL/min)

Catalizador	400 °C			450 °C		
	X(%)	S(%)	R(%)	X(%)	S(%)	R(%)
Ni/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃	17.0	47.4	8.1	39.7	54.0	21.4
Ni/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃	14.9	63.8	9.5	36.0	64.7	23.3
Ni/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃	12.2	47.9	5.8	35.5	51.2	18.2
Ni/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃	18.0	61.8	11.1	36.2	69.8	25.3
Ni/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃	11.7	77.6	9.1	27.7	70.8	19.6

X, S y R (%) son conversión, selectividad y rendimiento a etileno respectivamente.

Los resultados de la energía de activación se presentaron en la **Tabla (B.4)**.

Tabla B.4: Resultados de las energías de activación de la serie NiO/AlGa- z - γ -Al₂O₃.

Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)
NiO/AlGa-0.00- γ -Al ₂ O ₃	79.1
NiO/AlGa-0.05- γ -Al ₂ O ₃	83.1
NiO/AlGa-0.10- γ -Al ₂ O ₃	85.6
NiO/AlGa-0.20- γ -Al ₂ O ₃	82.7
NiO/AlGa-1.00- γ -Al ₂ O ₃	84.6