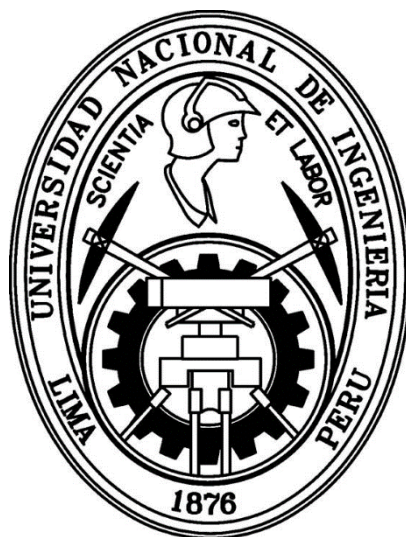


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS**

**“CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE NÍQUEL (II) Y  
HIERRO (III) SOPORTADOS SOBRE  $\text{TiO}_2$  Y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  PARA LA  
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”**

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

**ELABORADO POR**

**MARIO MARTIN HURTADO COTILLO**

**ASESOR**

**Dr. GINO PICASSO ESCOBAR**

**LIMA—PERÚ**

**2017**

“Catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportadas sobre  $TiO_2$  y  $\gamma-Al_2O_3$  para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

## ***Dedicatoria***

*Este trabajo le dedico a mi familia que siempre me ha brindado su apoyo incondicional.  
Además a la naturaleza por mostrarse siempre con la verdad...*

## **Agradecimientos**

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

1. A Dios por estar siempre con mi familia en todos los momentos difíciles y felices.
2. A mi abuela de parte madre Clemencia Molina Duran que siempre me apoyó desde mis estudios de secundaria hasta ahora que siempre me anima a seguir continuando con mi desarrollo profesional. Además, a mi madre Magda Cotillo Molina, mis hermanos Jeffersson Hurtado Cotillo, Gabriel Broncano Cotillo, Carlos Broncano Cotillo y Guadalupe Broncano Cotillo.
3. A mi asesor Dr. Gino Picasso por su exigencia permitiendo que yo continuara con el trabajo de mi tesis hasta finalizarla.
4. A mis compañeros de trabajo en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica por su colaboración incondicional en la parte experimental.
5. Agradezco al proyecto N° 229-FINCyT-IA-2013, del Fondo de Innovación de Ciencia y Tecnología (FINCyT), al Instituto General de Investigación (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (IDI-FC-UNI), por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante los años 2013-2016. Además, una mención especial a la Dra. María Alicia Ulla, Dr. Juan Pablo Bortolozzi y la Lic. Paula Brussino del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química –UNL Santa Fe, Argentina, por la estancia de investigación concedida.

## Índice general

<b>Dedicatoria</b> .....	ii
<b>Agradecimientos</b> .....	iii
<b>Resumen</b> .....	xvi
<b>Abstract</b> .....	xviii
<b>Capítulo 1: Introducción</b> .....	1
1 Planteamiento, objetivos y metodología.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Metodología.....	3
2 Tecnologías para la obtención de etileno.....	4
2.1 Craqueo con vapor de etano.....	4
2.2 Pirólisis del metano.....	6
3 Deshidrogenación oxidativa del etano.....	8
4 Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano.....	9
5 Reactor de lecho fijo.....	12
6 Etileno.....	13
7 Los óxidos de níquel (II) y hierro (III).....	16
7.1 Óxido de níquel (II).....	16
7.2 Óxido de hierro (III).....	17
7.3 Espinela de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	17
7.4 Soportes catalíticos.....	18
7.4.1 Alúmina.....	19
7.4.2 Titania.....	19
8 Estudio cinético.....	20
8.1 Modelo potencial.....	21
8.2 Modelo Mars-Van Krevelen.....	21
8.3 Modelo Langmuir-Hinshelwood.....	22
<b>Capítulo 2: Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano</b> .....	25
1 Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano..	25
2 Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH....	27

2.1	Equipos.....	28
2.2	Curvas de calibración.....	29
3	Relación W/F o tiempo de contacto.....	38
4	Preparación de los catalizadores para ODH del etano.....	38
4.1	Preparación de catalizadores máxicos.....	38
4.2	Preparación de catalizadores soportados.....	40
4.3	Caracterización.....	42
2.2.1	Difracción de rayos (XRD).....	42
2.2.2	Sorción de N <sub>2</sub> (Método BET).....	43
2.2.3	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ).....	43
2.2.4	Desorción a temperatura programada con NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	44
2.2.5	Espectroscopia láser Raman (LRS).....	45
2.2.6	Espectroscopia de Mössbauer (MS).....	45
2.2.7	Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS).....	46
2.2.8	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
<b>Capítulo 3: Resultados y discusión.....</b>		<b>48</b>
1	Caracterización de los catalizadores.....	48
1.1	Difracción de rayos (XRD).....	48
1.2	Sorción de N <sub>2</sub> (Método BET).....	53
1.3	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ).....	58
1.4	Desorción a temperatura programada con NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> )...	63
1.5	Espectroscopia láser Raman (LRS).....	67
1.6	Espectroscopia de Mössbauer (MS).....	70
1.7	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	72
1.8	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
2	Actividad catalítica en la reacción de ODH.....	85
2.1	Catalizadores máxicos.....	86
2.2	Catalizadores soportados.....	88
3	Estabilidad térmica.....	92
<b>Capítulo 4: Modelado cinético para la deshidrogenación oxidativa del etano sobre <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>		<b>93</b>

1 Sistema de reacción para la evaluación cinética.....	93
2 Programa micromath Scientist 3.0.....	97
3 Modelado cinético.....	99
<b>Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones</b> .....	107
1 Conclusiones.....	107
2 Recomendaciones.....	108
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	110
<b>Anexos</b> .....	115
<b>A.1</b> Cromatogramas de la calibración de los estándares de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> .....	116
<b>A.2</b> Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.....	119
<b>A.3</b> Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.....	121
<b>A.4</b> Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.....	124
<b>A.5</b> Cromatogramas del C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> utilizando la TCD y FID de la muestra NiFe-0.8.....	126
<b>A.6</b> Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.....	127
<b>A.7</b> Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016  Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.....	128
<b>A.8</b> Certificado de exposición oral al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016  Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.....	137
<b>A.9</b> Trabajo presentado al Congreso Mundial de la IUPAC 46° 9 al 14 de julio, 2017  Sao Paulo, Brasil titulada: “Catalysts based on mixed oxides nickel (II) and iron (III) supported on $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation. Preparation and kinetic study”.....	138

<b>A.10</b> Artículo presentado a la Revista de la Sociedad Química del Perú, mayo 2017, titulada “CATALIZADORES BASADOS EN Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO” .....	141
--	-----

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1</b>	<i>Energías de enlaces típicos.....</i>	9
<b>Tabla 1.2</b>	<i>Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos de níquel.....</i>	11
<b>Tabla 1.3</b>	<i>La producción de productos químicos orgánicos en 2010 en miles de toneladas métricas.....</i>	14
<b>Tabla 2.1</b>	<i>Concentraciones de los gases estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	29
<b>Tabla 2.2</b>	<i>Resultados de la curva de calibración del gas etano usando los detectores TCD y FID.....</i>	30
<b>Tabla 2.3</b>	<i>Resultados de la curva de la calibración del gas etileno usando los detectores TCD y FID.....</i>	31
<b>Tabla 2.4</b>	<i>Resultados de la curva de calibración del gas dióxido de carbono usando el detector TCD.....</i>	32
<b>Tabla 2.5</b>	<i>Resultados para la calibración del TPR-H<sub>2</sub>.....</i>	36
<b>Tabla 2.6</b>	<i>Resultados de la calibración del TPD-NH<sub>3</sub>.....</i>	37
<b>Tabla 2.7</b>	<i>Preparación de óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III).....</i>	39
<b>Tabla 2.8</b>	<i>Cantidades para la preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Fe soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..</i>	42
<b>Tabla 3.1</b>	<i>Propiedades estructurales de las muestras simples y mixtas NiFe-a según XRD.....</i>	50
<b>Tabla 3.2</b>	<i>Propiedades estructurales de las muestras mixtas de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según XRD.....</i>	53
<b>Tabla 3.3</b>	<i>Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas NiFe-a.....</i>	55
<b>Tabla 3.4</b>	<i>Propiedades texturales de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	57
<b>Tabla 3.5</b>	<i>Propiedades reductoras de los catalizadores NiFe-a.....</i>	59
<b>Tabla 3.6</b>	<i>Propiedades reductoras de los catalizadores NiFe-a mixta soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	62



<b>Tabla 3.7</b>	<i>Propiedades ácidas de los catalizadores NiFe-a mixta soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	64
<b>Tabla 3.8</b>	<i>Propiedades ácidas de los catalizadores NiFe-a mixta soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por superficie.....</i>	65
<b>Tabla 3.9</b>	<i>Parámetros hiperfinos de Mössbauer de los óxidos NiFe-a.....</i>	72
<b>Tabla 3.10</b>	<i>Los porcentajes atómicos de las muestras NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinadas por la técnica XPS.....</i>	74
<b>Tabla 3.11</b>	<i>Comportamiento de los catalizadores NiFe-a en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 g.s/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	88
<b>Tabla 3.12</b>	<i>Comportamiento de los catalizadores NiFe-a en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 g.s/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	90
<b>Tabla 3.13</b>	<i>Resultados de conversión, selectividad y conversión de los mejores catalizadores respecto al óxido de níquel (Condiciones de reacción: T = 400°C, W/F = 0.48 g.s/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	91
<b>Tabla 4.1</b>	<i>Evaluación cinética del catalizador NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (constante) y 0.5% O<sub>2</sub> (variable).....</i>	94
<b>Tabla 4.2</b>	<i>Evaluación cinética del catalizador NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (variable) y 0.5% O<sub>2</sub> (constante).....</i>	95
<b>Tabla 4.3</b>	<i>Resultados del modelo potencial.....</i>	100
<b>Tabla 4.4</b>	<i>Resultados modelo Mars—Van Krevelen.....</i>	102
<b>Tabla 4.5</b>	<i>Resultados del modelo Langmuir—Hinshelwood.....</i>	102
<b>Tabla 4.6</b>	<i>Parámetros cinéticos de los modelos de potencial, Mars-Van Krevelen y Langmuir-Hinshelwood a concentraciones de oxígeno variable y etano variable (los cálculos fueron determinados por el programa Scientist 3.0).....</i>	105
<b>Tabla A.1</b>	<i>Los tiempos de retención de los gases etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	126

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b>	<i>Diagrama del proceso de craqueo con vapor de etano.....</i>	6
<b>Figura 1.2</b>	<i>Diagrama del proceso de la pirolisis del metano usando la oxidación parcial.....</i>	8
<b>Figura 1.3</b>	<i>Representación de un reactor de lecho fijo.....</i>	13
<b>Figura 1.4</b>	<i>El etileno y sus derivados.....</i>	15
<b>Figura 1.5</b>	<i>Estructura cristalina del óxido de níquel.....</i>	16
<b>Figura 1.6</b>	<i>Representación esquemática de la estructura cristalina de <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la vista lateral y superior. Los átomos de Fe se destacan en los círculos de color amarillo en la vista superior. Colores: Fe=gris y Oxígeno=rojo.....</i>	17
<b>Figura 1.7</b>	<i>La estructura espinela, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ni, esferas azules; Fe, esferas rosadas; O, esferas rojas.....</i>	18
<b>Figura 1.8</b>	<i>Esquema de la dispersión de la fase activa en un soporte.....</i>	18
<b>Figura 1.9</b>	<i>Reacciones involucradas en la deshidrogenación oxidativa del etano.....</i>	20
<b>Figura 2.1</b>	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.....</i>	26
<b>Figura 2.2</b>	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de investigación fisicoquímica—Facultad de Ciencias—UNI.....</i>	27
<b>Figura 2.3</b>	<i>Cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.....</i>	28
<b>Figura 2.4</b>	<i>Curva de calibración del etano.....</i>	30
<b>Figura 2.5</b>	<i>Curva de calibración del etileno.....</i>	31
<b>Figura 2.6</b>	<i>Curva de calibración del dióxido de carbono.....</i>	32
<b>Figura 2.7</b>	<i>Calibración del regulador másico M1 con el caudalímetro de 5mL.....</i>	33
<b>Figura 2.8</b>	<i>Calibración del regulador másico M2 con el caudalímetro de 100 mL.....</i>	34

<b>Figura 2.9</b>	<i>Calibración del regulador másico M3 con el caudalímetro de 1L.....</i>	35
<b>Figura 2.10</b>	<i>Curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub>.....</i>	36
<b>Figura 2.11</b>	<i>Curva de calibración del TPD-NH<sub>3</sub>.....</i>	37
<b>Figura 2.12</b>	<i>Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos.....</i>	40
<b>Figura 2.13</b>	<i>Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos de los catalizadores NiFe-a mixtos soportados sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	41
<b>Figura 2.14</b>	<i>Equipo de sorción de N<sub>2</sub> (izquierda) y el equipo de TPR-H<sub>2</sub> y TPD-NH<sub>3</sub> (derecho).....</i>	47
<b>Figura 3.1</b>	<i>Difractogramas de los catalizadores NiFe-a.....</i>	48
<b>Figura 3.2</b>	<i>Difractogramas de los catalizadores de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub>.....</i>	52
<b>Figura 3.3</b>	<i>Difractogramas de los catalizadores de NiFe-a soportadas sobre <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	52
<b>Figura 3.4</b>	<i>Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiFe-a.....</i>	55
<b>Figura 3.5</b>	<i>El área superficial en función del tamaño de cristalita de los catalizadores de la serie NiFe-a.....</i>	56
<b>Figura 3.6</b>	<i>Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub>.....</i>	57
<b>Figura 3.7</b>	<i>Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiFe-a soportadas sobre <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	58
<b>Figura 3.8</b>	<i>Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores NiFe-a.....</i>	61
<b>Figura 3.9</b>	<i>Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	62
<b>Figura 3.10</b>	<i>Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-a.....</i>	63
<b>Figura 3.11</b>	<i>Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-0.9 y NiFe-0.8 soportadas sobre <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	66
<b>Figura 3.12</b>	<i>Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-0.9 y NiFe-0.8 soportadas sobre TiO<sub>2</sub>.....</i>	66

<b>Figura 3.13</b>	<i>Espectros Raman de los catalizadores mixtos de NiFe-a en comparación con correspondiente al NiO.....</i>	67
<b>Figura 3.14</b>	<i>Dos modos normales de la zona límite de una cúbica centrada en las caras para el ordenamiento de los sitios B de tipo <math>\alpha = 1/1</math> para la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) 571-593 cm<sup>-1</sup> y (b) 449-487 cm<sup>-1</sup> .....</i>	68
<b>Figura 3.15</b>	<i>Espectros Raman de los catalizadores mixtos NiFe-a (a=0.9 y 0.8) soportados sobre TiO<sub>2</sub> en comparación con los óxidos simples y el soporte.....</i>	69
<b>Figura 3.16</b>	<i>Espectros Raman de los catalizadores mixtos NiFe-a (a=0.9 y 0.8) soportados sobre TiO<sub>2</sub> en comparación con los óxidos simples y el soporte.....</i>	69
<b>Figura 3.17</b>	<i>Espectro Mössbauer de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-a.....</i>	70
<b>Figura 3.18</b>	<i>Micrografía SEM del catalizador NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub>.....</i>	73
<b>Figura 3.19</b>	<i>Micrografía SEM del catalizador NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	73
<b>Figura 3.20</b>	<i>Comparación de la relación Ni/(Ni+Fe) según análisis XPS con el obtenido según el análisis EDS.....</i>	75
<b>Figura 3.21</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub>.....</i>	76
<b>Figura 3.22</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub>.....</i>	76
<b>Figura 3.23</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	77
<b>Figura 3.24</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.8/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	77
<b>Figura 3.25</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra másica NiFe-0.8.....</i>	78
<b>Figura 3.26</b>	<i>Espectro total de los elementos correspondientes a la muestra másica NiFe-1.0.....</i>	78
<b>Figura 3.27</b>	<i>Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.0.....</i>	79
<b>Figura 3.28</b>	<i>Espectro XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de la muestra pura NiO (NiFe-1.0)..</i>	80

<b>Figura 3.29</b>	<i>Espectro XPS de Fe 3p de la muestra pura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiFe-0.0).</i>	81
<b>Figura 3.30</b>	<i>Espectro XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de la muestra soportada NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	82
<b>Figura 3.31</b>	<i>Espectro XPS de Fe 3p de la muestra soportada NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub>.....</i>	82
<b>Figura 3.32</b>	<i>Cuadro comparativo de los espectros XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub></i>	84
<b>Figura 3.33</b>	<i>Cuadro comparativo de los espectros XPS de O 1s de las muestras másicas en comparación con las muestras soportadas.....</i>	85
<b>Figura 3.34</b>	<i>Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiFe-1.0 (●) NiFe-0.9 (▲) NiFe-0.8 (▼) NiFe-0.5 y (◇) NiFe-0.0 (condiciones de reacción: Rango de T = 250-400°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1 y W/F = 0.48 g.s/mL constante).....</i>	87
<b>Figura 3.35</b>	<i>Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de (□) NiFe-1.0 (▲) NiFe-0.9 (►) NiFe-0.8 (▼) NiFe-0.5 y (◇) NiFe-0.0 (condiciones de reacción: T = 350°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	87
<b>Figura 3.36</b>	<i>Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> (○) NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub> (▲) NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (▼) NiFe-0.8/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: Rango de T = 250-400°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1 y W/F = 0.48 g.s/mL constante)...</i>	90
<b>Figura 3.37</b>	<i>Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de (■) NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> (●) NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub> (▲) NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (▼) NiFe-0.8/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: T = 350°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	90
<b>Figura 3.38</b>	<i>Resultados de conversión, selectividad y rendimiento a etileno (Condiciones de reacción: T = 400°C, W/F = 0.48 g.s/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).....</i>	91
<b>Figura 3.39</b>	<i>Estabilidad térmica del catalizador NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante 10 horas a una relación de W/F = 0.48 g.s/mL y a 350 °C.....</i>	92
<b>Figura 4.1</b>	<i>Esquema del reactor integral dividido en 5 reactores diferenciales aplicado en el programa SCIENTIST</i>	

	<i>considerando la concentración de etano a la salida como variable dependiente.....</i>	98
<b>Figura 4.2</b>	<i>Modelo potencial (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).....</i>	100
<b>Figura 4.3</b>	<i>Modelo potencial (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).....</i>	101
<b>Figura 4.4</b>	<i>Modelo Mars—Van Krevelen (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).....</i>	103
<b>Figura 4.5</b>	<i>Modelo Mars—Van Krevelen (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).....</i>	103
<b>Figura 4.6</b>	<i>Modelo Langmuir—Hinshelwood (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).....</i>	104
<b>Figura 4.7</b>	<i>Modelo Langmuir—Hinshelwood (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).....</i>	104
<b>Figura A.1</b>	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.....</i>	116
<b>Figura A.2</b>	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el TCD.....</i>	116
<b>Figura A.3</b>	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.....</i>	117
<b>Figura A.4</b>	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etileno usando como detector el TCD.....</i>	117
<b>Figura A.5</b>	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono usando como detector el TCD.....</i>	118
<b>Figura A.6</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etano y etileno utilizando el detector el FID.....</i>	119
<b>Figura A.7</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etano utilizando el detector la TCD.....</i>	119
<b>Figura A.8</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etileno utilizando el detector la TCD.....</i>	120
<b>Figura A.9</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD.....</i>	120

<b>Figura A.10</b>	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el FID (NiFe-0.8).....</i>	121
<b>Figura A.11</b>	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el FID (NiFe-0.8).....</i>	121
<b>Figura A.12</b>	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).....</i>	122
<b>Figura A.13</b>	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).....</i>	122
<b>Figura A.14</b>	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).....</i>	123
<b>Figura A.15</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etano y etileno utilizando el detector el FID.....</i>	124
<b>Figura A.16</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etano utilizando el detector la TCD.....</i>	124
<b>Figura A.17</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etileno utilizando el detector la TCD.....</i>	125
<b>Figura A.18</b>	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD...</i>	125
<b>Figura A.19</b>	<i>Cromatogramas de los gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.....</i>	126

## **Resumen**

Catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a* (*a*=0,8 a 0,9) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon por coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio KOH 1M (pH variable de ~2 hasta 12) para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano y se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), sorción de N<sub>2</sub> (Método BET), reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>), desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), espectroscopia láser Raman (LRS), espectroscopia Mössbauer (MS), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La reacción ODH del etano se realizó en un reactor de lecho fijo de cuarzo para una relación constante W/F (tiempo de contacto) de 0.48 g.s/mL con flujo total de 50 mL/min de la alimentación de los gases y la masa del catalizador fue de 400 mg con tamaño de partícula de 150  $\mu$ m. La introducción del Fe<sup>+3</sup> (0.64 Å) al NiO (0.72 Å) aminoró el parámetro de la red cristalina inicial de los catalizadores NiFe-0.9 y NiFe-0.8 sin embargo la introducción del Ni<sup>2+</sup> a la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produjo la disminución de la intensidad del NiO en el catalizador NiFe-0.5 que se verificó por el análisis XRD y que condujo a un aumento drástico de la superficie específica (método BET), menor tamaño de poro (método BJH) y de la cristalita (ecuación de Scherrer), respecto a los óxidos simples. No obstante, en el caso de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los tamaños de cristalita disminuyen y los parámetros de red aumentan debido posiblemente a la distorsión de la red cristalina del NiO por efectos metal-soporte. El rango de temperatura de la reacción de ODH fue desde 250 hasta 400 °C y la relación etano/O<sub>2</sub>=1/1. Tanto la conversión y selectividad fueron calculados en base al balance de carbonos. La conversión de etano de las muestras mixtas y simples varió desde 37 hasta 50% a 400 °C, el catalizador NiFe-0.8 mostró mayor conversión del etano. La selectividad a etileno mejoró sustancialmente en el rango de temperaturas de 250 a 400 °C considerando que el etileno y el CO<sub>2</sub> fueron los únicos productos detectados en todas las muestras másicas, sin embargo, en el caso de los catalizadores soportados el que mostró mejor conversión y selectividad a 400 °C fue NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 44.3 % de conversión y 61.1 % de selectividad. La máxima selectividad a etileno fue de 84.2 % que se obtuvo con NiFe-0.8 a 300 °C, a una conversión de 7.6 % como consecuencia de una acción conjunta de la mayor superficie que las muestras simples, la tendencia de disminuir su temperatura de reducción al aumentar la composición de níquel en las muestras mixtas y



presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas, cuya detección fue confirmada por los espectros Raman. En el caso del catalizador soportado su máxima selectividad fue 65.8 % a 400 °C a una conversión de 37.3% del catalizador NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> y la máxima conversión fue 44.3 % a 400 °C resultando una selectividad de 61.1 % del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estos dos catalizadores presentan buenos resultados, sin embargo, el que presenta mejor rendimiento de ambos es el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultando el 27.1 %. La superficie es importante debido a que existe una mejor dispersión de la fase activa observada en las micrografías SEM además donde existe una sinergia de las fases del óxido de hierro y la fase del óxido de níquel en la superficie (< 4 nm de espesor) y la relación atómica superficial es 122 (Ni/Fe) para el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizada por XPS. Los estudios cinéticos mostraron que la reacción de ODH del etano se ajusta mejor con el mecanismo de Mars–Van Krevelen para el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presentó mejor rendimiento respecto a los demás catalizadores, además esto nos dice que hay preferencia por los oxígenos nucleofílicos respecto a los electrofílicos.

## **Abstract**

Catalysts based on mixed oxide of type NiFe-*a* (*a*=0,8 a 0,9) supported on TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by coprecipitation method using potassium hydroxide 1M KOH (pH variable ~2 to 12) as precipitating agent for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N<sub>2</sub> (BET's method), temperature programmed reduction with hydrogen (TPR-H<sub>2</sub>), temperature programmed desorption with ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>), laser Raman spectroscopy (LRS), Mössbauer spectroscopy (MS), scanning electronic microscopy (SEM-EDS) and X-rays photoelectronic spectroscopy (XPS). The ODH of ethane has been performed in a fixed-bed quartz reactor for a constant W/F (contact time) ratio of 0.48 g.s/mL. The introduction of Fe<sup>+3</sup> (0.64 Å) into NiO (0.72 Å) framework allowed to decrease initial crystal parameter cell of the catalyst NiFe-0.9, however, the introduction of Ni<sup>2+</sup> into NiFe-0.8 formed the spinel and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> the intensity decreased in nickel oxide signal which was verified by XRD analysis and led to a drastic improvement of specific surface (BET's method), lower pore size (BJH's method) and crystallite (Scherrer's equation), in relation to simple samples. However, the crystallite size of supported catalysts decreased when the lattice increases respect to nickel oxide. For determination of the activity of the catalysts as a function of temperature, the weight of the sample was 0.4 g, and its particle size was 150 $\mu$ m and the total flow was 50 mL/min. The catalytic activity of the NiFe-*a* mixed oxide catalysts in the ODH reaction was explored under steady-state conditions between 250-400°C and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>=1/1 ratio. Furthermore, the ethane/ethene conversion and selectivity to the reaction have calculated on a carbon basis. Closure of the carbon mass balance was  $\pm$ 5%. The selectivity improved drastically at temperatures ranging from 250 to 400°C, taking into count that CO<sub>2</sub> and ethylene were the final products. The maximum selectivity to ethylene was 84% which were obtained with NiFe-0.8 at 300 °C as a probably consequence of multifactor contribution of higher surface area in relation to simple samples, major tendency to decrease the reduction temperature with the enrichment of nickel in the mixed composition and the presence of spinel species in crystal structures which were detected by LRS. In the case of the maximum selectivity of supported catalyst was 65.8%, which obtained 37.7% of conversion for NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> and the supported catalyst of NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had a selectivity of 61.1% and conversion of 44.3%. The difference between supported catalysts of NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> and its counterpart NiFe-

0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the yield to ethylene, which was 27.1 % of NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The surface area of supported catalysts was important because there was a better dispersion of the active phase, which observed in the SEM micrographs in addition, there was a synergy of the phases of the iron and nickel oxides in the surface (<4 nm of thickness) and the atomic ratio at the surface was 122 (Ni/Fe) for the catalyst NiFe-0.9 / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analysed by XPS. The kinetic studies showed the reaction of ODH of ethane to ethylene had a good relation with Mars–Van Krevelen mechanism because it would rather nucleophilic oxygen than electrophilic oxygen.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1. Planteamiento, objetivos y metodología

El gas de Camisea es una de las reservas de gas natural más importante de Latinoamérica desde su comercialización en el año 2004. Esta reserva de gas natural tiene el 10% de etano, además el volumen de la reserva del gas natural es aproximadamente de 4.20 trillones de pies cúbicos [1]. Una de las alternativas para la producción de etileno, a partir del gas natural de Camisea, es la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano usando catalizadores, respecto al craqueo de nafta o etano que presenta una serie de desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque [2-3].

El etileno es ampliamente utilizado como materia prima para numerosos procesos químicos y productos de alto valor económico, así como un mayor precio relativo respecto al etano. El etileno es una fuente importante de materia prima para la industria petroquímica [2]. Los productos que se obtienen a partir del etileno entre los que podemos mencionar 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 [4].

Los trabajos sobre la deshidrogenación oxidativa de etano usando diferentes precursores basados en óxidos mixtos de Ni-Me (Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) han demostrado que se obtiene conversiones en el rango de 2% (Ni-Ti-O) hasta 66% (Ni-Nb-O) a 400°C donde el Ni-Nb-O presenta una selectividad de 90% a etileno [5]. Por otro lado, los catalizadores basados en hierro soportados sobre alúmina preparados por deposición en fase vapor han presentado una buena eficiencia para la deshidrogenación oxidativa del etano [6]. Los sistemas mixtos de Ni-Me, respecto a las muestras simples, mostraron mejores actividades debido a la presencia de una mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuyó a la formación de especies de espinela y sitios ácidos superficiales [5-6].

En este trabajo se muestran los primeros resultados con la reacción ODH del etano aplicando catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a* (*a*=0,5 a 0,9), además los

catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe- $a$  ( $a=0,8$  a  $0,9$ ) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor de lecho fijo de cuarzo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en diferentes condiciones [7], en el rango de temperaturas de 250 hasta 400°C con una relación constante de masa-flujo  $W/F = 0.48$  g.s/mL a un flujo de alimentación de 50 mL/min, con el objeto de explorar los mecanismos de activación de los catalizadores. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable  $W/F$  de 0,12 a 1,2 g.s/mL a una temperatura constante de 350 °C, con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

Además, se evaluó la cinética del mejor de los catalizadores soportados (NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a un rango de temperatura de 250 a 300°C con un paso de 10 °C a diferentes relaciones de  $W/F$  de 0.30, 0.48 y 1.20 g.s/mL donde a estas condiciones se controla la cinética debido que la conversión no supera el 30%.

## **1.1. Objetivos**

El objetivo general de la tesis es desarrollar catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para transformar etano a etileno mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa.

Los objetivos específicos son:

1. Preparar catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> (NiFe- $a$  /TiO<sub>2</sub>) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiFe- $a$  / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por el método de impregnación húmeda y coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio 1M (pH=2 hasta 12).
2. Caracterizar los catalizadores de NiFe- $a$  sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con mejores resultados en conversión y selectividad mediante las técnicas XRD (difracción de rayos X), sorción de N<sub>2</sub>, reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>), desorción a temperatura programada con NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>), espectroscopia láser Raman (LRS), espectroscopia Mössbauer (MS), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

3. Realizar evaluaciones catalíticas de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano con los óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) (NiFe-*a*) en conversión y selectividad a etileno.
4. Realizar un estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano con el mejor óxido mixto de Ni(II) y Fe(III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un rango de 250 a 300°C a diferentes relaciones de W/F de 0.30, 0.48 y 1.20 g.s/mL variando las concentraciones de etano y oxígeno.

## **1.2. Metodología**

La metodología de este trabajo para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno consiste en cuatro etapas fundamentales que nos permite el seguimiento del trabajo.

1. Preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio (KOH 1M) a pH variable mayor que 2 hasta 12, los precursores utilizados son sales de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de hierro nonahidratado.
2. Las técnicas de caracterización de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) fueron los siguientes: difracción de rayos X (XRD), sorción con N<sub>2</sub> (método BET), reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>), desorción a temperatura programada con NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>), espectroscopia láser Raman (LRS), espectroscopia Mössbauer (MS), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
3. Evaluaciones catalíticas con los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano a eteno. Estas evaluaciones con los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro se realizarán en un reactor de lecho fijo donde el sistema tiene tres balones de gases en la alimentación para la reacción (N<sub>2</sub> UHP, 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) que pasan a través de tres reguladores máscicos que controlan el flujo de cada gas. Hay tres reguladores máscicos de 1 L/min, 100 mL/min y 50 mL/min para cada gas de N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente. La relación de la alimentación de los gases

$C_2H_6/O_2 = 1$  (0.5%  $C_2H_6$  y 0.5%  $O_2$ ). Además, los gases pasarán por una válvula de 4 vías que permite determinar la concentración inicial del etano sin pasar por el reactor sino hacia el cromatógrafo de gases directamente. La relación W/F que se utilizará es igual a 0.48 g.s/mL para la conversión y el rango de temperatura es desde 250°C hasta 400°C. Para el caso de la selectividad en función de la conversión la temperatura es constante a 350°C variando la relación W/F desde 0.2 hasta 1.2 g.s/mL.

4. Estudiar la cinética de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano para el catalizador óptimo soportado con las siguientes condiciones de trabajo: el rango de temperatura es de 250 a 300°C con un paso de 10°C, las diferentes relaciones W/F son 0.30, 0.48 y 1.20 g.s/mL, es decir, los flujos de alimentación son 20, 50 y 80 mL/min respectivamente. Además para determinar el orden de reacción se consideraron dos casos: primero, se varió la concentración del oxígeno y se mantuvo la concentración del etano, luego se determinó la concentración de etano. Segundo, se varió la concentración del etano y se mantuvo constante la concentración del oxígeno y se determinó la concentración del etano.

## **2. Tecnologías para la obtención de etileno**

En la industria existen tecnologías para producir etileno entre las más empleadas están el craqueo con vapor de etano y la pirólisis del metano que describiremos a continuación:

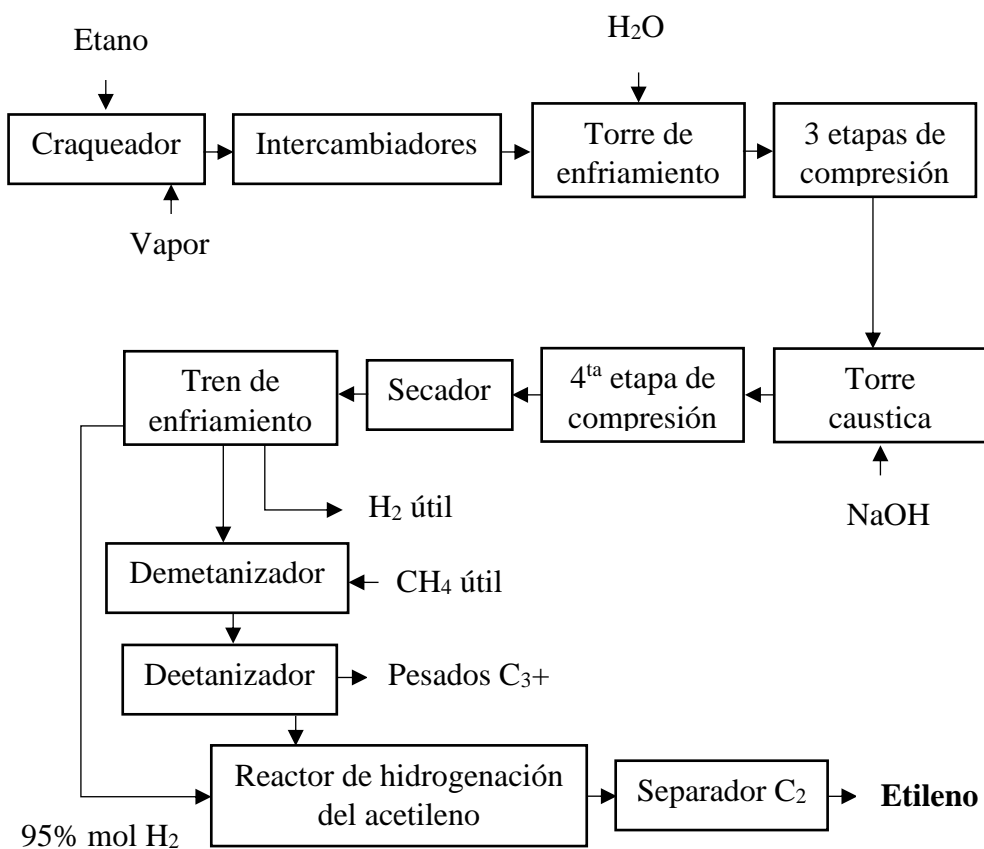
### **2.1. Craqueo con vapor de etano**

Esta tecnología es uno de los más utilizado a nivel mundial para la producción de etileno. Más del 80% del etileno es manufacturado a partir del gas natural líquido a lo largo del extracto concentrado de gas. Los procesos químicos involucran calentamiento del etano a altas temperaturas en el rango de 750-850°C a bajas presiones alrededor de 1.5-3.5 bar donde, la reacción de deshidrogenación toma lugar primeramente para formar etileno e hidrógeno. Las reacciones involucradas en este proceso son 8:



El proceso completo es separado en tres secciones principales: pirólisis, compresión-enfriamiento y separación. En la sección de pirólisis, el etano precalentado es alimentado para craquear a altas temperaturas y bajas presiones para obtener etileno y otros subproductos. El gas producido es seguidamente enfriado a bajas temperaturas para evitar la reacción descomposición. Los productos craqueados enfriados son luego comprimidos en 4 etapas a altas presiones en orden para separar efectivamente el etileno de otros compuestos. En la sección de compresión, los gases ácidos son removidos usando soda caustica como limpiador y alguna mezcla residual es también removido. Esto es realizado antes de la sección de enfriamiento para evitar la formación de hielo seco (CO<sub>2</sub> sólido) o hielo (H<sub>2</sub>O sólido) a condiciones criogénicas. La última parte del gas de la sección de compresión es más enfriada utilizando refrigerantes para separar efectivamente el gas hidrógeno del resto de los productos líquidos, la cual son directo para la sección de separación. El etileno que se obtiene en este proceso tiene una pureza de 99.99% en peso [8-9]. El proceso de craqueo con vapor de etano su diagrama se observa en la figura 1.1.



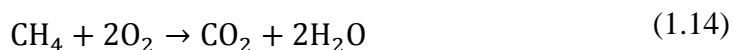
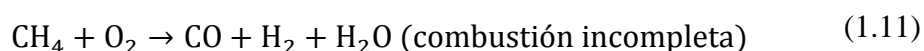


*Figura 1.1. Diagrama del proceso de craqueo con vapor de etano.*

## 2.2. Pirólisis del metano

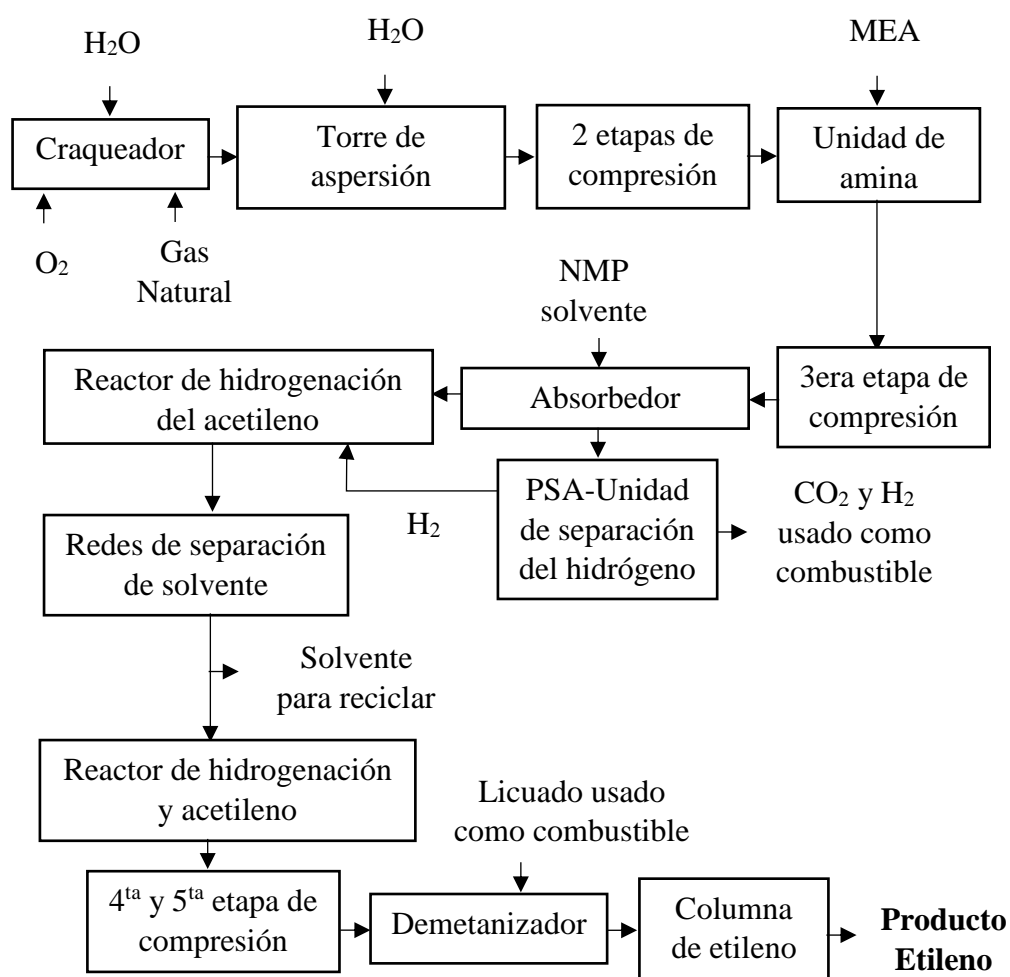
El gas natural es una fuente de energía limpia y disponible en abundancia. El incremento en reservas y los bajos costos del gas natural ha originado la exploración de nuevos métodos de conversión del metano para productos químicos de importancia muy usada, como combustible. Además, la transportación del gas natural por licuefacción es muy costosa y difícil. Por ello, las oportunidades para obtenerlos directamente están más enfocadas en los productos petroquímicos. A altas temperaturas en el rango de 2000°C y bajas presiones de alrededor de 1 bar, el metano sufre la deshidrogenación consecuentemente para formar acetileno, un compuesto estable. El calor suministrado para la reacción endotérmica de deshidrogenación es sólo por la

oxidación parcial del metano. Para el método de la oxidación parcial, una relación entre el metano y oxígeno es usualmente usado 1,65 mol, por la cual aproximadamente el 60% del metano es quemado para producir productos de combustión mientras el 30% es convertido en acetileno. Las reacciones consideradas son las siguientes:



Los principales productos formados en el método de la oxidación parcial son hidrógeno, acetileno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etileno, metano y pesados. Los productos formados son inmediatamente detenidos a una velocidad de 0,02 ms para prevenir la formación de carbón.

El proceso completo es dividido en 4 secciones importantes llamados, pirólisis, compresión, separación de solvente y separación de los productos (figura 1.2). En la sección de pirólisis, el gas natural y el oxígeno son precalentados bajo la oxidación parcial a altas temperaturas en el craqueador se obtiene los productos de combustión y acetileno. En la sección de compresión se tiene que los gases son enfriados y llevados a bajas presiones para poder separarlos del CO<sub>2</sub>. El acetileno es absorbido por el solvente N metil 2-pirrolidina. Este solvente cargado de acetileno es llevado hacia el reactor de hidrogenación donde el acetileno es convertido a etileno. El etileno es separado de las olefinas y pesados para obtener una pureza del 99.99 % en peso. [8-9].



*Figura 1.2. Diagrama del proceso de la pirolisis del metano usando la oxidación parcial.*

### 3. Deshidrogenación oxidativa del etano

A diferencia de alcanos con mayor número de átomos de carbonos, el etano contiene enlaces C—H solamente primarios y el eteno producto de la deshidrogenación contiene enlaces C—H solamente vinílicos. Como se muestra en la Tabla 1.1, estos 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 [10].

**Tabla 1.1.** Energías de enlaces típicos.

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

El etano es uno de los mayores componentes del gas natural, su transformación a etileno a bajas temperaturas (alrededor de 250 hasta 500 °C) es de considerable interés. En la reacción de ODH del etano, un proceso multietapas que ocurre 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  $\pi$  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 [11].

#### **4. Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano**

El uso de los catalizadores de óxidos metálicos para una oxidación selectiva de hidrocarburos en general y ODH 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 rédox 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<sub>2</sub> [11]. En la tabla 1.2 se

presentan algunos trabajos con respecto a la reacción de ODH de algunos óxidos metálicos reducibles.

Se han presentado algunos trabajos relacionados con la deshidrogenación oxidativa del etano (tabla 1.2) que han trabajado con diferentes óxidos metálicos, soportes, rangos de temperaturas, concentraciones de gases de alimentación (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y O<sub>2</sub>) y relaciones de W/F (tiempo de contacto). El óxido de níquel en la mayoría de trabajos es muy utilizado debido a que presenta propiedades reductoras y luego son combinados con otros metales que son oxidantes como los casos de Nb, Ce, Ta, Fe, etc., además para optimizar estos óxidos mixtos son soportados sobre titania, alúmina, sílica, etc. Sin embargo en la mayoría de trabajos el parámetro que se puede utilizar como medio de comparación es la relación W/F o tiempo de contacto.

El óxido de níquel (II) es uno de los óxidos metálicos más usado para la reacción de ODH debido a que es un metal reductor y presenta una estructura cúbica centrada en las caras. El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (radio iónico es 0.70 Å) también es utilizado para esta reacción donde los radios iónicos del óxido de níquel (II) y niobio (V) son similares donde este se puede introducir en la red del níquel [12]. Además, el cambio de la energía estándar libre ( $\Delta G^\circ$ ) en función de la temperatura para el proceso: óxido metálico + H<sub>2</sub> → metal + H<sub>2</sub>O. El óxido de níquel tiene  $\Delta G^\circ(\text{NiO}) < 0$  y del óxido de niobio su  $\Delta G^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_5) > 0$ . En otras palabras, el óxido de niobio es más oxidante que el óxido de níquel por lo que este es más selectivo al dióxido de carbono. Por ello, la composición del óxido de niobio (V) en los trabajos mencionados es alrededor de 10 a 20 %.

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

<b>Catalizador</b>	<b>Método de Preparación</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Resultados*</b>	<b>Referencia</b>
Ni-Me-O	Evaporación	9.1% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /9.1% O <sub>2</sub> T=300-450°C W/F=0.02-0.71gs/mL	T=400°C, X(%)~16%, S(%)~90%	E. Heracleous, et al. [5]
		Descomposición térmica, precipitación e impregnación	8.0 volC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 3.0 vol% O <sub>2</sub> , T=500°C F=100mL/min	T=500°C, X(%)=23.5, S(%)=86.5 Lucie Smoláková, et al. [13]
Nb—Ni	Precipitación	10% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /5% O <sub>2</sub> 10% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /10% O <sub>2</sub> T=200-400°C F=10mL/min W/F=0.6gs/mL	T=350°C, X(%)=19, S(%)=76	H. Zhu, et al. [14]
		10% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /5% O <sub>2</sub> 20% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /10% O <sub>2</sub> 15% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /7.5% O <sub>2</sub> T=300-400°C F=40-100mL/min W/F=0.24gs/mL	T=400°C, X(%)=30, S(%)=82	Z. Skoufa, et al. [15]
Ni-Me/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación húmeda	T=300-500°C F=77mL/min W/F=0.02-1.33gs/mL	T=400°C, X(%)=13.7, S(%)=84.2	E. Heracleous, et al. [16]
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> =1/1 T=300-400°C W/F=0.54gs/mL	T=400°C, X(%)=25.3, S(%)=73.8	E. Heracleous, et al. [17]

\*Las variables T, X (%) y S (%) de la tabla 1.2 son temperatura, conversión y selectividad a etileno.

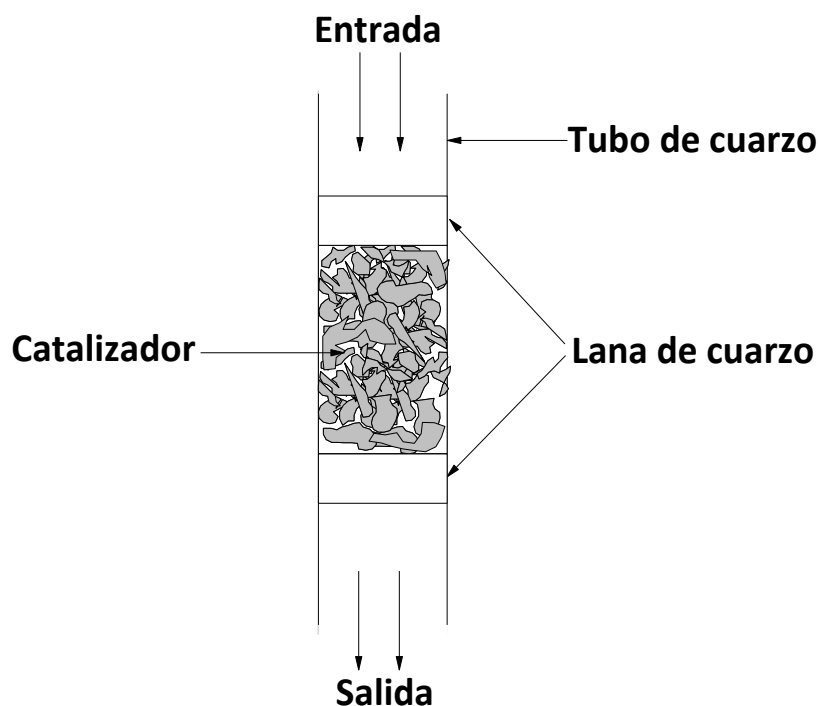
Los resultados respecto a conversión y selectividad han sido muy altos para estos óxidos mixtos de Ni-Nb, (X(%)=30, S(%)=82% a 400°C) y su relación W/F =0.24 g.s/mL [15]. Otros trabajos que se obtuvieron buenos resultados fue el óxido de níquel soportado sobre alúmina. La alúmina es un soporte que tiene una gran área superficial que permite que la fase activa se disperse en toda la superficie de este soporte como son los casos de los catalizadores Ni(%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X(%)=23.5, S(%)=86.5 a 500°C) [13] y Ni-Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X(%)=13.7, S(%)=84.2 a 400°C) [14]. Además podemos observar que la reacción de ODH se 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%.

Las condiciones para este trabajo fueron los siguientes como la relación W/F=0.48 g.s/mL, el flujo total de la alimentación fue 50 mL/min, la masa del catalizador fue 0.4 g, el rango de temperatura 250 hasta 400°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>=1/1 y el método de preparación de estos catalizadores fue por coprecipitación utilizando KOH como agente precipitante y luego se impregnó los hidróxidos correspondientes a los soportes titania y alúmina. A partir del catalizador óptimo realizar un estudio cinético donde se terminaron las constantes cinéticas para cada modelo estudiado como el modelo potencial, Mars-Van Krevelen y Langmuir Hinshelwood. Estas condiciones permitirán que trabajemos a condiciones estándares para posteriormente comparar nuestros resultados con otros trabajos de nivel internacional.

## **5. Reactor de lecho fijo**

El catalizador que se va evaluar es el relleno colocado entre dos camas de lana de cuarzo que no permite la salida del catalizador debido a que esta lana retiene las partículas del catalizador (Figura 1.3).

El reactor es usualmente colocado verticalmente para realizar un llenado lo más uniforme posible y el flujo total de la alimentación sea usualmente directo de arriba hacia abajo (figura 1.3) [18].



*Figura 1.3. Representación de un reactor de lecho fijo.*

## 6. Etileno

Las olefinas ligeras como el etileno, propileno, y butilenos ( $C_2$  a  $C_4$ ) son componentes fundamentales en la industria química. Estos productos químicos básicos son algunos de los productos químicos orgánicos con los volúmenes de producción más grandes a nivel mundial (Tabla 1.3). Su amplio espectro de derivados como resultado un mercado final muy diversa que van desde los materiales y textiles sintéticos de embalaje para agentes anticongelantes, disolventes y revestimientos.

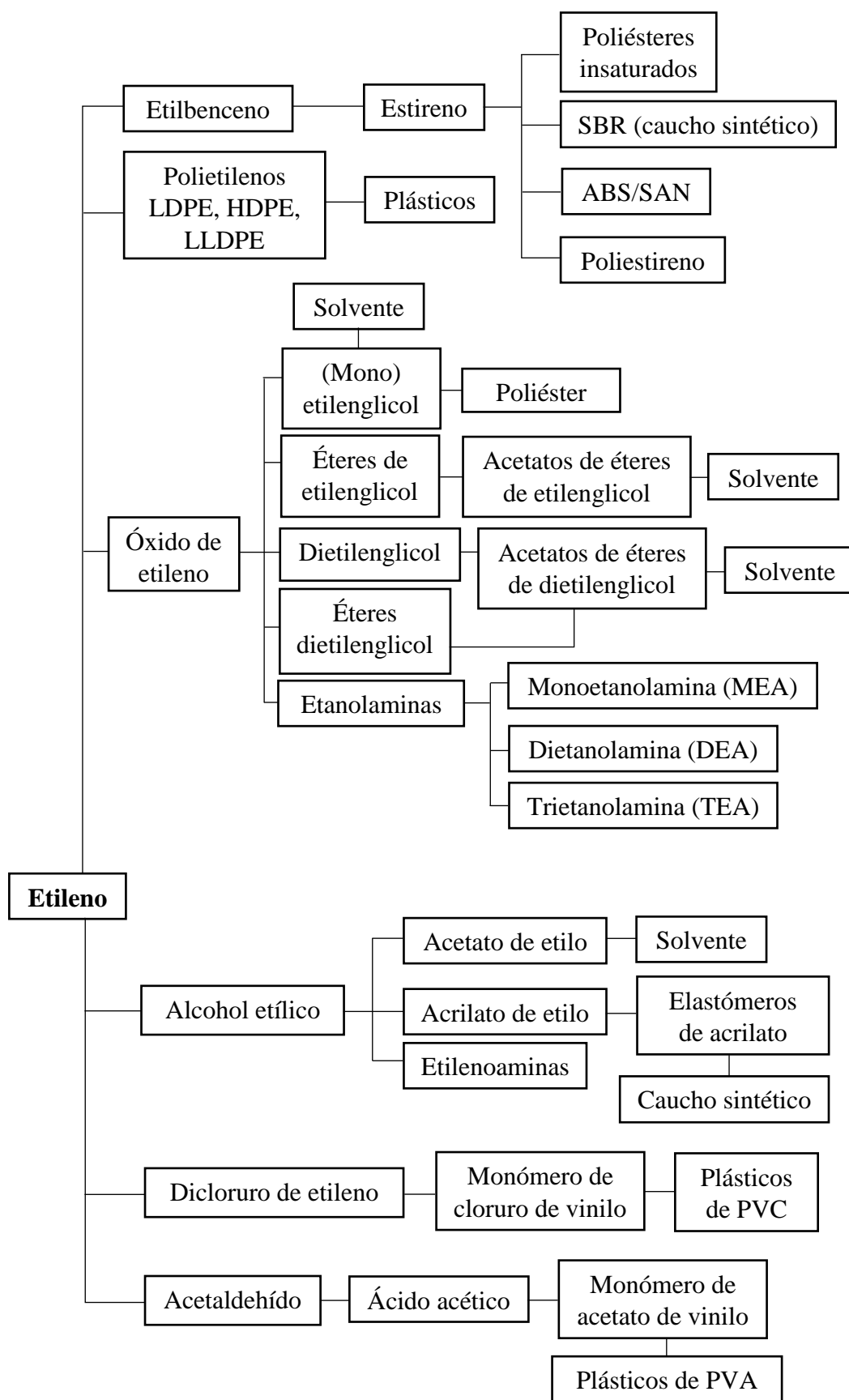


**Tabla 1.3.** *La producción de productos químicos orgánicos en 2010 en miles de toneladas métricas.*

<b>Producto orgánico</b>	<b>U.S.A.</b>	<b>Asia<sup>a</sup></b>	<b>China</b>	<b>Europa</b>
Etileno	23975	18237	14188	19968
Propileno	14085	14295	na <sup>b</sup>	14758
Dicloruro de etileno	8810	3222 <sup>c</sup>	na	1323
Benceno	6862 <sup>d</sup>	10889	5530	5107
Etil benceno	4240	na	na	1226
Cumeno	3478	na	na	na
Óxido de etileno	2664	845 <sup>c</sup>	na	2619
Butadieno	1580 <sup>e</sup>	2715	na	2020
Metanol	na	na	15740	na

<sup>a</sup> Japón, Corea del Sur, y Taiwán. <sup>b</sup> Información no disponible. <sup>c</sup> Sólo Japón. <sup>d</sup> Miles de litros, <sup>e</sup> 1,3-butadieno calidad de caucho.

El etileno es el mayor producto petroquímico producido a nivel mundial. Se utiliza para producir productos químicos intermedios de alta importancia en la industria, tales como etilbenceno, óxido de etileno y dicloruro de etileno, junto con el etileno fueron incluidas en las 30 sustancias químicas de mayor producción (volumen) en los Estados Unidos en el año 2000. Los principales productos químicos derivados de etileno se muestran en la figura 1.4 [19].



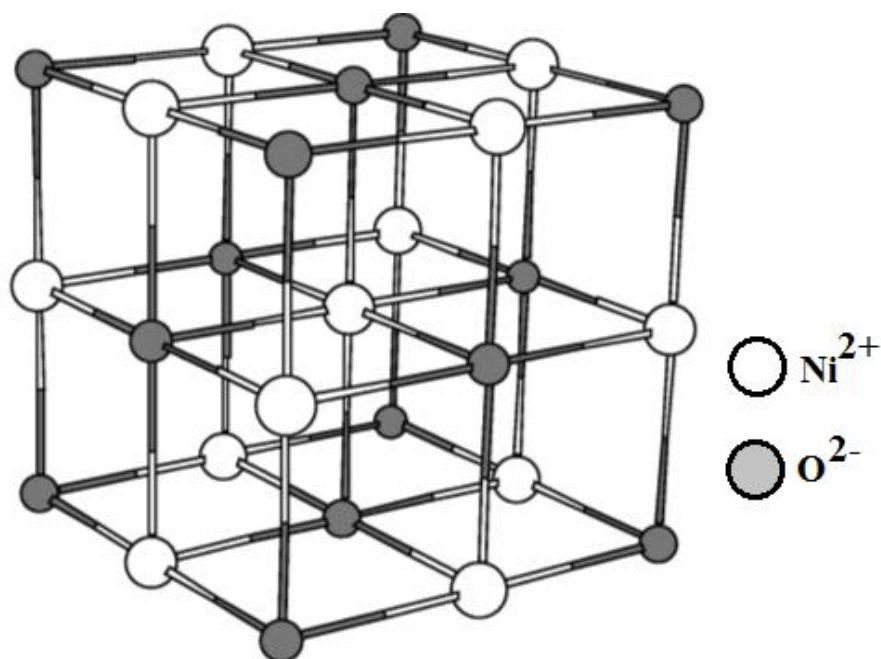
*Figura 1.4. El etileno y sus derivados [19].*

El etileno es uno de los mayores productos químicos básicos producidos en los Estados Unidos. En el año 2010, 24 millones de toneladas métricas (Mt) de etileno fueron producidos, que representan el 40% de la producción petroquímica total de EE.UU. La producción de etileno EE.UU., fue incrementándose en los últimos años y se espera que continúe creciendo en el futuro [20].

## 7. Los óxidos de níquel (II) y hierro (III)

### 7.1. Óxido de níquel (II)

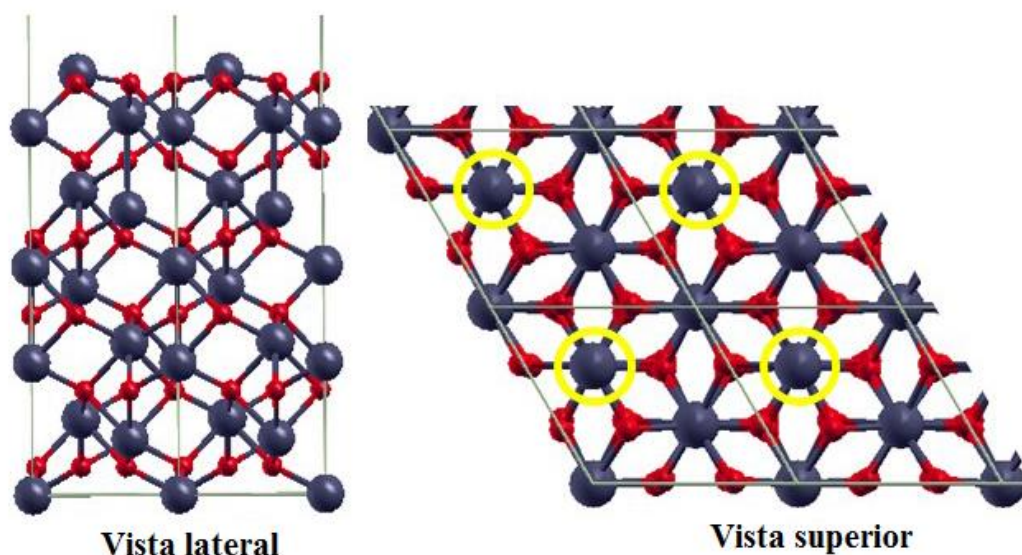
La celda unitaria de la estructura del óxido de níquel (NiO) es cúbica centrada en las caras la misma que adopta el cloruro de sodio (NaCl), figura 1.5. Cada ion de níquel está rodeado por seis iones de oxígeno equidistantes situados en los vértices de un octaedro; y de la misma manera cada ion de oxígeno está rodeado por seis iones de níquel, entonces la coordinación es 6:6 [21].



*Figura 1.5. Estructura cristalina del óxido de níquel [22].*

## 7.2. Óxido de hierro (III)

El óxido de hierro (III) de estudio es el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene el tipo de estructura cristalina corindón ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esta estructura se puede describir como un ordenamiento hcp de átomos de oxígenos con dos tercios de los huecos octaédricos ocupados por átomos de hierro. Las limitaciones geométricas determinan que la coordinación octaédrica de los hierros obstaculice la coordinación tetraédrica de los oxígenos. No obstante, se sugiere que se adopte esta estructura con preferencias a otras posibles estructuras, porque los cuatro átomos de hierro que rodean a un oxígeno se aproximan mucho a un tetraedro regular [21].

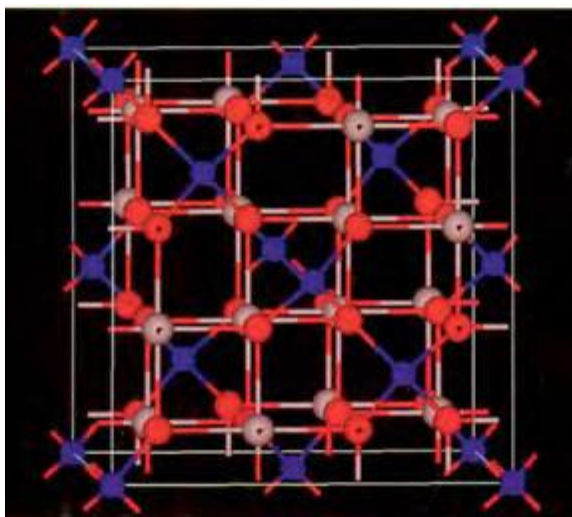


*Figura 1.6. Representación esquemática de la estructura cristalina de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la vista lateral y superior. Los átomos de Fe se destacan en los círculos de color amarillo en la vista superior. Colores: Fe=gris y Oxígeno=rojo [23].*

## 7.3. Espinela de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Las espinelas tienen la fórmula general AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y toman su nombre del mineral espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; en general, A es un ion divalente A<sup>2+</sup>, y B es trivalente B<sup>3+</sup>. Puede pensarse que la estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido, en el que los iones A<sup>2+</sup> ocupan los huecos tetraédricos y los B<sup>3+</sup>

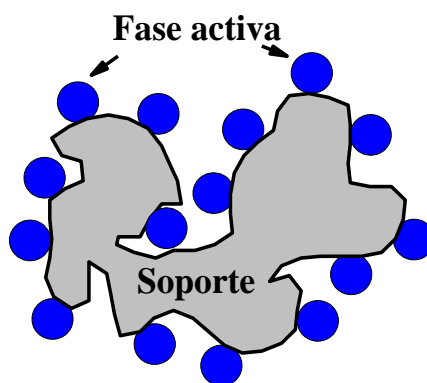
ocupan los huecos octaédricos. Un cristal espinela que contiene  $nAB_2O_4$  unidades fórmula tiene  $8n$  huecos tetraédricos y  $4n$  huecos octaédricos; en consecuencia, un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por iones  $A^{2+}$  y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por los iones  $B^{3+}$ .



**Figura 1.7.** La estructura espinela,  $NiFe_2O_4$  ( $AB_2O_4$ ). Ni, esferas azules; Fe, esferas rosadas; O, esferas rojas [21].

#### 7.4. Soportes catalíticos

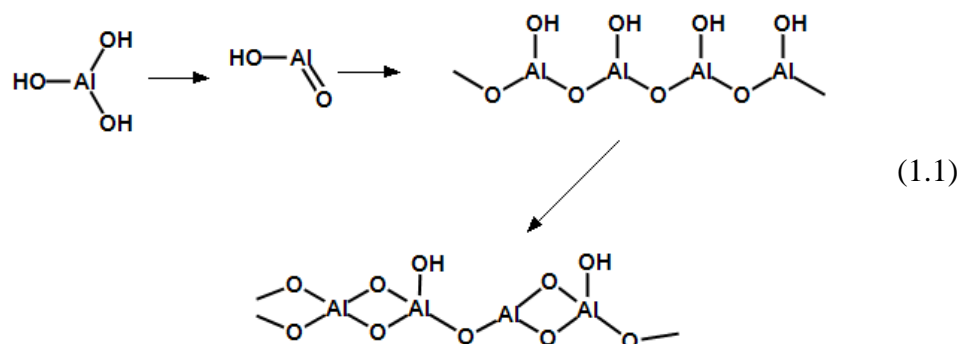
La importancia de los soportes catalíticos se debe a sus propiedades que presenta cada una por ejemplo la alta área superficial, distribución de poros, tamaño de partícula, forma de la partícula, la acidez, etc., además de dispersar la fase activa en toda su superficie.



**Figura 1.8.** Esquema de la dispersión de la fase activa en un soporte.

### 7.4.1. Alúmina

El más común de los soportes catalíticos son las alúminas de transición particularmente la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene un área superficial alrededor de 150–300 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de entre 0.5–1 cm<sup>3</sup>/g y gran cantidad de varios tamaños de poro en un rango de 3–12 nm.



En la ecuación (1.1) se puede apreciar como el hidróxido de aluminio al calentarlo se forma agua y se pierde por la conversión de los grupos hidroxilos adyacentes de la superficie para obtener un óxido superficial [24].

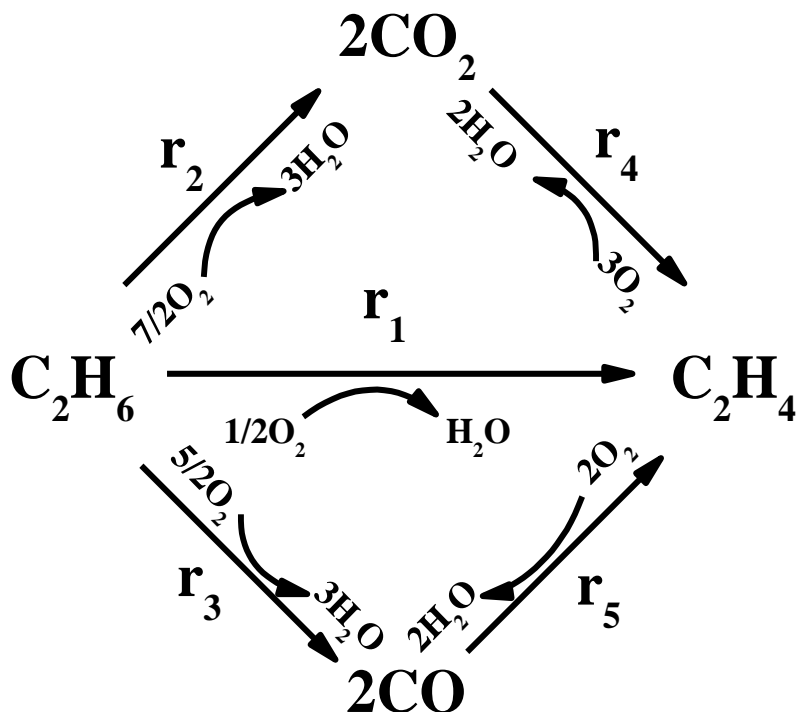
### 7.4.2. Titania

La titania utilizada para catálisis es comúnmente preparada por hidrólisis acuosa de sales de titanio o por hidrólisis de llama del TiCl<sub>4</sub>. La titania presenta dos fases cristalinas como la anatasa y el rutilo. La anatasa es más estable a temperaturas moderadas usada para procesos catalíticos y es muy común para utilizarlo como soporte. La anatasa preparada por hidrólisis de llama del TiCl<sub>4</sub> tiene un área superficial alrededor de 40–80 m<sup>2</sup>/g y la medida del diámetro de poro alrededor de 50 nm.

La titania es diferente de la sílica y alúmina en dos casos significativos: mientras la sílica y la alúmina son óxidos aislantes, la titania es un semiconductor, un factor que lo hace útil para reacciones fotocatalíticas heterogéneas. Segundo, la superficie de especies de Ti<sup>4+</sup> se reduce a Ti<sup>3+</sup> en la presencia apropiada de agentes reductores. Esta reducción causa un cambio significativo en el carácter del soporte [24].

## 8. Estudio cinético

Las reacciones involucradas para este sistema se presentan en la figura 1.9 [32].



*Figura 1.9. Reacciones involucradas en la deshidrogenación oxidativa del etano.*

El estudio de la cinética para esta reacción nos ayuda a comprender como podemos direccionar la reacción sólo a la producción de etileno y no a otras reacciones que sólo se produce CO y CO<sub>2</sub>.

Los modelos cinéticos estudiados para esta reacción se consideran tres modelos cinéticos muy importantes para catálisis heterogénea:

- i. Modelo potencial,
- ii. Modelo Mars—Van Krevelen, y
- iii. Modelo de Langmuir—Hinshelwood.

La importancia de cada modelo, se debe que estas presentan ciertas condiciones para el estudio de la velocidad de reacción como las constantes cinéticas u orden de reacción que se vinculan con la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

## 8.1. Modelo potencial

Este modelo determina el orden de reacción, entonces realizaremos algunas aproximación para determinar el orden de reacción respecto al etano.

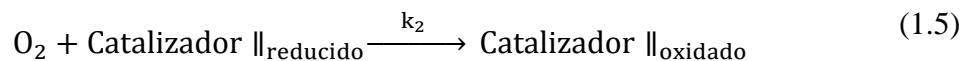
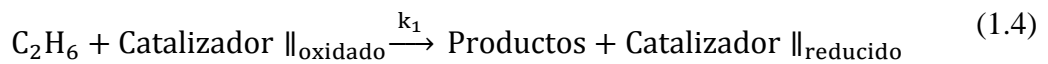
$$-r_{C_2H_6} = \frac{-dC_{C_2H_6}}{dt} = k[C_2H_6]^m[O_2]^n \quad (1.2)$$

$$r_{C_2H_6} = \frac{-dC_{C_2H_6}}{dt} = k'[C_2H_6]^m \quad (1.3)$$

Se considera lo siguiente: primero varió la concentración del oxígeno y se mantuvo constante la concentración de etano, segundo se varió la concentración de etano y se mantuvo constante la concentración de oxígeno esto permite observar la dirección de la reacción si hay más conversión de etano o si disminuye la conversión [33].

## 8.2. Modelo Mars-Van Krevelen

En este modelo es mecanístico donde 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<sub>2</sub> alimentado. Esto se desarrolla de la siguiente manera:



Las velocidades de reacción de las ecuaciones (3.3) y (3.4) están relacionados de la siguiente forma:

$$-r_{C_2H_6} = \frac{-dC_{C_2H_6}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_2H_6} \cdot \theta \quad (1.6)$$



$$-r_{O_2} = \frac{-dC_{O_2}}{dt} = k_2 \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta) \quad (1.7)$$

Entonces, asumiendo que “θ” es el porcentaje de sitios activos oxidados del catalizador y “1-θ” el de los reducidos. Tenemos que  $-r_{O_2} = \alpha(-r_{C_2H_6})$  siendo “α” las moles de oxígeno necesarios para oxidar una mol de etano, entonces la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{-r_{C_2H_6}} = A + \frac{B}{C_{C_2H_6}} \quad (1.8)$$

$$A = \frac{\alpha}{k_2 \cdot C_{O_2}} \quad (1.9)$$

$$B = \frac{1}{k_1} \quad (1.10)$$

Considerando “α” como constante y para calcular constantes cinéticas asociadas sólo al consumo de etano se toma que la concentración del oxígeno es constante y la ecuación final queda de la siguiente manera:

$$\frac{1}{-r_{C_2H_6}} = \frac{1}{k_{MVK}} + \frac{1}{k'_{MVK} \cdot C_{C_2H_6}} \quad (1.11)$$

Teniendo que  $k_{MVK}$  y  $k'_{MVK}$  son constantes del tipo Arrhenius [33].

### 8.3. Modelo Langmuir-Hinshelwood

Este modelo mecanístico de Langmuir–Hinshelwood se asume la adsorción de los centros activos, pudiendo ser una adsorción molecular, asociativa o con disociación de las moléculas (disociativo), siendo estas especies adsorbidas las

que reaccionan entre sí adsorción de los productos. Para esta primera aproximación, se supone que no se produce etapa limitante de la cinética es la reacción superficial de las especies adsorbidas, estando las etapas de adsorción en equilibrio. El sistema reaccionante sería:

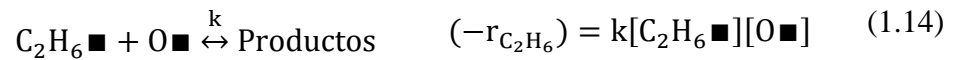
Adsorción molecular de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:



Adsorción disociativo del O<sub>2</sub>:



Reacción superficial:



Siendo  $\blacksquare$  los centros activos libres del catalizador.

Realizando el balance de materia a los centros activos, con las concentraciones adsorbidas expresadas en tanto por uno queda:

$$1 = [\blacksquare] + [C_2H_6 \blacksquare] + [O \blacksquare] \quad (1.15)$$

Al final se puede obtener la siguiente ecuación cinética [33]:

$$-r_{C_2H_6} = \frac{-dC_{C_2H_6}}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot C_{C_2H_6}}{(1 + k'_{LH} \cdot C_{C_2H_6})^2} \quad (1.16)$$

Los valores de las constantes  $k_{LH}$  y  $k'_{LH}$  de acuerdo a la adsorción del oxígeno.

Para la adsorción del oxígeno molecular del oxígeno:

$$k_{LH} = \frac{kK_i K_{O_i} C_{O_i}}{(1 + K_{O_i} C_{O_i})^2} \quad k'_{LH} = \frac{K_i}{(1 + K_{O_i} C_{O_i})} \quad (1.17)$$

Para la adsorción atómica del oxígeno:

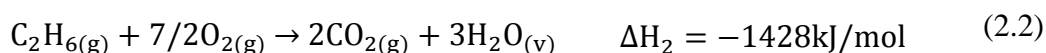
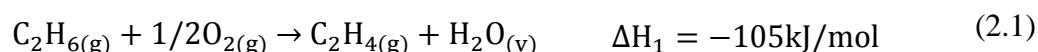
$$k_{LH} = \frac{kK_i \sqrt{K_{O_i} C_{O_i}}}{(1 + \sqrt{K_{O_i} C_{O_i}})^2} \quad k'_{LH} = \frac{K_i}{(1 + \sqrt{K_{O_i} C_{O_i}})} \quad (1.18)$$

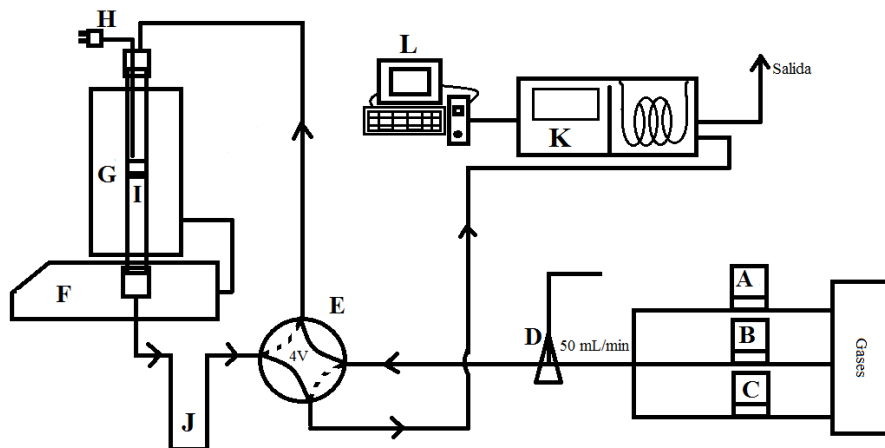
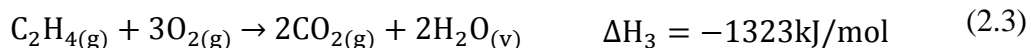
## Capítulo 2

### Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano

#### 1. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano

El equipo utilizado para la producción de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se presenta en la figura 2.1. Las regiones A, B y C son los reguladores másicos donde cada gas de alimentación sus flujos fueron controlados. Las concentraciones de los gases de alimentación de nitrógeno, oxígeno y etano son 99% N<sub>2</sub> UHP, 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>, respectivamente; D y E son válvulas de 2 y 4 vías, respectivamente. En una de las salidas de la válvula D se mide el caudal de la alimentación y la válvula E permite ingresar la alimentación hacia el reactor o hacia el cromatógrafo; F y G son el programador de temperatura y el horno, respectivamente; H es el termopar que permite medir la temperatura en la muestra; I es el reactor de cuarzo; J es la trampa de agua; K es el cromatógrafo de gases dotado con detector TCD y FID y L es la computadora que almacena los datos obtenidos en el análisis de cromatografía de gases. La actividad catalítica de la deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un reactor de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Todos los catalizadores de NiFe-*a* másicos y soportados (TiO<sub>2</sub> y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μm), el cual se usó como diluyente térmico con una relación en peso 2:1. El flujo total de la alimentación de los gases fue 50 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). La masa utilizada de catalizador fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 250 °C hasta 400 °C en el reactor. En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que consiste en la oxidación total del etano [30]:





**Figura 2.1.** Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.

Los productos obtenidos fueron analizados por el cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carboxen “B” y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO<sub>2</sub>). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O<sub>2</sub> en la reacción (2.5), con una relación etano/O<sub>2</sub> = 1/1. Los cálculos para la conversión y selectividad para el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se tiene como referencia las ecuaciones químicas (2.3), (2.4) y (2.5). Entonces, la conversión, selectividad a etileno y rendimiento a etileno se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones [3, 31]:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_6]_0} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]} \times 100 \quad (2.4)$$

$$\text{Rendimiento}(\%) = C \times S/100 \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.3) y (2.4) también están relacionadas con el balance de carbono de la siguiente forma:

$$\langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_0 \rangle_E = \langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{NR}} + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] \rangle_S \quad (2.6)$$

Donde:  $\langle 2[\text{C}_2\text{H}_6]_0 \rangle_E$  es la entrada 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<sub>2</sub>. En la figura 2.2 se aprecia la imagen real del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.



**Figura 2.2.** Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI.

## 2. Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH

En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se realizaron ensayos previos para observar en los cromatogramas los picos atribuidos a los gases de etano, etileno y dióxido de carbono. Para ello se calibraron los gases de etano, etileno y dióxido de carbono. Además los gases de alimentación pasaban a través de los controladores máscico que también fueron calibrados.

## 2.1. Equipos

Los equipos utilizados para el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano fueron:

1. Controladores máxicos de 0-50.00 mL/min (dos decimales), 0-1 L/min (3 decimales) y 0-100 mL/min (1 decimal). La marca de estos controladores máxicos fue Alicat Scientific.
2. Programador de temperatura en el rango de 20-1300°C con una rampa de calentamiento de marca Nabertherm GmbH acoplado a un horno cilíndrico de diámetro 24 cm y longitud 36 cm.
3. Una válvula de 4 vías (4V).
4. Un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450 (figura 2.3) con una columna empacada Carboxpack “B” (60-80 MESH, 1.8mx1/8”x2.0mm y T<sub>máx</sub> = 225 °C). Utilizando los detectores TCD y FID.



**Figura 2.3.** Cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.

## 2.2. Curvas de calibración

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

Para determinar la concentración de los gases como el etano, etileno y dióxido de carbono se tuvo que calibrar estos gases con estándares certificados que tienen una concentración conocida. Para ello se contaron con los siguientes estándares (tabla 2.1):

En la tabla 2.1, los gases están balanceados con nitrógeno. Además cada uno de estos gases de referencia, se han determinado sus concentraciones utilizando estándares primarios. Por ejemplo el etileno (tabla 2.1) fue determinado su concentración utilizando un estándar primario como 1N-243 con 0.9985% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> usando el cromatógrafo VARIAN 3900: FID. El dióxido de carbono (tabla 2.1) fue determinado utilizando como estándar el NTRMplus, CX018645B, 3.01% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> SIEMENS, NDIR. Por último el etano fue determinado utilizando un estándar de laboratorio trazable usando el cromatógrafo Agilent 6890 GC con FID. Además los datos de los gases expiran en marzo del 2017.

*Tabla 2.1. Concentraciones de los gases estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.*

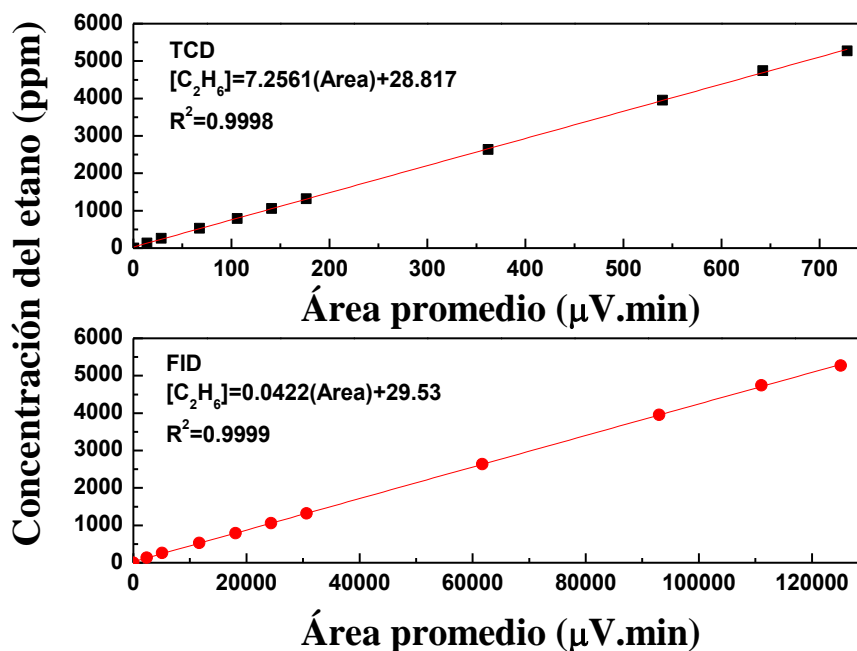
<b>Gas standard</b>	<b>Concentración Nominal</b>	<b>Concentración Actual</b>	<b>Incertidumbre (± %)</b>
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	5000 (ppm)	5270 (ppm)	2
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	5000 (ppm)	5029 (ppm)	2
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	1.000 (%)	0.9970 (%)	2

Las curvas de calibración se realizaron utilizando los dos detectores TCD y FID. Los resultados correspondiente a la curva de calibración del etano ver tabla 2.2.



**Tabla 2.2.** Resultados de la curva de calibración del gas etano usando los detectores TCD y FID.

Concentración Etano (ppm)	Área promedio TCD	Área promedio FID
0	0.5	1.3
132	14.1	2354.9
264	28.5	5068.0
527	67.7	11669.1
791	106.1	18063.3
1054	141.1	24348.1
1318	176.4	30630.8
2635	362.1	61719.4
3953	539.9	92996.3
4743	642.3	111067.0
5270	728.4	125098.8



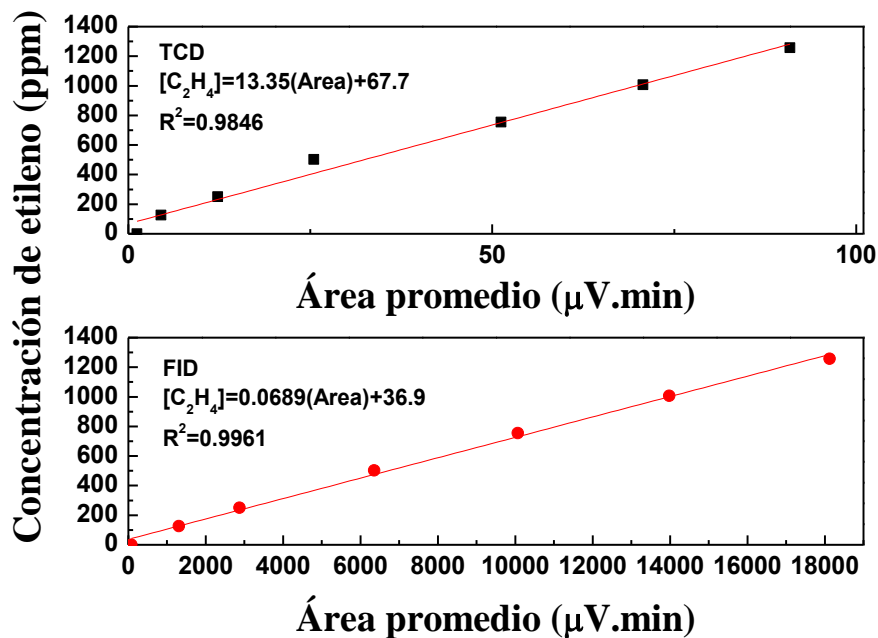
**Figura 2.4.** Curva de calibración del etano.

Los resultados correspondiente a la curva de calibración del etileno ver tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Resultados de la curva de calibración del gas etileno usando los detectores TCD y FID.

Concentración Eteno (ppm)	Área promedio TCD	Área promedio FID
0	1.2	79.6
126	4.5	1305.0
251	12.3	2877.6
503	25.5	6356.1
754	51.2	10065.0
1006	70.7	13977.8
1257	90.9	18125.2

El rango de concentraciones del etileno como producto en nuestra investigación no supera los 1500 ppm, por esta razón la curva de calibración se ha realizado hasta 1300 ppm (figura 2.5).

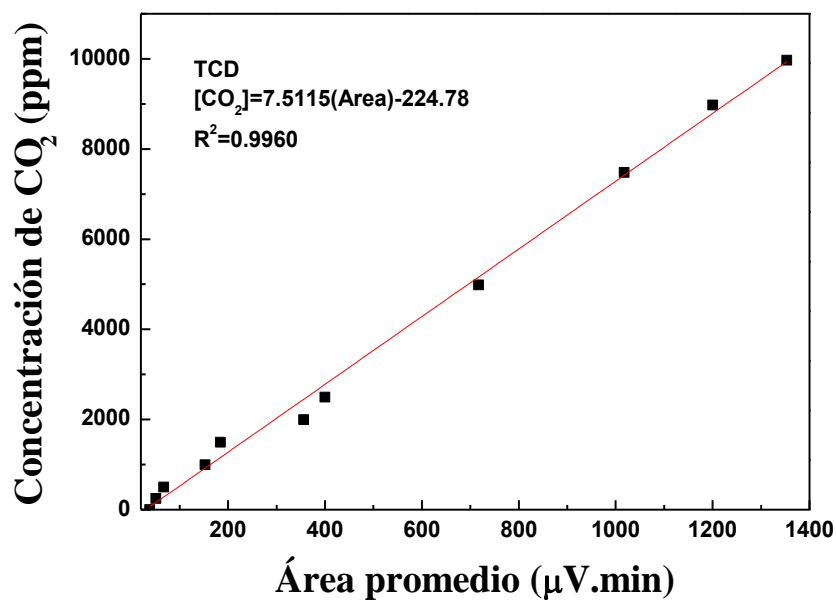


**Figura 2.5.** Curva de calibración del etileno.

Los resultados correspondiente a la curva de calibración del dióxido de carbono ver tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Resultados de la curva de calibración del gas dióxido de carbono usando el detector TCD.

Concentración Dióxido de carbono (ppm)	Área promedio TCD
0	38.7
249	51.1
499	67.3
997	152.4
1496	184.3
1994	356.4
2493	399.8
4985	717.1
7478	1017.9
8973	1200.7
9970	1353.1



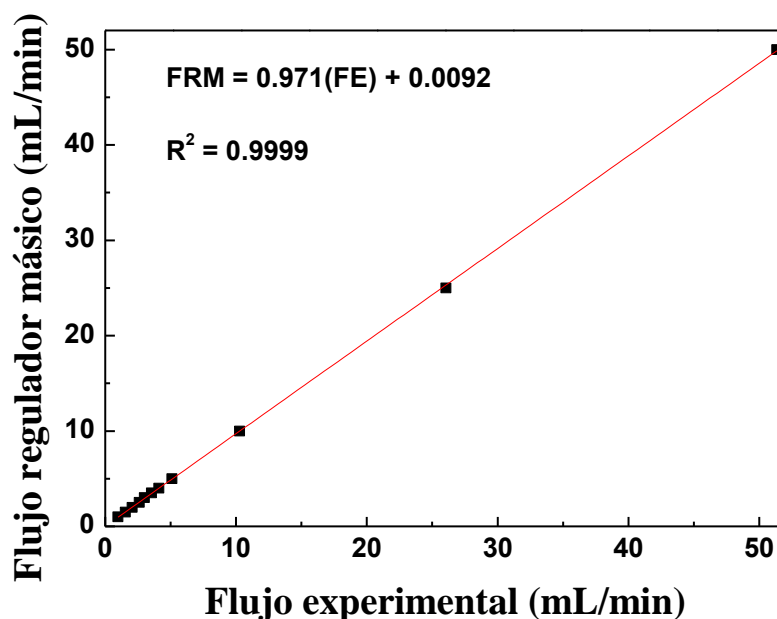
**Figura 2.6.** Curva de calibración del dióxido de carbono.

### 2.2.2. Curvas de calibración de los reguladores máscicos

Los controladores máscicos fueron calibrados utilizando caudalímetros de 1 mL, 50 mL y 250 mL para los controladores máscicos de 0-50 mL/min, 0-100 mL/min y 0-1 L/min respectivamente. La marca de estos controladores máscicos fue Alicant Scientific.

Las calibraciones de los reguladores máscicos y de los gases de trabajo en este caso etano y etileno han sido calibrados por caudalímetros y gases estándares respectivamente. Los reguladores máscicos fueron calibrados con varios caudalímetros de 5 mL, 100 mL y 1 L porque se calibró tres reguladores máscicos donde nombraremos M1, M2 y M3 con rangos de 0-50 mL/min, 0-1 L/min y 0-100 mL/min respectivamente.

El regulador máscico M1 de rango 0-50 mL/min programado para N<sub>2</sub> y fue usado para 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



*Figura 2.7. Calibración del regulador máscico M1 con el caudalímetro de 5 mL.*

En la figura 2.7, el regulado máscico M1 tiene una ecuación lineal:

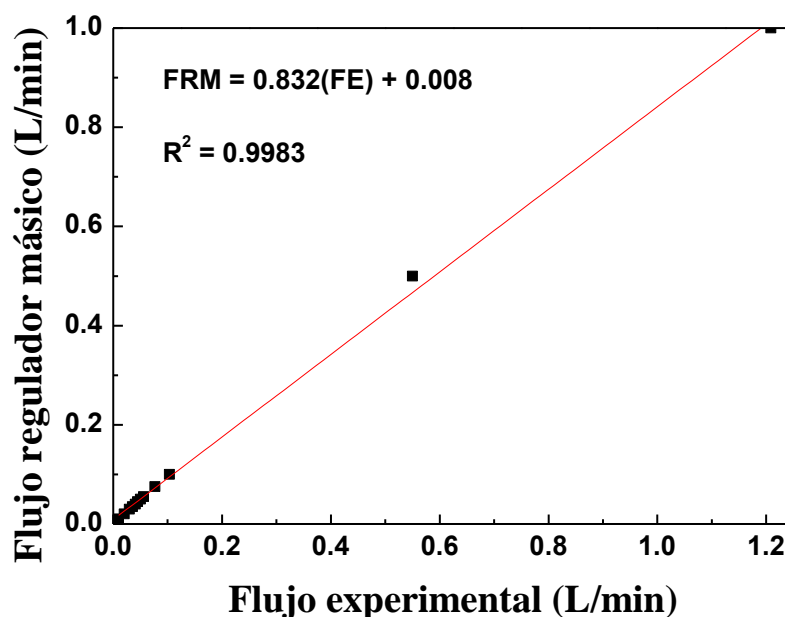
$$\text{FRM} = 0.971[\text{FE}] + 0.0092 \left[ \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (2.7)$$

Donde, FRM: flujo del regulador másico y FE: flujo experimental. Este regulador másico puede dar lectura de dos decimales, pero lee de 0.02 mL hasta 50 mL.

En el caso del regulador másico M2, donde el rango de flujo es de 0-1 L/min y se usó para el N<sub>2</sub> de calidad UHP, para diluir las concentraciones del oxígeno y el etano. Éste regulador másico tiene como ecuación lineal:

$$\text{FRM} = 0.832[\text{FE}] + 0.008 \left[ \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (2.8)$$

Donde, FRM: flujo del regulador másico y FE: flujo experimental (figura 2.8). Además este regulador másico puede dar lectura hasta tres decimales, pero lee a partir de 0.003 L hasta 1.000 L.



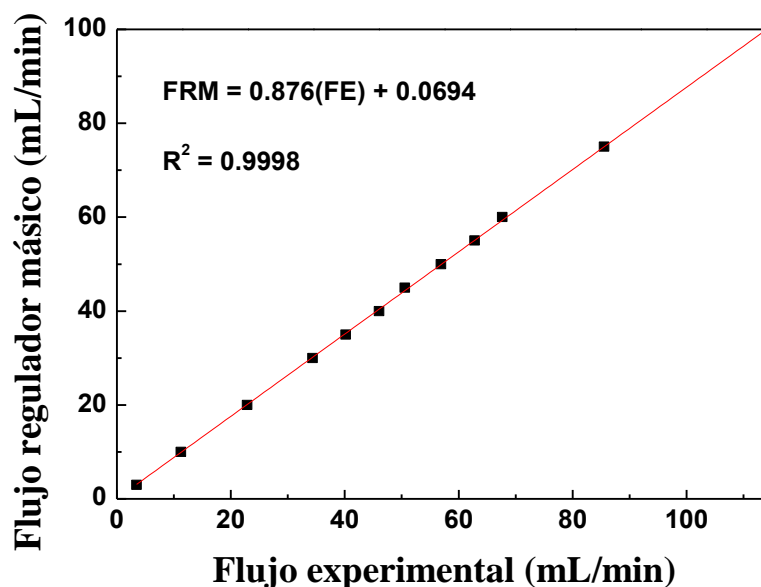
*Figura 2.8. Calibración del regulador másico M2 con el caudalímetro de 100 mL.*

El regulador másico M3 presenta un rango de flujo de 0-100 mL/min que se usó para el 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>. Este regulador másico puede dar una lectura de un decimal desde 0.1 mL hasta 100.0 mL.

En la figura 2.9, la ecuación lineal del regulador másico M3:

$$FRM = 0.876[FE] + 0.00694 \left[ \frac{mL}{min} \right] \quad (2.9)$$

Donde, FRM: flujo del regulador másico y FE: flujo experimental.



*Figura 2.9. Calibración del regulador másico M3 con el caudalímetro de 1 L.*

### 2.2.3. Curva de calibración de la TCD para TPR-H<sub>2</sub>

Para realizar la curva de calibración de la concentración de H<sub>2</sub> se utilizó un material de referencia de óxido de plata Ag<sub>2</sub>O. Según la ecuación (2.19), se tiene que para un gramo de óxido de plata se consumen 97 mL/g de H<sub>2</sub>. El cálculo respectivo es el siguiente:

$$PV = nRT \quad (2.10)$$

$$V_{H_2} = 1\text{mol} \times \frac{0.0820256 \text{ atm L}}{1\text{atm mol K}} \times 273.15\text{K} \quad (2.11)$$

$$V_{H_2} = 22414 \frac{mL}{mol} H_2 \text{ a condiciones normales} \quad (2.12)$$

$$V_{\text{Ag,H}_2} = 0.00432 \text{ mol} \times 22414 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \text{H}_2 \quad (2.13)$$

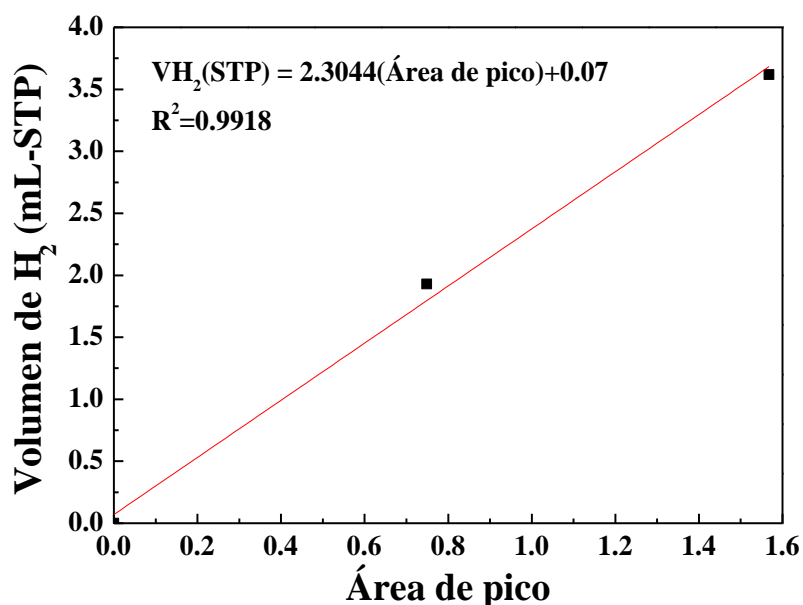
$$V_{\text{Ag,H}_2} = 97 \text{ mL H}_2 \quad (2.14)$$

El material de referencia de óxido de plata su consumo de hidrógeno es  $93.5 \pm 3$  mL/g. La diferencia entre el material de referencia y el valor teórico obtenido de la ecuación (2.13) de consumo de hidrógeno se debe a las impurezas del material.

En la tabla 2.5 se muestra los datos obtenidos para la curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub>.

**Tabla 2.5. Resultados para la calibración del TPR-H<sub>2</sub>.**

Muestra	Masa (g)	Área de pico	VH <sub>2</sub> (mL-STP)
Ag <sub>2</sub> O (1)	0.0205	0.749177	1.930
Ag <sub>2</sub> O (2)	0.0385	1.567860	3.619



**Figura 2.10. Curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub>.**

En la figura 2.10 se presenta la curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub> que tiene como ecuación lineal:

$$V_{H_2}(\text{STP}) = 2.3044(\text{Área de pico}) + 0.07 \quad (2.15)$$

#### 2.2.4. Curva de calibración de la TCD para TPD-NH<sub>3</sub>

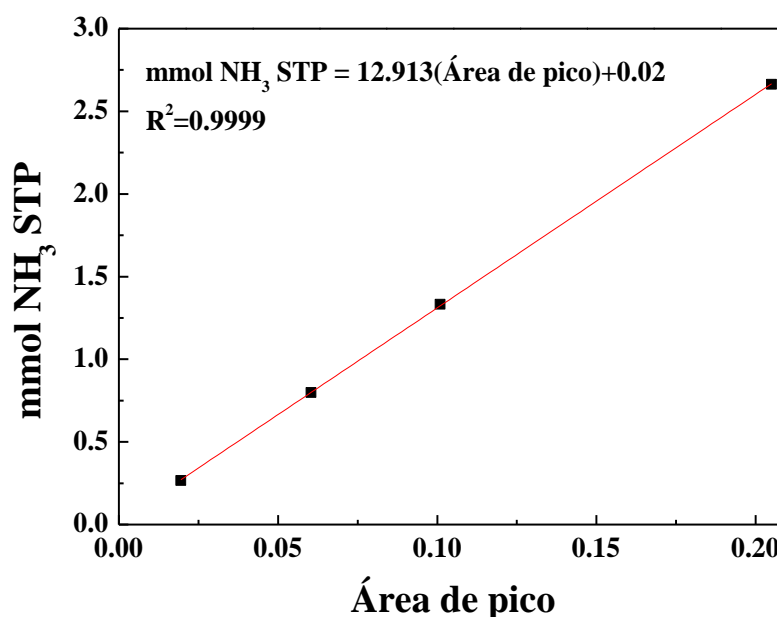
Para la calibración de la TCD para el TPD-NH<sub>3</sub> no se utilizó un material de referencia. Sin embargo, se realizó mediante diferentes pulsos de NH<sub>3</sub>.

Es decir, se usó una jeringa calibrada de 1mL de volumen. Se tomó diferentes volúmenes de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 mL de 5.008%NH<sub>3</sub>/He. En la tabla 2.6 se tiene los resultados obtenidos para la calibración del NH<sub>3</sub>.

**Tabla 2.6.** Resultados de la calibración del TPD-NH<sub>3</sub>.

V NH <sub>3</sub> (mL)	V-STP (mL)	Área de pico	mmol-NH <sub>3</sub> STP
0.1	0.090	0.0194463	0.266
0.3	0.271	0.0603919	0.799
0.5	0.452	0.1009140	1.332
1.0	0.904	0.2049970	2.663

La curva de calibración correspondiente a la cantidad de moles a condiciones normales de amoniaco se presenta en la figura 2.11.



**Figura 2.11.** Curva de calibración del TPD-NH<sub>3</sub>.



### **3. Relación W/F o tiempo de contacto**

La relación W/F o tiempo de contacto es un parámetro importante en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano por su relación con la masa del catalizador en reactor de lecho fijo y del flujo total de alimentación. En los ensayos previos, la relación W/F se ha modificado para monitorear un rango amplio de actividades y selectividades hacia etileno, en cada catalizador. En condiciones de reacción, el flujo total ha sido el factor de cambio considerando las dificultades que se presentarían por el retiro de masa de catalizador del reactor. En otros términos, la masa de catalizador se mantuvo fija y el flujo de alimentación total variable, obteniendo un rango de diferentes valores de la relación W/F. Para un valor constante  $W/F = 0,48$  g.s/mL se ha medido la actividad en función de la temperatura. En el rango de W/F de 0,12 hasta 1,20 g.s/mL se ha medido la selectividad hacia etileno en función de la conversión, a temperatura constante. Estos son los valores promedios obtenidos en los trabajos publicados en la deshidrogenación de etano y han sido estudiados previamente durante la estadía de Mario Hurtado Cotillo en la Facultad de Ingeniería Química del INCAPE de Santa Fe, Argentina.

### **4. Preparación de los catalizadores para ODH del etano**

#### **4.1. Preparación de catalizadores másicos**

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% EMSURE MERCK, nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 990% EMSURE MERCK e hidróxido de potasio puro en lentejas MERCK, usando como solvente el agua desionizada (MiliQ). Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de Ni/ Fe (Tabla 2.7) con un volumen total de 100 mL.

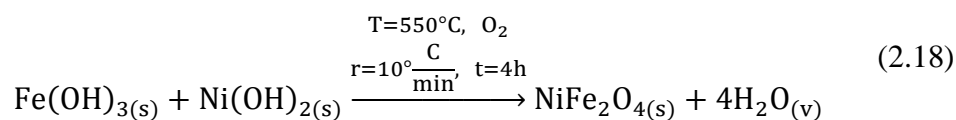
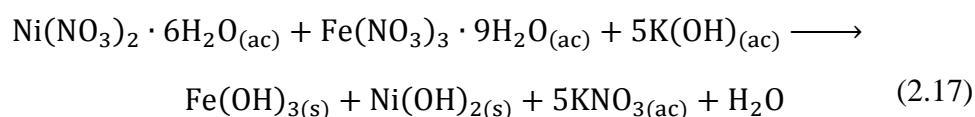
La nomenclatura para los catalizadores fue en base a la siguiente relación molar nominal para todas las tablas de este trabajo según la ecuación (2.16):

$$a = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}} \text{ ó NiFe} - a, \text{ para } 0.0 \leq a \leq 1.0 \quad (2.16)$$

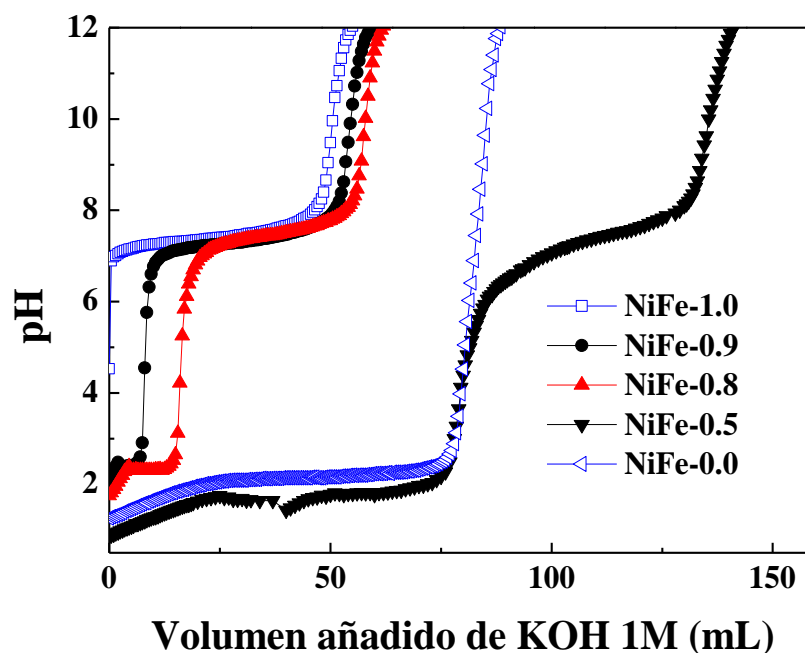
**Tabla 2.7. Preparación de óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III).**

Catalizador	Ni (0.25M)-Fe (0.25M) 100 mL		Masa de la Sal		Agente Precipitante
	Ni	Fe	Ni (g)	Fe (g)	Volumen
	(moles)	(moles)			KOH 1M (mL)
NiFe-0.0	0	0.025	---	10.0962	75
NiFe-0.5	0.025	0.025	7.2681	10.0962	125
NiFe-0.8	0.02	0.005	5.8144	2.0192	55.0
NiFe-0.9	0.0225	0.0025	6.5413	1.0096	52.5
NiFe-1.0	0.025	0	7.2681	---	50

Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes. Se agitó la solución durante la adición del agente precipitante hasta llevarlo hasta un pH = 12. Luego se secó en la estufa a 100 °C durante 12 h. Después se calcinó a 550 °C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min [7]. Las reacciones correspondientes al proceso son las siguientes [7, 25-27]:



El pH de precipitación se obtuvo a partir de la figura 2.12 (gráfica de pH vs volumen añadido del agente precipitante KOH 1M) que presenta 2 puntos de inflexión: a un pH = 4 y pH = 10 que se relaciona con la precipitación de los hidróxidos Fe(OH)<sub>3</sub> y Ni(OH)<sub>2</sub>, respectivamente. Como se observa de la figura 2.12, a un pH=12 todos los hidróxidos metálicos han precipitado.



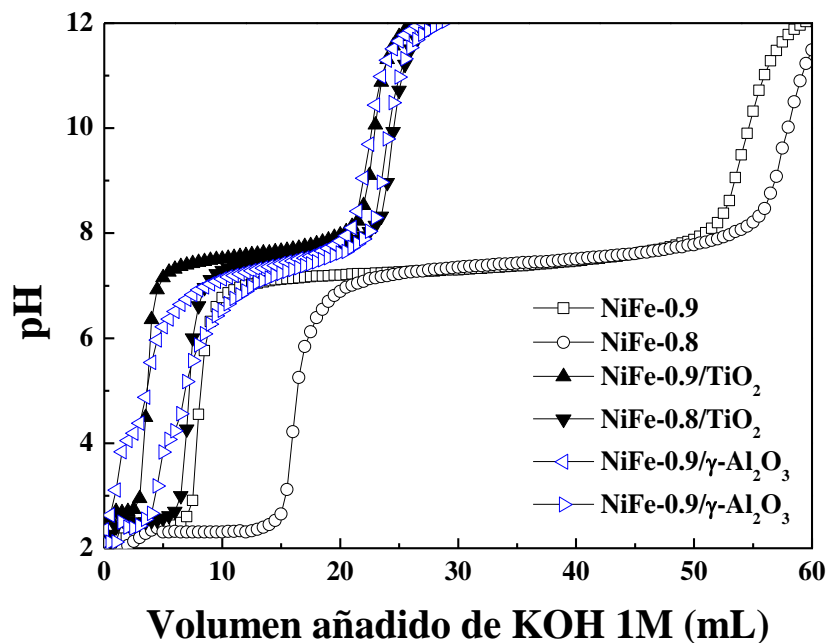
*Figura 2.12. Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos.*

#### **4.2. Preparación de catalizadores soportados**

Los materiales que fueron utilizados para la preparación de óxidos mixtos basados en Ni—Fe soportadas sobre óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fueron nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) y el nitrato de hierro noahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) al 99% MERCK y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALDRICH <50 nm (TEM) usando como solvente el agua calidad MiliQ, además la carga que se empleó fue de 30% de Ni-Fe en TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se preparó soluciones de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de hierro noahidratado con diferentes relaciones de moles de Ni y Fe (tabla 2.8) con un volumen total de 100 mL, después esta solución se mezcló con la masa del soporte (TiO<sub>2</sub>). Esta solución se dejó por una hora con agitación para la adsorción de los iones en la superficie del soporte. Luego utilizamos KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes. Se agitó la solución durante la adición del agente precipitante hasta llevarlo hasta pH=12. Luego se secó en la estufa a 65°C durante 12 horas. Después se calcinó a 550°C durante 4

horas a una rampa de  $2^\circ C/min$  [7, 16]. Similarmente se preparó catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a* soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ .



**Figura 2.13.** Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos de los catalizadores NiFe-*a* mixtos y soportados sobre  $TiO_2$  y  $\gamma-Al_2O_3$ .

El pH de precipitación se obtuvo a partir de la figura 2.13 (gráfica de pH vs volumen añadido del agente precipitante KOH 1M) que presenta 2 puntos de inflexión: a un pH=4 y pH=10 que relaciona la precipitación de los hidróxidos  $Fe(OH)_3$  y  $Ni(OH)_2$ , respectivamente. Como se observa de la figura 2.3, a un pH=12 todos los hidróxidos metálicos precipitan. Además, las reacciones involucradas en la preparación y la calcinación de estos materiales son similares a las reacciones de las ecuaciones (2.17) y (2.18).

**Tabla 2.8.** *Cantidades para la preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-a soportada sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Catalizadores	Ni-Fe en 100 mL		Masa de la Sal		Agente Precipitante	Carga Ni-Fe
	Ni	Fe	Ni (g)	Fe (g)	KOH 1M (mL)	(%)
	(mol)	(mol)				
NiFe-0.9	0,0225	0,0025	6,5413	1,0096	52,5	-
NiFe-0.8	0,02	0,005	5,8144	2,0192	55,0	-
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	0,0092	0,0011	2,6740	0,4339	21,6	30
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	0,0082	0,0021	2,3769	0,8678	22,8	30
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0092	0,0011	2,6740	0,4339	21,6	30
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0082	0,0021	2,3769	0,8678	22,8	30

### 4.3. Caracterización

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro (NiFe-*a*) fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), sorción de N<sub>2</sub> (Método BET), reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>), desorción a temperatura a programada con NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) y espectroscopia láser Raman (LRS), espectroscopia Mössbauer (MS), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

#### 4.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Para la identificación cristalográfica de las muestras el equipo utilizado fue un difractómetro Siemens Krystalloflex D5000 con tubo de cobre y filtro de níquel, con 40 kV y 40 mA. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación Cu K-Alpha [Å] 1.54060 del ánodo de cobre y se ha trabajado con ángulos de barrido entre  $5 \leq 2\theta \leq 120^\circ$  a una velocidad de 0,04 °/s. El equipo se encuentra ubicado en Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de

la Universidad Politécnica de Madrid. Todos los catalizadores de NiFe-*a* fueron analizados utilizando una cantidad de 100 mg por catalizador.

#### **4.3.2. Sorción de N<sub>2</sub> (Método BET)**

Para la medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Se utilizó N<sub>2</sub> como gas de análisis (gas N<sub>2</sub>, 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS) con punto de ebullición a -195,79 °C como refrigerante para la condensación del N<sub>2</sub>. El área BET se calculó en el rango de presiones P/P<sub>0</sub> 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 50 puntos en el rango: 0.09 ≤ P/P<sub>0</sub> ≤ 0.98 y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C.

El método utilizado para calcular el área superficial de las muestras es el método de Brunnauer—Emmett—Teller (BET) según la ecuación (2.19).

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (2.19)$$

Donde V<sub>a</sub>= volumen adsorbido a una presión, P; V<sub>m</sub>= volumen adsorbido en la monocapa; P<sub>0</sub>= presión saturada del N<sub>2</sub>; C = constante relacionada con el calor [28].

#### **4.3.3. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)**

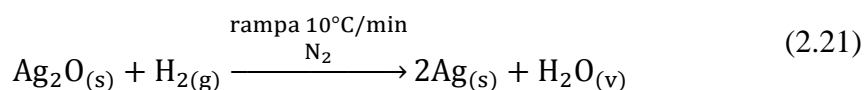
La técnica consiste esencialmente en la reducción de una especie metálica (M) mediante una corriente gaseosa reductora durante un calentamiento programado. En general, el gas reductor es hidrógeno diluido en un gas inerte (10% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>). La información química se obtiene analizando la variación de concentración del mismo como consecuencia del proceso de reducción. El

equipo utilizado fue un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un programador de temperatura que alcanza una temperatura límite de 1100°C.

Para la determinación de las condiciones de trabajo para reducir los catalizadores con una mezcla gaseosa reductora (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) se realizó un cálculo previo para garantizar que los termogramas sean picos bien definidos. Cinéticamente, los procesos de reducción se pueden considerar como una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno. Si  $P$  es el factor de conversión térmica, entonces:

$$P = \frac{\beta S_o}{FC_o} \quad (2.20)$$

Donde  $S_o$ , cantidades de especies reducibles ( $\mu\text{mol}$ ),  $C_o$ , concentración del gas reductor H<sub>2</sub> ( $\mu\text{molcm}^{-3}$ ),  $F$ , flujo de la mezcla reductora 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) y  $\beta$  rampa de calentamiento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) [29]. Se han realizado ensayos previos de calibración de los picos de reducción usando óxido de Ag como agente reductor y se ha determinado el factor térmico óptimo  $P$  que ha permitido maximizar los picos con una buena resolución. Se han realizado ensayos previos de calibración de los picos de reducción usando óxido de Ag como estándar para después reducirlo con un flujo de gas reductor con concentración conocida como la mezcla gaseosa de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



Entonces, para un gramo de óxido de plata se tiene 0.00432 mol Ag<sub>2</sub>O, a condiciones normales el volumen del hidrógeno consumido para la reducción de la plata es 97 mL/g.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un rango de temperatura de 25 °C hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 25 mL/min.

#### **4.3.4. Desorción a temperatura programada con NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)**

Los perfiles de desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> se registraron utilizando el equipo comercial Micromeritics ChemiSorb 2720. La respuesta

TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de amonio. Las muestras se cargaron en una forma un tubo de cuarzo en forma de U (100 mmx3.76 mm de diámetro). El tratamiento previo de la muestra fue el siguiente: se hizo una purga con helio durante una hora a 100°C terminado ese tiempo se cambió el gas a amoniaco para dar paso a la adsorción durante 30 minutos a la misma temperatura y finalmente se hizo otra purga con helio durante una hora para eliminar las moléculas de amoniaco que no fueron adsorbidas por la muestra. Una vez finalizada la purga se procedió a la desorción. Se calentó el horno con una rampa de 10 °C/min desde 50 a 650 °C bajo un flujo de He y se mantuvo a la temperatura final por media hora hasta que la señal regresó a la línea base. La cantidad desorbida de NH<sub>3</sub> fue supervisada por un detector de conductividad térmica (TCD) mediante el software ChemiSoft TPx #272.

#### **4.3.5. Espectroscopia láser Raman (LRS)**

Los espectros Raman se realizaron en un 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  $\mu$ m, un slit de 100  $\mu$ m s y un filtro D1. Se utilizó Laser verde con longitud de onda 532 nm sobre un rango de 100-1200 cm<sup>-1</sup>. La potencia del láser fue de 10mW. Este equipo pertenece al laboratorio de investigación de electroquímica aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

#### **4.3.6. Espectroscopia Mössbauer (MS)**

El análisis se realizó en un espectrómetro Mössbauer modular. Se empleó una fuente radiactiva de Co<sup>57</sup> embutida en una matriz de Rodio, seleccionando como radiación Mössbauer la línea de 14.4 keV. Rango de análisis (mm/s): La medida se realizó a una velocidad aproximada de 10 mm/s, distribuidas en 1024 canales. La modulación del transductor se realizó empleando una señal senoidal. Tipo de detector: Se empleó un detecto proporcional con gas de Kr. El análisis y ajuste de los espectros se realizó empleando el programa Igor-



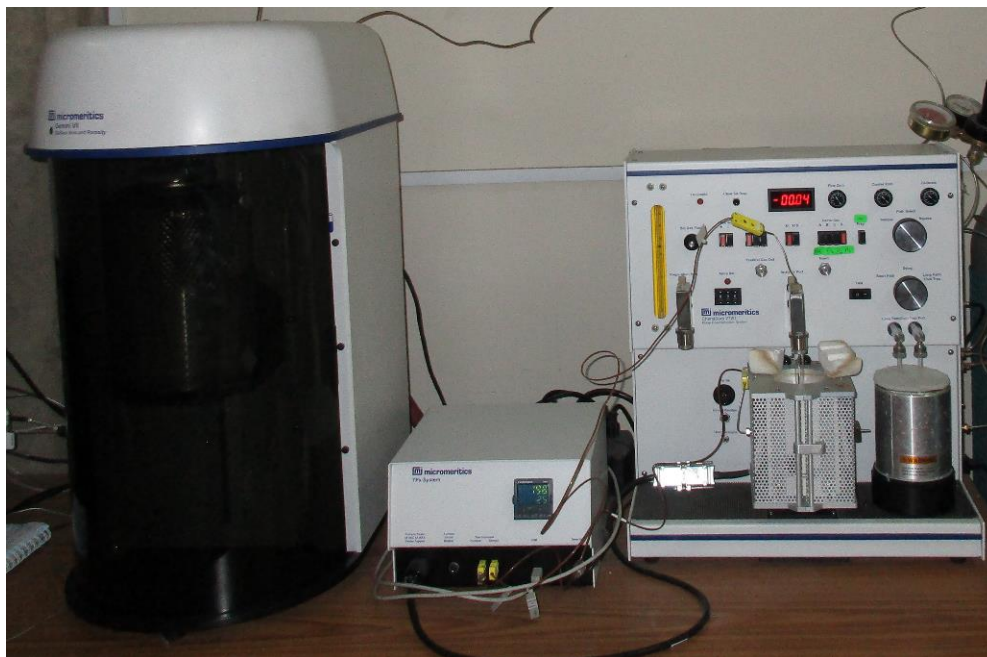
Normos. Se empleó la base de datos de parámetros hiperfinos Mössbauer Mineral Handbook, Mössbauer Effect Data Center. 2002.

#### **4.3.7. Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)**

La micrografía de las muestras para observar la morfología se realizó en un microscopio de barrido de alta resolución (FEG-SEM), modelo JEOL 7500F, utilizando electrones secundarios con una potencia de 2.00 kV y con aumento de hasta 50.000. Este equipo se encuentra en el Instituto de Química de la Universidad del Estado de Sao Paulo (IQ-UNESP).

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

Análisis XPS se llevó a cabo usando un espectrofotómetro comercial UNISPECS UHV por debajo de  $5 \times 10^{-7}$  Pa de presión. Se utilizó la línea de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) como la fuente de ionización y energía que pasa el analizador se fijó a 10 eV. El ruido inelástica de espectros de alta resolución Ni 2p<sub>3/2</sub> Fe 3p, 3p Ni, Ti 2p, Al 2p y O 1s. Se sustrajo utilizando el método de Shirley. La composición fue determinada por las proporciones relativas de las áreas de pico para la sensibilidad atómica corregido factores de Scofield con una precisión de  $\pm 5\%$ . Los espectros se desconvolucionaron utilizando una función de tipo Voigtiana con combinaciones de Gauss (70%) y de Lorentz (30%). La anchura a media altura osciló entre 1,4 y 2,5 eV, y la posición de los picos se determinó con una exactitud de  $\pm 0,1$  eV.



**Figura 2.14.** Equipo de sorción de N<sub>2</sub> (izquierda) y el equipo de TPR-H<sub>2</sub> y TPD-NH<sub>3</sub> (derecha).

La figura 2.14, se muestra los equipos de sorción de N<sub>2</sub> (GEMINI VII), TPR-H<sub>2</sub> y TPD-NH<sub>3</sub> (ChemiSorb 2720).

## Capítulo 3

### Resultados y discusión

#### 1. Caracterización de los catalizadores

##### 1.1. Difracción de rayos (XRD)

El análisis XRD se ha realizado para determinar la estructura cristalina de los catalizadores sintetizados. Los difractogramas de la figura 3.1 mostraron estructuras atribuidas al óxido de níquel con estructura cristalina cúbica centrada en las caras debido a los picos presentes en los ángulos ( $2\theta$ ) iguales a 37,3; 43,4; 63,0; 75,5; 79,5 (JCPDS 4-835) [35] y al óxido de hierro como  $\alpha$ -hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) correspondiente a la estructura cristalina hexagonal compacta, con las posiciones angulares en las posiciones 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) [36]. Además los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos (NiFe-*a*) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel con formación de pequeños picos asignados a la espinela de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en posiciones angulares 19,2; 30,5; 35,7; 57,5 (JCPDS 74-2081) [37].

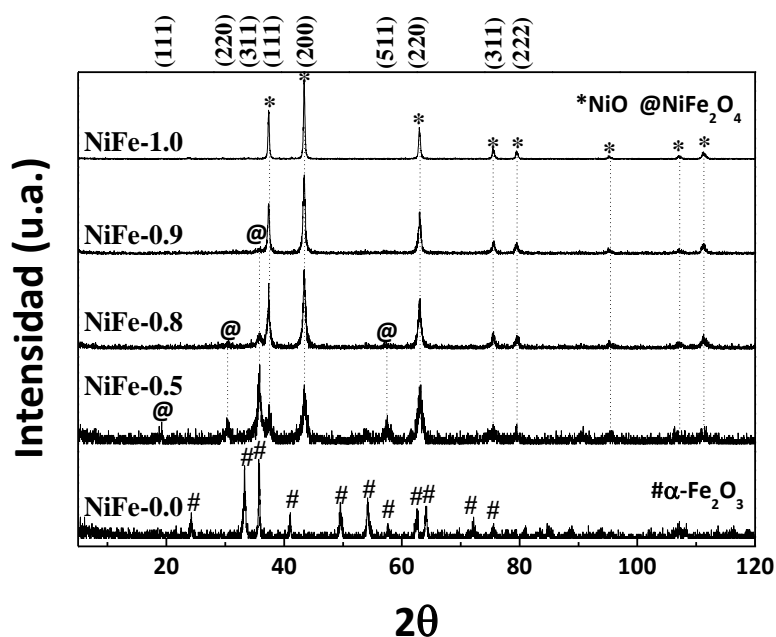


Figura 3.1. Difractogramas de los catalizadores NiFe-*a*.

En resumen, las fases presentes atribuidas a las composiciones  $a = 0.5$ ;  $0.8$  y  $0.9$  son NiO y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con diferentes porcentajes de cada fase en el sistema mixto. Para ello se requiere un análisis de EDX para conocer los porcentajes de cada fase [35, 37].

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

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.1)$$

Donde,  $\beta_s$  es el tamaño de la cristalita,  $K$  es una magnitud adimensional cercana a  $0.9$  (factor de forma del cristal),  $T$  es el ancho medio del pico en radianes y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X [38]. Para determinar el tamaño de cristalita se ha seleccionado el pico más intenso de cada difractograma correspondiente a los índices de Miller (200) del óxido de níquel (II) y con sus respectivos ángulos (tabla 3.1). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto a la fase del NiO indican la sustitución parcial del Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>+3</sup> en la red de los catalizadores de NiFe-0.9 y NiFe-0.8, sin embargo, en el catalizador NiFe-0.5 sucede lo contrario debido a que la introducción del Ni<sup>2+</sup> se da a la red de la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incrementando el parámetro de red además este catalizador se observa la disminución de intensidad de la fase de NiO (figura 3.1). La contracción del parámetro de red para el óxido de níquel en el plano (200) ocurre en cantidades de dopaje de Fe<sup>3+</sup>, observada en las muestras mixtas (NiFe-0.9 y NiFe-0.8) respecto al cristal NiO sostiene esta hipótesis (tabla 3.1) [12]. Las estructuras del óxido de níquel (NiO) y la espinela de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tienen una estructura cúbica centrada en las caras, similar a la estructura del cloruro de sodio (NaCl). Para realizar el cálculo del parámetro de red, se toma en cuenta la fase del NiO que presenta los picos bien definidos en los catalizadores  $a = 1.0$ ;  $0.9$ ;  $0.8$  y  $0.5$  en el plano (200) de esta fase. El cálculo del parámetro de red se realiza indirectamente de la siguiente manera: Primero se calcula la distancia interplanar por la ley de Bragg.

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

Donde:  $\theta$  es la mitad del ángulo de posición del pico más intenso ( $2\theta$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda.

Luego de calcular la distancia interplanar, se calcula el parámetro de red en el plano de posición  $2\theta$  con sus respectivo índices de Miller en este caso se considera los índices de Miller (200) con una posición angular  $\sim 43.4^\circ$  donde este ángulo puede variar de acuerdo a las interacciones de los cationes de Ni<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

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

En la ecuación (3.2) la distancia interplanar depende del ángulo si esta varía para un mismo plano y la longitud de onda es constante emitida por el instrumento. Los resultados obtenidos a partir de estas ecuaciones se encuentran en la tabla (3.1).

**Tabla 3.1. Propiedades estructurales de las muestras simples y mixtas**

*NiFe-a según XRD.*

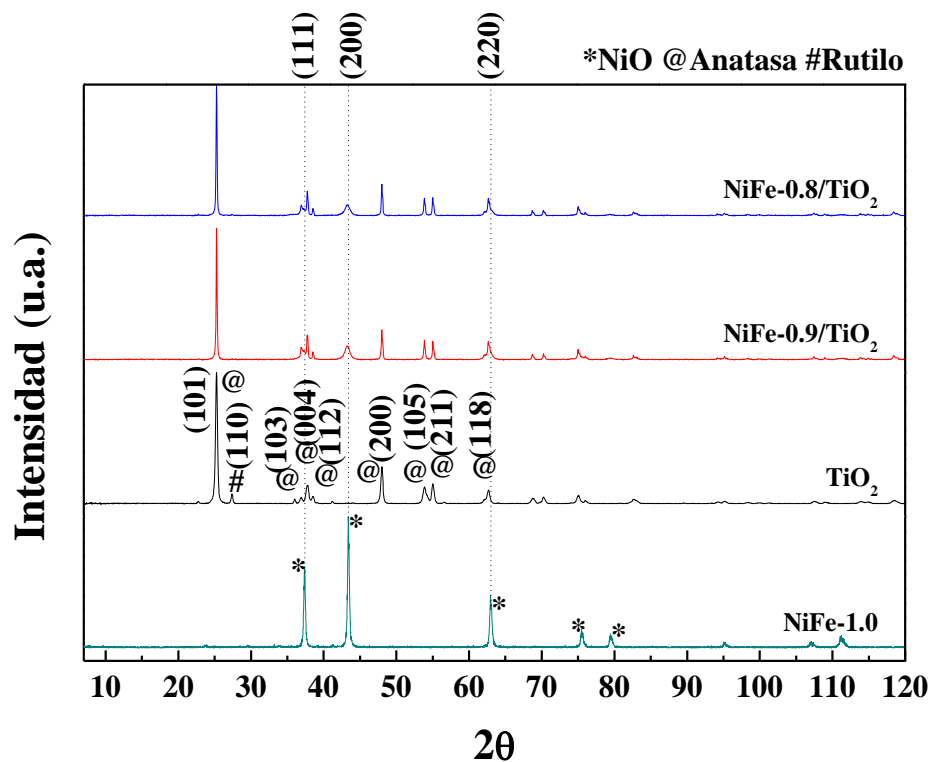
Catalizador	Relación molar		Ángulo ( $2\theta$ )	Tamaño de cristalita	Parámetro red, $c$
	$a = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$		Fase NiO (200)	Fase NiO (200)	Fase NiO (200)
	Nominal	EDS	( $^\circ$ )	(nm)	( $\text{Å}$ )
NiFe-1.0	1.0	1.00	43.38	31	4.1685
NiFe-0.9	0.9	0.91	43.40	20	4.1666
NiFe-0.8	0.8	0.82	43.42	23	4.1648
NiFe-0.5	0.5	0.52	43.40	16	4.1666
NiFe-0.0	0.0	0.00	---	---	---

De esta manera, se observa que el parámetro de red disminuyó cuando se incrementó la carga de Fe<sup>3+</sup> (NiFe-0.9 y NiFe-0.8) en cantidades de dopaje posiblemente porque los radios iónicos del catión Fe<sup>3+</sup> = 0.64 Å es menor al catión

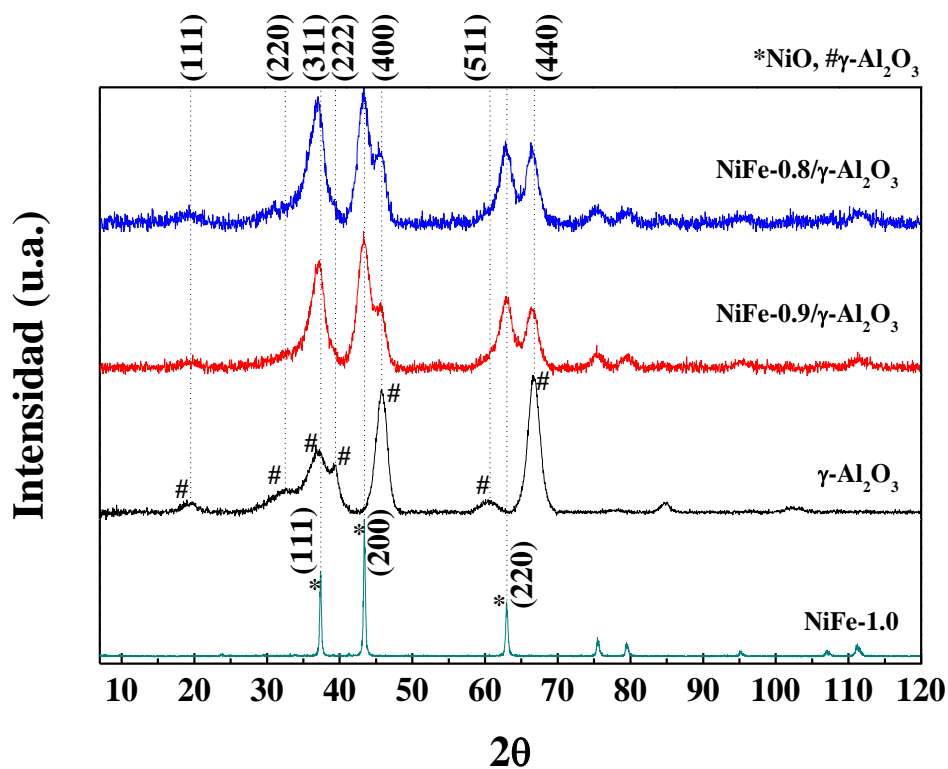
$\text{Ni}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$ . Es decir, Si el catión  $\text{Fe}^{3+}$  se introduce parcialmente a la red de la fase del NiO este podría sufrir una modificación en su parámetro de red porque las fases cristalinas presentan defectos en sus estructuras como sitios vacantes que posiblemente el  $\text{Fe}^{3+}$  se haya introducido en cantidades de 10 y 20 % de este catión. Además, se observa corrimiento de los picos de las muestras mixtas hacia mayores ángulos que va acompañado de una disminución del parámetro de red (Figura 3.1 y Tabla 3.1).

Por otro lado, los tamaños de cristalita de los catalizadores están en correlación al área superficial. Según la tabla 3.1 observamos que el tamaño de cristalita decrece cuando aumentamos la composición de hierro esto se refleja en el aumento del área superficial (tabla 3.3). Este aumento superficial del área en las muestras mixtas Ni-Fe es probablemente debido a la presencia del heteroátomo Fe, que inhibe la cristalización del NiO, previniendo la formación de partículas más grandes.

En el caso de los difractogramas correspondientes a las muestras soportadas sobre TiO<sub>2</sub> se observa en la figura 3.2 una mezcla de las fases anatasa (JCPDS # 84-1286) y rutilo (JCPDS # 75-1753) [39], además de la presencia del óxido de níquel (JCPDS # 4-835) [35]. En el caso de las muestras soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa en la figura 3.3 en los dos catalizadores NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la presencia de los picos correspondientes a la fase corundum de la alúmina como también de la fase del óxido de níquel. En ambas figuras 3.2 y 3.3 no se observa alguna fase correspondiente a la del óxido de hierro debido probablemente a la alta dispersión alcanzada, no detectable por la técnica XRD. La disminución de la cristalita respecto a la muestra másica sugiere que las partículas del óxido de Ni están más dispersos en la alta superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El aumento del parámetro está relacionado posiblemente a la distorsión de la red cristalina del NiO por efectos metal-soporte como lo sugieren algunos autores [16, 17]. La discriminación del tamaño de las partículas del NiO en las muestras mixtas y soportadas podría ser un factor importante en la mejora de la selectividad a etileno [2, 41] pues permite decrecer el número de sitios activos no selectivos del NiO puro, como señalan algunos autores [53].



*Figura 3.2. Difractogramas de los catalizadores NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub>.*



*Figura 3.3. Difractogramas de los catalizadores NiFe-a soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

**Tabla 3.2. Propiedades estructurales de las muestras mixtas de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según XRD.**

Catalizador	Relación molar		Ángulo (2 $\theta$ )	Tamaño de cristalita	Parámetro red, c
	$a = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$		Fase NiO (200)	Fase NiO (200)	Fase NiO (200)
	Nominal	EDS	(°)	(nm)	(Å)
NiFe-1.0	1.0	1.00	43.38	31	4.1685
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	0.9	0.90	43.20	11	4.1848
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	0.8	0.86	43.26	10	4.1792
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.90	43.30	6	4.1962
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.82	43.34	6	4.1722

## 1.2. Sorción de N<sub>2</sub> (Método BET)

El análisis textural de los catalizadores por sorción de N<sub>2</sub> (método BET) se ha realizado para determinar la superficie específica, la distribución estadística y tipo de porosidad por la forma de la isoterma de adsorción. El tratamiento desarrollado por BET, desde el punto de vista cinético, se centra en el proceso de intercambio entre las moléculas de N<sub>2</sub> en fase gaseosa con el catalizador sólido. El cálculo de la superficie microporosa se realizó mediante el método *t*-plot, que calcula el área microporosa a partir de la dependencia lineal del volumen adsorbido de N<sub>2</sub> en función del espesor correspondiente a una monocapa calculada por la ecuación de Harkins y Jura [28]. Para el cálculo del espesor según la ecuación de Harkins y Jura se tiene la siguiente ecuación:

$$t = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log_{10} \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right] \quad (3.4)$$



Donde:  $t$  es el espesor (thickness), 13.99 es la pendiente y 0.034 es el intercepto de la curva:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{A}{V_a^2} \quad (3.5)$$

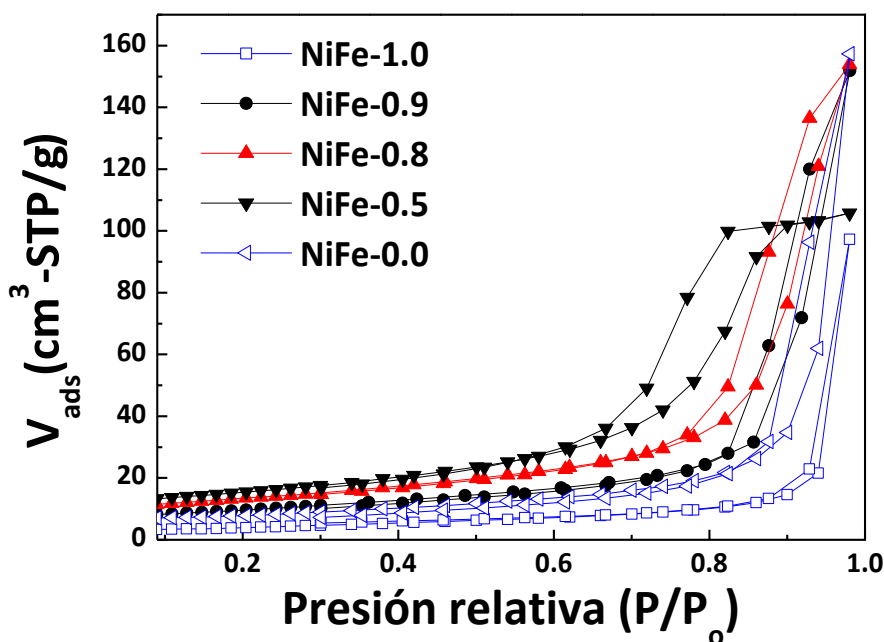
Además,  $P/P_0$  es la presión relativa. La superficie microporosa se calculó por la diferencia del área total con la correspondiente a la superficie externa que corresponde a la superficie mesoporosa (superficie externa), que se calcula de la siguiente manera:

$$SA_{\text{ext}} = \frac{S(\text{cm}^3/\text{g} - \text{ÅSTP}) \times (10^{10} \text{Å}/\text{m}) \times (D \text{cm}^3 \text{ líquido}/\text{cm}^3 \text{ STP})}{F \times (10^6 \text{cm}^3/\text{m}^3)} \quad (3.6)$$

Donde:  $F$  = corrección del área superficial,  $D$  = factor de corrección de densidad ( $\text{cm}^3$  líquido/ $\text{cm}^3$  STP). Entonces el área microporosa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ):

$$SA_{\mu\text{P}} = SA_{\text{total}} - SA_{\text{ext}} \quad (3.7)$$

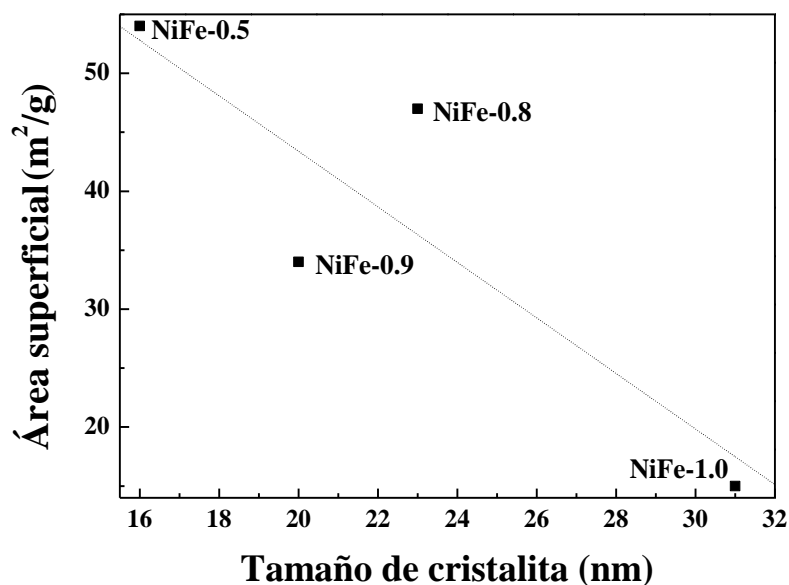
El tamaño de poro se evaluó por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [28, 40], que se fundamenta en la ecuación de Kelvin. En la tabla 3.1 se presentan los resultados de las áreas superficiales (de acuerdo con el método BET) de los catalizadores NiFe- $a$ . Todas las isotermas de los catalizadores NiFe- $a$  son del tipo IV (micro-mesoporosas), además, las histéresis son de tipo H1 con poros cilíndricos abiertos con excepción del catalizador con  $a = 0.5$  que presentó poros con cuello de botella (tipo H2) (figura 3.4). Además, las áreas superficiales totales y las correspondientes a la micro y mesoporosidad tienden a aumentar con el contenido de hierro (tabla 3.3) debido posiblemente a la introducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a las estructura del NiO para formar una estructura espinela más compacta y pequeña. El valor del tamaño de cristalita está en buena correlación con la superficie específica (figura 3.5).



*Figura 3.4. Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores NiFe-a.*

*Tabla 3.3. Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas NiFe-a.*

Catalizadores	SBET	S <sub>micro</sub>	S <sub>meso</sub>	Tamaño poro	Tamaño
	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	BJH (nm)	Cristalita (nm)
NiFe-1.0	15	0	15	30	31
NiFe-0.9	34	3	31	18	20
NiFe-0.8	47	7	40	15	23
NiFe-0.5	54	8	46	80	16
NiFe-0.0	27	7	20	22	---

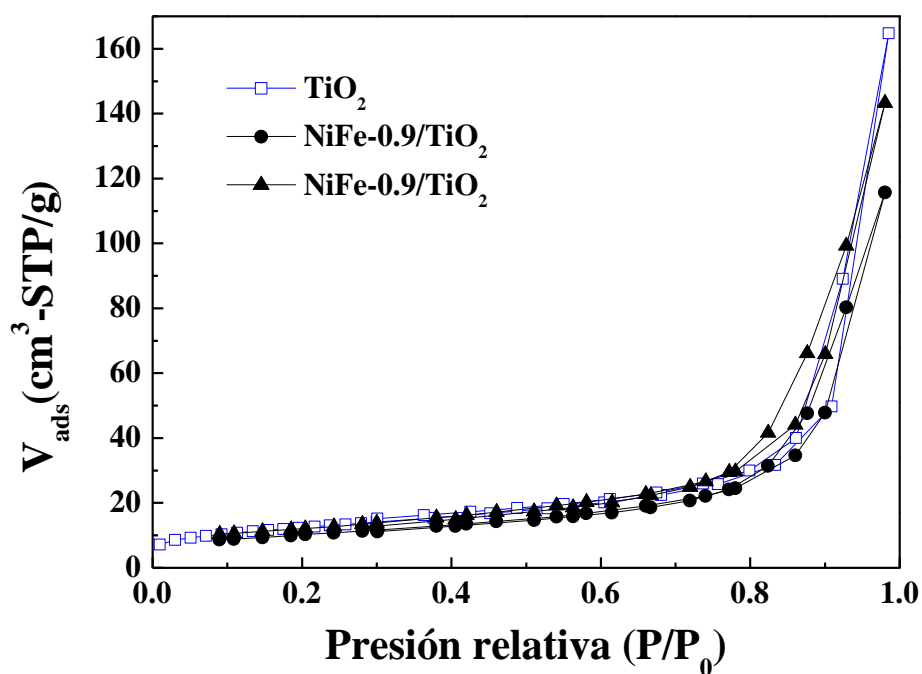


*Figura 3.5. El área superficial en función del tamaño de cristalita de los catalizadores de la serie NiFe-a.*

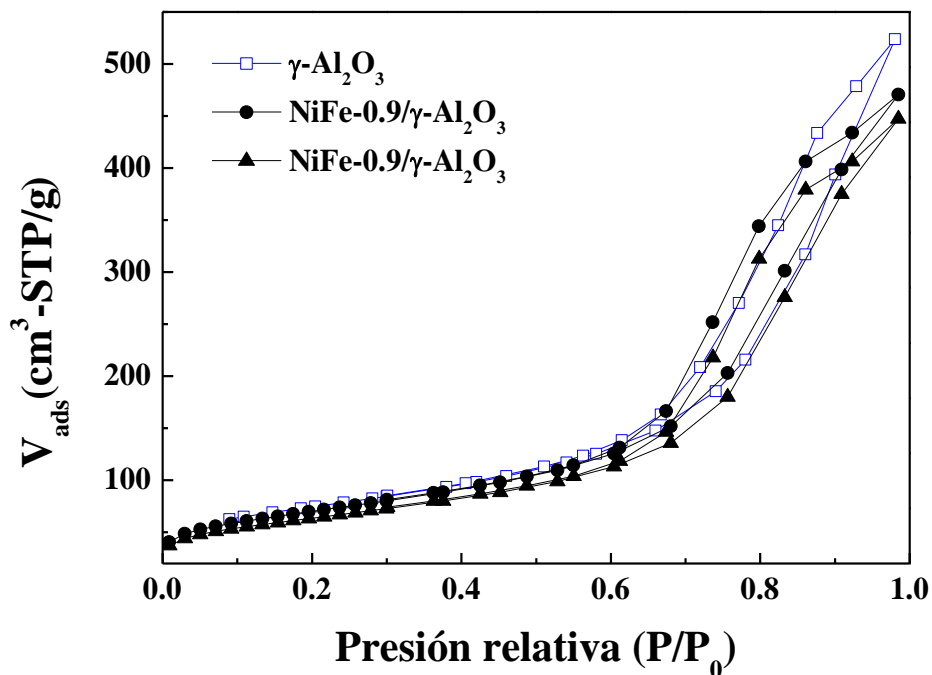
En el caso de los catalizadores NiFe-*a* soportados sobre óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio en la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observaron también isoterms tipo IV correspondientes a superficies micro-mesoporosas con bucles de histéresis tipo H1 con presencia mayoritaria de poros cilíndricos abiertos. Las características texturales se muestran en la tabla 3.4. Por la tabla 3.4 se observa que el soporte no es afectado mucho en su área superficial al impregnar los catalizadores de NiFe-*a* además como el tamaño de poro y la forma de los poros de los soportes. Las altas áreas obtenidas en promedio por los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>220 m<sup>2</sup>/g) son alcanzadas por la textura intrínseca de la alúmina que ha ocasionado una alta dispersión de las fases metálicas, y por tanto, la presencia de partículas bien pequeñas (<10 nm).

**Tabla 3.4.** *Propiedades texturales de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-a soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Catalizadores	Composición $a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ EDS	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño poro (nm)	Tamaño de cristalita (nm)
NiFe-0.9	0.91	34	3	31	18	20
NiFe-0.8	0.82	47	7	40	15	23
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	0.90	36	3	33	18	11
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	0.86	43	5	38	17	10
TiO <sub>2</sub>	-	44	2	42	9	-
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	249	8	241	3	6
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	226	9	217	4	6
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	261	23	238	5	-



**Figura 3.6.** *Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores de NiFe-a soportados sobre TiO<sub>2</sub>.*



*Figura 3.7. Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores de NiFe-a soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

### 1.3. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

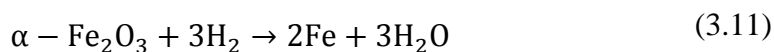
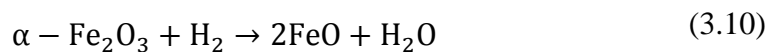
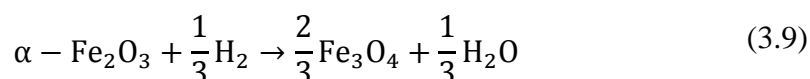
La técnica TPR-H<sub>2</sub> se ha aplicado para determinar las especies reducibles de los catalizadores. En la tabla 3.5, se presentan las temperaturas máximas de reducción y volúmenes consumidos de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para la reducción de los catalizadores NiFe-a y de los óxidos simples de Ni (II) y de Fe (III).

**Tabla 3.5. Propiedades reductoras de los catalizadores NiFe-a.**

<b>Catalizadores</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>V. H<sub>2</sub>-exp. (mL-STP/g)</b>	<b>V. H<sub>2</sub>-teo. (mL-STP/g)</b>
NiFe-1.0	364	340	300
NiFe-0.9	412	376	325
NiFe-0.8	433	328	310
NiFe-0.5	445	337	264
			47 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
NiFe-0.0	716	376	140 (FeO)
			421 (Fe)

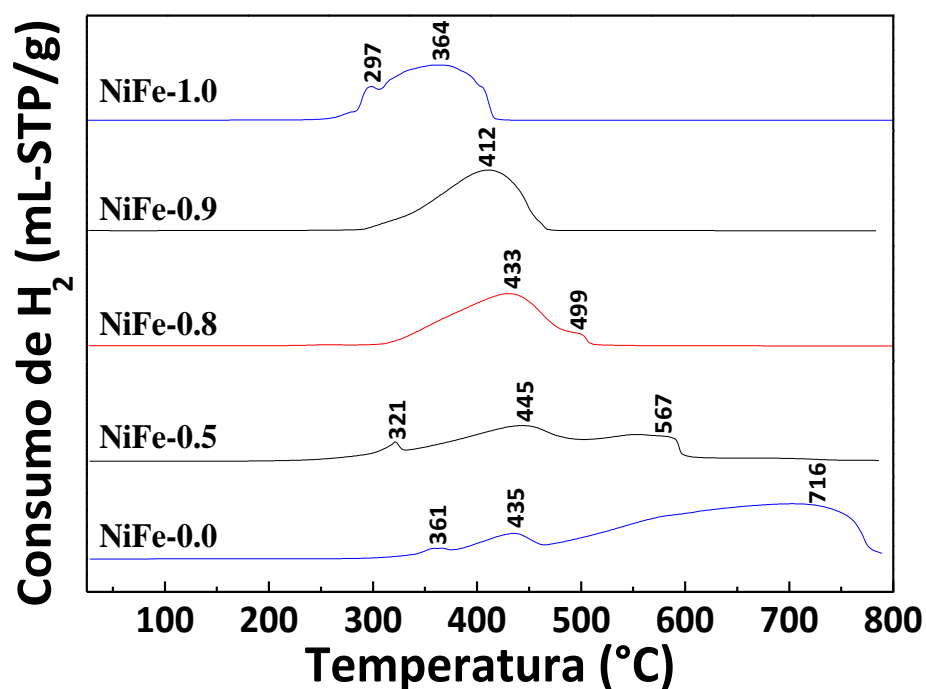
En la figura 3.8 se presentan los perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los óxidos mixtos de NiFe-a y de los óxidos simples de Ni (II) y de Fe (III).

La reducción de NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ocurrir de la siguiente manera:



Estas reacciones son un bosquejo de lo que pudo haber ocurrido en la reducción de los óxidos simples de Ni y Fe utilizando 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Los perfiles de reducción TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores máxicos se presentan en la figura 3.8. En el caso del NiO se presenta una reducción con dos picos de reducción, a 297°C y a 364°C, que es consistente con la reducción del catalizador máxico a Ni metálico [41], que

se verificó de manera aproximada por el cálculo del volumen consumido de H<sub>2</sub> (tabla 3.5); la diferencia observada (aprox. 10%) se deba posiblemente a la presencia de impurezas. En el caso del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan tres picos de reducción atribuidos a la reducción del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta la espinela Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 361°C, hasta el óxido FeO a 435°C y hasta la fase metálica Fe a 716°C. Esta observación se confirma por la relación de los volúmenes de consumo de hidrógeno igual a 1/3: 1: 3 para los 3 óxidos mencionados en el termograma correspondiente al óxido de Fe (Figura 3.8). La introducción del Fe en la estructura del NiO ocasiona el desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, que en un indicativo que los óxidos mixtos de Ni-Fe no constituyen una segregación física y más bien un sistema mixto, confirmando los resultados del análisis XRD de la figura 3.1. El desplazamiento de los picos confirma la alta interacción entre las partículas del NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, los cálculos cuantitativos realizados del volumen de H<sub>2</sub> en C.N., por gramo de muestra para la reducción de los óxidos mixtos, considerando el sistema como una mezcla de óxidos simples (tabla 3.5) no corresponden a la formación de óxidos simples de Ni o Fe en un estado de oxidación en particular sino más bien a la formación de una mezcla mixta de óxidos, confirmando hipótesis de la formación de un óxido mixto de Ni–Fe. En las muestra NiFe-0.9 el consumo de H<sub>2</sub> (>340 mL-STP/g) sugiere que el NiO está completamente reducido mientras que en las muestras NiFe-0.8 y NiFe-0.5 el consumo de H<sub>2</sub> (<340 mL-STP/g) sugiere que el NiO no está completamente reducido debido probablemente a la mayor influencia del Fe en la estructura del sistema mixto Ni-Fe.



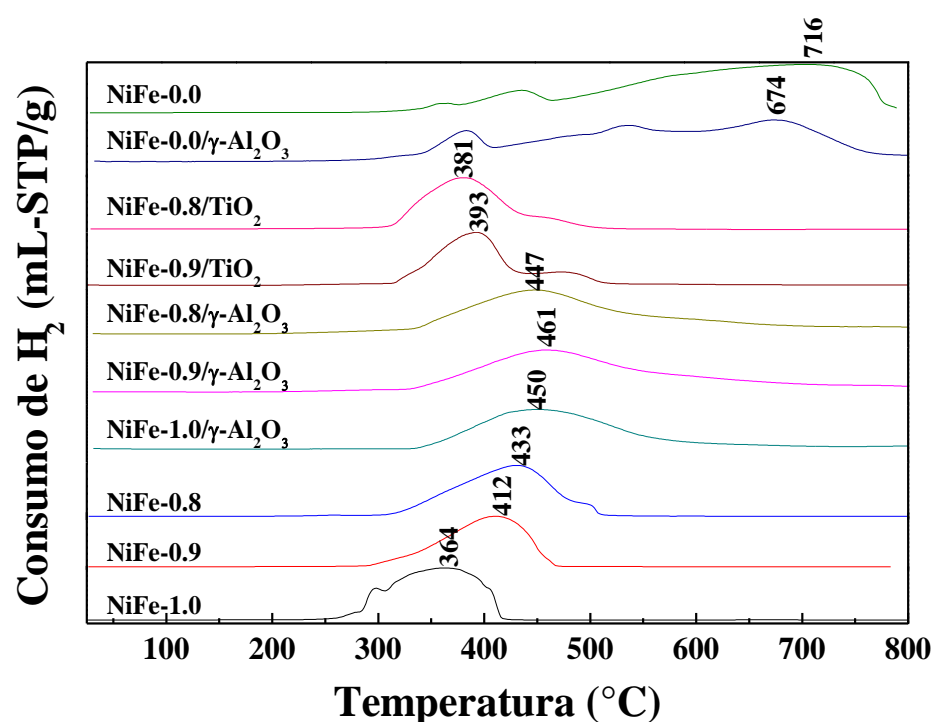
*Figura 3.8. Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores mixtos NiFe-a.*

Las propiedades reductoras de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a* soportados sobre óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se determinaron por los consumos de hidrógeno a condiciones normales (tabla 3.6) y por los termogramas de la figura 3.9. En el caso de los catalizadores soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa un desplazamiento de los picos hacia mayores temperaturas respecto a las muestras máscas, posiblemente debido a interacciones metal-soporte que se evidenció también en los difractogramas XRD de la figura 3.1. En los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>, el soporte (TiO<sub>2</sub>) como óxido reducible (a diferencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) afecta favorablemente las propiedades reductoras de los óxidos mixtos cuyos perfiles de reducción se desplazan a menores temperaturas. En ambos casos, el aumento del contenido de Fe en el sistema mixto los termogramas se desplazan ligeramente a menores temperaturas y los volúmenes de reducción son menores a los correspondientes a los óxidos máscos debido posiblemente a las interacciones metal-soporte, que dificulta la reducción de los óxidos mixtos de NiFe-*a* (figura 3.9).



**Tabla 3.6. Propiedades reductoras de los catalizadores NiFe-a mixtas soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Catalizadores	Composición <i>a</i> =Ni/(Ni+Fe) EDS	Masa de muestra (mg)	Temperatura (°C)	Volumen de H <sub>2</sub> -exp. (mL- STP/g)	Carga Ni-Fe (%)
NiFe-0.9	0.91	51,7	412	311,6	-
NiFe-0.8	0.82	51,1	433	308,1	-
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	0.90	28,9	393	110,3	30
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	0.86	31,5	381	103,6	30
NiFe-1.0/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	21,9	450	108,2	30
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	28,9	461	121,1	30
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	30,8	447	113,5	30
NiFe-0.0/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	12,8	674	156,4	30

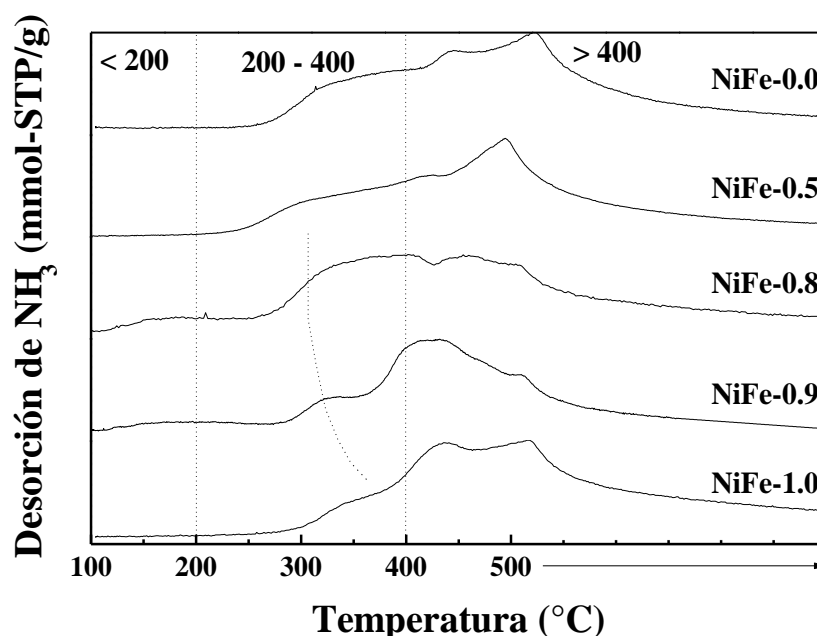


**Figura 3.9. Perfiles de TPR de los catalizadores de NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Las propiedades reductoras de los catalizadores son importantes para la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano debido a que podemos deducir si el catalizador de trabajo es activo o selectivo a etileno. Una alta temperatura de reducción implica una fuerte retención de los oxígenos superficiales mientras que una baja temperatura implica la presencia de oxígenos lábiles [4, 56]. En el primer caso es más probable la discriminación de los oxígenos nucleofílicos, que favorecen la selectividad a etileno de los oxígenos electrofílicos, que facilitan la oxidación del etano a CO<sub>x</sub> [16]. Por esta razón, los óxidos mixtos de Fe-Ni soportados sobre alúmina deberían ser los más favorecidos para la hidrogenación selectiva a etileno, como se comprobó efectivamente en este trabajo.

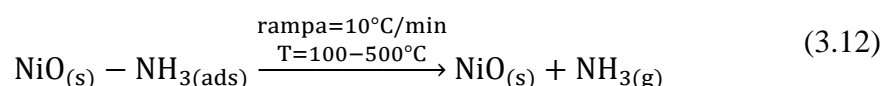
#### 1.4. Desorción a temperatura programada con NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)

La técnica TPD-NH<sub>3</sub> se ha realizado para determinar la fuerza de acidez de los catalizadores. Los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores se muestran en la figura 3.10. En base a la temperatura se distinguen 3 tipos de sitios ácidos: A a T < 200°C, B a T entre 200 a 400 °C y C a T > 400°C. Los sitios A, B y C se pueden considerar como sitios ácidos débiles, intermedios y fuertes, respectivamente [55].



*Figura 3.10. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-a.*

Se observa de la figura 3.10 y tabla 3.7 que, las propiedades ácidas de las muestras mixtas son diferentes a las del NiO, incluso a bajas concentraciones de Fe. Las diferencias son más acentuadas en los tipos de acidez A y C. Los sitios ácidos C disminuyen en las muestras NiFe-0.9 y NiFe-0.8 respecto al del NiO así como la acidez total (tabla 3.8), que podría ser un factor contribuyente importante en la selectividad de las muestras mixtas, considerando el efecto del Fe<sup>+3</sup> sobre el Ni<sup>2+</sup> estructural que ocasionan el consumo de O<sup>-</sup> de naturaleza electrofílica, generalmente más activo en la oxidación total de etano a CO<sub>2</sub> y aumentando el oxígeno nucleofílico, más selectivo a la oxidación parcial a etileno [5, 12, 41]. Estas muestras mixtas también tuvieron menor acidez total por unidad de superficie específica (tabla 3.10), que podría contribuir favorablemente a la obtención selectiva de etileno a partir de etano, como señalan algunos autores [41-42]. El amoníaco se desorbe de la siguiente manera de acuerdo a la siguiente ecuación:



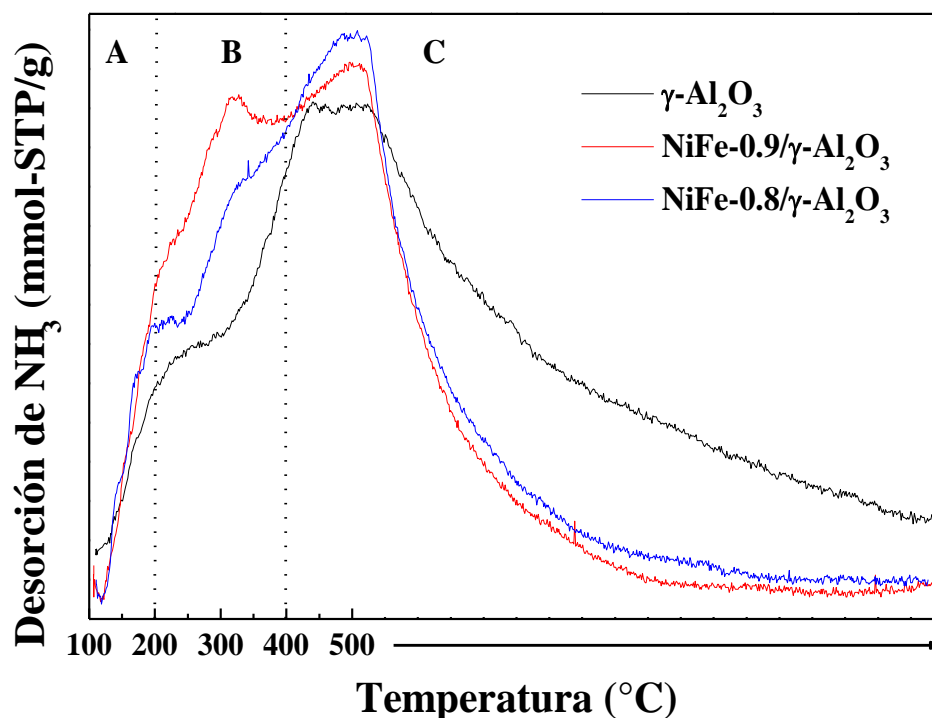
**Tabla 3.7.** Propiedades ácidas de los catalizadores másicas (NiFe-a) y soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizadores	Sitios ácidos (mmol NH <sub>3</sub> -STP/g)		
	A	B	C
	<200°C	200-400°C	>400°C
NiFe-1.0	0	5	32
NiFe-0.9	2	9	18
NiFe-0.8	1	6	11
NiFe-0.5	1	9	34
NiFe-0.0	0	7	24
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	9	38
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	11	18
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	10	19
TiO <sub>2</sub>	1	2	2
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	1	1	2
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	1	4	4

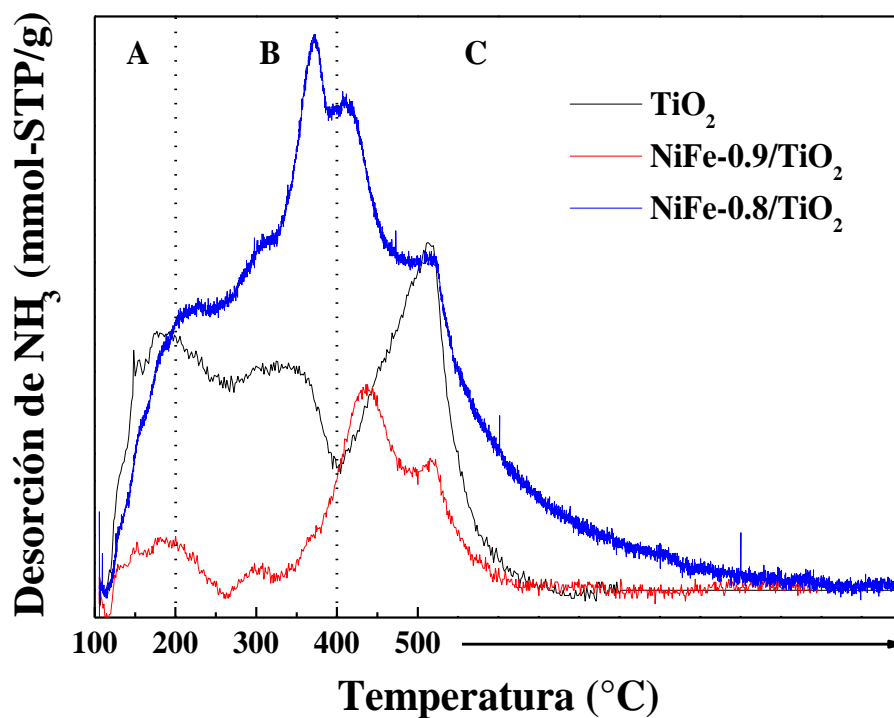
**Tabla 3.8.** *Propiedades ácidas de los catalizadores máxicos (NiFe-a) soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por unidad de superficie.*

<b>Catalizadores</b>	<b>Sitios ácidos Totales (mmol NH<sub>3</sub>-STP)</b>	<b>Total/S<sub>BET</sub></b>
NiFe-1.0	37	2.5
NiFe-0.9	29	0.8
NiFe-0.8	17	0.4
NiFe-0.5	44	0.8
NiFe-0.0	31	1.2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	0.2
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	0.1
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	0.1
TiO <sub>2</sub>	5	0.1
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	3	0.1
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	9	0.2

Los sitios ácidos débiles de los catalizadores mixtos de NiFe-*a* soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se asemejan mucho a la acidez del soporte (figura 3.11), no obstante, se observa una reducción de los sitios ácidos fuertes (aproximadamente en un 30%) y un incremento de los sitios ácidos intermedios. En el caso de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> (figura 3.12), el comportamiento es diferente respecto a las soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: el catalizador NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> pierde sus sitios ácidos débiles, intermedios y fuertes, respecto a las del soporte mientras que la muestra NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub> ocurre una ganancia de los sitios ácidos intermedios y fuertes. Este diferente comportamiento se podría explicar por el aumento del contenido de Fe<sup>3+</sup>, que es muy conocido por sus propiedades ácidas [54].



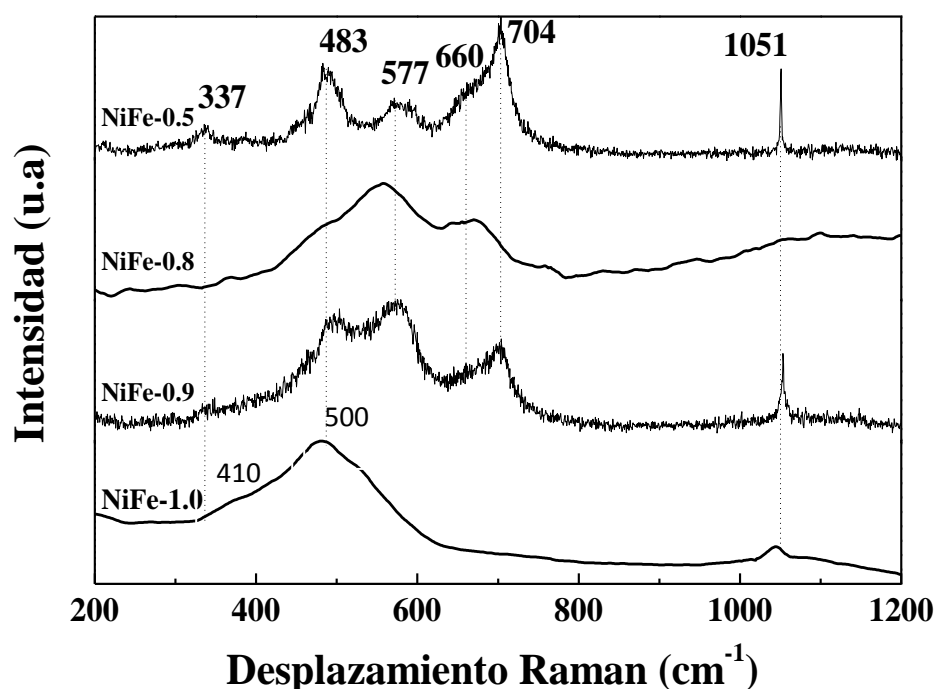
*Figura 3.11. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-0.9 y NiFe-0.8 soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



*Figura 3.12. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores de NiFe-0.9 y NiFe-0.8 soportados sobre TiO<sub>2</sub>.*

### 1.5. Espectroscopia láser Raman (LRS)

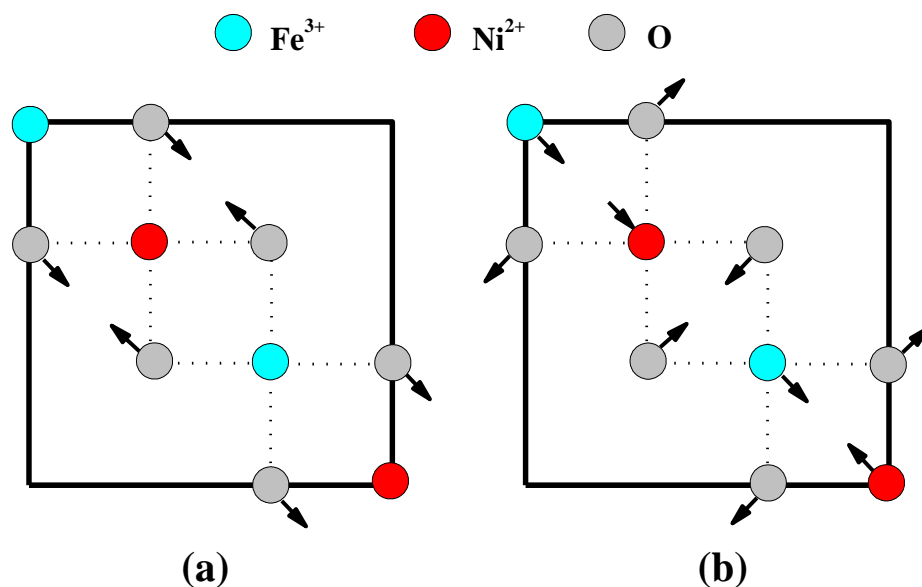
La espectroscopia Raman se ha aplicado para verificar la presencia de la estructura espinela en los catalizadores preparados. Los espectros Raman de los óxidos mixtos de NiFe-*a* se muestran en la figura 3.13. El óxido de níquel (NiO) puro presenta una banda fuerte en 500 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 410 cm<sup>-1</sup> debido a la vibración de tensión en NiO [2, 43].



*Figura 3.13. Espectros Raman de los catalizadores mixtos de NiFe-*a* en comparación con correspondiente al NiO.*

En las muestras mixtas NiFe-0.5 y NiFe-0.9, los picos correspondientes a la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 333, 487, 571, 666 y 703 cm<sup>-1</sup> se encuentran un poco desplazados debido a la presencia de la fase NiO en mayor proporción en el catalizador NiFe-0.9. Los picos atribuidos a la espinela de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) presentan las siguientes características: el pico a 333 cm<sup>-1</sup> le corresponde al modo vibracional E<sub>g</sub>-tipo aleteo donde sólo vibran los átomos de oxígenos. La banda a 487 cm<sup>-1</sup> se le atribuye al ordenamiento de tipo *a* = 1/1 de los sitios B tetragonales

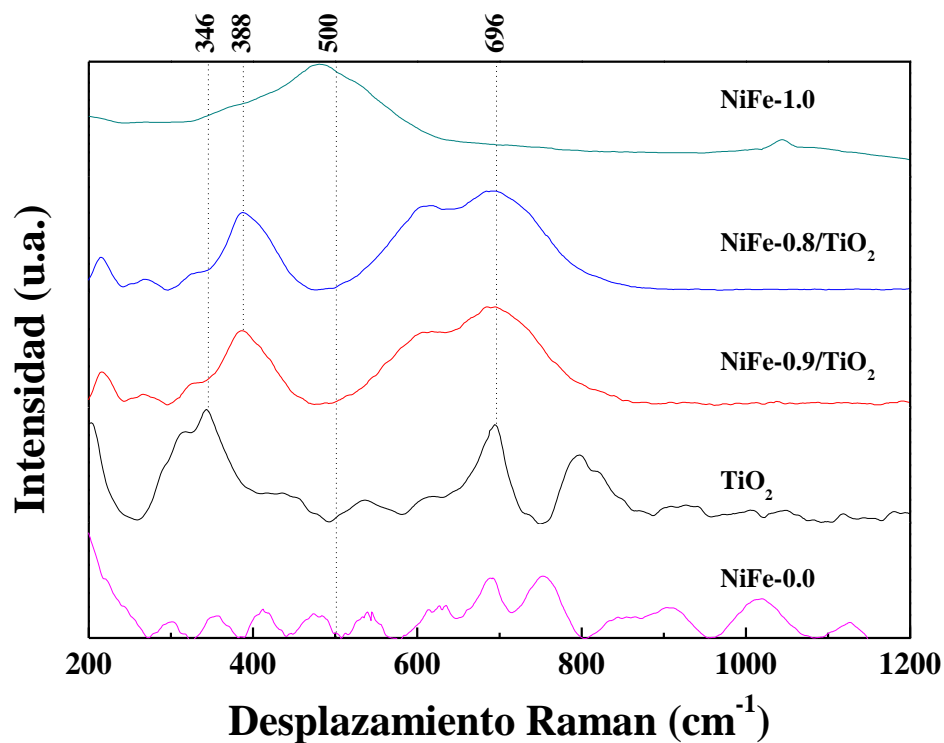
(449-487 cm<sup>-1</sup>) y para el pico 577 cm<sup>-1</sup> (figura 3.14), es decir, la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es del tipo espinela inversa. El pico más intenso en la posición 703 cm<sup>-1</sup> es atribuido al modo normal A<sub>1g</sub> correspondiente a la vibración de estiramiento de los oxígenos frente a los cationes de Fe<sup>3+</sup>, además, aparece un hombro a 660 cm<sup>-1</sup> en el catalizador NiFe-0.5 que corresponde al modo de vibración Ag [43-45].



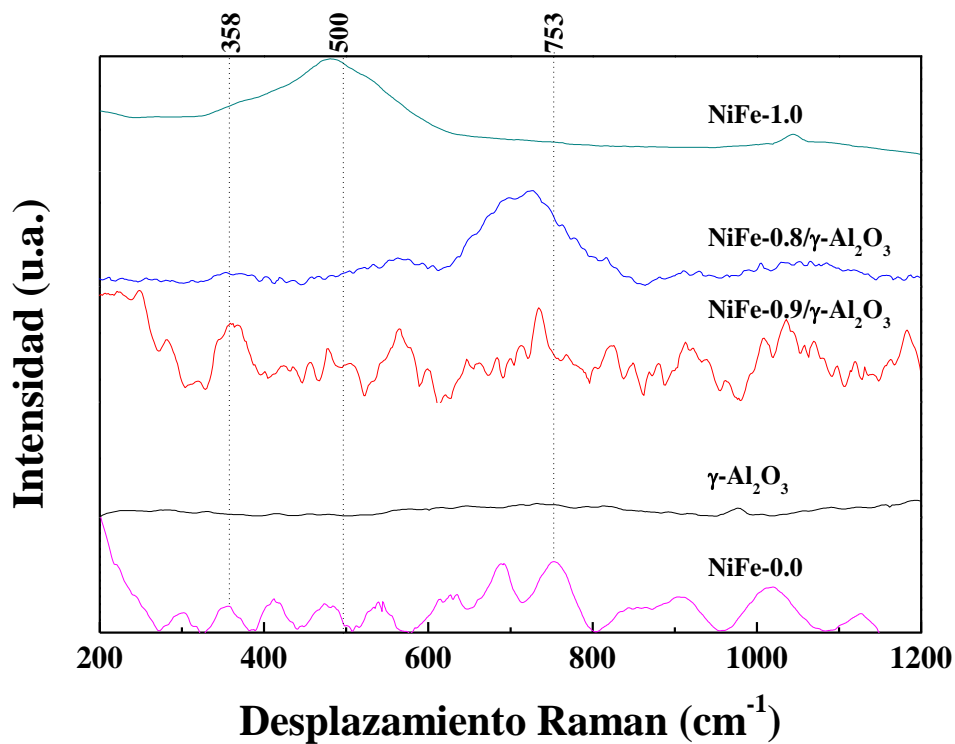
**Figura 3.14.** Dos modos normales de la zona límite de una cúbica centrada en las caras para el ordenamiento de los sitios B de tipo  $a = 1/1$  para la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) 571-593 cm<sup>-1</sup> y (b) 449-487 cm<sup>-1</sup>.

El pico fuerte a 1050 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros es correspondiente al carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [35, 46].

En la figura 3.15 y 3.16 se presentan los espectros Raman de los catalizadores soportados en comparación con los correspondientes al soporte y a los óxidos simples. Se puede observar que el perfil de los espectros de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> coincide pero se diferencia con la del soporte y de los óxidos simples, especialmente en la ausencia del pico correspondiente a NiO, revelando una fuerte influencia del soporte en el estado final de los catalizadores mixtos. De manera similar, el perfil de las muestras soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se diferencia sustancialmente con las del soporte y de los óxidos simples, con ausencia total de picos en la muestra para  $a=0.9$ , revelando en este caso un fuerte enlace entre níquel y oxígeno bajo la influencia del soporte.



*Figura 3.15. Espectros Raman de los catalizadores mixtos NiFe-a (a=0.8 y 0.9) soportados sobre TiO<sub>2</sub> en comparación con los óxidos simples y el soporte.*

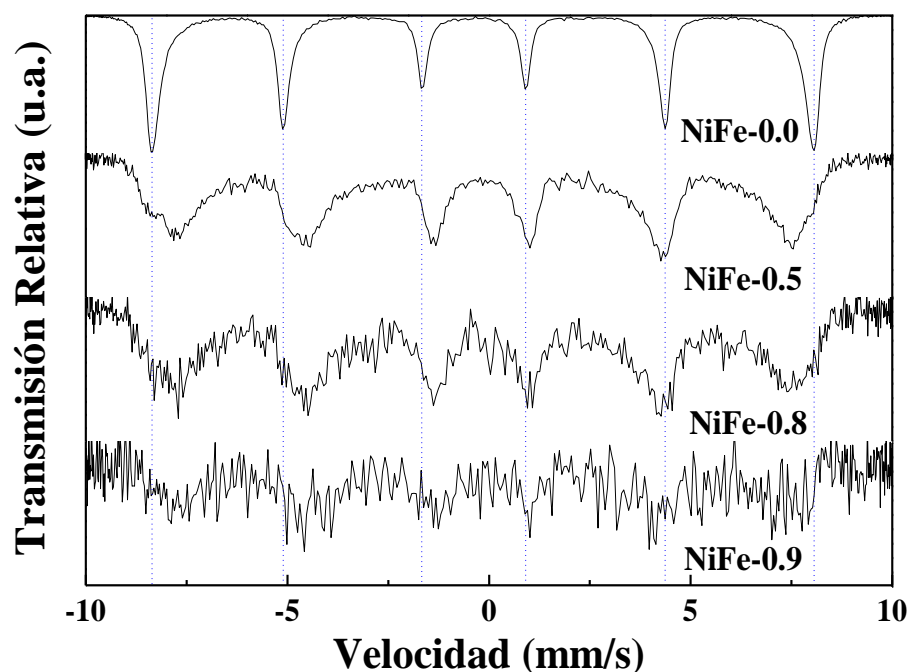




**Figura 3.16.** Espectros Raman de los catalizadores mixtos NiFe-*a* (*a*=0.8 y 0.9) soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con los óxidos simples y el soporte.

### 1.6. Espectroscopia Mössbauer (MS)

Esta técnica se ha aplicado para determinar el estado estructural, químico y magnético de los óxidos de Fe presentes en los óxidos mixtos de NiFe-*a* máxicos y soportados. La clave para el éxito de esta técnica es el descubrimiento de los “retrocesos” de la absorción y emisión de los rayos  $\gamma$ , esto hace referencia al “efecto Mössbauer” y su descubridor fue Rudolph Mössbauer, quién fue el primero en observar el efecto en 1957 y recibió el premio Nobel en física en 1961 por su trabajo [47].



**Figura 3.17.** Espectro Mössbauer de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a*.

Los espectros Mössbauer correspondientes a los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-*a*, se observan en la figura 3.17. El catalizador NiFe-0.9 exhibe una muy baja absorción por lo que no pudo hacerse un ajuste de estos datos experimentales. Este resultado se debe a que el catalizador NiFe-0.9 contiene

hierro en muy baja proporción (en el límite de sensibilidad de la muestra) tal que no puede hacerse un ajuste de estos datos.

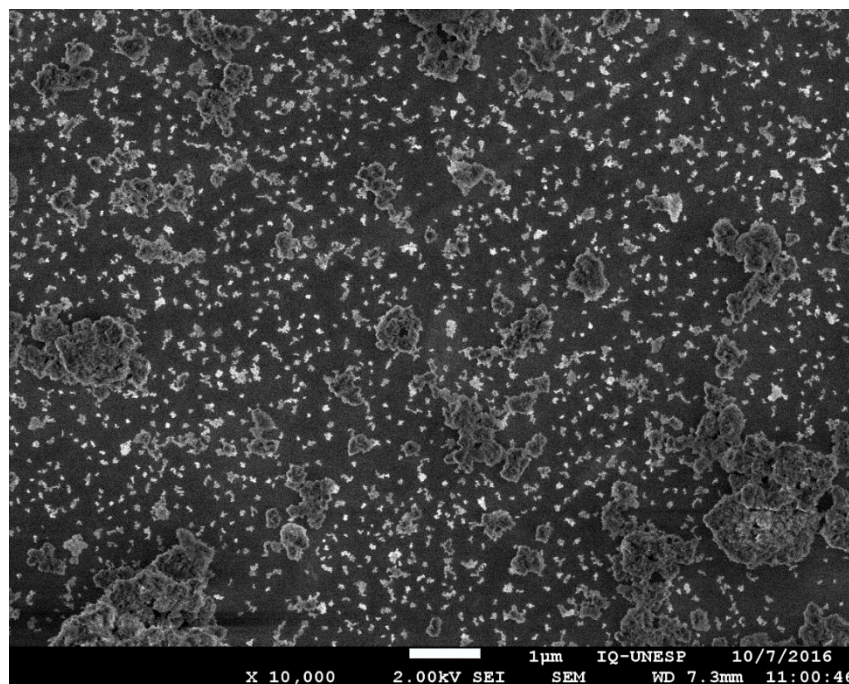
Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de este espectro se muestran en la tabla 3.9. Los valores de estos parámetros indican la presencia de dos sitios cristalinos, asociados a la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (sitios A y B). Además, se identificó una segunda fase caracterizada por una distribución magnética de sitios de hierro asociados a una fase magnética no estequiométrica (Ni,Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño de grano en la nanoescala. La distribución de sitios de hierro usado para ajustar la distribución de sitios magnéticos, los sitios con alta probabilidad poseen un campo hiperfino aproximado de 45 T. En el caso del catalizador NiFe-0.5, los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de este espectro se muestran en la tabla 3.9. En esta tabla se observa que los valores de estos parámetros hiperfinos son parecidos con aquellos identificados en el catalizador NiFe-0.8. La comparación de los espectros Mössbauer entre las muestras NiFe-0.8 y NiFe-0.5 indica que en esta última se observa una mayor absorción de energía, que es un indicio de una mayor cantidad de fases conteniendo hierro respecto al catalizador NiFe-0.8. La mayor presencia de la estructura espinela en la estructura del catalizador NiFe-0.8 ha sido un factor contribuyente muy importante en la selectividad a etileno en la reacción ODH del etano. El espectro Mössbauer correspondiente al catalizador detectada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se exhibe también en la figura 3.17. Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de este espectro presentados en la tabla 3.9 indican que esta muestra corresponde a un óxido de hierro tipo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48–49]. Esta estructura está en concordancia con la estructura cristalina detectada por la técnica XRD (figura 3.1).

**Tabla 3.9.** *Parámetros hiperfinos de Mössbauer de los óxidos mixtos NiFe-a.*

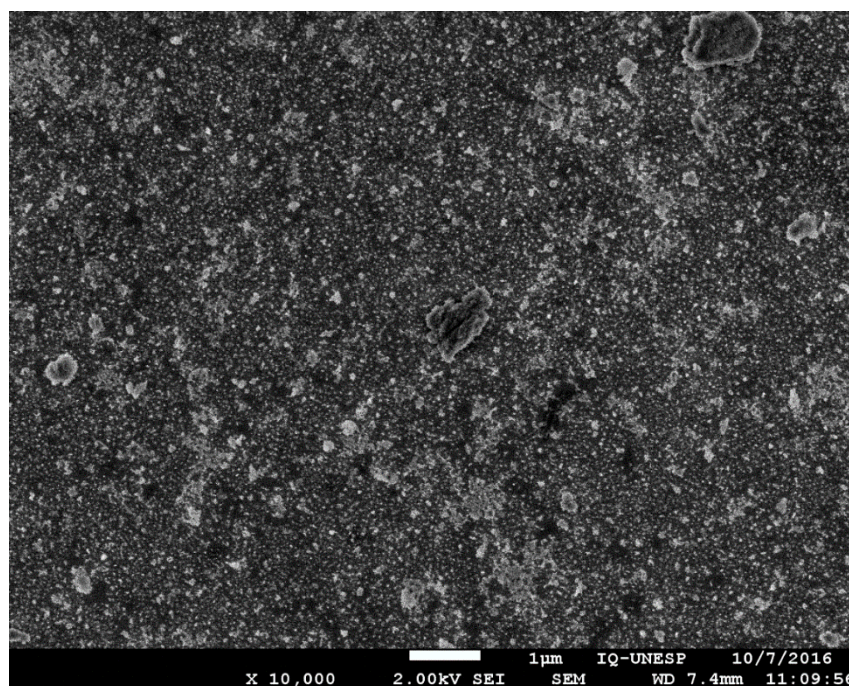
Catalizador	Sitios	Campo	Corrimiento	Desdoblamiento	Ancho	Área (%)	
		Hiperfino	Isomérico	Cuadrupolar	Línea		
		B <sub>hf</sub>	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$		
NiFe-0.5	A (Fe <sup>3+</sup> )	47.06	0.14	0.04	0.52	41.1	
	B (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	50.61	0.20	-0.01	0.50	37.9	
	Distribución	35.7	0.10	0	0.50	21.0	
NiFe-0.8	A (Fe <sup>3+</sup> )	47.48	0.14	0.002	0.32	41.3	
	B (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	50.87	0.25	0.0003	0.50	31.2	
	Distribución	37.6	0.11	0	0.50	26.9	
NiFe-0.0		51.1	0.27	-0.22	0.39	100	

### 1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM se realizó para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los catalizadores por interacciones con electrones acelerados que permiten describir la morfología de las muestras. Las micrográficas SEM de los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiFe-a soportados sobre TiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 3.18 y sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la figura 3.19 que se han obtenido por efecto de campo que contrasta la sobrecarga producida por la mezcla de los catalizadores con grafeno. Se observa en todos los casos la presencia de una alta dispersión de las fases soportadas que se han formado durante la síntesis de los catalizadores, por ejemplo en las figuras 3.18 y 3.19 correspondientes a las muestras soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Además, las partículas no son muy homogéneas porque presentan diferentes tamaños. En las muestras soportadas no se ha observado la presencia de aglomerados.



*Figura 3.18. Micrografía SEM del catalizador NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub>.*



*Figura 3.19. Micrografía SEM del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (escala 1 μm con un aumento x 10000).*

### 1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

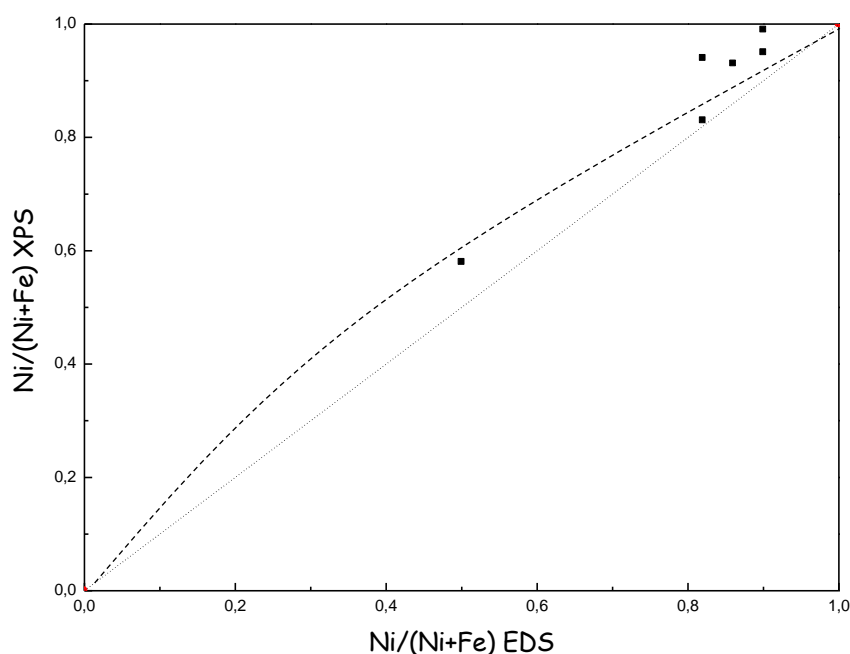
La técnica XPS se ha realizado para determinar la composición química superficial de los catalizadores, las especies iónicas formadas superficiales y su contorno químico. En la tabla 3.10 se presenta los porcentajes atómicos de la superficie de hasta 4 nm de penetración de los catalizadores basados en óxidos simples, en óxidos mixtos másicos y soportados y la relación  $a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  calculada según la técnica XPS en comparación con la calculada para la muestra másica según la técnica EDS. Los espectros XPS fueron obtenidos a partir de muestras en polvo, a partir de espectros de alta resolución (error  $\pm 5\%$ ). Las muestras simples NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia mostraron un exceso de oxígeno debido a grupos oxidados de carbono por contaminación superficial por hidrocarbonatos (medidas ex-situ).

**Tabla 3.10.** Los porcentajes atómicos de las muestras NiFe-a soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinadas por la técnica XPS.

Catalizador	O 1s	Ni 3p	Fe 3p	Ti 2p	Al 2p	$a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$	$a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$	$a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	XPS	nominal	EDS
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	66.6	22.0	1.1	10.3	—	0.95	0.90	0.90
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	57.2	30.8	2.4	9.6	—	0.93	0.80	0.86
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.7	6.1	0.05	—	33.2	<b>0.99</b>	0.90	0.90
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.8	5.5	0.35	—	34.3	0.94	0.80	0.82
NiFe-0.8	66.6	28.1	5.4	—	—	<b>0.83</b>	0.80	0.82
NiFe-1.0	64.9	35.1	—	—	—	1	1	1
NiFe-0.0	71.8	—	28.2	—	—	0	0	0

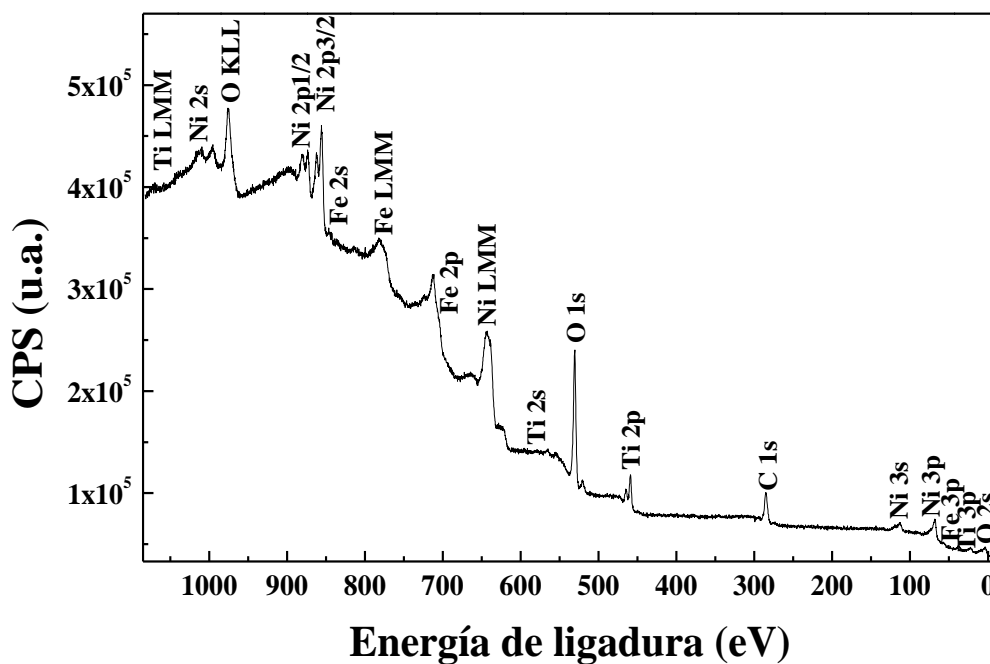
El porcentaje de error de las mediciones es de  $\pm 5\%$ .

El catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una relación superficial según la técnica de XPS de  $a=0.99$  ( $a=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ ), por encima de su valor calculado según la técnica EDS, por lo que se puede afirmar que hubo un aumento de las especies de Ni<sup>2+</sup> en la superficie respecto a las especies de Fe<sup>3+</sup> (figura 3.20). Esto confirma la presencia del óxido de níquel y hierro pero con mayor proporción de níquel. El ion Fe<sup>3+</sup> ha crecido en la red permitiendo ocupar posiciones del Ni<sup>2+</sup> creando una carga positiva adicional que es compensada con un aumento de electrones que provienen del oxígeno electrofílico (O<sup>-</sup>) enriqueciendo la estructura de oxígeno nucleofílico (O<sup>2-</sup>), mejorando la selectividad hacia la formación de etileno.

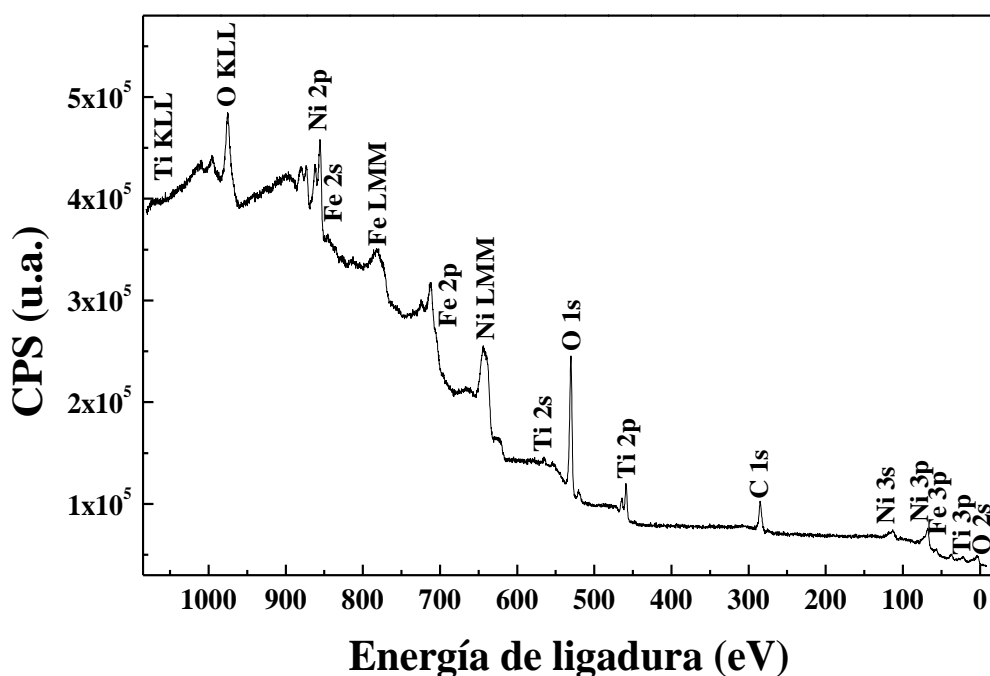


**Figura 3.20.** Comparación de la relación Ni/(Ni+Fe) según el análisis XPS con el obtenido según el análisis EDS.

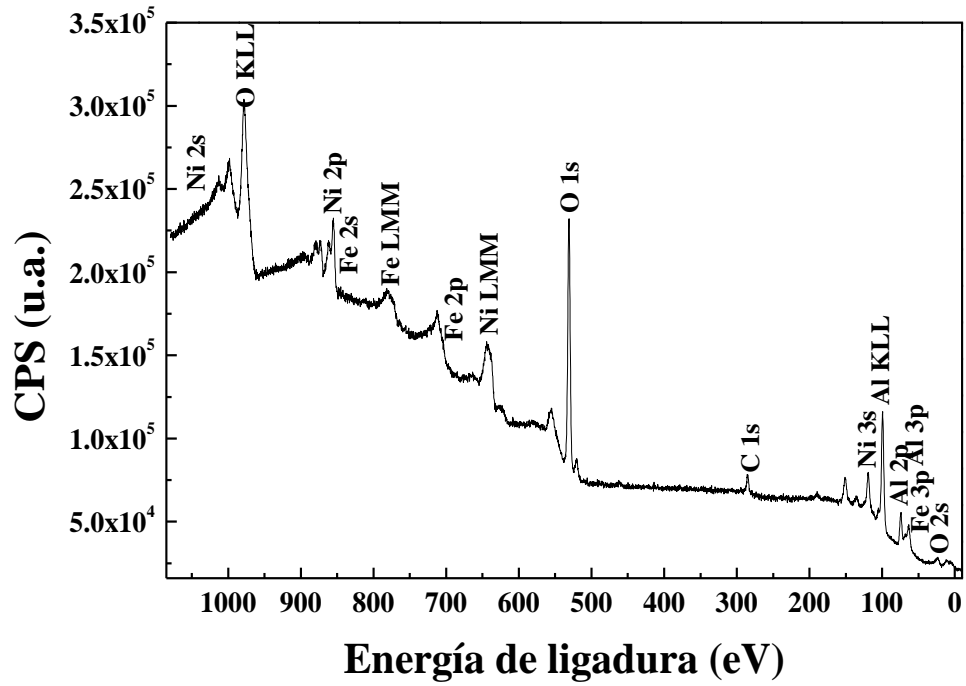
En las figuras del 3.21 al 3.27 se presentan los espectros XPS de las muestras soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> y de las muestras simples NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



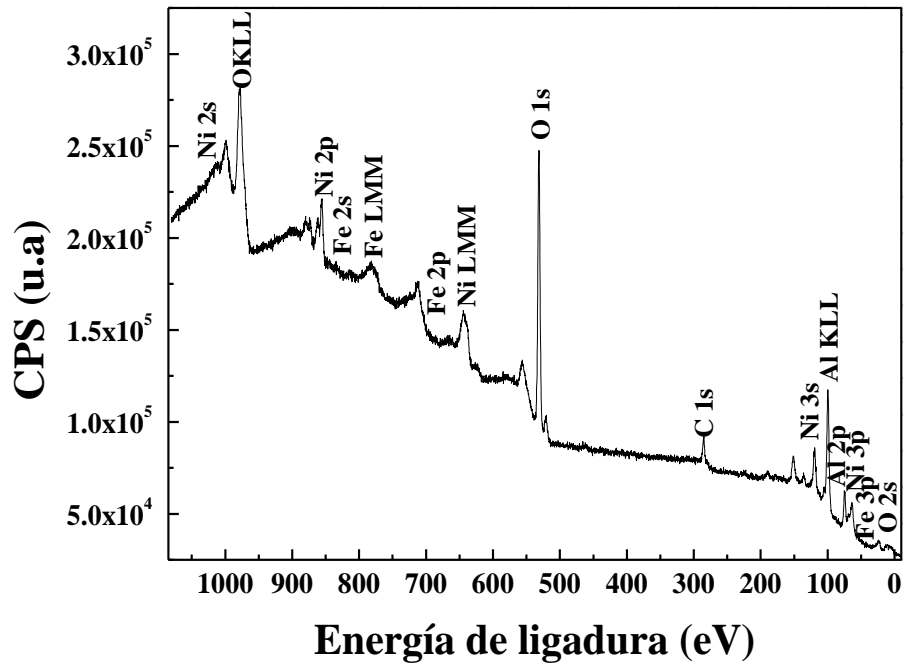
*Figura 3.21. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub>.*



*Figura 3.22. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub>.*

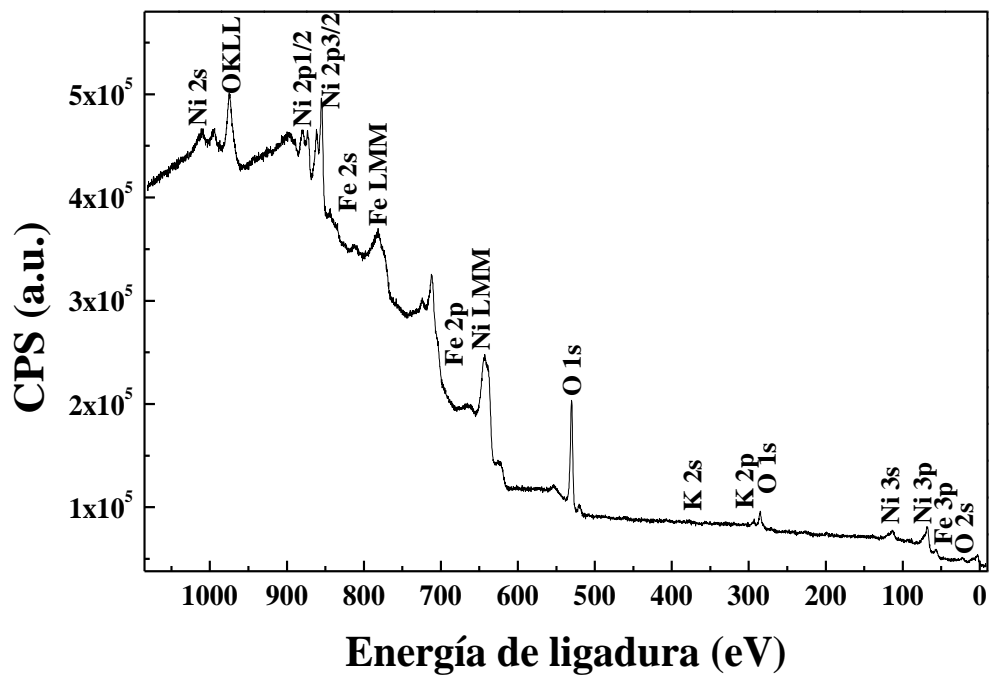


*Figura 3.23. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

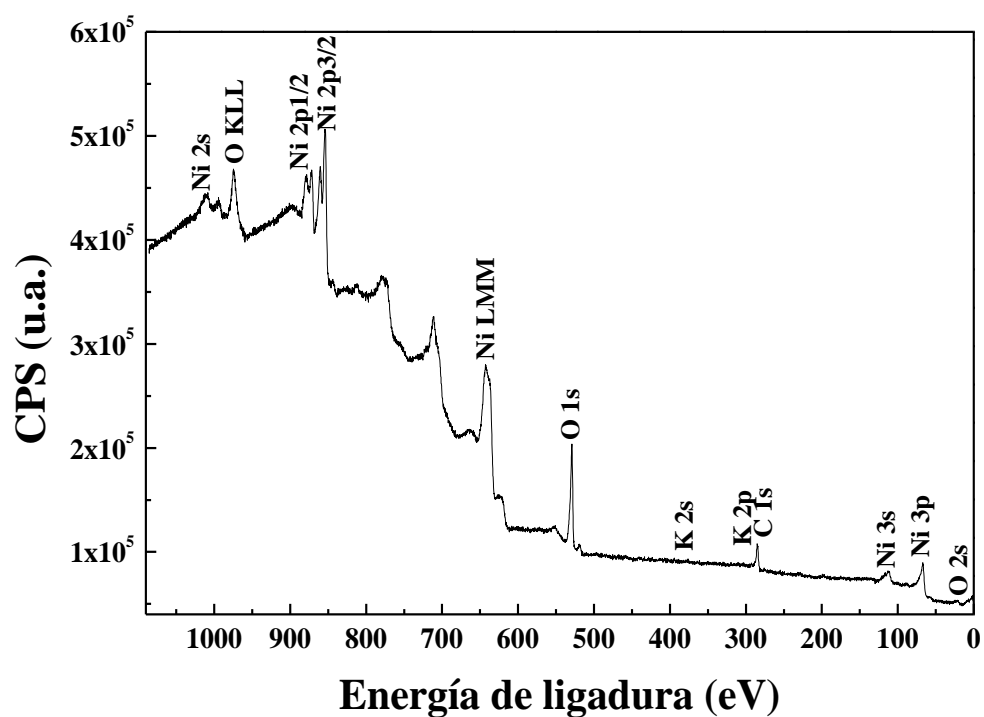


*Figura 3.24. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

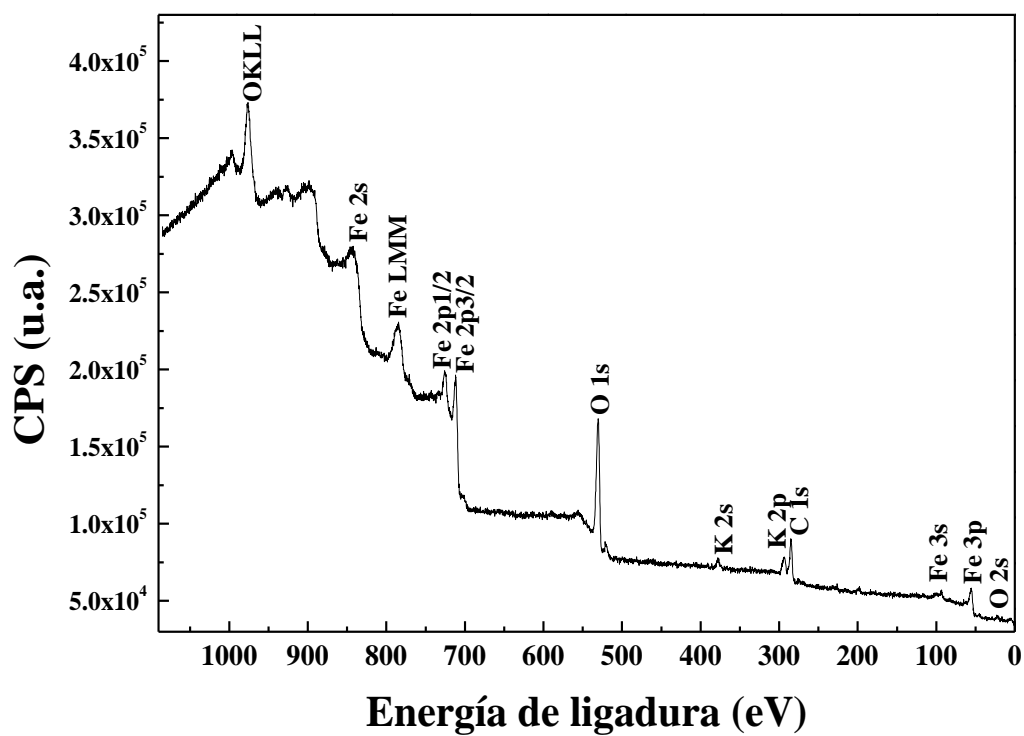




*Figura 3.25. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra másica NiFe-0.8.*



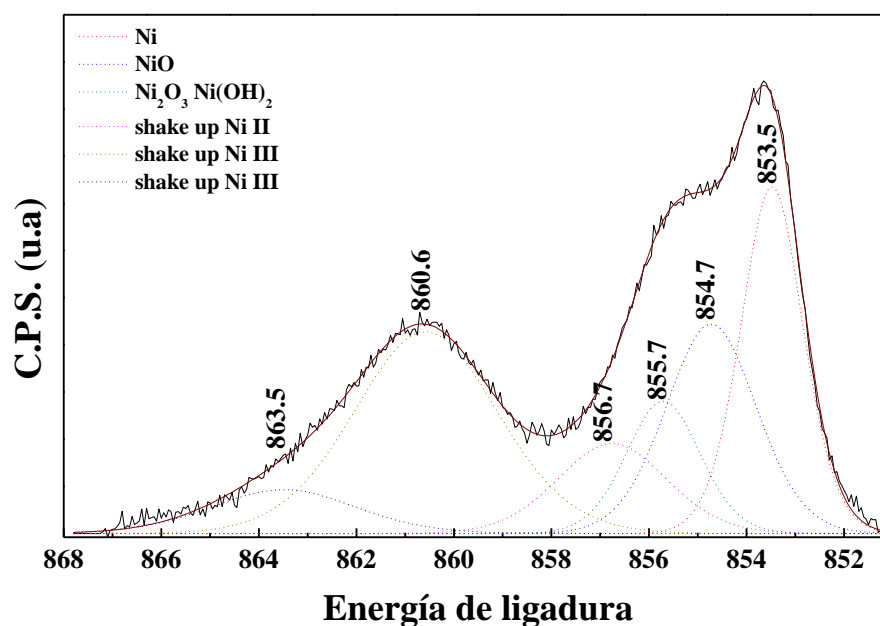
*Figura 3.26. Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra másica NiFe-1.0.*



**Figura 3.27.** Espectro total XPS de los elementos correspondientes a la muestra NiFe-0.0.

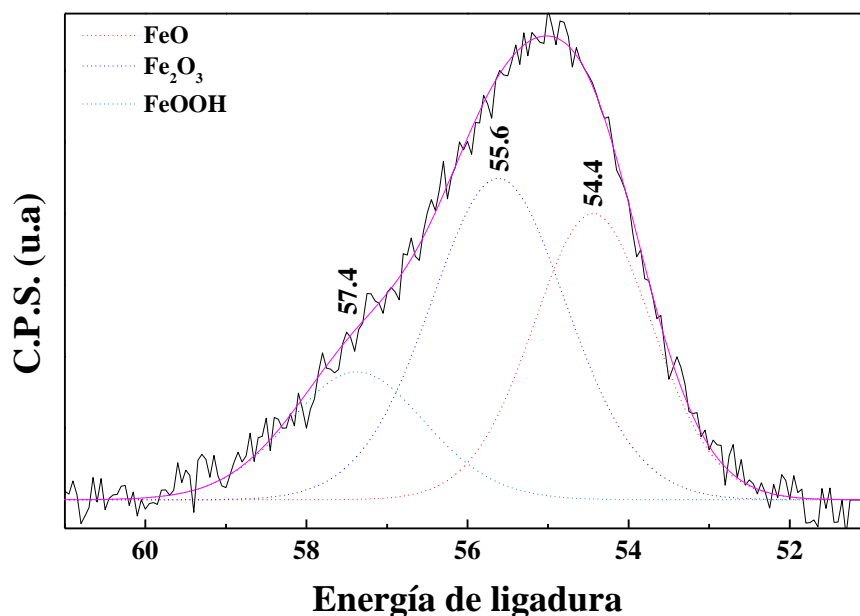
Es necesario indicar que el componente de los espectros de oxígeno O1s a 529 eV fue atribuida a la fase NiO a 530 eV, a los enlaces O-Fe (FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y O-Ti. A 531 eV contribuyen las fases de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> y FeOOH y a 531.7 eV a la fase Al(OH)<sub>3</sub>, además de los grupos hidroxilos superficiales. Una parte de oxígeno está enlazado con el carbono por la contaminación superficial (medidas ex-situ) en forma de grupos O-C a 532.6 eV y de O-C=O a 533.8 eV. Esto explica los altos contenidos de oxígeno en todas las muestras analizadas (tablas 3.10).

En la figura 3.28 se presenta los picos espectrales XPS correspondientes a la muestra puras NiO. Los espectros fueron deconvolucionado de acuerdo a sus correspondientes a las fases presentes como NiO (854,3 eV) y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que coincide con el de Ni(OH)<sub>2</sub> con una energía de enlace de 855,4 eV y los picos satélite shake up a 860,6 eV y 863,5 eV. Los picos satélite (shake up) de Ni (II) y Ni (III) aparecen debido a la excitación de la valencia durante el proceso de fotoemisión. Los porcentajes de las áreas de los componentes espectrales ajustadas (figura 3.28) muestran que la contribución de Ni (II) (NiO y Ni (OH)<sub>2</sub>) se eleva en proporción de Ni (III) en la reducción de la fracción de Ni (NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub>, NiFe-0.8). Para muestras soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la relación sigue siendo la misma (NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [50-51].



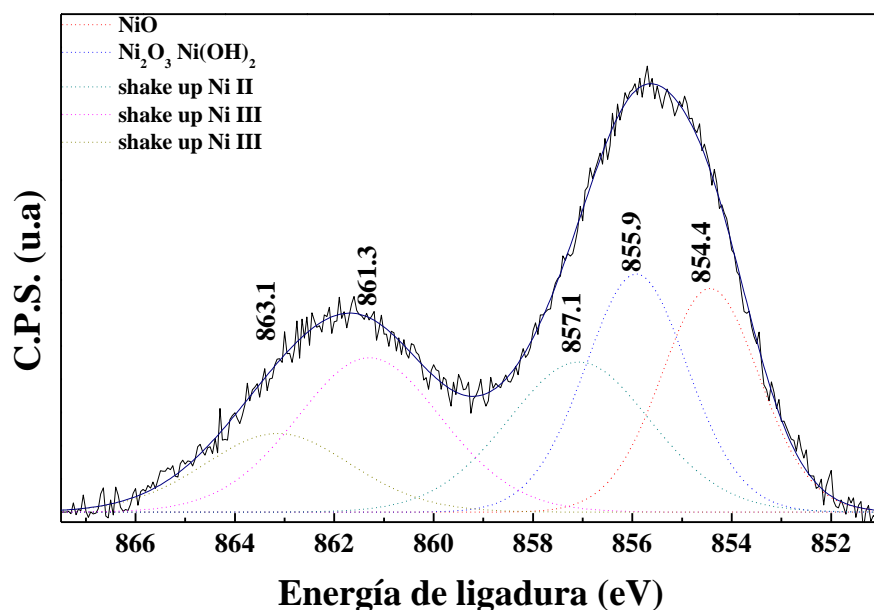
*Figura 3.28. Espectro XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de la muestra pura NiO (NiFe-1.0).*

En la figura 3.29 se presenta los picos espectrales XPS correspondientes a la muestra puras Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El espectro de hierro Fe 2p<sub>3/2</sub> más prominente en 710 eV no se midió debido a la interferencia con uno de los picos Auger Ni LMM. Todos los espectros de Fe 3p fueron deconvolucionado con 3 componentes. Muestran un ruido fuerte debido a la baja concentración de Fe y menor eficiencia en la detección de Fe 3p pico. Las componentes ajustadas para mostrar todos las muestras donde el predominio de las fases de Fe (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 56,2 eV y 57,5 eV para FeOOH) respecto a la fase de FeO (54,6 eV) [50-51].

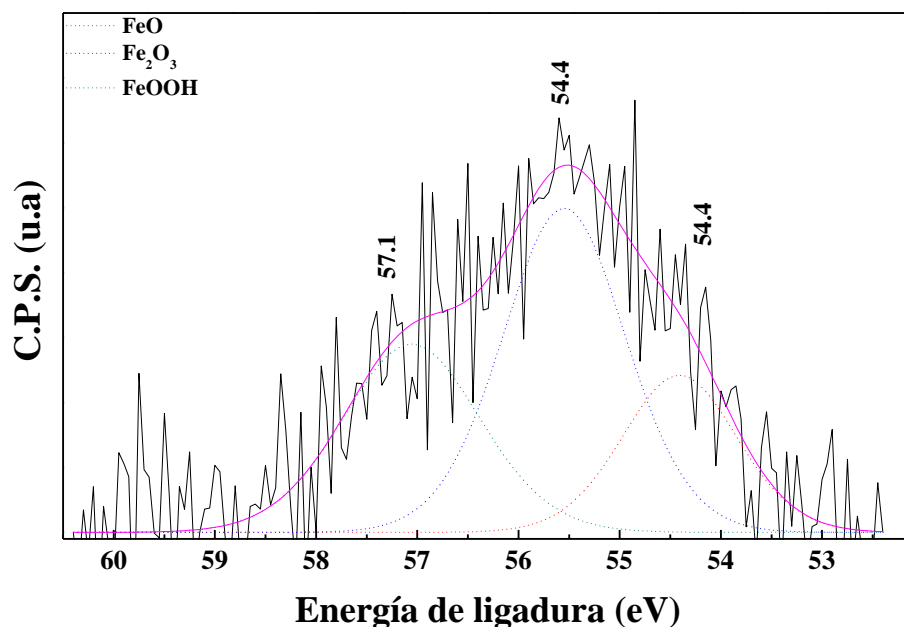


**Figura 3.29.** Espectro XPS de Fe 3p de la muestra pura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiFe-0.0).

En la figura 3.30 se presenta los picos espectrales XPS de Ni2p<sub>3/2</sub> correspondientes a la muestra soportada NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se detectan picos claros y con poco ruido correspondientes a las fases NiO (854,3 eV) y a las fases Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni(OH)<sub>2</sub> (855.4 eV). También se presentan los picos satélites (shake up) anteriormente mencionados a 861.3 y 863,1 eV. En la figura 3.31 se presenta los picos espectrales XPS de Fe 3p correspondientes a la muestra soportada NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub>. Se observa en el espectro de Fe 3p, a diferencia del espectro Ni 2p en la muestra soportada anterior, un fuerte ruido debido a la baja concentración de Fe y menor eficiencia de detección del pico Fe 3p. En este caso se presentan las fases de Fe(III) como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 56.2 eV y FeOOH a 57.5 eV y la fase FeO a 54.6 eV. Los espectros XPS del Ni2p<sub>3/2</sub> y Fe 3p de las figuras 3.30 y 3.31 se presentan como muestras representativas de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Los demás catalizadores han presentado un comportamiento similar.



*Figura 3.30. Espectro XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de la muestra soportada NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



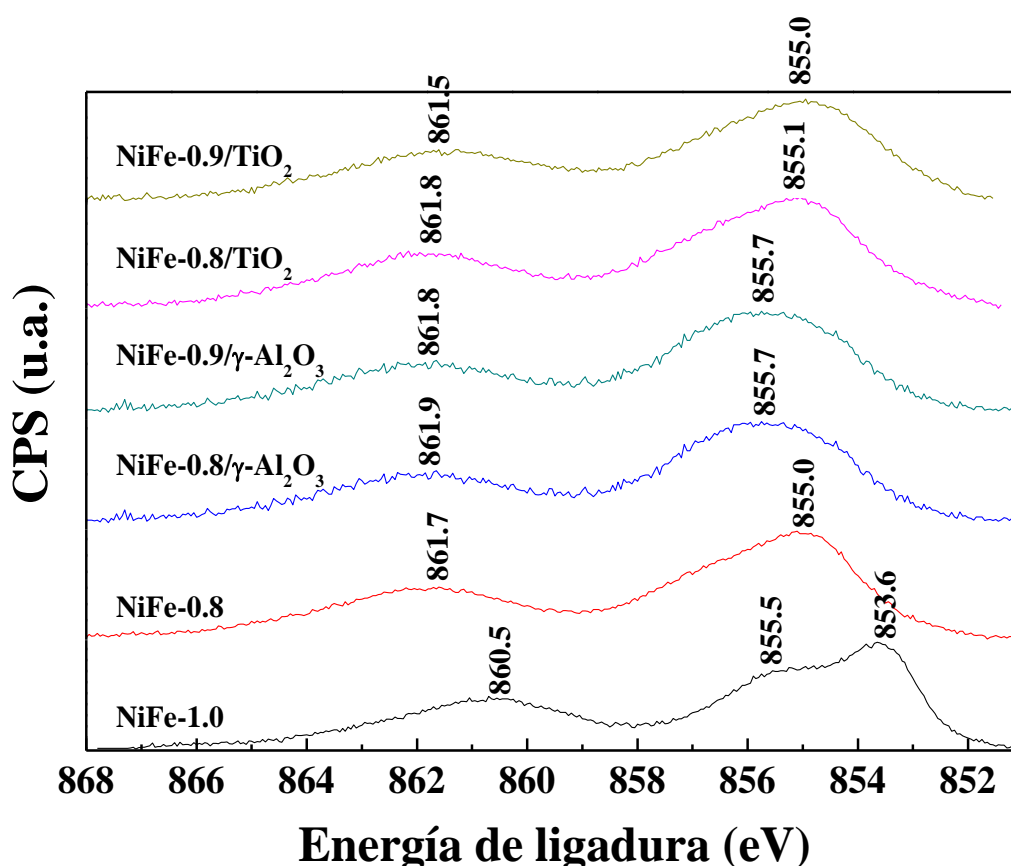
*Figura 3.31. Espectro XPS de Fe 3p de la muestra soportada NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub>.*

En las figuras 3.32 y 3.33 se muestran un cuadro comparativo de los espectros XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de las muestras máscas puras NiFe-1.0 y NiFe-0.8 en comparación con las muestras soportadas. Es interesante observar que mientras en las muestra máscas NiFe-1.0 coexisten 2 picos correspondientes a las especies Ni<sup>+2</sup> (853,6 eV)

y Ni<sup>+3</sup> (855.5 eV) y al pico satélite shake up a 860,5 eV, la introducción del Fe al Ni en la muestra másica NiFe-0.8 y en las muestras soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> ha ocasionado un desplazamiento de los picos XPS del Ni 2p<sub>3/2</sub> hacia mayores energías junto con los picos satélites. En los catalizadores mixtos másicos y los soportados, las posiciones de los picos del espectro del Ni 2p<sub>3/2</sub> es consistente con una fuerte interacción en el Ni-Fe y del sistema Ni-Fe con el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se ha manifiesta en este caso a nivel superficial en similitud con lo que se ha observado a nivel másico según el análisis TPR a medida que se introduce el Fe a la estructura del NiO (figura 3.8). Además, el pico principal del Ni 2p<sub>3/2</sub> a 853.6 eV, inicialmente con un hombro a 855.5 eV se desplaza hacia mayores energías en un solo pico ancho con centro en 855.7 en los soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en 855.1 eV en los soportados en TiO<sub>2</sub> que probablemente es producido por una fuerte hidroxilación asociado con efectos de estado superficial como señalaban algunos autores [53]

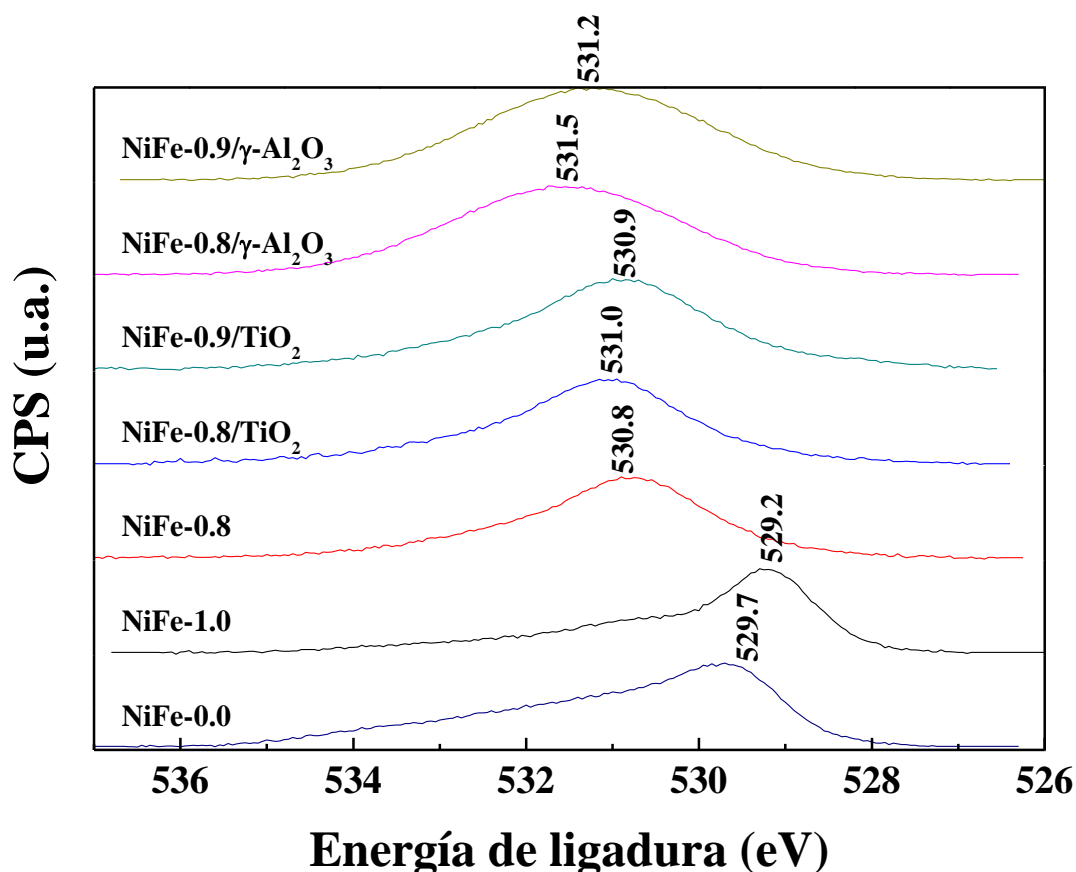
La atmósfera del Ni 2p<sub>3/2</sub> sobre la superficie de los catalizadores másicos y soportados es característica del Ni<sup>+2</sup> presentes en alta dispersión, presentes probablemente en la forma de espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que coincide con el valor de la energía de ligadura de Ni 2p<sub>3/2</sub> a 855,7 eV correspondiente a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16]. Además, la fuerte interacción del sistema Ni-Fe en los catalizadores másicos, manifestado por la formación de una espinela tipo NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, también fue detectada por el análisis XRD (figura 3.1). La fuerte interacción observada en las muestras másicas y soportadas también se puede observar por los desplazamientos del espectro O 1s por efecto del Fe en el Ni y del soporte (figura 3.33). El pico observado a una energía de ligadura de 529.2 eV en la muestra NiFe-1.0 probablemente se puede asignar al enlace Ni-O, mientras que a una energía de 531.2-531.5 eV correspondería posiblemente al enlace Ni-OH como se señala en algunos trabajos [16] y que indica la presencia de una fuerte hidroxilación de la superficie oxidica. La presencia del enlace Ni-OH persiste con el cambio de composición y bajo la influencia del soporte. Todos estos cambios observados en el espectro del O1s sugieren un cambio importante en el estado electrónico del oxígeno por efecto combinado del Fe y del soporte en la estructura inicial del NiO, que como se mostrará, tendrá un efecto importante en la selectividad de los catalizadores a etileno en la reacción ODH del etano.

El enriquecimiento de Ni en la superficie observado en los catalizadores soportados y másicos (en menor medida) frente a su valor cuantificado en el volumen, cuantificado por la técnica EDS (tabla 3.10) ha correspondido a la especie Ni<sup>2+</sup> por encima de Ni<sup>3+</sup>. Por tanto, la presencia de las especies de Fe<sup>3+</sup> ha permitido inhibir la formación de Ni<sup>3+</sup> y la formación de partículas altamente dispersas de NiO. La alta interacción entre el Ni y el Fe por efecto del soporte ha ocasionado la alta dispersión de las partículas de NiO en la superficie del catalizador, que promocionan la oxidación selectiva a etileno como apuntan algunos autores [16, 31, 53].



*Figura 3.32. Cuadro comparativo de los espectros XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> de las muestras másicas en comparación con las muestras soportadas.*





*Figura 3.33. Cuadro comparativo de los espectros XPS de O 1s de las muestras másicas en comparación con las muestras soportadas.*

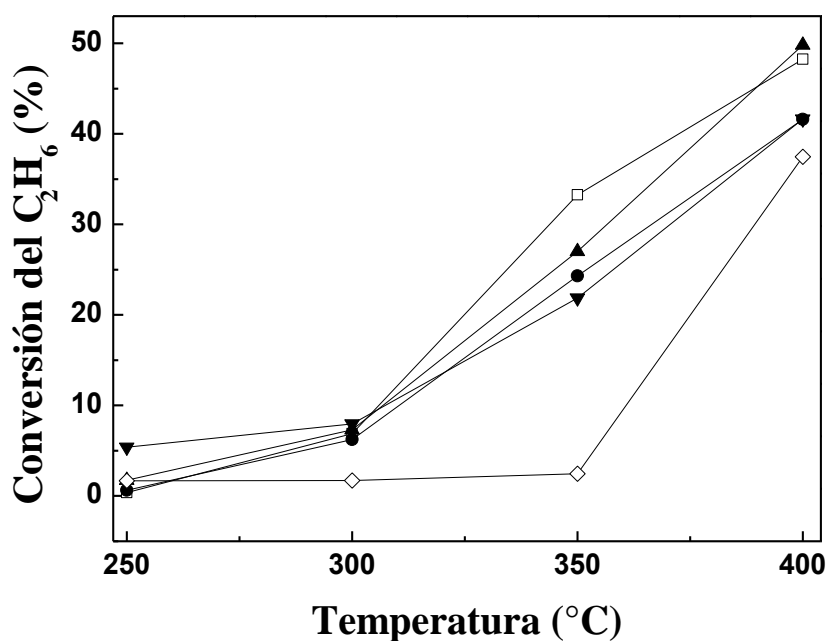
## 2. Actividad catalítica en la reacción ODH

La actividad de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada bajo las condiciones de temperatura entre 250°C y 400°C con una relación de W/F constante (0.48 g.s/mL). Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los únicos productos detectados en todos los catalizadores. Las pérdidas de carbono observados en este trabajo no superaron el  $\pm 5\%$ . Experimentos con blancos con el reactor de lecho fijo (en presencia solo de cuarzo sin catalizador) mostraron ausencia de actividad en los rangos de temperatura estudiados en este trabajo, por lo que se puede concluir que el aporte de la catálisis homogénea en el testeo de los catalizadores ha sido despreciable.

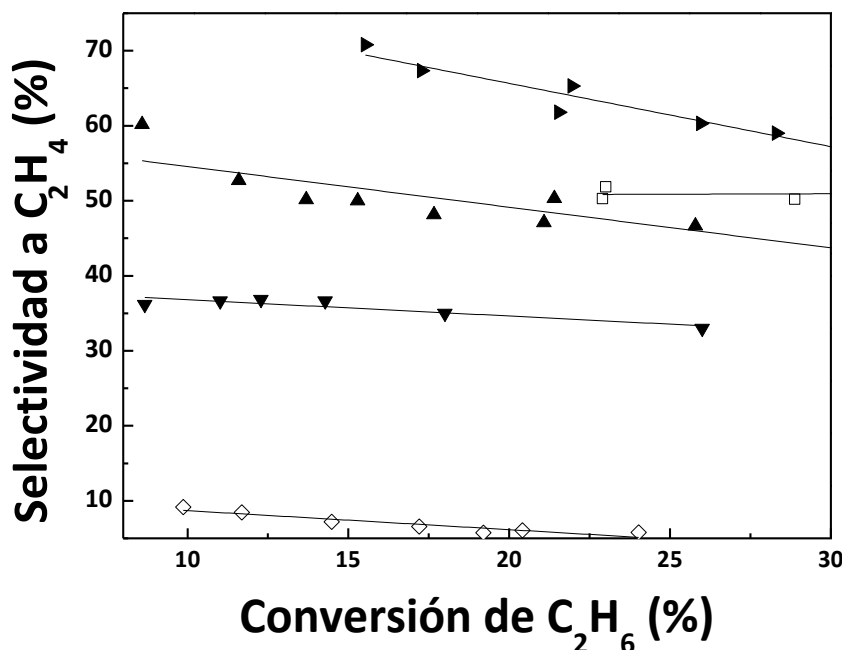
## 2.1. Catalizadores másicos

En la figura 3.34 se presentan las conversiones de los catalizadores de NiFe-*a* en la deshidrogenación oxidativa del etano. Todos los catalizadores mixtos aumentan su actividad con la temperatura. A la temperatura de 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente: NiFe-0.8 > NiFe-1.0 > NiFe-0.9 = NiFe-0.5 > NiFe-0.0. La actividad se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la facilidad en la reducibilidad de los catalizadores y la estructura cúbica distorsionada del óxido mixto que ha permitido la formación de sitios activos superficiales [30].

El requerimiento más importante para los mejores catalizadores en la deshidrogenación oxidativa del etano es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionado con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F desde 0.12 hasta 1.20 g.s/mL, para obtener la mejor relación actividad - selectividad. En la figura 3.35 se puede observar que la selectividad varía con la conversión.



**Figura 3.34.** Conversión del etano en función de la temperatura de ( $\square$ ) NiFe-1.0 ( $\bullet$ ) NiFe-0.9 ( $\blacktriangle$ ) NiFe-0.8 ( $\blacktriangledown$ ) NiFe-0.5 y ( $\diamond$ ) NiFe-0.0 (condiciones de reacción: Rango de  $T = 250\text{-}400^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$  y  $W/F = 0.48 \text{ g.s/mL}$  constante).



**Figura 3.35.** Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de ( $\square$ ) NiFe-1.0 ( $\blacktriangle$ ) NiFe-0.9 ( $\blacktriangleright$ ) NiFe-0.8 ( $\blacktriangledown$ ) NiFe-0.5 y ( $\diamond$ ) NiFe-0.0 (condiciones de reacción:  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$ ).

En la tabla 3.11 se observa que el catalizador NiFe-0.8 obtuvo a  $300^\circ\text{C}$  una selectividad de 84.2% con una conversión de 7,6% y a  $350^\circ\text{C}$  la conversión aumentó a 28% pero con una selectividad de 68,7%. El catalizador NiFe-0.9 tuvo también a  $350^\circ\text{C}$  una alta selectividad (64%) y actividad (26.4%). Las altas selectividades de los catalizadores mixtos ( $a = 0.8$  y  $0.9$ ) en comparación con las muestras simples se debió probablemente a la mejor superficie específica (tabla 3.3) y más bajas magnitudes de tamaño de cristalita (tabla 3.3), que posiblemente se deba a la introducción del  $\text{Fe}^{+3}$  a la estructura del NiO distorsionando su estructura, formando una estructura espinela (figura 3.1) con mayor exposición de los oxígenos en posición octaédrica pero a su vez inhibiendo la concentración de especies  $\text{Ni}^{3+}$ , no selectivas a etileno, en la superficie (tabla XPS) y una reducibilidad controlada de especies reducibles a temperaturas medias y la formación de especies ácidas intermedias y débiles (tabla de sitios ácidos intermedios).

La baja presencia de especies de oxígeno electrofílico no estequiométrico y mayor presencia de oxígeno nucleofílico, fomentada por la inhibición de Ni<sup>3+</sup> superficial, fue un factor crucial para la selectividad a etileno en desmedro de la oxidación a CO<sub>x</sub>, como lo sugieren también algunos autores [12, 41].

**Tabla 3.11.** Comportamiento de los catalizadores NiFe-a en función de la temperatura.  
(Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 gs/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).

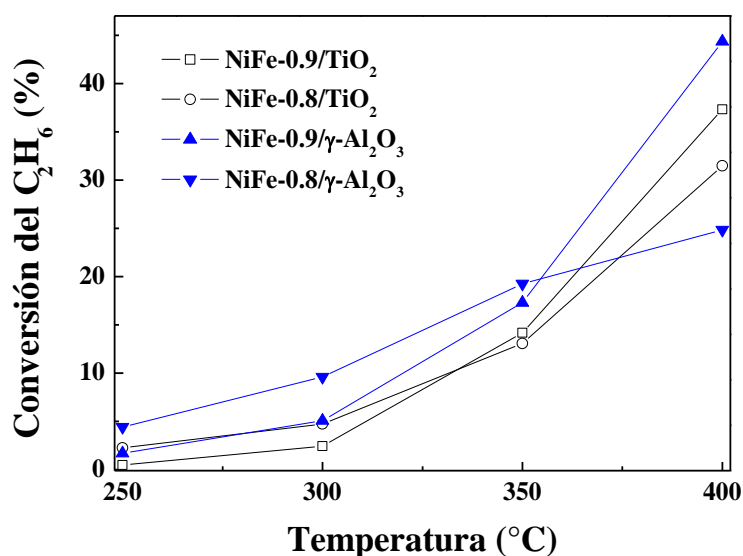
Catalizadores	300°C		350°C	
	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)
NiFe-1.0	7,2	41,5	33,0	33,8
NiFe-0.9	6,7	74,9	26,4	64,0
NiFe-0.8	7,6	84,2	28,0	68,7
NiFe-0.5	7,3	33,5	21,2	52,7
NiFe-0.0	1,8	5,5	3,5	32,1

## 2.2. Catalizadores soportados

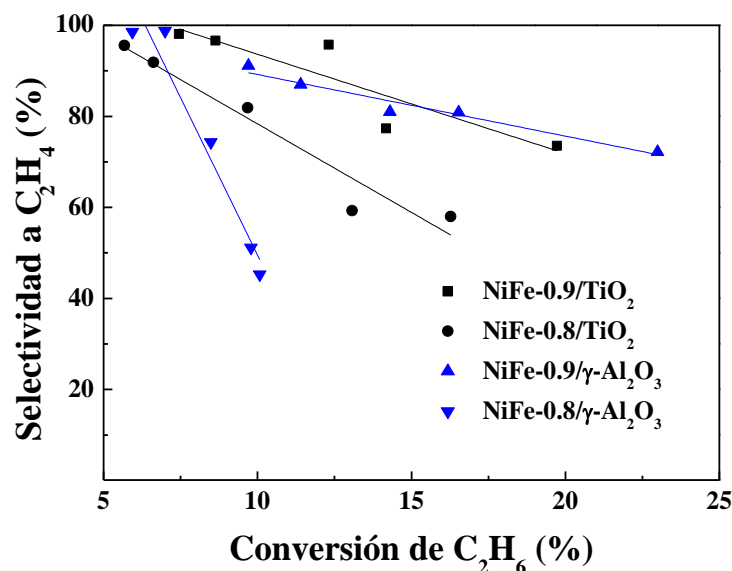
La actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue realizado en un reactor de lecho fijo de cuarzo, la concentración de los gases fueron 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0.5% O<sub>2</sub> y 99% N<sub>2</sub>, el flujo total de alimentación fue 50 mL/min, la relación W/F fue 0.48 g.s/min donde la masa del catalizador fue 400 mg y el tamaño de partícula fue 150  $\mu$ m. Los gases producidos fueron detectados utilizando un cromatógrafo de gases GC-VARIAN acoplada a los detectores TCD y FID con una columna Carbowax “B” que es para hidrocarburos ligeros. Estas condiciones son similares que los catalizadores mixtos másicos.

Los resultados de la actividad fueron satisfactorios para los catalizadores soportados con un rango desde 13,1 hasta 49,8% a temperaturas de 350 y 400°C respectivamente. A la temperatura de 350°C, las selectividades de los catalizadores NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> y NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultaron mayores que la correspondiente al másico NiFe-0.9 (tabla 3.12) aunque con conversiones de 15% en promedio. A la

temperatura de 400 °C, las conversiones aumentaron aún más hasta un valor de 44 % con una selectividad de 61% para la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El factor adicional del soporte frente a las muestras másicas ha sido estudiado por el análisis XPS (tabla 3.10), en el que se observó el enriquecimiento de Ni superficial que se explicó por el mayor contenido de Ni<sup>+2</sup> frente a la especie Ni<sup>+3</sup>, el aporte de superficie específica especialmente de mesoporosidad, en promedio de 220 m<sup>2</sup>/g (tabla 3.4), es decir, el soporte permitió mejor dispersión de las fases activas respecto a las muestras másicas, con áreas entre 30 y 50 m<sup>2</sup>/g (tabla 3.3) en promedio, que se confirmó por el análisis SEM (figuras 3.18 y 3.19), la mayor presencia de fuerzas de especies acídicas intermedias (tabla 3.7) que normalmente son las responsables de la oxidación parcial, como señalan algunos autores [13, 16, 31, 41, 53], confirmada también por la menor cantidad de especies reducibles verificada por los menores consumos de H<sub>2</sub> en el análisis TPR, casi un tercio respecto a las muestras másicas, (tabla 3.6), que revela una fuerte interacción metal-soporte, un factor favorable de la influencia del soporte, que conllevó a la formación preferente de etileno. La fuerte influencia del soporte se observó también en el análisis Raman de las muestras soportadas, en la que la señal del NiO está agazapada. Indicando una fuerte distorsión de la señal Raman, revelando una fuerte interacción entre el soporte y los componentes metálicos del catalizador.



**Figura 3.36.** Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> (○) NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub> (▲) NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (▼) NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: Rango de T = 250-400°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1 y W<sub>4</sub>/F = 0.48 g.s/mL constante).



**Figura 3.37.** Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de (■) NiFe-0.9/TiO<sub>2</sub> (●) NiFe-0.8/TiO<sub>2</sub> (▲) NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (▼) NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: T = 350°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).

**Tabla 3.12.** Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 g.s/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).

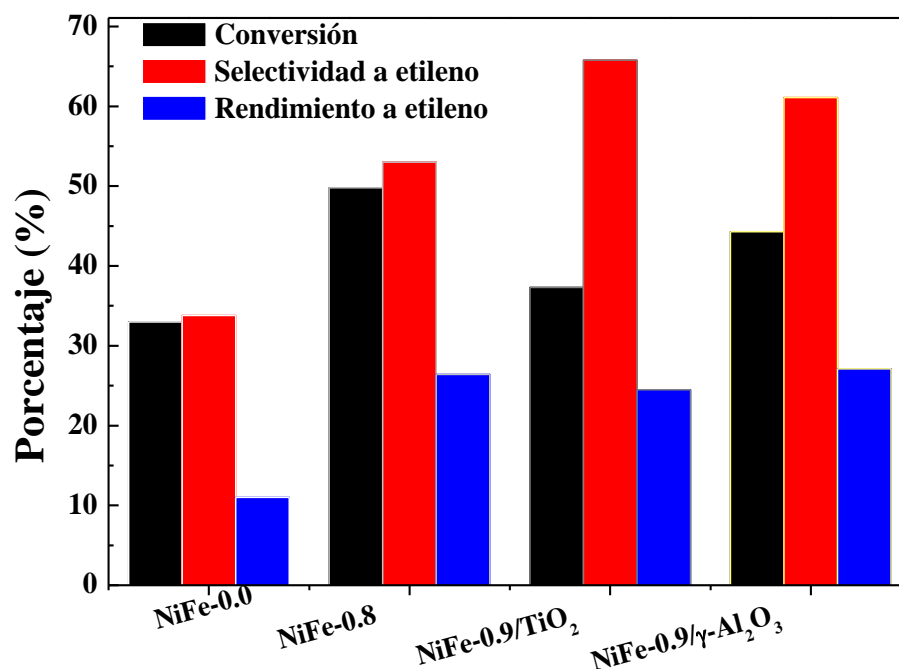
Catalizadores	350°C		400°C	
	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)
NiFe-0.8	27,0	67,6	49,8	53,0
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	14,2	77,4	37,3	65,8
NiFe-0.8/TiO <sub>2</sub>	13,1	59,3	31,5	44,0
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	75,2	44,3	61,1
NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,3	58,9	33,4	45,5

En la tabla 3.13 y en la figura 3.38 se resumen los valores de conversión, selectividad y rendimiento a etileno de los mejores catalizadores másicos y soportados. Como se

puede observar de la figura 3.38, la mayor selectividad a etileno alcanzada por los catalizadores soportados a un mismo rendimiento, producto de los cambios de las propiedades texturales y fisicoquímicas de los mismos por efecto de la alta dispersión de las fases activas superficiales verificado por el análisis BET, SEM y XPS y de las interacciones metal-soporte verificado por el análisis TPR, TPD, Raman y SEM.

**Tabla 3.13.** Resultados de conversión, selectividad a etileno y conversión de los mejores catalizadores respecto al óxido de níquel. (Condiciones de reacción:  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 0.48 \text{ g.s/mL}$ ,  $C_2H_6/O_2 = 1/1$ ).

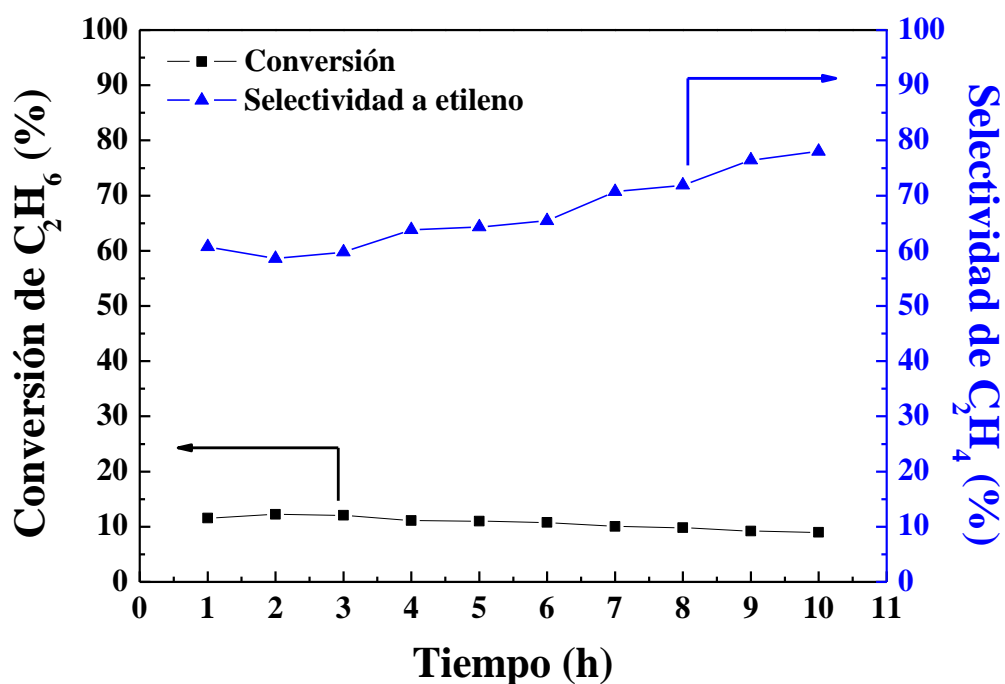
Catalizadores	400°C		
	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)	Rendimiento a etileno (%)
NiFe-1.0	48.2	49.0	23.6
NiFe-0.8	49.8	53.0	26.4
NiFe-0.9/TiO <sub>2</sub>	37.3	65.8	24.5
NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.3	61.1	27.1



**Figura 3.38.** Resultados de conversión, selectividad y rendimiento a etileno (Condiciones de reacción:  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 0.48 \text{ g.s/mL}$ ,  $C_2H_6/O_2 = 1/1$ )

### 3. Estabilidad térmica

Luego de haber evaluado la actividad y selectividad a etileno de los catalizadores soportados se ha estudiado la estabilidad térmica del mejor catalizador que completaría su descripción fisicoquímica. Las condiciones experimentales del testeo de la estabilidad del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron las siguientes: la relación W/F = 0.48 g.s/mL, temperatura a 350 °C (ambos constantes), la masa del catalizador de 400 mg, la concentración de gases 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y 0.5% O<sub>2</sub> y el flujo total de la alimentación fue de 50 mL/min. En la figura 3.39 se observa que la conversión del etano es aproximadamente constante y tiende a decrecer lentamente, sin embargo, la selectividad empieza a incrementarse debido a que el óxido mixto soportado al perder actividad por efecto aparente de la pérdida de los oxígenos electrofílicos que favorece la selectividad a etileno pero no a la conversión de etano [52]. La estabilidad alcanzada por este catalizador es un buen indicio para su aplicación industrial. En el siguiente capítulo se hace un estudio cinético de este catalizador y se propone un posible mecanismo en la reacción ODH del etano.



**Figura 3.39.** Estabilidad térmica del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante 10 horas a una relación de W/F = 0.48 g.s/mL y a 350 °C.



## Capítulo 4

### Modelado cinético para la deshidrogenación oxidativa del etano sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1. Sistema de reacción para la evaluación cinética

Para la evaluación cinética de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano se tuvieron en consideración las siguientes premisas:

1. El orden de la reacción es dependiente de la concentración del etano y del oxígeno, considerando que las concentraciones de partida de ambos componentes fue equimolar.
2. La actividad de los catalizadores es dependiente de la relación W/F, de la concentración inicial de los sustratos y del rango de temperaturas del reactor catalítico.

Para la evaluación cinética se eligió el catalizador con mejor comportamiento catalítico en cuanto a actividad, selectividad a etileno y estabilidad térmica. Este fue el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de trabajo en el reactor de lecho fijo de cuarzo fueron:

- i. Rango de temperaturas: 250 – 300 °C con un paso de 10 °C;
- ii. 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;
- iii. El rango de la concentración del etano fue de 871 a 3816 ppm además se balanceó la materia utilizando el balance de carbono con  $\pm 5\%$ ; y
- iv. La concentración del etano se mantuvo constante y se varió la concentración del oxígeno y luego se varió la concentración del etano y se mantuvo constante la concentración de oxígeno. Este procedimiento se aplicó para determinar el orden de la reacción.

Previo a las pruebas catalíticas, se realizaron ensayos para determinar el efecto de los procesos difusionales en la reacción ODH del etano. Se comprobó que en las condiciones de trabajo anteriormente señaladas tanto la resistencia externa como

interna fueron despreciables. Esto ha permitido la obtención del modelo cinético intrínseco a partir de los experimentos realizados.

La obtención de las constantes cinéticas se ha realizado a partir de los datos de reacción en un reactor pseudo-diferencial de lecho fijo (conversiones < 30%) con el objeto de simular posteriormente las curvas de actividad (conversiones > 30%) en experimentos independientes sobre la base de la cinética de mejor ajuste. Todas las condiciones experimentales anteriormente mencionadas en el reactor de lecho fijo han permitido trabajar en régimen cinético, condición fundamental para la realización de este estudio cinético.

Los datos cinéticos se han dividido en 2 grupos: el primer grupo se ha obtenido considerando constante la concentración de etano (tabla 4.1) y el segundo, considerando constante la concentración del oxígeno (tabla 4.2).

**Tabla 4.1.** Evaluación cinética del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (constante) y 0.5% O<sub>2</sub> (variable)

Temperatura (°C)	Relación W/F g.s/mL	2[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> ppm	2[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>f</sub> ppm
250	0.30	4923.5	4897.9
		4969.8	4934.3
	0.48	4969.0	4880.1
		4812.8	4761.0
	1.20	4587.2	4323.8
		4558.3	4435.0
260	0.30	4496.4	4409.2
		4152.8	4033.8
	0.48	4152.8	4035.1
		4794.5	4730.5
	1.20	4729.8	4636.7
		4714.2	4640.5
270	0.30	4171.7	4093.1
		4169.1	4077.1
	0.48	4152.8	4035.1
		4908.0	4860.5
	0.30	4923.7	4872.5
		4856.1	4822.7
0.48	5071.4	4990.6	
	5071.4	4917.7	
		4945.0	4840.0

		4749.6	4519.6
	1.20	4693.7	4554.3
		4660.9	4515.0
		4788.5	4759.1
	0.30	4856.8	4811.6
		4851.4	4791.9
		4751.1	4662.5
280	0.48	4685.3	4588.5
		4892.8	4758.1
		4591.3	4413.0
	1.20	4563.5	4388.5
		4569.9	4382.2
		5137.8	4953.1
	0.30	5161.8	4961.4
		5126.9	4917.4
		4887.2	4772.8
290	0.48	4821.9	4682.5
		4744.2	4598.0
		4464.9	4294.5
	1.20	4913.4	4551.2
		4857.0	4501.3
		4965.5	4777.0
	0.30	5005.5	4779.7
		4985.7	4753.3
		5090.0	4855.3
300	0.48	5088.0	4768.5
		4957.6	4652.8
		4647.4	4312.3
	1.20	4606.3	4221.8
		4622.6	4178.7

**Tabla 4.2.** Evaluación cinética del catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (variable) y 0.5% O<sub>2</sub> (constante).

Temperatura (°C)	Relación W/F g.s/mL	2[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> ppm	2[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>f</sub> ppm
		4570.3	4416.4
	0.30	2332.1	2110.3
		6898.3	6703.2
250	0.48	4432.8	4188.7
		1754.0	1528.5
		5962.4	5803.8
	1.20	3589.5	3297.6

*“Catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”*

		1782.4	1580.2
		5114.5	4965.3
	0.30	2540.6	2432.0
		7599.2	7437.6
		4355.9	4119.1
260	0.48	1742.3	1525.5
		5989.0	5759.3
		3397.4	3143.7
	1.20	1766.1	1526.8
		5258.1	4850.5
		4953.4	4835.7
	0.30	2492.4	2380.3
		7524.3	7324.3
		5060.8	4858.1
270	0.48	2006.6	1883.0
		6924.2	6709.1
		4663.8	4504.2
	1.20	2417.2	2250.8
		7524.3	6531.4
		5134.5	4892.1
	0.30	2573.3	2395.7
		7631.6	7410.5
		5061.9	4869.2
280	0.48	1993.0	1848.7
		6822.5	6615.3
		4631.9	4490.6
	1.20	2416.2	2326.7
		6970.9	6214.6
		4910.7	4758.4
	0.30	2481.5	2327.4
		7368.2	7202.3
		5058.4	4799.3
290	0.48	1997.8	1829.8
		6928.4	6670.6
		4666.1	4487.5
	1.20	2468.2	2411.4
		6938.9	6264.7
		4930.3	4737.9
	0.30	2491.7	2316.5
		7385.0	7165.5
		4979.5	4742.6
300	0.48	2040.5	1837.0
		6741.2	6511.7
		4514.9	4432.3
	1.20	2419.3	2232.9

## 2. Programa micromath Scientist 3.0

El Programa Micromath Scientist 3.0 es muy importante para determinar las constantes cinéticas a partir de un modelo matemático que permite realizar una serie de iteraciones hasta alcanzar el valor óptimo para cada valor independiente. Los modelos de Scientist 3.0 pueden consistir en [34].

:

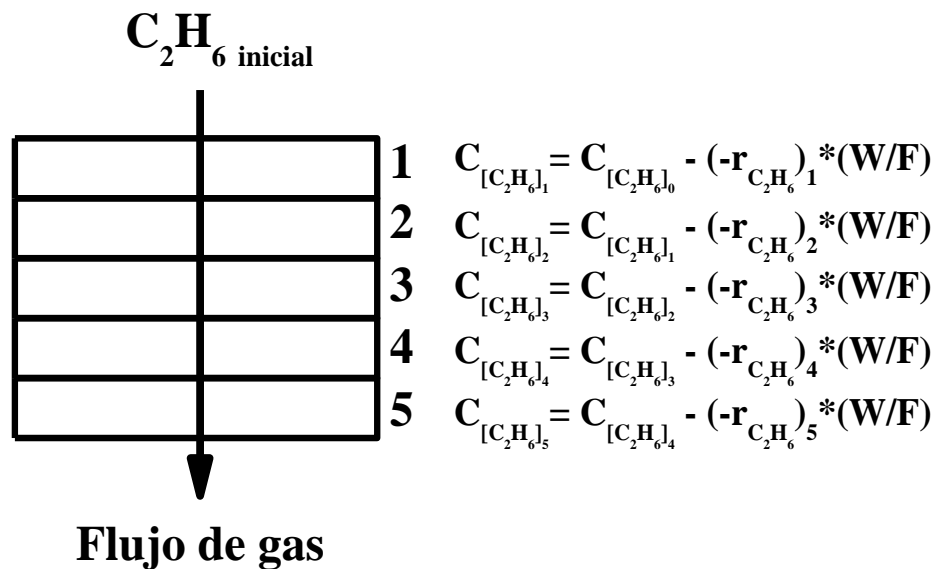
- i. Ecuaciones algebraicas no lineales,
- ii. Ecuaciones diferenciales,
- iii. Transformadas de Laplace,
- iv. Ecuaciones implícitas,
- v. Ecuaciones multivariantes,
- vi. Combinaciones

Cuando se realiza un ajuste numérico de una serie de datos es necesario establecer un criterio de comparación y determinar el modelo que mejor ajuste los datos experimentales. La comparación estadística entre los diferentes modelos desarrollados en el presente trabajo se ha realizado mediante la aplicación del criterio de selección de modelos MSC (por su acrónimo en inglés Model Selection Criterion) obtenido con el método Levenberg-Marquardt usado para minimizar la suma de cuadrados de las desviaciones. Este criterio está derivado del Criterio de Información de Akaike [4] y permite hacer una comparación directa entre modelos con distinto número de parámetros ( $p$ ) que se requieren para obtener el ajuste. El ajuste más adecuado será aquél que tenga mayor valor de MSC, ya que se desea maximizar el “contenido de información” del modelo, es decir, obtener la bondad de un ajuste teniendo en cuenta también la sencillez del mismo minimizando el número de parámetros. El MSC está definido por:

$$MSC = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - \bar{C}_{obs,i})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - C_{cal,i})^2} \right) - \frac{2p}{n} \quad (4.1)$$

Donde: “p” se refiere al número de parámetros, “n” se refiere al número de datos experimentales, “C<sub>obs</sub>” y “C<sub>cal</sub>” son las concentraciones del sustrato (expresadas en ppmV) a la salida del reactor que se obtienen experimentalmente y las calculadas según el modelo cinético aplicado, respectivamente. El valor de MSC mayor de 2 se considera aceptable para el ajuste de los datos cinéticos [54].

El esquema seguido para la obtención del modelo cinético al aplicar el programa Scientist se muestra en la figura 4.1.



*Figura 4.1. Esquema del reactor integral dividido en 5 reactores diferenciales aplicado en el programa SCIENTIST considerando la concentración de etano a la salida como variable dependiente.*

En el programa se define las siguientes variables:

- i. Variables dependientes: concentración de salida de etano;
- ii. Variables independientes: concentración inicial de etano, temperatura y tiempo de contacto (W/F);
- iii. Parámetros: constantes cinéticas (k' y k), energías de activación (E' y E) para el modelo los modelos Mars—Van Krevelen y Langmuir -Hinshelwood.

El programa se divide en bloques, cada uno representa un reactor diferencial según esquema de la figura 4.1. En cada bloque se define  $-r_{C_2H_6}$  que es la velocidad de salida de cada reactor y que se define de acuerdo a la figura 4.1.

La ecuación del esquema se relaciona con las ecuaciones para reactores diferenciales sabiendo que el tiempo de contacto o relación W/F se define:

$$\frac{W}{F} = \frac{W_{\text{Catalizador}}}{F_t} \left[ \frac{\text{g} \cdot \text{s}}{\text{mL}} \right] \quad (4.2)$$

Para determinar el tiempo de contacto en segundos se determina el volumen del reactor de lecho fijo que ocupa toda la masa del catalizador y luego se divide entre el flujo total de alimentación para obtener el W/F en segundos.

La ecuación de  $C_{[\text{C}_2\text{H}_6]_i} = C_{[\text{C}_2\text{H}_6]_{i-1}} - (-r_{\text{C}_2\text{H}_6})_i \times (W/F)_i$  del esquema de la figura 4.1. En este trabajo, la velocidad de reacción es expresada en ppm/s, el tiempo de contacto en s<sup>-1</sup>. Notar que el tiempo de contacto usado (W/F)<sub>i</sub> no es la global, sino que es el tiempo de contacto en cada reactor diferencial por separado, de esta manera queda:

$$(W/F)_i = (W/F) \cdot n \quad (4.3)$$

Siendo n el número de reactores diferenciales idénticos en que se ha dividido el lecho fijo integral.

### 3. Modelado cinético

Los modelos cinéticos estudiados son el modelo potencial para determinar el orden reacción y los dos modelos restantes son mecanístico: Mars—Van Krevelen y Langmuir—Hinshelwood. Se consideró dos casos: concentración de etano variable—concentración constante de oxígeno y concentración de etano constante—concentración de oxígeno variable.

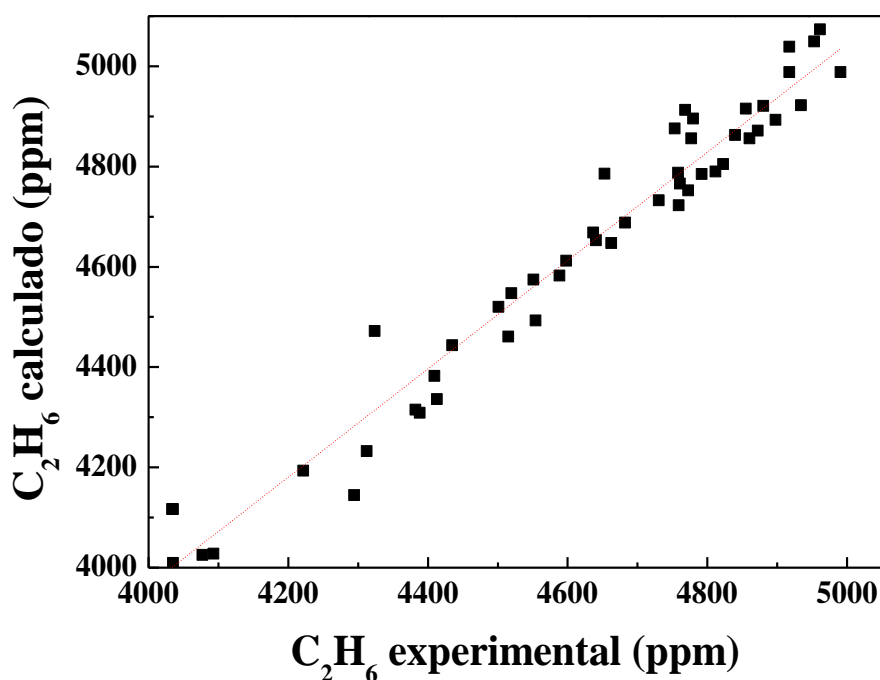
En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos según el modelo potencial considerando la concentración de oxígeno como variable y del etano como variable. Como se puede observar el mejor ajuste se obtuvo en el segundo caso con un MSC > 4, que es un resultado bastante aceptable. Además, la energía de activación aparente, en el caso que la concentración de etano es variable, es mucho menor

(aproximadamente en 12 veces) que en el caso en que la concentración del oxígeno es variable.

En las figuras 4.2 y 4.3 se compararan los valores de la concentración del etano teóricos en función de su correspondiente valor experimental, considerando el oxígeno como variable y el etano como variable, respectivamente. Como se puede observar el mejor ajuste se logra en el segundo caso, es decir, la reacción ODH del etano es más sensible a los cambios de concentración del etano que a los cambios en la concentración de oxígeno, por lo que se puede considerar con muy buena aproximación que la reacción es cinéticamente controlada por la concentración del etano.

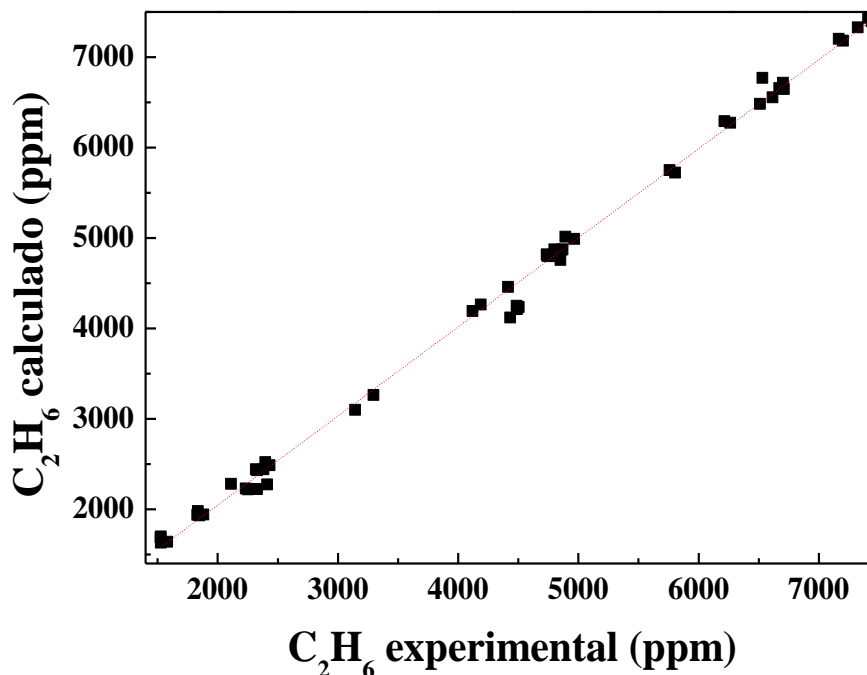
**Tabla 4.3. Resultados del modelo potencial**

Parámetros	[O <sub>2</sub> ] variable	[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] variable
k (ppm×s)×10 <sup>-5</sup>	147	9.27
Eap (kJ/mol)	64.1	5.25
n	0.6	1.2
MSC	2.713	4.146
R <sup>2</sup>	0.9561	0.9966



**Figura 4.2. Modelo potencial (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).**





*Figura 4.3. Modelo potencial (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).*

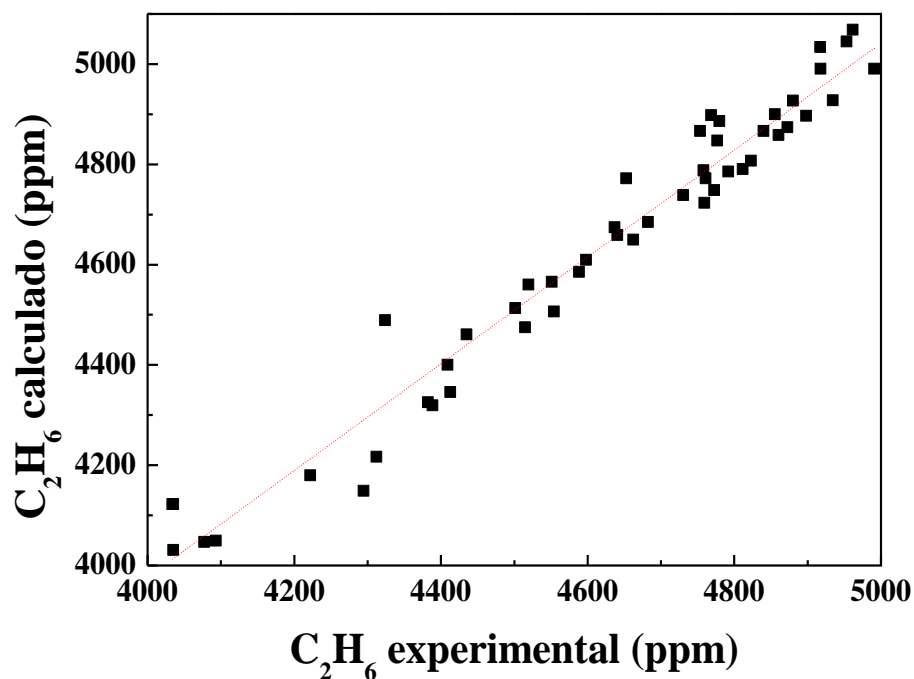
Similarmente, la mejor correlación se obtuvo cuando la concentración de etano es variable respecto a la concentración constante de oxígeno aplicando los modelos Mars –Van Krevelen y Langmuir-Hinshelwood, como se observa en las tablas 4.4 y 4.5, respectivamente. El valor negativo de la energía  $E'$  para el modelo Mars-Van Krevelen es posible, considerando que las energías son aparentes y solo reflejan las energías provisionales en una etapa del proceso. En ambos casos, los valores de  $MSC > 5$  por lo que ambos modelos pueden describir la cinética de este proceso como primera aproximación, considerando solo la concentración del etano como variable dependiente. En las figuras 4.4, 4.5, se comparan los valores teóricos y experimentales de la concentración del etano, considerando el oxígeno y el etano constante, para el modelo Mars-Van Krevelen, De manera análoga, se presentan las mismas dependencias en las figuras 4.6 y 4.7, aplicando el modelo de Lagmuir-Hinshelwood. Se puede observar que las figuras 4.5 y 4.7 se acercan más a los valores reales, confirmando los valores obtenidos en las tablas 4.4 y 4.5.

**Tabla 4.4. Resultados del modelo Mars—Van Krevelen.**

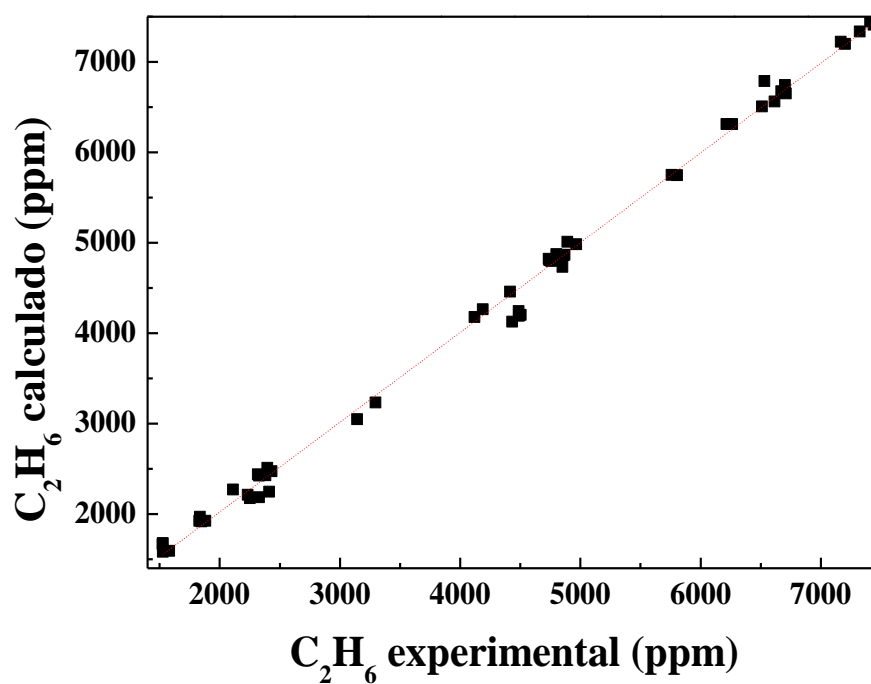
<b>Parámetros</b>	<b>[O<sub>2</sub>] variable</b>	<b>[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] variable</b>
k (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>	3.74	866
k' (ppm×s)	118.8	5.93×10 <sup>-4</sup>
E (kJ/mol)	560	233
E' (kJ/mol)	74.6	-15.1
MSC	2.759	5.271
R <sup>2</sup>	0.9578	0.9963

**Tabla 4.5. Resultados del modelo Langmuir—Hinshelwood**

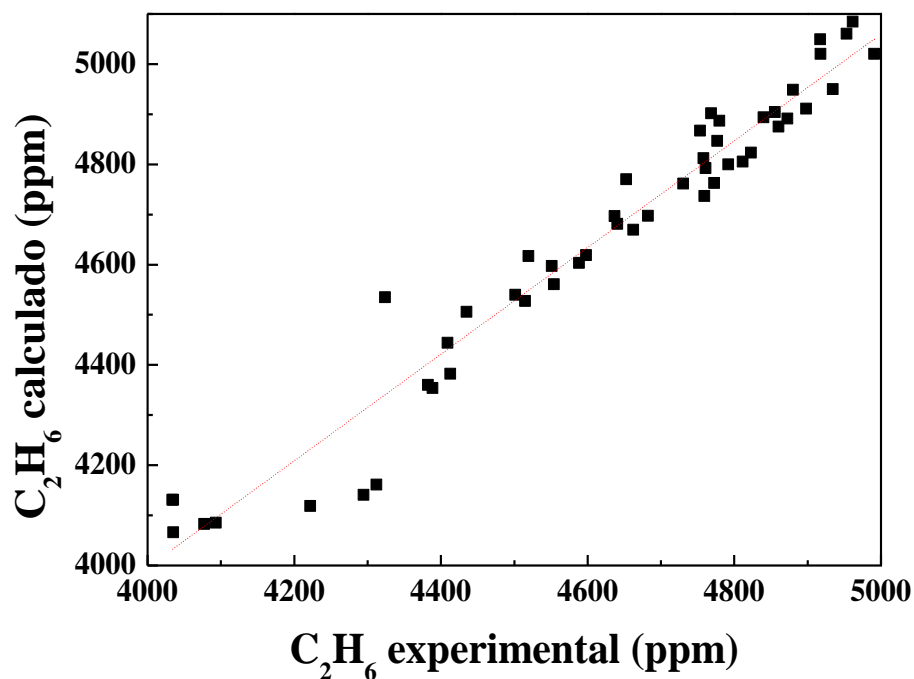
<b>Parámetros</b>	<b>[O<sub>2</sub>] variable</b>	<b>[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] variable</b>
k (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>	537	4.31
k' (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>	5.12	237
E (kJ/mol)	103	11.7
E' (kJ/mol)	-6.46	22.6
MSC	2.440	5.197
R <sup>2</sup>	0.9512	0.9956



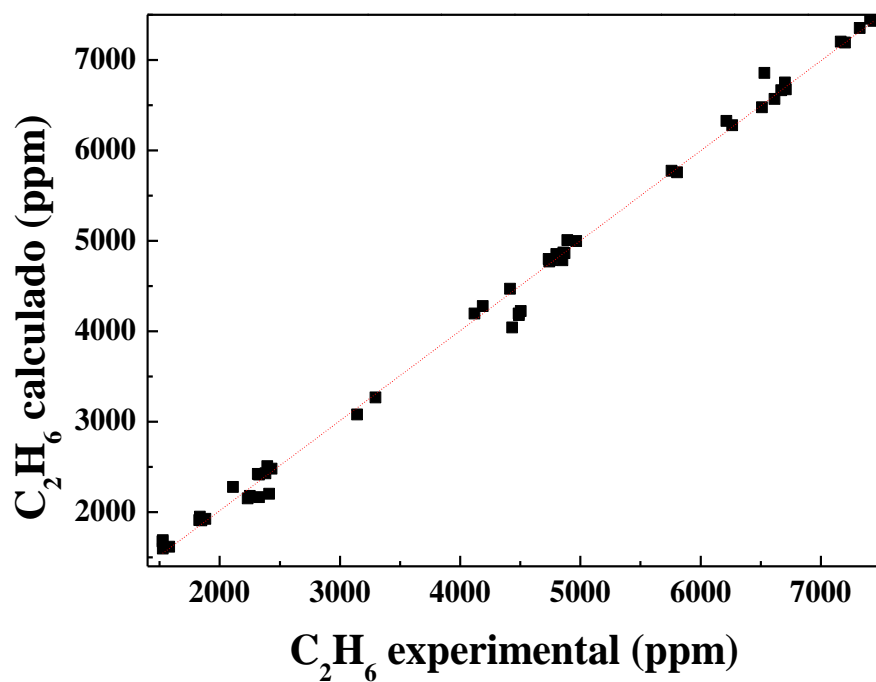
*Figura 4.4. Modelo Mars—Van Krevelen (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).*



*Figura 4.5. Modelo Mars—Van Krevelen (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).*



*Figura 4.6. Modelo Langmuir–Hinshelwood (condiciones: concentración de oxígeno variable y etano constante).*



*Figura 4.7. Modelo Langmuir–Hinshelwood (condiciones: concentración de etano variable y concentración de oxígeno constante).*

En resumen, los resultados de la modelación cinética se presentan en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** *Parámetros cinéticos de los modelos potencial, de Mars-Van Krevelen y de Langmuir-Hinshelwood a concentraciones de oxígeno variable y etano variable (los cálculos fueron determinados por el programa Scientist 3.0).*

Parámetros	[O <sub>2</sub> ] variable			[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] variable		
	Potencial	Mars-Van Krevelen	Langmuir-Hinshelwood	Potencial	Mars-Van Krevelen	Langmuir-Hinshelwood
MSC	2.713	2.759	2.440	4.146	5.271	5.197
R <sup>2</sup>	0.9561	0.9578	0.9512	0.9966	0.9963	0.9956
N	0.6			1.2		
$k'$ (ppm×s)×10 <sup>-5</sup>	147			9.27		
E' (kJ/mol)	64.1			5.25		
$k_{MVK}$ (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>		3.74			866	
$E_{MVK}$ (kJ/mol)		560			233	
$k_i$ (ppm×s)		118.8			5.93×10 <sup>-4</sup>	
$E_i$ (kJ/mol)		74.6			-15.1	
$k_{LH}$ (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>			537			4.31
$E_{LH}$ (kJ/mol)			103			11.7
$k'_{LH}$ (ppm×s)×10 <sup>-6</sup>			5.12			237
$E'_{LH}$ (kJ/mol)			-6.46			22.6

Primeramente, el modelo potencial se utilizó para determinar el orden de reacción que fue de 0.6 respecto al oxígeno (etano constante) y 1.2 respecto al etano (oxígeno constante), números no enteros, que sugiere que el proceso cinético se realiza a través de reacciones en serie-paralelo, por ejemplo reacciones de combustión tanto del etano como del etileno. En cambio los modelos de Mars-Van Krevelen y Langmuir Hinshelwood son mecanísticos donde las reacciones tienen diferentes caminos para la formación de los productos. En la tabla 4.6 se puede observar que el mejor ajuste de los datos experimentales y calculados con el programa SCIENTIST es con el mecanismo de Mars-Van Krevelen (con el MSC de mayor valor), que sugiere la presencia de sitios activos en los oxígenos nucleofílicos (oxígenos de la red cristalina) que se vuelven a regenerar por los oxígenos (O<sub>2</sub>) procedentes de la alimentación. Este mecanismo es el que mejor se ajusta no solo a los datos experimentales sino también a los datos obtenidos por el análisis XPS. El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood también podría describir el proceso cinético a través de la adsorción de los reactantes sobre los sitios activos superficiales y la

posterior interacción entre las especies adsorbidas para formar los productos de reacción. Sin embargo, el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no especifica la naturaleza de las especies activas, que no es aplicable en el caso de la reacción ODH del etano. En la tabla 4.6 se observa además que la primera constante  $k_{MVK}$  es mucho mayor que  $k'_{MVK}$  ( $k/k' > 10^6$ ) y de manera análoga con las energías de activación ( $E/E' > 10$ ), que sugiere la preponderancia de la activación de los reactantes por los oxígenos superficiales que por la reactivación de estos por los oxígenos de la alimentación, que confirma el rol de los oxígenos nucleofílicos en la formación selectiva del etileno sugerida por el análisis XPS.

## Capítulo 5

### Conclusiones y recomendaciones

#### 1. Conclusiones

- 1.1. Los catalizadores NiFe-*a* (para  $a = 0.8$  y para  $a = 0.9$ ) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M presentaron propiedades particulares en lo que respecta a la textura, estructura cristalina y naturaleza química de las especies adsorbidas que permitieron obtener etileno de manera selectiva en la reacción ODH del etano. Según el análisis XRD, la sustitución parcial del Ni<sup>2+</sup> por el Fe<sup>3+</sup> en la estructura del NiO disminuyó el parámetro de red de las espinelas NiFe-0.9 y NiFe-0.8, modificando la distribución de las especies de Ni superficiales que se verificó en la menor reducibilidad respecto a la del NiO, por el análisis TPR, y en la distorsión de la vibración tensional del NiO por la formación de la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en los espectros Raman. En el caso de los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también están modificados sus parámetros de red que se deduce la introducción del Fe<sup>3+</sup> en la red del NiO y la alta dispersión alcanzada verificada por las micrografías SEM. Las isotermas de adsorción de los catalizadores mixtos soportados fueron de tipo IV, correspondiente a superficies micro-mesoporosas con superficies y texturas similares a los soportes de TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero con menores tamaños de poro en promedio que favoreció la concentración de sitios activos superficiales.
- 1.2. Los catalizadores soportados mostraron mejores actividades y selectividades a etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano en relación con las demás muestras másicas preparadas. Se obtuvo un rango amplio de conversión ~ 50% para NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a un W/F constante (0.48 g.s/mL) y la selectividad a etileno en función de la conversión de etano se obtuvieron variando la relación W/F desde 0.200 hasta 1.200 g.s/mL produciendo un rango de conversión de etano desde 10% hasta 25% a 350°C. Además el rendimiento a etileno mejor obtenido fue con el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 27.1 % mejor que los demás catalizadores.

**1.3.** Las mejores actividades en las muestras mixtas soportadas sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pueden explicar por la formación de óxidos mixtos de Ni-Fe con poro pequeño que favoreció el contacto gas-sólido en los sitios octaédricos del Fe<sup>3+</sup> bajo la influencia del Ni<sup>2+</sup>, mientras que la selectividad a etileno se le puede atribuir a la presencia de sitios ácidos superficiales entre débiles e intermedios respecto a las muestras simples que se formaron posiblemente por la introducción del Fe<sup>3+</sup> en la red del óxido de níquel. Además, en los catalizadores soportados la presencia de Fe<sup>3+</sup> favoreció la inhibición de la formación de Ni<sup>3+</sup> no estequiométrico frente al Ni<sup>2+</sup>, analizada por la técnica XPS y que favoreció la formación de oxígeno nucleofílico, selectivo a la oxidación parcial a etileno en comparación con el oxígeno electrofílico, más selectivo a la oxidación completa a CO<sub>2</sub>. El estudio cinético realizado para el catalizador NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugiere como más probable el mecanismo de Mars-Van Krevelen que confirma el rol promotor de los sitios activos de oxígeno nucleofílico en la reacción ODH del etano.

## **2. Recomendaciones**

- 2.1.** La evaluación catalítica se debe de realizar con otras concentraciones de gases que se aproximen a la escala industrial, como por ejemplo utilizar concentraciones de 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 10% O<sub>2</sub> balanceado con helio en volumen. Además, utilizar al gas helio como diluyente debido a que es un gas inerte fácilmente discriminable en el detector TCD.
- 2.2.** Para conocer el mecanismo de reacción más detallado es realizar experimentos cinéticos que se realizan las siguientes variaciones de los siguientes parámetros: concentración de los gases (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y O<sub>2</sub>), temperatura de reacción en el rango de 200-300°C y la relación W/F (tiempo de contacto) y posteriormente realizar una simulación de dicho mecanismo para hallar la constante cinética de acuerdo al modelo que se tome en cuenta los cuales se dividen en dos grupos: no mecanístico (modelo potencial) y mecanístico (modelo Langmuir-Hinshelwood y Mars-Van Krevelen) utilizando el programa *Scientist*.



- 2.3.** Sintetizar los catalizadores básicos soportados de Ni—Fe, Ni—Co y Ni—Ga sobre diferentes soportes como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, etc., para poder optimizar la reacción de ODH del etano.

## Referencias bibliográficas

1. Leung L., Jenkis G.P, (2014). An economic evaluation of Peru’s liquefied natural gas export policy, *Energ. Policy*; 74: pp. 643-645.
2. Solsona B., Concepción P., Hernández S, (2012). Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts, *Catal. Today*; 180: pp. 51-58.
3. Bortolozzi J. P., Weiss T., Gutierrez L. B., Ulla M. A, (2014). Comparison of Ni and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction, *Chem. Eng. J.*; 246: pp. 343-352.
4. Gärtner C.A., Van Veen A.C., Lercher J.A, (2013). Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, *ChemCatChem.* ; 5: pp. 1-23.
5. Heracleous E., Lemonidou A. A, (2010). Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *J. Catal.* ; 270: pp. 67-75.
6. L- Xu, X. Lin, Y. Xi, (2014). Alumina-supported Fe catalyst prepared by vapour deposition and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane, *Mater. Res. Bull.* ; 59: pp. 254-260.
7. Landon J., Demeter E., (2012). Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes, *ACS Catalysis.* ; 2: pp. 1793–1801.
8. Preetha Thiruvankataswamy, Fadwa T. Eljack, Nitin Roy, (2016). Safety and techno-economic analysis of ethylene technologies, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 39: pp. 74-84.
9. S. Seifzadeh Haghghi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, (2013). Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 228: pp. 1158-1167.
10. Harold H. Kung., (1994). Oxidative dehydrogenation of light (C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub>) alkanes, *Advances in catalysis*, 40: pp. 1-38.
11. J. L. G. Fierro, (2006). Metal oxides chemistry and applications, Taylor & Francis Group, U.S.A. Páginas: 491-502.

12. Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2012). Unraveling the contribution of structural phases in Ni-Nb-O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation, *Catalysis Today*, 192: pp. 169-176.
13. Smoláková, L., Botková, Š. & Čapek, L., (2013). Precursors of active Ni species in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(10): pp. 1905-1913.
14. Zhu, H., Ould-Chikh, S. & Anjum, D. H., (2012). Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Catalysis*, 285(10): pp. 292-303.
15. Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2012). Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>x</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science*, 84(8): pp. 48-56.
16. Heracleous, E., Lee, A. F. & Wilson, K., (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(6): pp. 159-171.
17. Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2006). Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis*, 237(11): pp. 162-174.
18. Julian R. H. Ross, (2012). *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, ELSEVIER B. V. Páginas: 97-112.
19. Hirsu M. Torres Galvis and Krijn P. de Jong, (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review, *ACS Catalysis*, 3, pp. 2130-2149.
20. Yuan Yao, Diane J. Graziano, Matthew Riddle, Prospective Energy Analysis of Emerging Technology Options for the United States Ethylene Industry, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Publication Date (Web): December 8, 2015; Article ASAP (As soon as publishable).
21. Lesley E. Smart, Elaine A. Moore, *Solid state chemistry an introduction*, Taylor & Francis Group, LLC, 6000 Broken Sound Parkway NW, the U.S.A, 2005. Páginas: 1-40.
22. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA1U study, *Physical review B*, 57 (3): pp. 1505-1509.

23. Nelson Y. Dzade, Alberto Roldan and Nora H. de Leeuw, (2014). A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Surfaces, *Minerals*, 4: pp. 89-115.
24. Robert L. Augustine, (1996), Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist, MARCEL DEKKER, INC., New York, the USA. Chapter 9.
25. Beverskog B., Puigdomenech I., (1997). Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C, *Corros. Sci.*; 39 (5): pp. 969-980.
26. Beverskog B., Puigdomenech I., (1996). Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, *Corros. Sci.*; 38 (12): pp. 2121-2135.
27. Lin X., Hoel C.A., Sachtler W.M.H., Poepelmeier K.R., Weitz E., (2009). Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O<sub>2</sub> as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites, *J. Catal.*; 265: pp. 54-62.
28. Webb P. A., Orr C.; contributors Camp R. W., Olivier J. P., Yunes S, (1997). Analytical methods in fine particle technology, Norcross: Micromeritics. Chapter 3.
29. Malet P., Caballero A., (1988). The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*; 84 (7): pp. 2369-2375.
30. Rodriguez M. L., Ardisson D. E., López E., (2011). Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance, *Ind. Eng. Chem, Res.*; 50: pp. 2690-2697.
31. Bortolozzi J. P., Gutierrez L.B., Ulla M. A., (2013). Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catal. A*; 452: pp. 179-188.
32. Gamaliel Che-Galicia, Roberto Quintana-Solorzano, Richard S. Ruiz-Martinez, Jaime S. Valente, Carlos O. Castillo-Araiza, (2014). Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system, *Chemical Engineering Journal* 252: pp.75–88.
33. T.K. Tseng, H. Chu, (2001). The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *The Science of the Total Environmental* 275: pp. 83-93.
34. Scientist 3.0 by Micromath, (2006). Getting Started Guide, version 1, Micromath ® y Scientist ®, the USA.
35. Khalil A., Hashaikeh R., (2015). Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution, *Appl. Surf. Sci.*; 357: pp. 1333-1342.

36. Shahpari M., Behjat A., Khajaminian M., (2015). The influence of morphology of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy*; 119: pp. 45-53.
37. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M., Carnahan D., (2013). Sol-gel mediated surface modification of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders with amorphous SiO<sub>2</sub>, *Ceram. Inter.*; 39: pp. 4105-4111.
38. Burton A. W., Ong K., Rea T., (2009). On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Micropor. Mesopor. Mater.*; 117: pp. 75-90.
39. Samya El-Sherbiny, Fatma Morsy, Marwa Samir, Osama A. Fouad, 2014 Synthesis, characterization and application of TiO<sub>2</sub> nanopowders as special paper coating pigment, *Appl Nanoscience*. 4, pp. 305–313
40. Micromeritics® Gemini VII 2390, (2010). Operator’s Manual, V1.02, © Micromeritics Instrument Corporation, the USA.
41. Solsona B., Concepción P., Demicol B., Hernández S., Delgado J.J., Calvino J.J., López Nieto J.M., (2012). Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO<sub>2</sub>-promoted NiO catalysts, *J. Catal.* 295: pp. 104-114.
42. Alba N. Ardila Arias, (2010). Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; 30(2): pp. 164-180.
43. Iliev M. N, Mazumdar D., Ma J. X, Gupta A., Rigato F and Fontcuberta J. (2011). Monitoring B-site ordering and strain relaxation in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial films by polarized Raman spectroscopy, *Physical Review B*, 83: pp. 014108 (1-6).
44. Ivanov V. G, Abrashev M. V, Iliev M. N, Gospodinov M. M, Meen J, and Aroyo M. I. (2010). Short-range B-site ordering in the inverse spinel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Physical Review B*, 82: pp. 024104 (1-8).
45. Norman Quandt, Robert Roth, Frank Syrowatka, Matthias Steimecke, Stefan G. Ebbinghaus. (2016). Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni)/BaTiO<sub>3</sub> Bilayers, *Journal of Solid State Chemistry*, 233: pp. 82-89.
46. Frantz Jhon D, (1998), Raman the spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulation, *Chemical Geology*, 152: pp. 211-225.

47. Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautwein, (1978). Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, volume 3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, the USA. Chapter 1.
48. Frank J. Berry, (2005). Mossbauer spectroscopy, Cambridge University Press, New York, the USA. Chapter 4.
49. Gary J. Long y Jernande Grandjean, (1989). Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Volume 3, Springer Science Business Media New York. Chapter 9.
50. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, editado por J. Chastain, (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, Estados Unidos.
51. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST Standard Reference Database 20, v. 4.1: <http://srdata.nist.gov/XPS/>
52. James E. Miller, Mary M. Gonzales, Lindsey Evans, Allen G. Sault, Conrad Zhang, Rajeev Rao, George Whitwell, Amitesh Maiti, Dominic King-Smith, (2002). Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts, *Applied Catalysis A: General* 231: pp. 281–292.
53. R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M.D. Soriano, M.I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto, (2017). NiO diluted in high surface area TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Applied Catalysis A: General* 536: pp. 18-26.
54. Gino Picasso Escobar, A. Quintilla Beroy, M. P. Pina Iritia, J. Herguido Huerta, (2004). Kinetic study of the combustion of methyl-ethyl ketone over  $\alpha$ -hematite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 102: pp. 107-117.
55. Ferenc Lónyi, Jozsef Valyon, (2001). On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47: pp. 293-301.
56. Eric W. McFarland and Horia Metiu, (2013). Catalysis by doped oxides, *Chemical Reviews*, 113 (6): pp. 4391-4427.

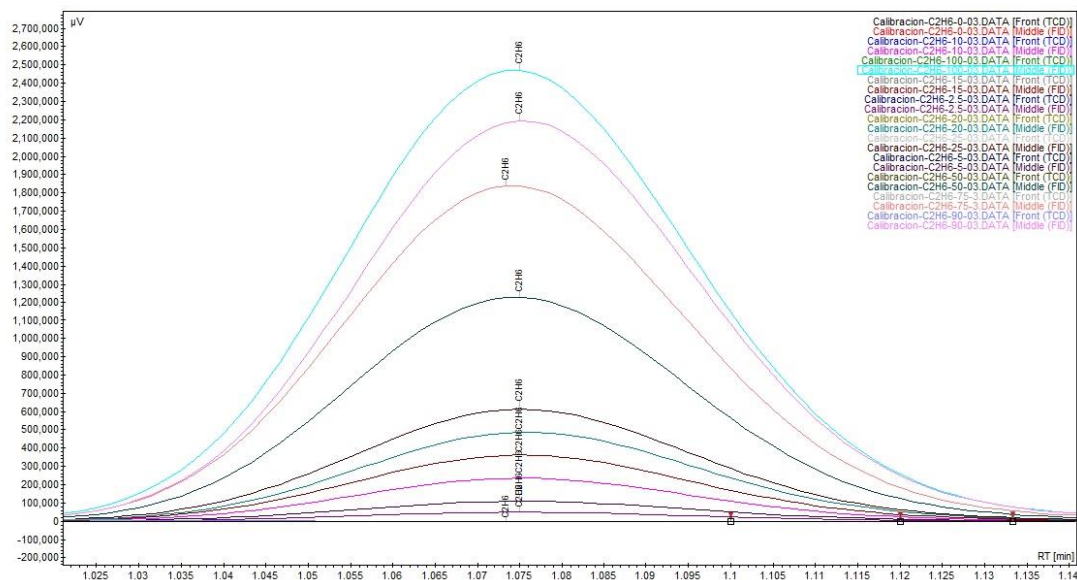
## **Anexos**

- A.1. Cromatogramas de la calibración de los estándares de etano, etileno y dióxido de carbono (Condiciones: Cromatógrafo de gases VARIAN-450GC, columna empacada Carbopack B, detectores FID y TCD).**
- A.2. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.**
- A.3. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.**
- A.4. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas como 250, 300, 350 y 400°C.**
- A.5. Cromatogramas del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> utilizando la TCD y FID de la muestra NiFe-0.8.**
- A.6. Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.**
- A.7. Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.**
- A.8. Certificado de exposición oral al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.**
- A.9. Trabajo presentado al Congreso Mundial de la IUPAC 46° 9 al 14 de julio, 2017| Sao Paulo, Brasil titulada: “Catalysts based on mixed oxides nickel (II) and iron (III) supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation. Preparation and kinetic study”.**
- A.10. Artículo presentado a la Revista de la Sociedad Química del Perú, mayo 2017, titulada “CATALIZADORES BASADOS EN Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”.**

## A.1. Cromatogramas de calibración de los estándares de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>

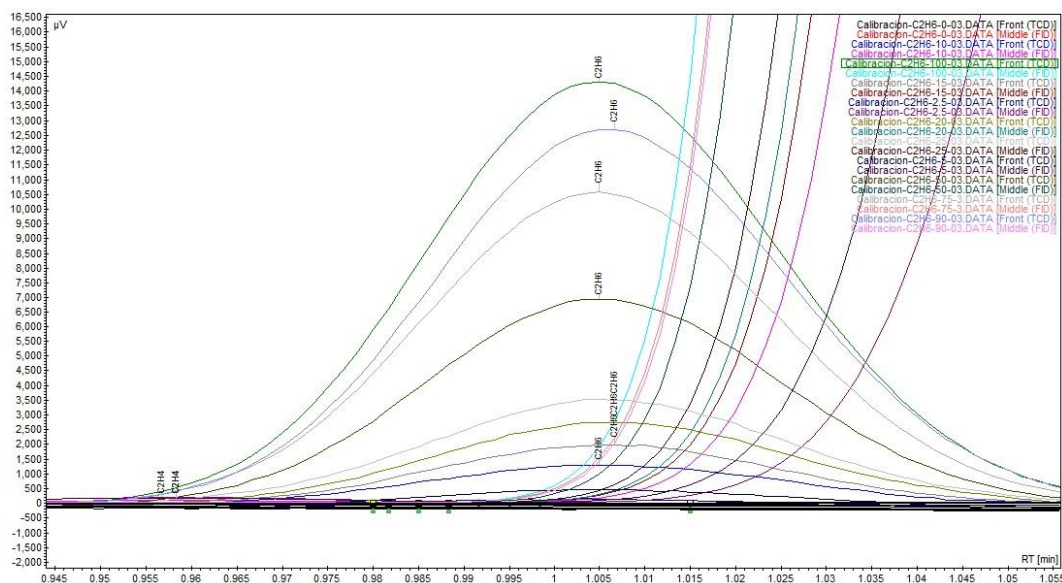
### A.1.1. Etano (FID y TCD)

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



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

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

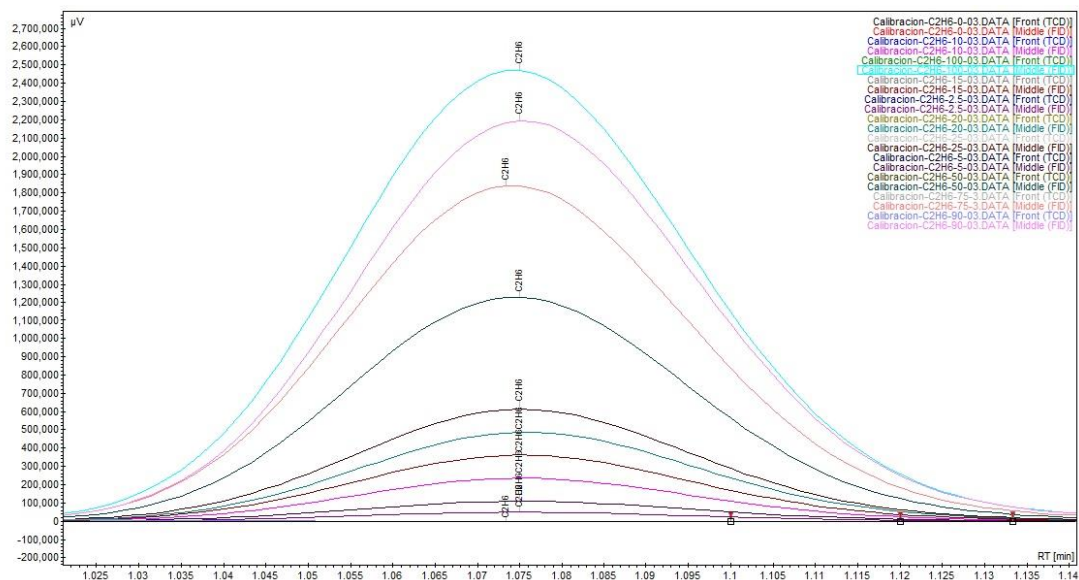


*Figura A.2. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el TCD.*



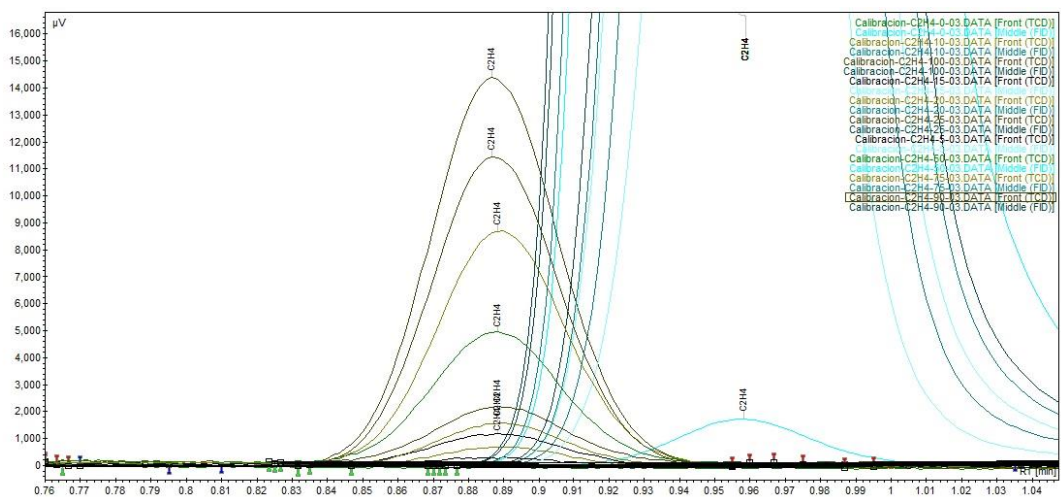
### A.1.2. Etileno (FID y TCD)

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



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

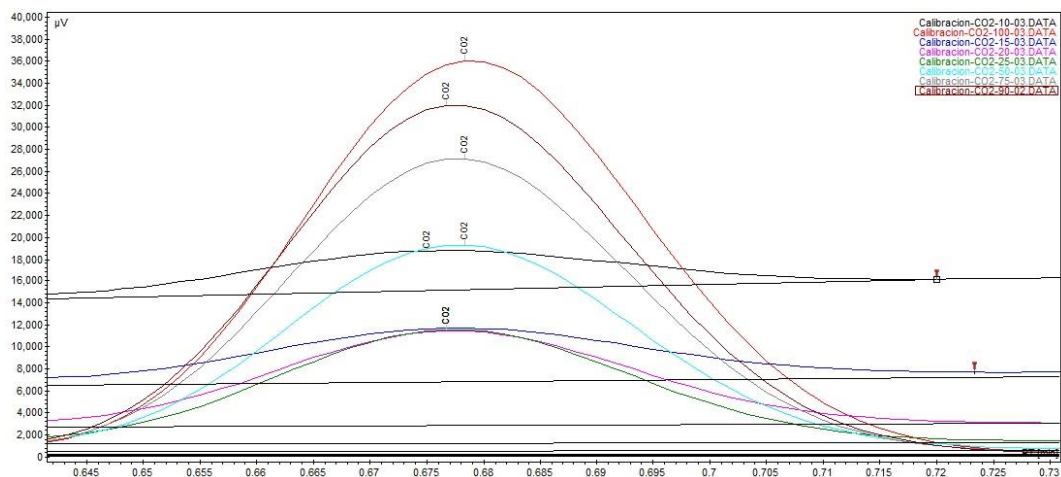
Los cromatogramas de la curva de calibración del etileno utilizando como detector el TCD (Figura A.4) tiene el siguiente tiempo de retención de  $0.89 \pm 0.01$ .



*Figura A.4. Cromatogramas de la curva de calibración del etileno usando como detector el TCD.*

### A.1.3. Dióxido de carbono (TCD)

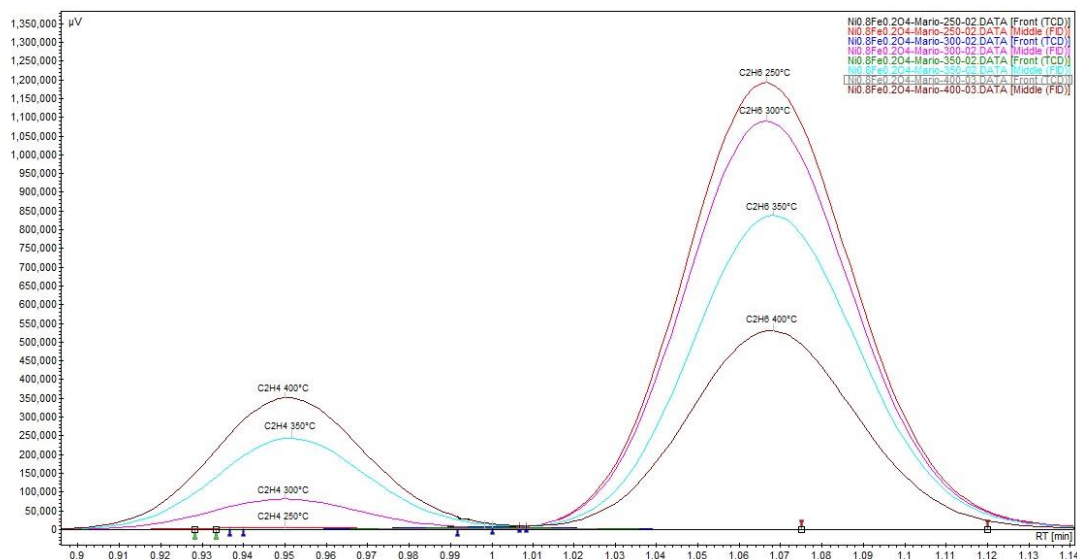
Los cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD (Figura A.5) tiene el siguiente tiempo de retención de  $0.89 \pm 0.01$ .



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

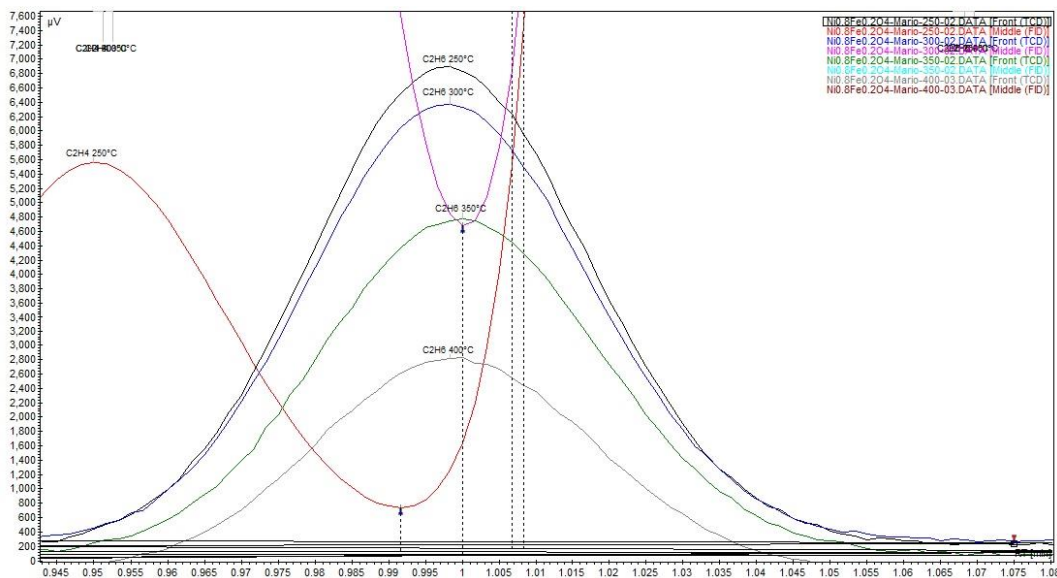
## A.2. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.

El mejor catalizador que presentó buena conversión fue el NiFe-0.8 a continuación se mostrará sus cromatogramas. Primero, los cromatogramas del etano y etileno utilizando como detector el FID (Figura A.6).



**Figura A.6.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etano y etileno utilizando el detector el FID.

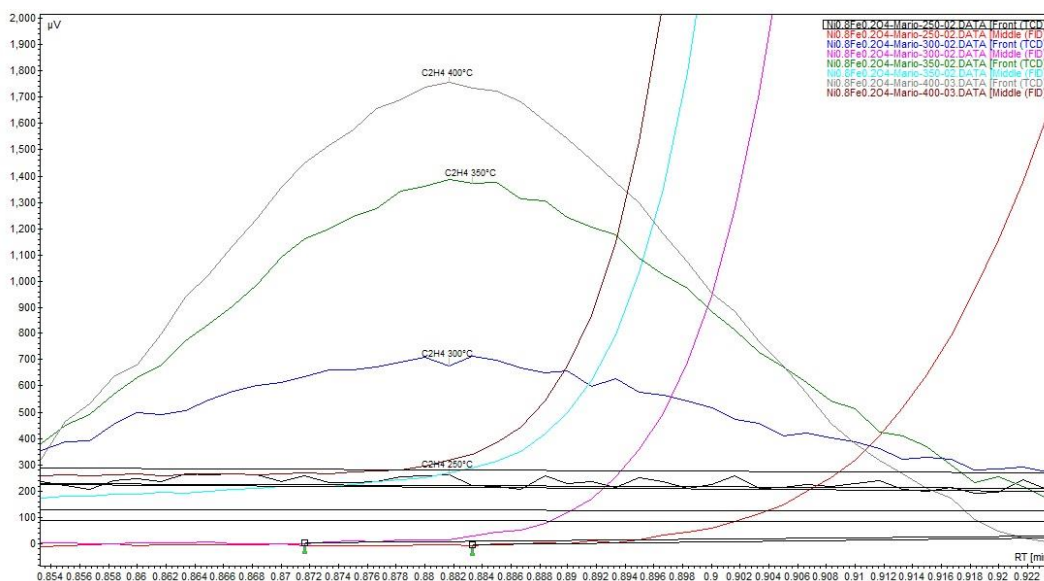
Segundo, los cromatogramas del etano utilizando como detector la TCD (Figura A.7).



**Figura A.7.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etano utilizando el detector la TCD.

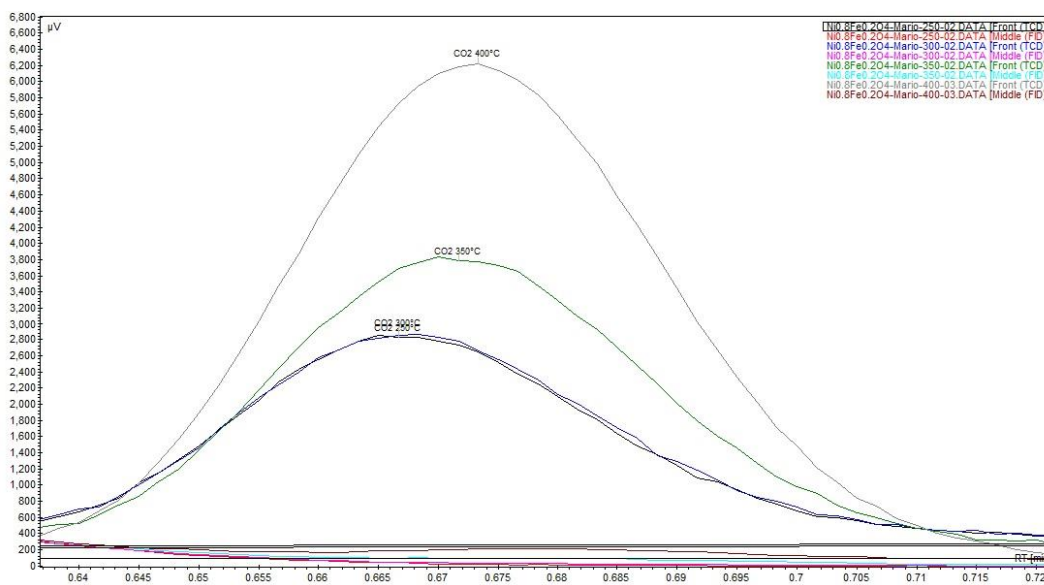
Tercero, los cromatogramas del etileno utilizando como detector la TCD (Figura A.8).

*“Catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”*



**Figura A.8.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del etileno utilizando el detector la TCD.

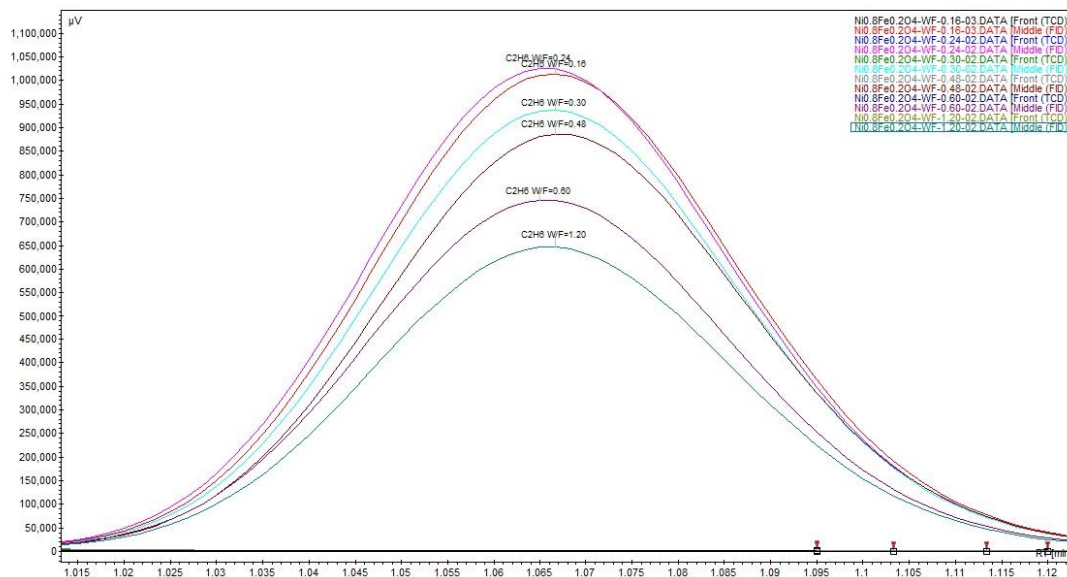
Por último, los cromatogramas del dióxido de carbono utilizando como detector la TCD (Figura A.9).



**Figura A.9.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.8 del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD.

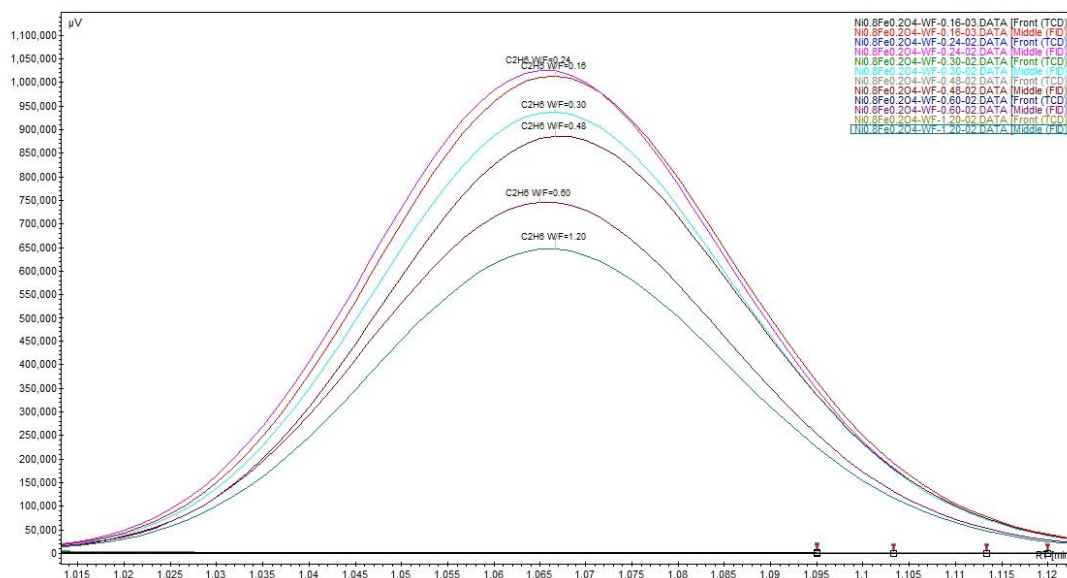
### **A.3. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.8 a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.**

El catalizador NiFe-0.8 presentó buena conversión y selectividad. Primero, los cromatogramas del etano utilizando como detector el FID (Figura A.10).



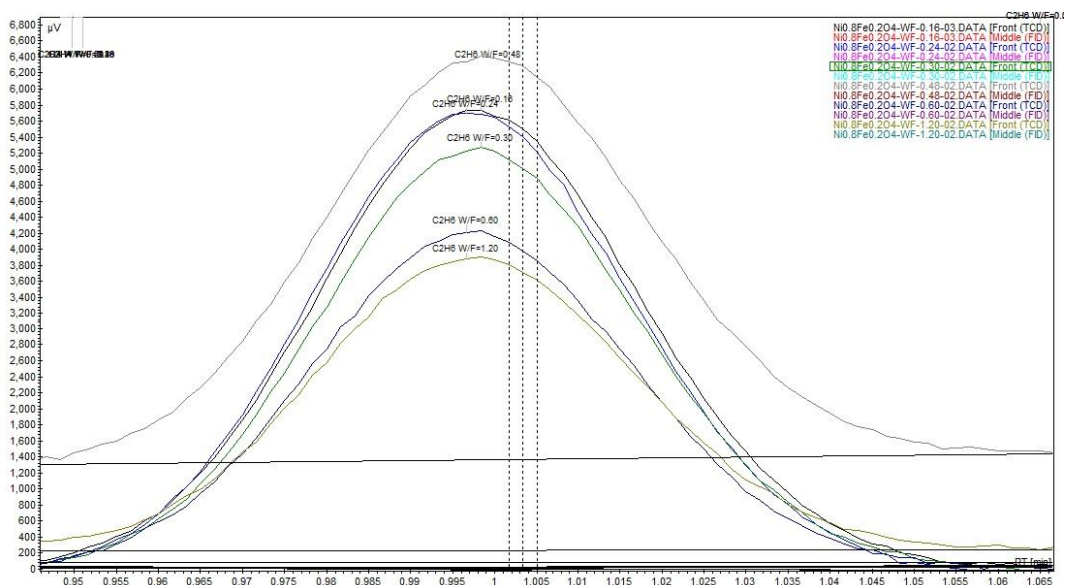
**Figura A.10.** Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el FID (NiFe-0.8).

Segundo, los cromatogramas del etileno utilizando como detector la FID (Figura A.11).



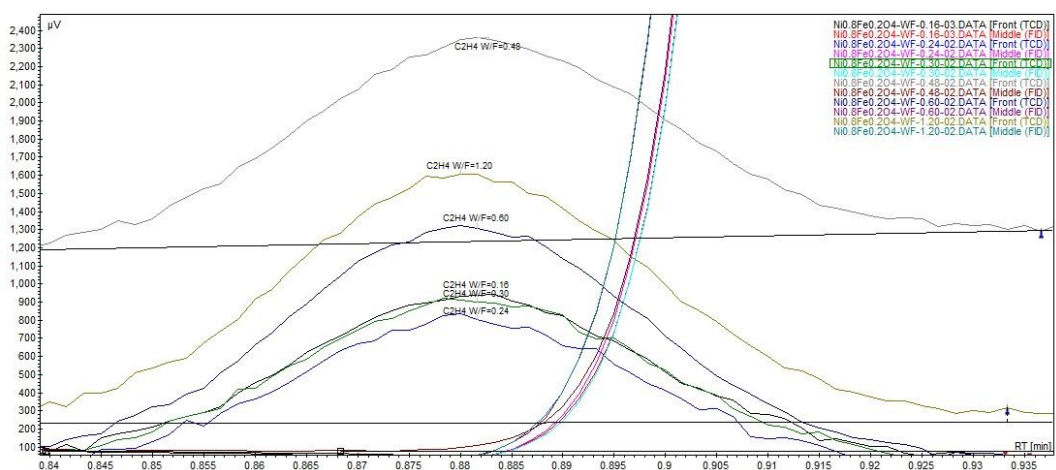
**Figura A.11.** Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el FID (NiFe-0.8).

Tercero, los cromatogramas del etano utilizando como detector la TCD (Figura A.12).



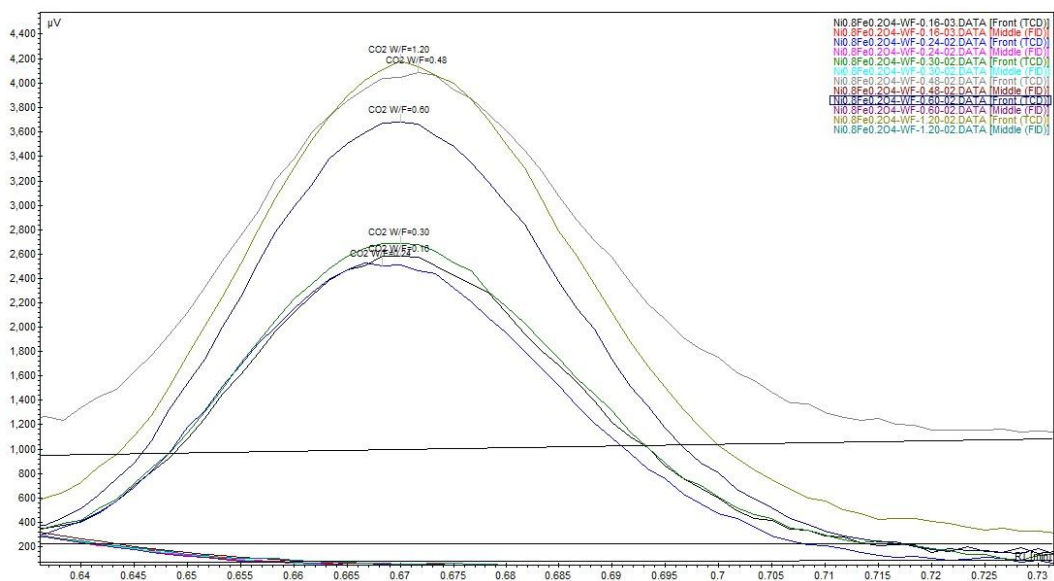
**Figura A.12.** Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).

Cuarto, los cromatogramas del etileno utilizando como detector la TCD (Figura A.13).



**Figura A.13.** Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).

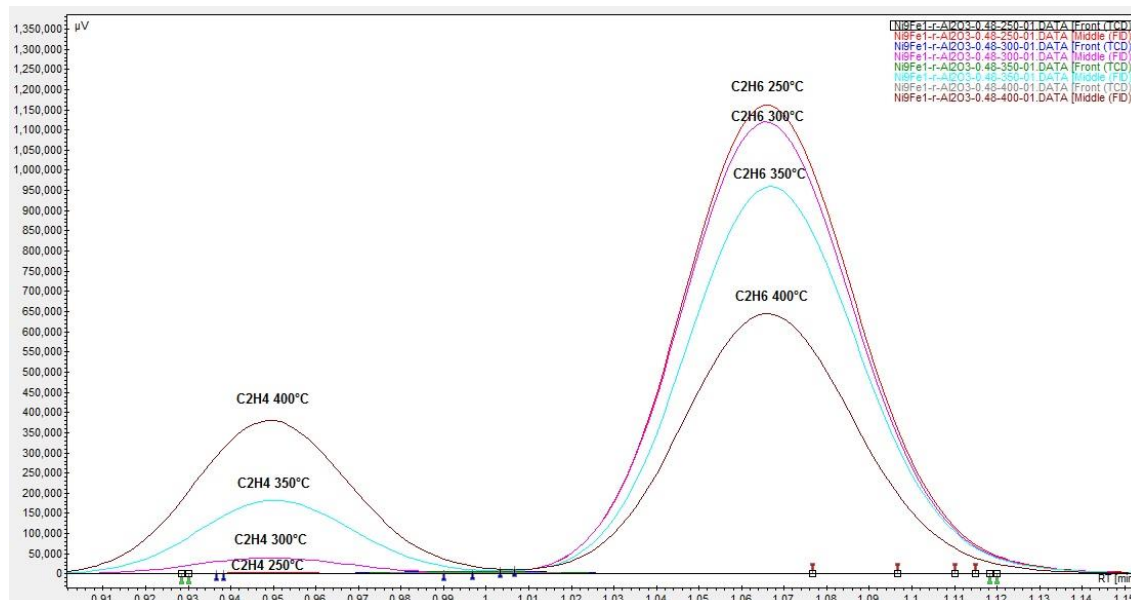
Por último, los cromatogramas del dióxido de carbono utilizando como detector la TCD (Figura A.14).



**Figura A.14.** Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD (NiFe-0.8).

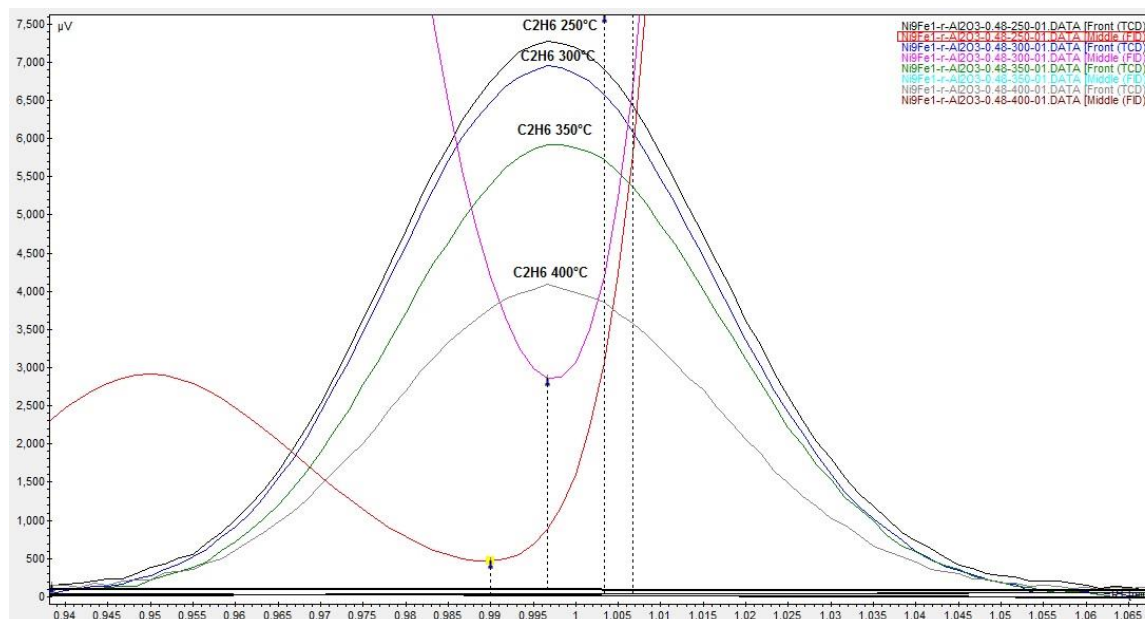
#### **A.4. Cromatogramas de la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas como 250, 300, 350 y 400°C.**

El mejor catalizador que presentó buena conversión fue el NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a continuación se mostrará sus cromatogramas. Primero, los cromatogramas del etano y etileno utilizando como detector el FID (Figura A.15).



**Figura A.15.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etano y etileno utilizando el detector el FID.

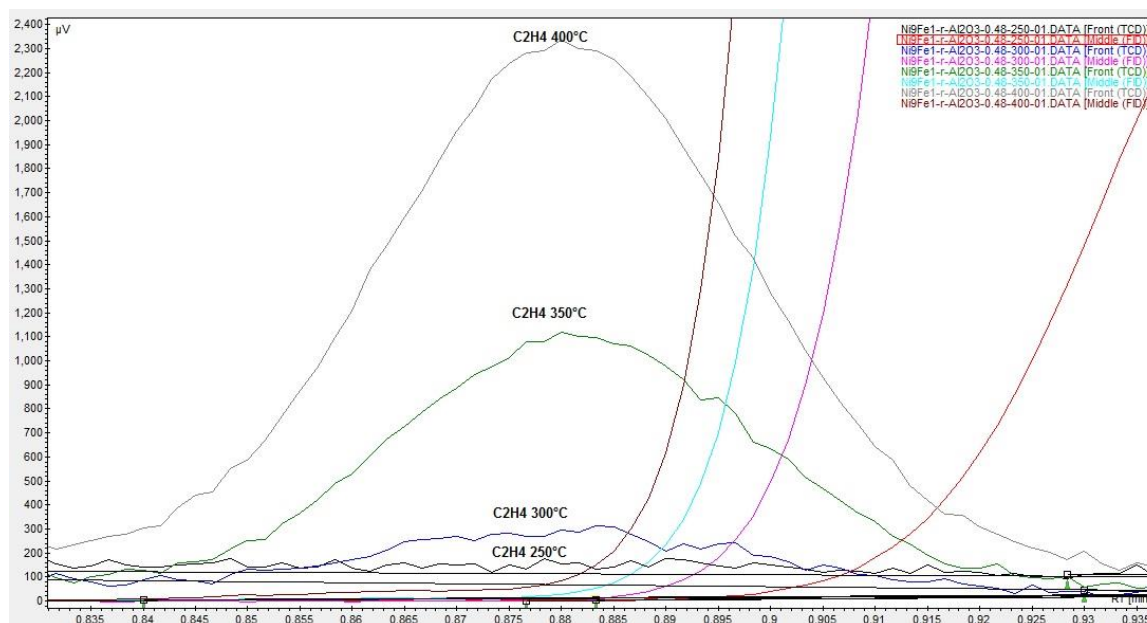
Segundo, los cromatogramas del etano utilizando como detector la TCD (Figura A.16).



**Figura A.16.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etano utilizando el detector la TCD.

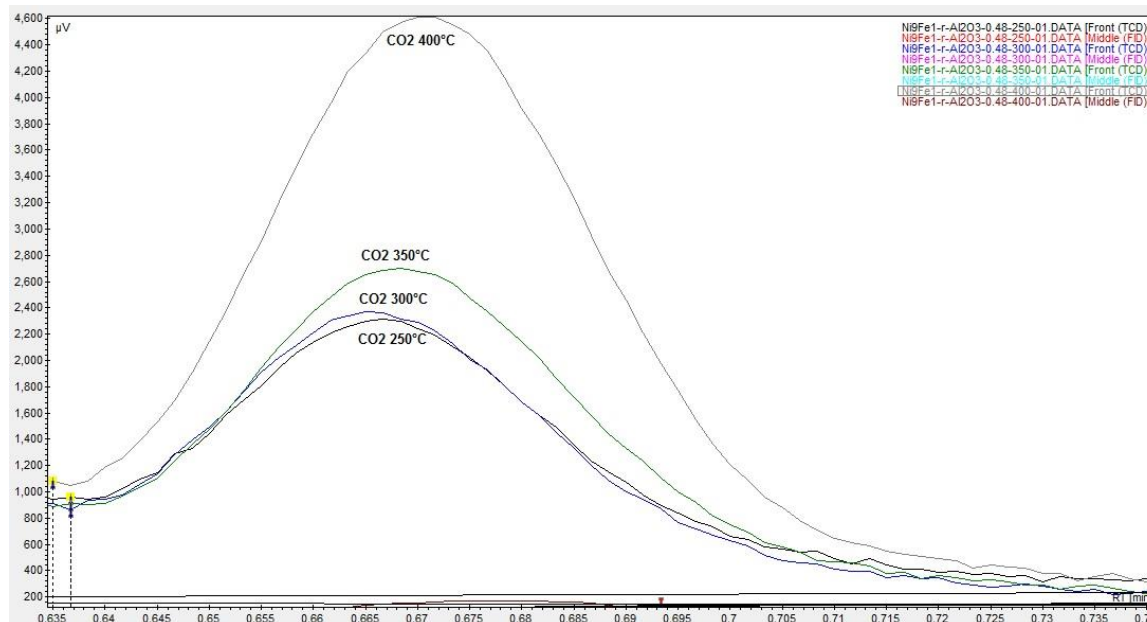


Tercero, los cromatogramas del etileno utilizando como detector la TCD (Figura A.17).



**Figura A.17.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del etileno utilizando el detector la TCD.

Por último, los cromatogramas del dióxido de carbono utilizando como detector la TCD (Figura A.18).



**Figura A.18.** Cromatogramas de conversión de la muestra NiFe-0.9/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD.

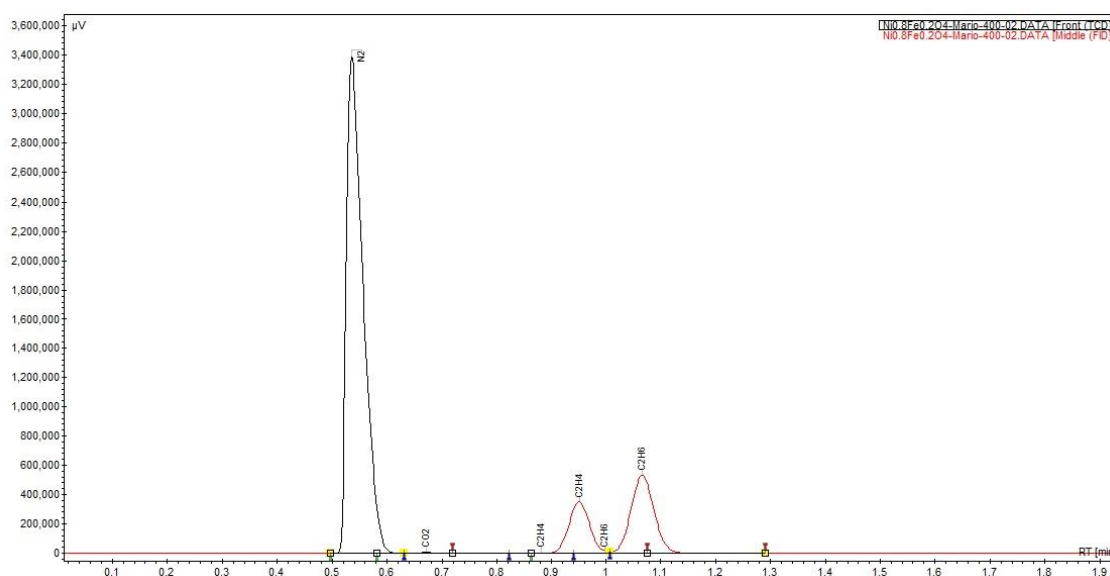
### A.5. Cromatogramas del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> utilizando la TCD y FID de la muestra NiFe-0.8.

Los tiempos de retención de los gases de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en el FID y el TCD se muestran en la tabla A.1.

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

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

Los cromatogramas correspondientes se muestran en la figura A.15. En este gráfico se observan que el orden de salida de cada gas es la siguiente en el detector TCD: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (línea negra). Para el caso del FID C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (línea roja).



**Figura A.19.** Cromatogramas de los gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

### **A.6. Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.**

La ecuación de (2.26) se tiene que la relación estequiometrica entre el etano y el oxígeno que es de 1:1/2. Sin embargo, se utilizó una relación de etano y oxígeno de 1/1 que no permite la formación de CO y coque. Inicialmente las concentraciones de los gases de alimentación son 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> esto lleva a que debemos de disminuir la concentración del oxígeno para que sea 0.5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para que la relación C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>=1/1. Se debe de considerar lo siguiente.

1. Las presiones de los reguladores máxicos deben de ser iguales a presión atmosférica (14,7 PSI).
2. Las variables de los flujos son F<sub>1</sub>: flujo del etano, F<sub>2</sub>: flujo del oxígeno, F<sub>3</sub>: flujo del nitrógeno y F<sub>t</sub>: flujo total.

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

$$F_2 = \frac{[C_2H_6]F_t}{2[O_2]} \quad (\text{A.2})$$

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

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

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

F<sub>t</sub> es el flujo total de la alimentación donde se considera para el cálculo de la relación W/F o tiempo de contacto, es decir, F=F<sub>t</sub>.

**A.7. Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.**



## Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano

Mario Hurtado Cotillo<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a\*</sup>, Maria del Rosario Sun-Kou<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias-Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

\*[gpicasso@uni.edu.pe](mailto:gpicasso@uni.edu.pe)

### RESUMEN

Para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano se prepararon catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (X = 0,5 a 0,9) por coprecipitación y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), sorción de N<sub>2</sub> (método BET), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) y espectroscopia láser Raman (LRS). Los difractogramas XRD de las muestras mixtas mostraron la estructura cúbica compacta correspondiente al NiO, con la posible presencia de la estructura espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el aumento del Fe<sup>+3</sup>, que condujo a un incremento de la superficie específica y a una reducción del tamaño de la cristalita, respecto a las muestras de óxido simples. La reacción ODH del etano se realizó en un reactor de lecho fijo para una relación constante W/F de 0.48 g.s/mL. La selectividad a etileno mejoró en el rango de temperaturas de 250 a 400 °C. La máxima selectividad a etileno fue de 84% con una conversión de 7,6%, que se obtuvo con la muestra Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> a 300 °C, debido probablemente a una menor capacidad de reducibilidad, y la posible presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas.

**Palabras clave:** óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, ODH del etano, selectividad a etileno.

### ABSTRACT

Catalysts based on mixed oxide of type Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,5 a 0,9) were prepared by coprecipitation for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N<sub>2</sub> (BET method), temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed desorption with ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>) and laser Raman spectroscopy (LRS). The diffractograms XRD of mixed samples showed a compact cubic structure of NiO with the increasing presence of the spinel structure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with the content of Fe<sup>+3</sup>, which leads to an increasing trend of the specific surface and a lower crystallite size, related to simple samples. The ODH of ethane has been performed in a fixed bed reactor for a constant W/F ratio of 0.48 g.s/mL. The selectivity to ethylene improved at temperatures ranging from 250 to 400 °C. The highest selectivity to ethylene was around 84% with a conversion of 7,6%, obtained with the sample Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> at 300 °C probably due to a lower reducibility and the possible presence of spinel species in the crystalline structures.

**Keywords:** mixed oxides of Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, ODH of ethane, selectivity to ethylene.

## 1. Introducción

El gas de Camisea es una de las reservas de gas natural más importantes de Latinoamérica desde su comercialización en el año 2004. El volumen de dicha reserva es de aproximadamente 4,2 trillones de pies cúbicos [1] con un 10% de etano. Por otro lado, una de las alternativas catalíticas más eficientes para la producción de etileno, a partir del gas natural de Camisea, es la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano usando catalizadores; en cambio la obtención de etileno mediante el craqueo de nafta presenta una serie de desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque [2-3].

El etileno forma productos de alto valor económico y tiene un mayor precio respecto al etano. Es ampliamente utilizado como materia prima para numerosos procesos químicos, como por ejemplo, la industria petroquímica [2]. Son muchos los productos que se obtienen a partir del etileno entre los que podemos mencionar, polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etano y muchos otros productos básicos e intermedios [4].

Los trabajos relacionados con la deshidrogenación oxidativa de etano usando diferentes precursores basados en óxidos mixtos de Ni-Me (Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) han demostrado que se obtiene conversiones en el rango de 2% (catalizadores de Ni-Ti-O) hasta 66% (catalizadores de Ni-Nb-O) a 400°C donde el Ni-Nb-O presenta una selectividad de 90% a etileno [5]. Por otro lado, los catalizadores basados en hierro soportados sobre alúmina, preparados por deposición en fase vapor, han presentado una buena eficiencia para la deshidrogenación oxidativa del etano [6]. Los sistemas a base de óxidos mixtos de Ni-Me, respecto a las muestras simples, mostraron mejores actividades debido a la presencia de una mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuyó a la formación de especies de espinela y sitios ácidos superficiales [5-6].

En este trabajo se muestran los primeros resultados con la reacción ODH del etano aplicando catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (X=0,5 a 0,9), preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor

de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en diferentes condiciones, en el rango de temperaturas de 250 hasta 400°C con una relación constante de peso-flujo W/F = 0,48 g.s/mL [7]. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable W/F de 0,12 a 1,2 g.s/mL a una temperatura constante de 350°C, con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de los catalizadores

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99% EMSURE MERCK), nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 99.0% EMSURE MERCK) e hidróxido de potasio puro en lentejas (MERCK), usando como solvente el agua desionizada (MilliQ). Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de Ni/Fe en un volumen total de 100mL. Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes, Ni(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. Se adicionó lentamente el agente precipitante sobre la mezcla en agitación hasta un pH=12, en que empieza a precipitar los hidróxidos metálicos de Fe y Ni. El sólido se secó en una estufa a 65°C durante 12 h. Después se calcinó a 550°C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min [7-9].

### 2.2. Caracterización

Para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA, ubicado en el Laboratorio de rayos X del Instituto Minero-metalúrgico (INGEMMET). El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuKα del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido entre 10° y 120° a una velocidad de 0,02°/s.

Para la medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de

Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Se utilizó N<sub>2</sub> como gas de análisis (N<sub>2</sub>gas, 99% LINDE) y los análisis se realizaron a 77K.

Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un programador que alcanza una temperatura límite de 1100°C, en un rango entre 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La información química se obtiene analizando la variación de concentración del H<sub>2</sub>, como consecuencia del proceso de reducción. Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de Ag<sub>2</sub>O.

Los espectros Raman se registraron en la zona desde 100 hasta 2000cm<sup>-1</sup>. El aumento utilizado en el microscopio óptico para la adquisición de datos fue de 50 a 100X. La potencia del láser se fijó en 30 mW. El equipo utilizado fue Horiba-Jobin Yvon modelo LabRam, acoplado a un microscopio con focalizador marca Olympus, con 100X de aumento máximo, detector: CCD (dispositivo de carga acoplada) enfriado a -70°C (200K) por efecto Peltier y Láser verde marca Spectra Physics a la longitud de onda 532,13nm. El equipo usado se encuentra ubicado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

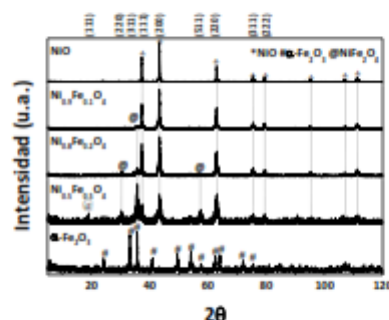
Los perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) se registraron utilizando el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, ubicado en la Facultad de Ciencias de la UNI. Los ensayos se realizaron en un rango de temperatura entre 25°C hasta 950°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla 10%NH<sub>3</sub>/He. El detector TCD fue calibrado a través de cantidades conocidas de amoniaco.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización

En el difractograma de rayos X que se muestra en la parte superior de la Figura 1, se observa unos picos presentes a ángulos (2θ) de 37; 43; 63; 76; 79 (JCPDS 4-835) [10] que son atribuidos al óxido de níquel con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. En el otro difractograma ubicado en la parte inferior de la

Figura 1, se observa la formación de picos en las posiciones angulares de 24; 33; 36; 41; 49; 54; 57; 63; 64; 72; 76 (JCPDS 33-0664) [11], que se atribuyen al óxido de hierro (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una estructura cristalina hexagonal compacta.



**Figura 1.** XRD de los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos (Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel con formación de pequeños picos asignados a la espelna de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en posiciones angulares 19; 30; 35; 57 (JCPDS 74-2081) [12]. Para determinar el tamaño de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer [13] y se seleccionó el pico más intenso de cada difractograma, que para el NiO y las muestras mixtas correspondió al plano (d<sub>200</sub>). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto a NiO indican la sustitución parcial del Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la red. La contracción del parámetro de red, observada en las muestras mixtas respecto al cristal NiO sostiene esta hipótesis (Tabla 1).

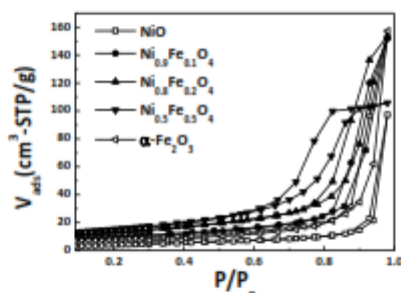
En relación con el análisis textural, se utilizó el método de Brunnauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial de las muestras (Tabla 1).

**Tabla 1.** Valores de S<sub>BET</sub>, tamaño de cristal y del parámetro de red de los catalizadores a base de óxidos simples y mixtos Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño cristalita (nm)	a (Å) parámetro de red
NiO	15	33	4,1693
Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	34	19	4,1644
Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	47	15	4,1644
Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	54	11	4,1668
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	26	-

Todas las isothermas de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> son del tipo IV atribuido a materiales micro-mesoporosos. En la mayoría de los casos los bucles de histéresis son de tipo H1, que se asocia con poros cilíndricos abiertos, con excepción de la muestra con x=0,5 que presentó un bucle de histéresis tipo H2, asociado con poros tipo cuello de botella (Figura 2). En los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> las áreas superficiales tienden a aumentar con el contenido de hierro (Tabla 1).

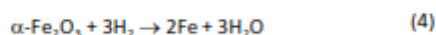
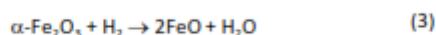
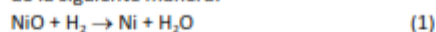
Además, se observa que en las muestras mixtas, el tamaño de cristallita presenta valores más pequeños con el enriquecimiento de Fe debido posiblemente a la formación de nuevas fases tipo espinela como se ha sugerido en el análisis XRD. Algo similar se observó en el sistema Ni-Nb [5], con la introducción del ion Nb<sup>3+</sup> más pequeño que el correspondiente a Ni<sup>2+</sup>, en consecuencia, produciendo una contracción de la red del NiO.



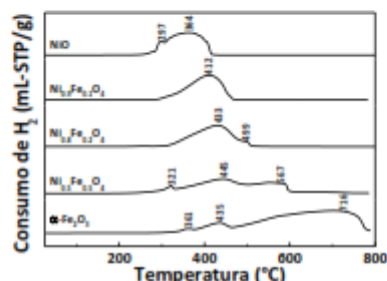
**Figura 2.** Isothermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 3 se presentan los perfiles TPR-H<sub>2</sub> y en la Tabla 2, se muestra las máximas temperaturas de reducción y los volúmenes consumidos de H<sub>2</sub> para la reducción de los catalizadores mixtos Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La reducción de NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ocurrir de la siguiente manera:



En el caso del NiO se presenta un perfil de reducción con dos picos, a 297°C y a 364°C. El correspondiente volumen consumido de H<sub>2</sub> (tabla



**Figura 3.** Perfiles TPR de los catalizadores mixtos Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2) es consistente con la reducción total del Ni<sup>2+</sup> a Ni metálico [14-16]. En el caso del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se presentan tres picos atribuidos a la reducción del α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta la espinela Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 361°C, FeO a 435°C y Fe a 716°C y esto se confirma por la relación de consumo de hidrógeno igual a 1/3 : 1: 3, para los tres óxidos mencionados. La introducción del Fe en la estructura del NiO modifica apreciablemente los perfiles de reducción del NiO con el desplazamiento del pico ancho de reducción hacia mayores temperaturas, lo que indicaría posibles cambios en la composición de las muestras.

Los volúmenes consumidos de H<sub>2</sub> de las muestras mixtas (tabla 2) fueron mayores respecto al del NiO (con excepción del catalizador equimolar), que es un indicativo que la presencia del Fe inhibe la reducción del NiO, pero promueve en los catalizadores mixtos, la formación de enlaces Ni-O-Fe, que son menos reducibles que los enlaces Ni-O-Ni. Estos resultados son indicativos de la formación de especies tipo espinela [17], confirmando los resultados del análisis XRD de la Figura 1.

**Tabla 2.** Volúmenes de H<sub>2</sub> y temperaturas de reducción de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Muestras	Temp. (°C)	Vol. H <sub>2</sub> -exp. (mL-STP/g)	Vol. H <sub>2</sub> -teo. (mL-STP/g)
NiO	364	282,9	299,8
Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	412	311,6	-
Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	433	308,1	-
Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	445	224,6	-



			46,7(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	716	302,5	140,3(FeO)
			420,8(Fe)

Los espectros Raman de los óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> se muestran en la Figura 4. El óxido de níquel (NiO) puro presenta una banda fuerte a 500 cm<sup>-1</sup> con un pequeño hombro a 410 cm<sup>-1</sup> debido a la vibración de tensión en NiO [9]. En las muestras mixtas Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>, la introducción del Fe<sup>3+</sup> a la estructura mixta ha ocasionado que el pico máximo de tensión del NiO se desplace ligeramente hasta 575 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 497 cm<sup>-1</sup>, lo que también confirma la presencia de especies mixtas en los catalizadores. El pico bien estrecho y definido a 1050 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros es correspondiente al carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [10].

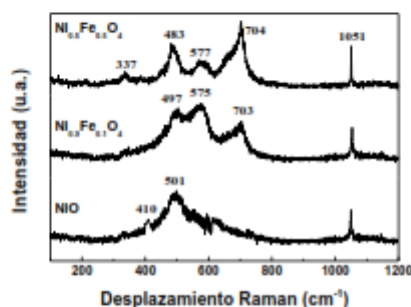


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores mixtos de Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> en comparación con correspondiente al NiO.

Los perfiles TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores se muestran en la figura 5. La naturaleza de los sitios ácidos puede ser de tipo Bronsted (ácidos débiles) o Lewis (ácidos fuertes), pero por la técnica TPD-NH<sub>3</sub> no es posible identificar el tipo de ácido [16]. En base a la temperatura, se tienen dos tipos de sitios ácidos: A a temperaturas entre 200 a 400°C y B a T > 400°C. Los sitios A y B se pueden considerar como sitios ácidos débiles y fuertes, respectivamente. Las diferencias son más acentuadas en la acidez tipo B. Se observa de la figura 5, que las muestras mixtas con bajas concentraciones de Fe presentan un pico ancho similar al del NiO, aunque los valores obtenidos en la tabla 3 son bastante menores. Los sitios ácidos B disminuyen en las muestras Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> respecto al del NiO, exceptuando Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub>, que además muestra dos picos

anchos, a 589 y 562, debido posiblemente al mayor contenido de Fe en su composición. En general, las muestras mixtas mostraron menor acidez total que podría ser un factor contribuyente importante en la selectividad de las muestras mixtas, considerando el efecto del Fe<sup>+3</sup> sobre el Ni<sup>2+</sup> estructural que ocasiona el consumo de O<sup>-</sup> de naturaleza electrofílica, generalmente más activo en la oxidación total de etano a CO<sub>2</sub> y aumentando el oxígeno nucleofílico, más selectivo a la oxidación parcial a etileno [5]. Las muestras mixtas con x=0,8 y 0,9 son las que tuvieron menor acidez por m<sup>2</sup> y fueron las más selectivas a etileno.

Tabla 3. Acidez total de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Muestras	Sitios ácidos Total	Acidez Total/S <sub>BET</sub>
NiO	43	2,9
Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	23	0,7
Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	19	0,4
Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	112	2,0
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	6,7

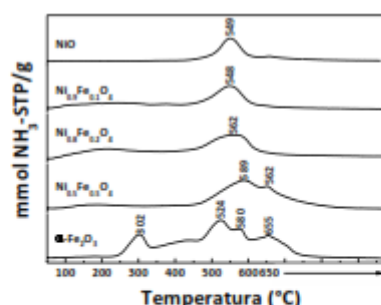


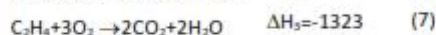
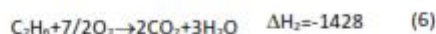
Figura 5. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de las muestras de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2. Actividad catalítica

Para la producción de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo (diámetro interno de 13mm y 40cm de longitud), que tiene incorporado un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 400 mg de catalizador, mezclado con 800 mg de cuarzo en polvo para evitar los puntos calientes. Todos los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> se

tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150µm). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 99%N<sub>2</sub> UHP, 5%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y 0,5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>.

El flujo total de la alimentación de los gases fue 50mL/min a una relación W/F = 0.48 g<sub>s</sub>/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). El rango de temperaturas ensayado en el reactor fue de 250°C hasta 400°C. Para la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que consiste en la oxidación total del etano [16]:



Las unidades de las entalpías son kJ/mol.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbopack B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO<sub>2</sub>). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O<sub>2</sub> en la primera reacción con una relación etano: O<sub>2</sub> de 1:1. Se trabajó además con una trampa condensadora ubicada después del reactor para atrapar el vapor de agua formada en la reacción y evitar su detección con el TCD.

**3.2.1. Cálculos de conversión y selectividad para la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano**

La conversión y selectividad fueron calculadas mediante las siguientes expresiones [18]:

$$\text{Conversión} = \frac{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}{2[C_2H_6]_0} \quad (8)$$

$$\text{Selectividad} = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]} \quad (9)$$

Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los productos mayoritarios detectados en todos los catalizadores.

Mediante un balance de carbonos se encontró que las pérdidas de carbono observados en este trabajo no superaron el 5%.

En la Figura 6 se presentan las conversiones de los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, como puede observarse todos los catalizadores mixtos aumentaron su actividad con la temperatura. A la temperatura de 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente: Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> = Ni<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>O<sub>4</sub> > α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La conversión obtenida se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la estructura cúbica compacta de espinela formada, que ha permitido la formación de sitios activos superficiales [19].

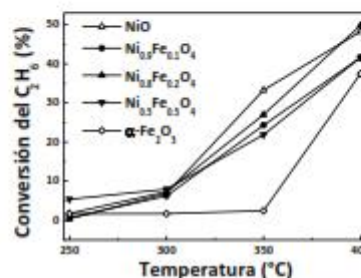
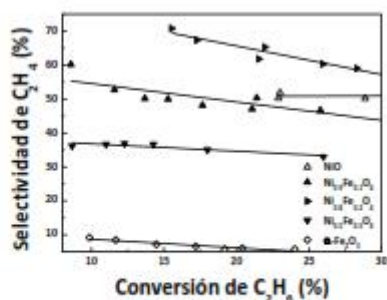


Figura 6. Conversión del etano en función de la temperatura de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

El requerimiento más importante para los mejores catalizadores es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionado con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F desde 0,12 hasta 1.20 g<sub>s</sub>/mL, para obtener la mejor relación actividad - selectividad. En la Figura 7 se puede observar que la selectividad varía con la conversión. En la Tabla 4 se observa que el catalizador Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> obtuvo a 300°C una selectividad de 84,2% con una conversión de 7,6% y a 350 °C la conversión aumentó a 28% pero con una selectividad de 68,7%. El catalizador Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> tuvo también a 350°C una alta selectividad (64%) y conversión (26,4%).

Las mejores selectividades de los catalizadores mixtos (x=0,8 y 0,9) en comparación con las muestras de óxidos simples se debió probablemente a la mejor superficie específica y más bajas magnitudes de tamaño de cristalita que modificó la distribución de las especies de Ni superficiales que favoreció una menor reducibilidad que el NiO y posiblemente a una baja presencia de especies de oxígeno electrofílico, como lo sugieren también algunos autores [16].



**Figura 7.** Selectividad del etano como una función de la conversión del etano de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabla 4.** Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 gs/mL, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1.

Muestras	300°C		350°C	
	X (%)	S (%)	X (%)	S (%)
NiO	7,2	41,5	33,0	33,8
Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	6,7	74,9	26,4	64,0
Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	7,6	84,2	28,0	68,7
Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	7,3	33,5	21,2	52,7
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	5,5	3,5	32,1

Las variables X (%) y S (%) de la tabla 4 son conversión y selectividad, respectivamente.

#### 4. Conclusiones

1.- Se prepararon catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (para x=0,8 y para x=0,9) preparados por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M. Se obtuvieron a 350°C selectividades de 68,7% y 64% con una conversión de 28% y 26,4% para Ni<sub>0,80</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente, variando la relación W/F desde 0.12 hasta 1.20 gs/mL. La mayor conversión se logró a 350°C en las muestras mixtas, esto posiblemente se deba

a las mejores superficies de las especies mixtas respecto a las muestras simples y la posible presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas, que favoreció el contacto gas-sólido.

2.- La máxima selectividad a etileno fue de 84% con una conversión de 7,6%, que se obtuvo con Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> a 300 °C, debido probablemente a una menor capacidad de reducibilidad y la posible presencia de sitios ácidos preferenciales que inhibieron la abundancia de oxígeno electrofílico.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (INNOVATE PERU CONVENIO n° 229-FINCYT-IA-2013), al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima-Perú (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo. Además, una mención especial al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química –UNL Santa Fe, Argentina, por la estancia de investigación concedida a Mario Hurtado Cotillo.

#### 6. Referencias

1. L. Leung, G.P. Jenkins. *Energ. Policy* 74 (2014) 643-645.
2. B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández. *Catal. Today* 180 (2012) 51-58.
3. J.P. Bortolozzi., T. Weiss, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla. *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 343-352.
4. C.A. Gärtner C.A., A.C. Van Veen, J.A. Lercher. *Chem.Cat.Chem.*5 (2013) 1-23.
5. E. Heracleous, A.A. Lemonidou. *J. Catal.* 270 (2010) 67-75.
6. L- Xu, X. Lin, Y. Xi, *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 254-260.
7. J. Landon, E. Demeter. *ACS Catalysis.* 2 (2012) 1793-1801.
8. B. Beverskog, I. Puigdomenech. C, *Corros. Sci.* 39 (1997) 969-980.
9. X. Lin, C.A. Hoel, W.M.H. Sachtler, K.R. Poepelmeier., E. Weitz. *J. Catal.* 265 (2009) 54-62.
10. A. Khalil, R. Hashaikh. *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1333-1342.

- 11.M. Shahpari, A. Behjat, M. Khajaminian. *Sol. Energy* 119 (2015) 45-53.
- 12.S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu D. Carnahan. *Ceram. Inter.* 39 (2013) 4105-4111.
- 13.A. W. Burton, K. Ong, T. Rea. *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 75-90.
- 14.P.A. Webb, C. Orr; contributors Camp R. W., Olivier J. P., Yunes S., Analytical methods in fine particle technology, Norcross: Micromeritics 1997.
- 15.P. Malet, A. Caballero. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.* 84 (1988) 2369-2375.
- 16.B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto. *J. Catal.* 295 (2012) 104-114.
- 17.Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A. Lemonidou. *Appl. Catal. A* 47 (2014) 107-117.
- 18.J.P. Bortolozzi, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla. *Appl. Catal. A* 452 (2013) 179-188.
- 19.M.L. Rodriguez, D.E. Ardissonne, E. López. *Ind. Eng. Chem, Res.* 50 (2011) 2690-2697.

**A.8. Certificado de exposición oral al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016] Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano”.**

 **CICat 2016** 18 - 23 de septiembre de 2016  
Radisson Hotel Montevideo - Uruguay

 **XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis**

 **ASOCA**



**Comité Organizador**

**Presidente:** Dra. Ana María Cantera  
**Vicepresidente:** Dr. Juan Bussi  
**Secretario:** Dr. Jorge Castiglioni

**Vocales:**  
Dra. Andrea De León  
Dca. Carolina de los Santos  
Ing. Quím. Jorge De Vivo  
Dca. Mauricio Mússio  
MSc.A. Camiña Reyes  
Lic. Diego Vialto  
Lic. Santiago Veiga  
Lic. Carolina Villadóniga

**Colaboradores:**  
Ing. Alim. Eloísa Arrarte  
Q.F. Miriam Barros  
B.Sc. Ana Claudia Pina  
Dca. Angie Quededo

**Comité Científico**

**Presidente:** Dr. Jorge Castiglioni

**Miembros del Comité Científico**  
Dr. Carlos Apesteguía (Argentina)  
Dr. Daniel E. Damiani (Argentina)  
Dr. Eduardo R. Herrero (Argentina)  
Dr. Dilson Cardoso (Brasil)  
Dr. Eduardo Fababelli Souza Aguiar (Brasil)  
Dra. Maria Rangel (Brasil)  
Dra. Gina Pechó (Chile)  
Dr. Néstor Guillermo Escalona (Chile)  
Dr. Paulo Araya Figueroa (Chile)  
Dra. Alda Luz Villa (Colombia)  
Dr. Fariel Mondragón Pérez (Colombia)  
Dra. Sonia A. Giraldo (Colombia)  
Dr. Rafael López Cordero (Cuba)  
Dr. Victor M. Villalba Aguiar (Cuba)  
Dr. Enrique Sastre (España)  
Dr. José Antonio Odrózzola Gordon (España)  
Dr. Vicente Cortés (España)  
Dr. Gustavo Fuentes (México)  
Dr. José Antonio de los Reyes (México)  
Dra. Nancy Coronado Martín Guaregua (México)  
Dr. Gino Picasso (Perú)  
Dra. María Rosario Sun Koo (Perú)  
Dra. Isabel María de Figueiredo Ligero da Fonseca (Portugal)  
Dr. José Luis Figueiredo (Portugal)  
Dra. Maria Filipa Gomes Ribeiro (Portugal)  
Dra. Ana Cantera (Uruguay)  
Dr. Juan Bussi (Uruguay)  
Dra. Carolina Pfaff (Venezuela)  
Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa (Venezuela)

**Secretaría**

 **CR**

Montevideo, CP 11000 - Uruguay  
Teléfono: (598) 2616 0600  
info@cicat2016.org  
ciocat2016@congreso-ciccat.org

20-1-09 00  
136

**Se deja constancia que el trabajo:**

**Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano (#O\_9\_276)**

**cuyos autores son:**

Hurtado Cotillo, Mario Martín<sup>1</sup>; Picasso Escobar, Gino<sup>1</sup>; Sun Koo, María del Rosario<sup>2</sup>

1 - Universidad Nacional de Ingeniería. 2 - Pontificia Universidad Católica del Perú.

**fue presentado por:**

Hurtado Cotillo, Mario Martín

**en la modalidad de**

**Oral**

**en el XXV Congreso CICat.**

  
**Dr. Juan Bussi**  
Vicepresidente

  
**Dr. Jorge Castiglioni**  
Secretario

  
**Dra. Ana María Cantera**  
Presidente

**Montevideo, 23 de septiembre de 2016**

[www.cicat2016.org](http://www.cicat2016.org)

**A.9. Trabajo presentado al Congreso Mundial de la IUPAC 46° 9 al 14 de julio, 2017| Sao Paulo, Brasil titulada: “Catalysts based on mixed oxides nickel (II) and iron (III) supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation. Preparation and kinetic study”.**



[Questions?](#)

Dear MARIO MARTIN HURTADO COTILLO,

It is our pleasure to inform you that your abstract has been selected for a Poster presentation at the 46th IUPAC World Chemistry Congress in São Paulo, Brasil. Please be aware that for your presentation to be maintained as a Poster presentation and to be published in the program, your registration and payment for this conference must be received before 9th April, 2017.

REGISTRATION: <http://www.iupac2017.org/registration.php>

**IMPORTANT DATES**

Deadline for early bird the registration: 26th March 2017

Registration deadline for presentation(s): 9th April 2017

(Presentations without a registered speaker or Poster presenter will be cancelled and removed from the program on 12th April 2017)

Conference begins: 9th July 2017

**THE REGULAR AND STUDENT REGISTRATION FEES INCLUDE:**

- Printed Program
- Downloadable program APP for smartphones and tablets (iPad, iPhone and Android)
- Admission to both oral and poster sessions
- Refreshments during breaks

**VISITOR VISA**

Please refer to Bureau of Consular Affairs, Ministry of Immigration of the Brasil for further information regarding to the VISA application to the Brasil ( [www.itamaraty.gov.br/en](http://www.itamaraty.gov.br/en). )

**ACCOMMODATION**

Book your accommodation through the conference partnering agency using the following link:

[www.hardytours.com.br](http://www.hardytours.com.br)

Visit our website for more information: <http://www.iupac2017.org/>

If you have any problems do not hesitate to contact us.

We look forward to welcoming you in São Paulo.

With best wishes,

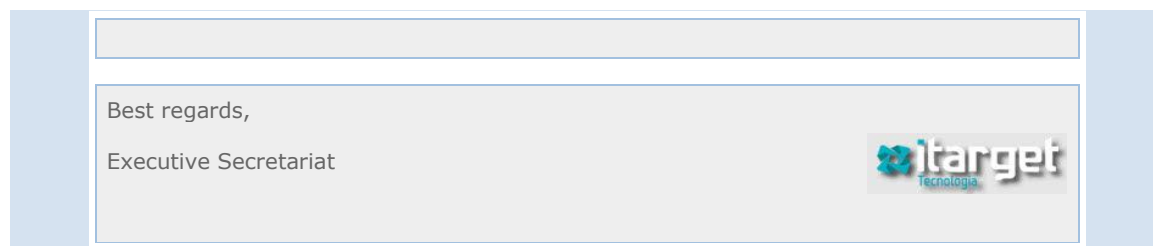
IUPAC organization team

Please find below the confirmation for your abstract(s) submitted to the IUPAC 2017.

Registration	Title	Submitted
1204	CATALYSTS BASED ON MIXED OXIDES NICKEL (II) AND IRON (III) SUPPORTED ON $\gamma$ -AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION (ODH) OF ETHANE. PREPARATION AND KINETIC STUDY	08/01/2017
MARIO MARTIN HURTADO COTILLO <sup>1</sup> ; ANA PAREDES DOIG <sup>1</sup> ; GINO PICASSO <sup>1</sup> ; ROSARIO SUN KOU <sup>2</sup> . 1.NATIONAL UNIVERSITY OF ENGINEERING, LIMA - PERU; 2.PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF PERU, LIMA - PERU.		

**If you want to see your abstract, please access the link below and type in the given code and Password.**

[ACCESS](#)



## **Catalysts based on mixed oxides nickel (II) and iron (III) supported on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane. Preparation and kinetic study**

Mario Hurtado Cotillo<sup>1</sup>, Ana Paredes Doig<sup>1</sup>, Gino Picasso<sup>1</sup>, Rosario Sun Kou<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Physical Chemistry Research, Faculty of Sciences, National University of Engineering, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Lima 25, Peru

<sup>2</sup>Department of Sciences, Chemistry Section, Pontifical Catholic University of Peru, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Peru

*mhurtadocotillo@gmail.com*

The catalysts based on bulk simple (NiO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and mixed oxides Ni <sub>$\alpha$</sub> Fe<sub>1- $\alpha$</sub> O<sub>x</sub> ( $\alpha$ =0.8, 0.9) were prepared by the coprecipitation method<sup>1</sup> and supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via simple impregnation wetness for ODH of ethane. The mixed samples showed higher surfaces than simple ones, the presence of spinels detected by XRD and Raman, label and intermediate acidic sites according to TPD-NH<sub>3</sub>, and the intermediate surface reducing species studied by TPR-H<sub>2</sub>. The testing of catalysts was performed in a fixed bed reactor at 400 °C. The supported sample Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented the best activity, selectivity and yield to ethylene (table 1) due to multifactor effect of high surface, controlled quantity of acidic sites and the doped effect of Fe<sup>3+</sup> in the surface structure framework analysed by XPS technique.

**Table 1.** Physicochemical properties, conversion (X), selectivity (S) and yield (Y) to ethylene of prepared samples at 400 °C and the relation of W/F variable.

Catalyst	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	T <sub>reduction</sub> °C	Acid Total/m <sup>2</sup>	Ni/Fe by XPS	400 °C		
					X (%)	S (%)	Y (%)
NiO	15	364	2.5	$\infty$	48.2	49.0	23.6
Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub>	47	433	0.4	13	49.8	53.0	26.4
Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	249	461	0.1	122	44.3	61.1	27.1
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	716	1.2	0	37.5	8.6	3.2

A kinetic approach was also performed with the sample Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at pseudo-differential conditions, testing different kinetic models according to potential, Mars-

Krevelen and Langmuir Hinshelwood mechanisms The experiments were made modifying the concentration of one reactant and the other constant (table 2). As is observed, the presence of ethane seemed to have much more kinetic control than oxygen.

**Table 2.** Parameters of kinetic model of Mars-Krevelen mechanism.

Parameter	[O <sub>2</sub> ] variable	[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] variable
	Mars-Van Krevelen	Mars-Van Krevelen
MSC	2.759	5.271
R <sup>2</sup>	0.9578	0.9963
$k_{MVK}$ (ppmxs)×10 <sup>-6</sup>	3.74	866
$E_{MVK}$ (kJ/mol)	560	233
$k'_{MVK}$ (ppmxs)	118.8	5.93×10 <sup>-4</sup>
$E'_{MVK}$ (kJ/mol)	74.6	-15.1

The Mars-Van Krevelen mechanism fixed quite well experimental data due to the preference nucleophilic oxygen sites verified by TPD/O<sub>2</sub> and confirmed by literature<sup>2</sup>:

$$\frac{1}{-r_{C_2H_6}} = \frac{1}{k_{MVK}} + \frac{1}{k'_{MVK} \cdot C_{C_2H_6}} \quad (1)$$

Where,  $k_{MVK}$  and  $k'_{MVK}$  are considered as Arrhenius type constants.

#### References

1. Smoláková, L. et al. (2013). Precursors of active Ni species in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(10): pp. 1905-1913.
2. Gamaliel Che-Galicia et al. (2014). Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system, *Chemical Engineering Journal* 252: pp.75–88.



“Catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportadas sobre  $TiO_2$  y  $\gamma-Al_2O_3$  para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

**A.10. Artículo presentado a la Revista de la Sociedad Química del Perú, mayo 2017, titulada “CATALIZADORES BASADOS EN  $Ni_xFe_{1-x}O_4$  PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”.**

## **CATALIZADORES BASADOS EN Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO**

Mario Hurtado Cotillo<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a\*</sup>, Rosario Sun-Kou<sup>b</sup>

### **RESUMEN**

Se prepararon catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,5 a 0,9) por coprecipitación para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), sorción de N<sub>2</sub> (método BET), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia láser Raman (LRS). La reacción deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano se realizó en un reactor de lecho fijo para una relación constante W/F de 0,48 g.s/mL. La sustitución parcial del Ni<sup>+2</sup> por Fe<sup>+3</sup> en la red produjo la formación de espinelas, como se observó por el análisis XRD y que condujo a un aumento apreciable de la superficie específica, menor tamaño de poro y de la cristalita, respecto a las muestras simples (NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La selectividad a etileno mejoró sustancialmente en el rango de temperaturas de 250 a 400°C, considerando que etileno y CO<sub>2</sub> fueron los productos finales. La máxima selectividad a etileno fue de 84% que se obtuvo con la muestra Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> a 300 °C como consecuencia de una acción conjunta de la mayor superficie respecto a la correspondiente a los óxidos simples, la tendencia de disminuir su temperatura de reducción al aumentar la composición de Ni en las muestras mixtas y la presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas, cuya detección fue confirmada por los espectros Raman.

**Palabras claves:** catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, ODH del etano, selectividad a etileno.

### **ABSTRACT**

Catalysts based on mixed oxide of type Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,5 a 0,9) were prepared by coprecipitation for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N<sub>2</sub> (BET's method), temperature programmed reduction (TPR) and laser Raman spectroscopy (LRS). The ODH of ethane has been performed in a fixed bed reactor for a constant W/F ratio of 0.48 g.s/mL. The substitution of introduction of Ni<sup>+2</sup> by Fe<sup>+3</sup> into NiO framework allowed the formation of spinels detected by XRD analysis, dealing to a substantial increasing of specific surface, lesser pore and crystallite size compared with the values corresponding to simples samples (NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The selectivity improved drastically at temperatures ranging from 250 to 400°C, taking into count that CO<sub>2</sub> and ethylene were the final products. The maximum selectivity to ethylene was 84% which was obtained with samples Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> at 300 °C as a consequence of multifactor contribution of higher surface area in relation to simple samples, major tendency to decrease the reduction temperature with the enrichment of Ni in the mixed composition and the presence of spinel species in crystal structures which were detected by Raman spectra.

**Keywords:** catalysts Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, ODH of ethane, selectivity to ethylene.

## INTRODUCCIÓN

El gas de Camisea es una de las reservas de gas natural más importantes de Latinoamérica desde su comercialización en el año 2004. Esta reserva de gas natural tiene el 10% de etano, además el volumen de la reserva del gas natural es aproximadamente de 4,20 trillones de pies cúbicos<sup>1</sup>. Por otro lado, el etileno es una fuente importante de materia prima para la industria petroquímica<sup>2</sup>, y de otros numerosos procesos químicos y productos de alto valor económico, a esto se suma que tiene un mayor precio relativo respecto al etano. Entre los productos que se obtienen a partir del etileno podemos mencionar a los polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etano y otros productos<sup>3</sup>.

A diferencia del craqueo del etano que presenta una serie de desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque<sup>3-4</sup>, la reacción de deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano, es una buena alternativa para la producción de etileno, sobre todo a partir del gas de Camisea<sup>1</sup>.

Los trabajos realizados sobre la reacción ODH del etano usando diferentes catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Me (Me=Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb y Ta) han mostrado que se obtienen conversiones en el rango de 2% (óxidos de Ni-Ti-O) hasta 66% (óxidos de Ni-Nb-O) a 400°C, así como selectividades a etileno hasta del 90% con catalizadores a base de Ni-Nb-O<sup>5</sup>. Por otro lado, los catalizadores basados en hierro soportados sobre alúmina preparados por deposición en fase vapor han presentado una buena eficiencia para la deshidrogenación oxidativa del etano<sup>6</sup>. Los sistemas mixtos de Ni-Me, respecto a las muestras simples, mostraron mejores actividades debido a la presencia de mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuyó a la formación de especies de espinela y sitios ácidos superficiales<sup>5-6</sup>.

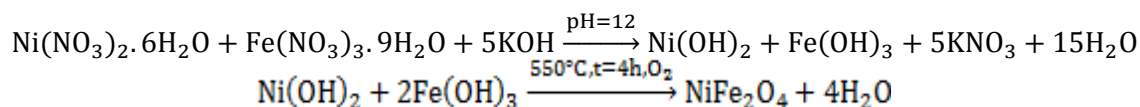
En este trabajo, se muestran los primeros resultados, obtenidos por nuestro grupo, en la reacción ODH del etano utilizando catalizadores basados en óxidos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0,5 a 0,9), preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en el rango de temperaturas de 250 hasta 400°C con una relación constante de peso-flujo W/F = 0,48g.s/mL, con el objeto de explorar los mecanismos de activación de los catalizadores en diferentes condiciones<sup>7</sup>. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable W/F de 0,12 a 1,2 g.s/mL a una temperatura constante de 350°C, con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

## PARTE EXPERIMENTAL

### **Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.**

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99% EMSURE MERCK), nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 99% EMSURE MERCK) e hidróxido de potasio puro (MERCK), usando como solvente el agua desionizada (MiliQ).

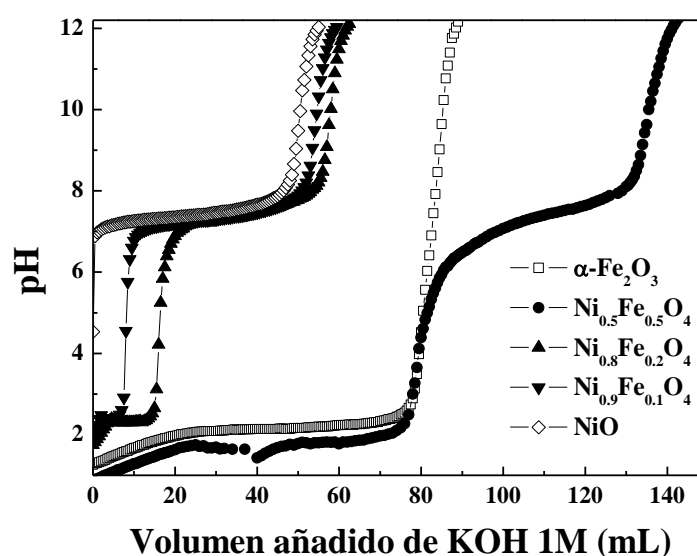
Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de  $x = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$  (Tabla 1), con un volumen total de 100 mL. Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes. La solución se mantuvo en agitación durante la adición del agente precipitante hasta alcanzar un  $\text{pH} = 12$ . La muestra resultante se secó en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 h. Al cabo de ese tiempo, se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 h con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>7</sup>. Las reacciones correspondientes al proceso son las siguientes<sup>7-9</sup>:



Se graficaron los valores de pH en función del volumen añadido del agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos (Figura 1); las curvas obtenidas presentaron 2 puntos de inflexión a:  $\text{pH} = 4$  y  $\text{pH} = 10$  que se asoció con la precipitación de los hidróxidos  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Como se observa de la Figura 1, a un  $\text{pH} = 12$  todos los hidróxidos metálicos precipitaron.

**Tabla 1.** Preparación de los óxidos mixtos de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$

x	Ni (0,25M)-Fe (0,25M) 100 mL		Masa de la sal		Agente Precipitante
	Ni (moles)	Fe (moles)	Ni (g)	Fe (g)	KOH 1M (mL)
0	0	0,025	---	10,0962	75
0,9	0,003	0,023	0,7268	9,0866	73
0,8	0,005	0,020	1,4536	8,0769	70
0,5	0,025	0,025	7,2681	10,0962	125
1,0	0,025	0	7,2681	---	50



**Figura 1.** Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de KOH 1M.

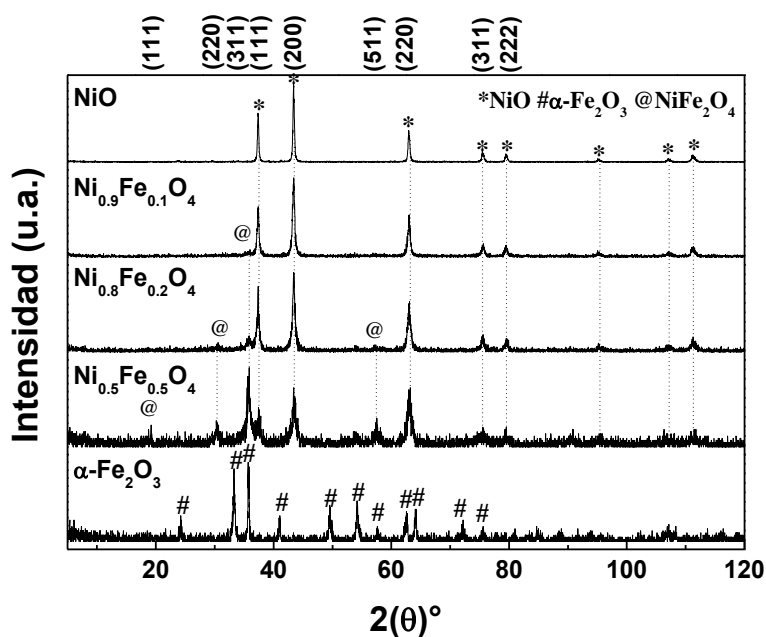
## RESULTADOS y DISCUSIÓN

### A.- Caracterización de los catalizadores.

#### 1.- Análisis por difracción de rayos X (XRD).

Para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA, ubicado en el Laboratorio de rayos X de INGEMMET. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK $\alpha$  del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido (2 $\theta$ ) entre 10° y 120° a una velocidad de 0,02 °/s.

Los difractogramas de rayos X de la Figura 2 mostraron los picos bien definidos en los siguientes ángulos (2 $\theta$ ): 37,3; 43,4; 63,0; 75,5; 79,5, los cuales se corresponden con el óxido de níquel (NiO) con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (JCPDS 4-835)<sup>10</sup> y al óxido de hierro ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), correspondiente a la estructura cristalina hexagonal compacta, cuyos picos aparecen a valores 2 $\theta$  de: 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)<sup>11</sup>.



**Figura 2.** XRD de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos puros NiO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos (Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel, con formación de pequeños picos asignados a la espinela de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en posiciones angulares 2 $\theta$  de: 19,2; 30,5; 35,7; 57,5<sup>12</sup>. Para determinar el tamaño de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{hkl})} \quad (1)$$

Donde,  $\beta_s$  es el tamaño de la cristalita,  $K$  es una magnitud adimensional cercana a 0,9 (factor de forma del cristal),  $T$  es el ancho medio del pico en radianes y  $\lambda$  es la longitud de onda

de los rayos X<sup>13</sup>. Para determinar el tamaño de cristalita se ha seleccionado el pico más intenso de cada difractograma, que para NiO y las muestras mixtas correspondió al plano (200). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto al NiO indican la sustitución parcial del Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>+3</sup> en la red. La contracción del parámetro de red, observada en las muestras mixtas respecto al cristal NiO sostiene esta hipótesis (Tabla 2).

## **2.- Caracterización por sorción de N<sub>2</sub> (Método BET).**

Para la medición de la superficie específica se utilizó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (LABINFIS-UNI). Se utilizó N<sub>2</sub> como gas de análisis (gas N<sub>2</sub>, 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS), con punto de ebullición a -195,79 °C como refrigerante para la condensación del N<sub>2</sub>.

El área BET se calculó en el rango de presiones P/P<sub>0</sub> entre 0,05 a 0,33 que se corresponde a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS, con un total de 50 puntos en el rango:  $0,09 \leq P/P_0 \leq 0,98$  y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C.

El método utilizado para calcular el área superficial de las muestras es el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) según la ecuación (2).

$$\frac{p/p_0}{V_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p/p_0}{V_m c} \quad (2)$$

Donde  $V_a$  es el volumen adsorbido a una presión  $p$ ;  $V_m$  es el volumen adsorbido en la monocapa;  $p_0$  es la presión de saturación del N<sub>2</sub>;  $c$  es una constante relacionada con el calor de adsorción<sup>14</sup>.

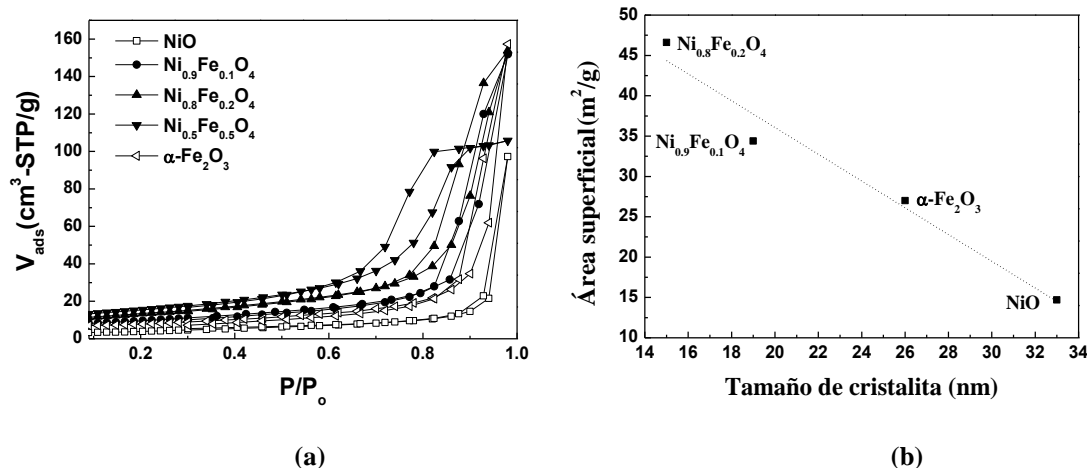
El tratamiento desarrollado por BET, desde el punto de vista cinético, se centra en el proceso de intercambio entre las moléculas en la fase gaseosa y las moléculas adsorbidas. El cálculo de la superficie microporosa se realizó mediante el método t-plot, a partir de la dependencia lineal del volumen adsorbido de N<sub>2</sub> en función del espesor correspondiente a una monocapa, calculada por la ecuación de Harkins y Jura<sup>14</sup>. La superficie mesoporosa se calculó por la diferencia del área total con la correspondiente a la superficie microporosa. El tamaño de poro se evaluó por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la Tabla 2 se presentan los resultados texturales y estructurales:  $S_{BET}$ , área micro y mesoporosa, tamaño de poro y de la cristalita de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Todas las isotermas son del tipo IV correspondiente a materiales micro-mesoporosos, y los bucles de histéresis son de tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos abiertos, con excepción de la muestra con  $x=0,5$ , que presentó poros con forma de cuello de botella (Figura 3a). Se observa que, las áreas superficiales totales y los correspondientes a la micro y mesoporosidad tienden a aumentar con el contenido de hierro (tabla 2). Además, se observa que en las muestras mixtas, el tamaño de poro y cristalita presentan valores similares que no varían sustancialmente con la composición Ni/Fe, debido posiblemente a que la estructura cristalina en los óxidos mixtos no se ha modificado respecto al NiO. El valor del tamaño

de la cristalita ha presentado buena correlación con la correspondiente superficie específica (Figura 3b).

**Tabla 2.** Parámetros texturales y estructurales de los catalizadores a base de óxidos puros y mixtos Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

Muestras	Composición x=Ni/(Ni+Fe) por EDS*	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño poro (nm)	Tamaño cristalita (nm)	a (Å) parámetro de red
NiO	Óxido puro	15	0	15	30	33	4,1685
Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	0.91	34	3	31	18	19	4,1666
Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	0.82	47	7	40	15	15	4,1648
Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	0.52	54	8	46	80	19	4,1666
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido puro	27	7	20	22	26	---

\*Determinado por espectroscopía de energía dispersiva



**Figura 3.** Isothermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos puros NiO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) y dependencia del tamaño de cristalita con el área superficial (b).

### 3.- Análisis por reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica consiste esencialmente en la reducción de una especie metálica (M) mediante una corriente gaseosa reductora durante un calentamiento programado. En general, el gas reductor es el hidrógeno diluido en nitrógeno (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). La información química se obtiene analizando la variación de concentración del H<sub>2</sub>, como consecuencia del proceso de reducción. El equipo utilizado fue un Micromeritics ChemiSorb 2720, ubicado en LABINFIS-UNI, con un programador de temperatura que alcanza hasta un valor límite de 1100°C.

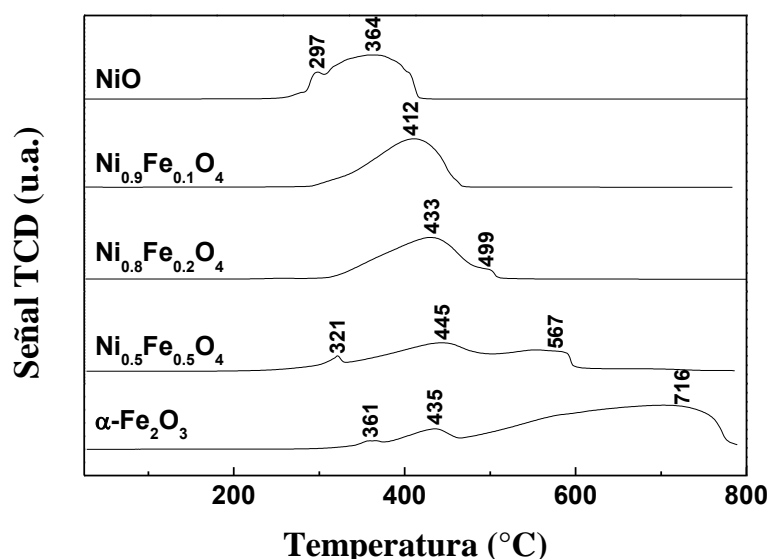
Para lograr reducir los catalizadores con la mezcla gaseosa reductora (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), se realizó un cálculo previo para garantizar que en los termogramas TPR se obtuvieran los picos bien definidos. Cinéticamente, los procesos de reducción se pueden considerar como una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno. Si p es el factor de conversión térmica<sup>15</sup>, entonces:

$$P = \frac{\beta S_o}{FC_o} \quad (3)$$

Donde, S<sub>o</sub> es el número de moles de las especies reducibles ( $\mu$ mol), C<sub>o</sub> es la concentración del gas reductor H<sub>2</sub> ( $\mu$ mol.cm<sup>-3</sup>), F es el flujo de la mezcla reductora 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>/min)

y β denota la rampa de calentamiento (°C/min)<sup>15</sup>. Los ensayos de calibración se realizaron a fin de establecer con exactitud las etapas térmicas de reducción (picos de reducción), usando para ello óxido de Ag como agente reductor; de esta manera, se determinó el factor térmico óptimo p que permitió maximizar los picos con una buena resolución.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un rango de temperatura de 25°C hasta 800°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y con un flujo de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 25 mL/min. En la Figura 4 se presentan los termogramas TPR y en la Tabla 3 se muestran las temperaturas máximas de reducción y los correspondientes volúmenes consumidos de H<sub>2</sub>, para la reducción de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples puros NiO y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



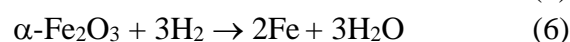
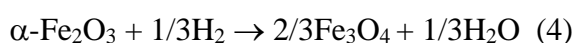
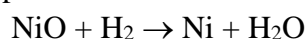
**Figura 4.** Termogramas TPR de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples puros.

**Tabla 3.** Propiedades reductoras de los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> y de los óxidos simples puros.

Muestras	Composición x=Ni/(Ni+Fe) por EDS*	Masa de muestra (mg)	Temperatura (°C)	Volumen de H <sub>2</sub> -exp. (mL-STP/g)	Volumen de H <sub>2</sub> -teo. (mL-STP/g)
NiO	Óxido puro	74,2	364	282,9	299,8
Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	0.91	51,7	412	311,6	-
Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	0.82	51,1	433	308,1	-
Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	0.52	63,2	445	224,6	-
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido puro	51,0	716	302,5	46,7 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) 140,3 (FeO) 420,8 (Fe)

\*Determinado por espectroscopía de energía dispersiva

La reducción de NiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produce de acuerdo con las siguientes reacciones:

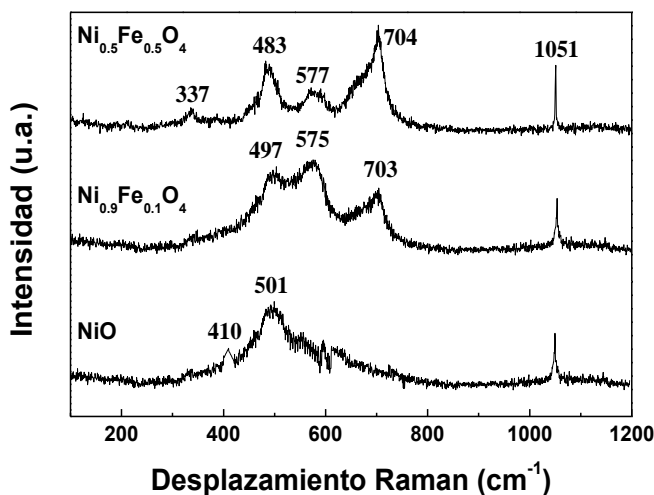




En el caso del NiO, se presenta una reducción con dos picos de reducción, a 297°C y a 364°C, que es consistente con la reducción del Ni<sup>2+</sup> (o Ni<sup>3+</sup>) a Ni metálico<sup>16</sup>. En el caso del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se presentan tres picos de reducción atribuidos a la reducción del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta la espinela Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 361°C, FeO a 435°C y Fe a 716°C, que se confirma por la relación de consumo de hidrógeno igual a 1/3 : 1: 3 para los 3 óxidos mencionados. La sustitución del Ni<sup>2+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la estructura del NiO ocasiona el desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, que es un indicativo que los óxidos mixtos de Fe-Ni no constituyen una segregación física sino más bien un sistema mixto, confirmando los resultados del análisis XRD de la Figura 1. Adicionalmente, los cálculos cuantitativos realizados del volumen de H<sub>2</sub> en condiciones normales y por gramo de muestra, para la reducción de los óxidos mixtos (no mostrado), no corresponden a la formación de óxidos simples de Ni o Fe en un estado de oxidación en particular, sino más bien a la formación de una fase mixta, verificando la hipótesis de la formación de un óxido mixto de Ni-Fe.

#### 4.- Espectroscopia Láser Raman (LRS)

Para los análisis, el equipo LRS utilizado fue Horiba-Jobin Yvon modelo LabRam, acoplado a un microscopio con focal marca Olympus, con 100X de aumento máximo, detector: dispositivo de carga acoplada (CCD) enfriado a -70°C (200K) por efecto Peltier y Láser: verde, de estado sólido marca Spectra Physics longitud de onda 532,13 nm. El equipo usado se encuentra ubicado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina. Los espectros se registraron en la zona desde 100 hasta 2000 cm<sup>-1</sup>. El aumento utilizado en el microscopio óptico para la adquisición de datos fue de 50 a 100 X. La potencia del láser se fijó en 30 mW. Los espectros Raman de los óxidos mixtos de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Espectros Raman de los catalizadores mixtos de Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> en comparación con correspondiente al NiO.

El óxido de níquel (NiO) puro presentó una banda intensa a 500 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 410 cm<sup>-1</sup> debido a la vibración de tensión en NiO<sup>9</sup>. En las muestras mixtas Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> y Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, la sustitución del Ni<sup>2+</sup> por el Fe<sup>3+</sup> motivó que el pico de tensión del NiO se desplace hasta 575 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 497 cm<sup>-1</sup>, que también confirma la presencia de

especies mixtas en los catalizadores. El pico bien definido a 1051 cm<sup>-1</sup>, que se presenta en los espectros de todas las muestras, es atribuido al carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>10</sup>.

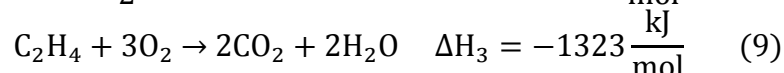
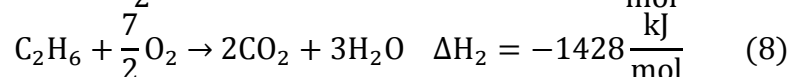
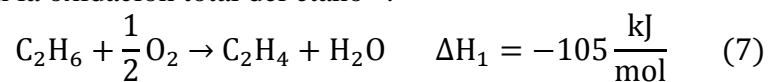
## **B.- Evaluación catalítica del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano de los óxidos simples puros y mixtos.**

### **Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano**

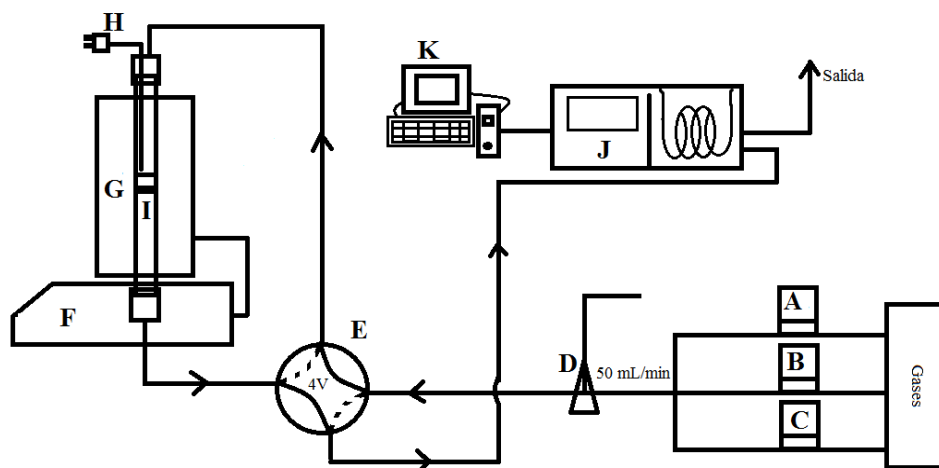
En la figura 6 se muestra el equipo utilizado para la producción de etileno a partir de etano donde: A, B y C son los gases de alimentación: nitrógeno (99% N<sub>2</sub> UHP), oxígeno (0,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y etano (0,5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>), respectivamente; D y E son las válvulas de 2 y 4 vías, respectivamente. En una de las salidas de la válvula D, se mide el caudal de la alimentación, y la válvula E permite ingresar la alimentación hacia el reactor o hacia el cromatógrafo; F y G corresponden al programador de temperatura y el horno, respectivamente; H es el termopar que permite medir la temperatura en la muestra; I es el reactor de cuarzo; J es el cromatógrafo de gases y K es la computadora que almacena los datos obtenidos en el análisis.

La actividad catalítica de la deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un reactor de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Todos los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150  $\mu$ m), el cual se usó como diluyente térmico con una relación en peso 2:1. El flujo total de la alimentación de los gases fue 50 mL/min con una relación W/F = 0,48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). La masa utilizada de catalizador fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 250°C hasta 400°C en el reactor.

En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que consiste en la oxidación total del etano<sup>17</sup>:



Los productos obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbopack B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO<sub>2</sub>). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O<sub>2</sub> en la reacción 7, con una relación etano: O<sub>2</sub>=1.



**Figura 6.** Sistema de reacción utilizado para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano.

**Cálculos de conversión y selectividad a etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.**

Teniendo como referencia las ecuaciones 7, 8 y 9, la conversión y selectividad a etileno<sup>18</sup> fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones 10 y 11.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100 \quad (11)$$

Las ecuaciones 10 y 11 están relacionadas con el balance de carbono de la siguiente forma:

$$2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{entrada}} = 2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{no reaccionado}} + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]_{\text{salida}} \quad (12)$$

**Actividad catalítica obtenida en la deshidrogenación oxidativa del etano (ODH).**

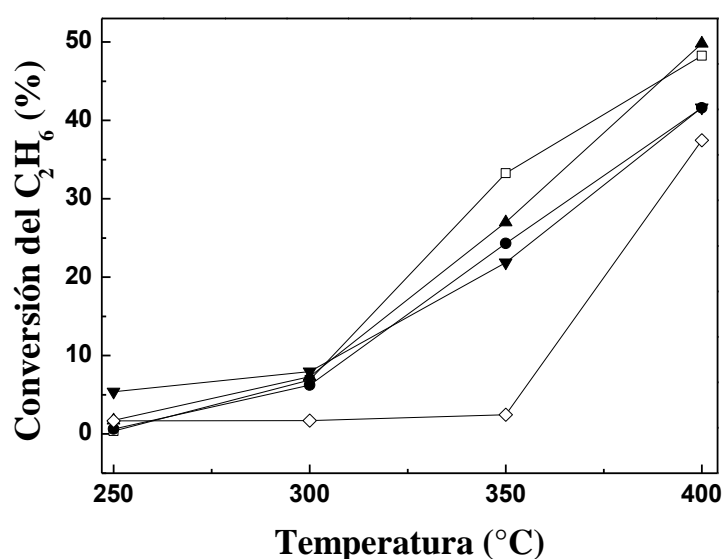
La actividad de los catalizadores obtenida en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un rango de temperatura entre 250°C y 400°C con una relación de W/F constante (0,48 g.s/mL). Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los únicos productos detectados en todos los catalizadores. Las pérdidas de carbono observados en este trabajo, según la ecuación 12, no superaron el 5%.

En la Figura 7 se presentan las conversiones de los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> en la deshidrogenación oxidativa del etano. Todos los catalizadores mixtos aumentaron su actividad con la temperatura. A 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente: Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> = Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> > α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta tendencia en la actividad se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la facilidad en la reducibilidad de los catalizadores y la estructura cúbica distorsionada del óxido mixto que ha permitido la formación de sitios activos superficiales<sup>17</sup>.

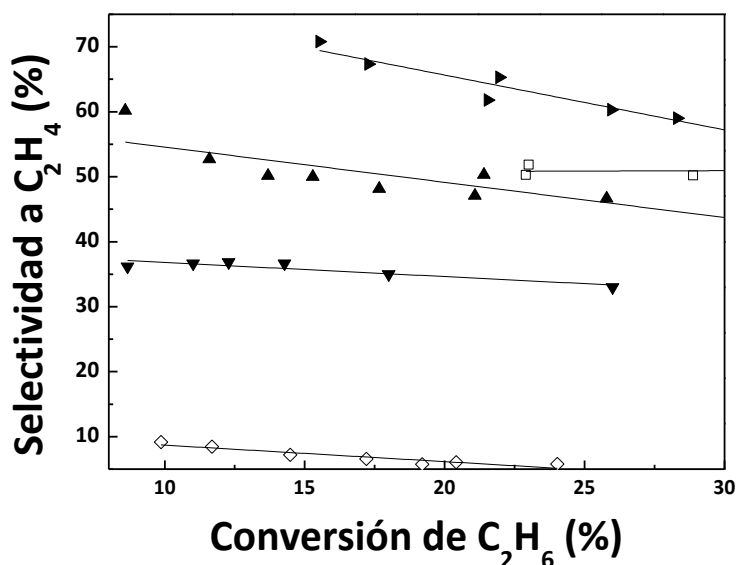
El requerimiento más importante para los mejores catalizadores en la deshidrogenación oxidativa del etano es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionado con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F de 0,12 a 1,20 g/m, a fin de obtener la mejor relación

actividad - selectividad. En la Figura 8 se puede observar que la selectividad a etileno varía con la conversión.

En la Tabla 4 se observa que el catalizador Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> obtuvo a 300°C una selectividad a etileno de 84,2%, con una conversión de 7,6% y a 350 °C, la conversión aumentó a 28% pero con la selectividad se redujo a 68,7%. A 350°C, el catalizador Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> presentó también una alta selectividad a etileno (64%) y conversión (26,4%). Las altas selectividades a etileno observadas en los catalizadores mixtos (con un contenido de Ni de 0,8 y 0,9), en comparación con los óxidos puros, se debió probablemente a la mejor superficie específica y más bajas magnitudes del tamaño de cristalita que modificó la distribución de las especies de Ni superficiales, favoreciendo una menor reducibilidad respecto al del NiO puro y posiblemente a una baja presencia de especies de oxígeno electrofílico, como lo sugieren también algunos autores<sup>16</sup>.



**Figura 7.** Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiO (●) Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> (▲) Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> (▼) Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> y (◇)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 8.** Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de (□) NiO (▲) Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> (►) Ni<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> (▼) Ni<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> y (◊)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: T = 350°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> =1/1), Condiciones de reacción: T = 350°C, relación etano:oxígeno: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> =1/1).

**Tabla 4.** Comportamiento catalítico de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0,48 g.s/mL, relación C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1.

Catalizadores	300°C		350°C	
	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)
NiO	7,2	41,5	33,0	33,8
Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	6,7	74,9	26,4	64,0
Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	7,6	84,2	28,0	68,7
Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	7,3	33,5	21,2	52,7
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	5,5	3,5	32,1

### CONCLUSIONES

- 1.- Los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (con contenidos de Ni de 0,8 y 0,9) preparados por el método de coprecipitación, utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M a un pH=12, mostraron buena actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno como producto preferente. Se obtuvo un rango amplio de conversión ~50% para Ni<sub>0,80</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub> a 300°C y ~48% para Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> a 400°C con un W/F constante (0,48 g.s/mL). La selectividad en función de la conversión de etano se obtuvo variando la relación W/F desde 0,2 hasta 1,35 g.s/mL, produciendo un rango de conversión de etano desde 8% hasta 30% a 350°C.
- 2.- Los catalizadores Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> presentaron según el análisis XRD estructuras cristalinas del tipo espinela (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en los óxidos mixtos. La sustitución parcial del Ni<sup>2+</sup> por el Fe<sup>3+</sup> en la estructura del NiO disminuyó el parámetro de red, modificando la distribución de las especies de Ni superficiales que se verificó por la menor reducibilidad de los óxidos mixtos respecto a la del NiO y en la distorsión de la vibración tensional del NiO en los espectros Raman. Las isotermas de adsorción de los catalizadores mixtos fueron de tipo IV, correspondiente a superficies micro-mesoporosas con superficies y texturas comparables con la muestra de NiO, pero con menores tamaños de poro en promedio, que favoreció la concentración de sitios activos superficiales.
- 3- La mayor conversión obtenida en las muestras mixtas se puede explicar por la formación de espinelas con poro pequeño que favoreció el contacto gas-sólido en los sitios octaédricos del Fe<sup>3+</sup> bajo la influencia del Ni<sup>2+</sup>, mientras que la selectividad a etileno se puede atribuir a la presencia de sitios ácidos superficiales que se formaron posiblemente por el desplazamiento de las vibraciones tensionales asociadas al NiO confirmada por el análisis Raman.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Fondo de Innovación de Ciencia y Tecnología (proyecto n° 229-FINCyT), al Instituto General de Investigación (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante el año 2014. Además, una mención especial a la Dra. Alicia Ulla del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química –UNL Santa Fe, Argentina, por la estancia de investigación concedida

a Mario Hurtado Cotillo. Los autores también agradecen al Dr. José Carlos Díaz Rosado por las facilidades del microscopio electrónico SEM de la Facultad de Ciencias.

## REFERENCIAS

1. Leung L., Jenkis G.P., An economic evaluation of Peru's liquefied natural gas export policy, *Energ. Policy* 2014; 74: 643-645.
2. Solsona B., Concepción P., Hernández S., Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts, *Catal. Today* 2012; 180: 51-58.
3. Gärtner C.A., Van Veen A.C., Lercher J.A., Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, *ChemCatChem*. 2013; 5: 1-23.
4. Bortolozzi J. P., Weiss T., Gutierrez L. B., Ulla M. A., Comparison of Ni and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction, *Chem. Eng. J.* 2014; 246: 343-352.
5. Heracleous E., Lemonidou A. A., Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *J. Catal.* 2010; 270: 67-75.
6. L- Xu, X. Lin, Y. Xi, Alumina-supported Fe catalyst prepared by vapour deposition and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane, *Mater. Res. Bull.* 2014; 59: 254-260.
7. Landon J., Demeter E., Spectroscopic Characterization of Mixed Fe-Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes, *ACS Catalysis*. 2012; 2: 1793-1801.
8. Beverskog B., Puigdomenech I., Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C, *Corros. Sci.* 1997; 39: 969-980.
9. Lin X., Hoel C.A., Sachtler W.M.H., Poepelmeier K.R., Weitz E., Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O<sub>2</sub> as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites, *J. Catal.* 2009; 265:54-62.
10. Khalil A., Hashaikeh R., Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution, *Appl. Surf. Sci.* 2015; 357: 1333-1342.
11. Shahpari M., Behjat A., Khajaminian M., The influence of morphology of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy* 2015; 119: 45-53.
12. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M., Carnahan D., Sol-gel mediated surface modification of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders with amorphous SiO<sub>2</sub>, *Ceram. Inter.* 2013; 39: 4105-4111.
13. Burton A. W., Ong K., Rea T., On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009; 117: 75-90.
14. Webb P. A., Orr C.; contributors Camp R. W., Olivier J. P., Yunes S., Analytical methods in fine particle technology, Norcross: Micromeritics 1997.
15. Malet P., Caballero A., The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1988; 84 (7): 2369-2375.
16. Solsona B., Concepción P., Demicol B., Hernández S., Delgado J. J., Calvino J. J., López Nieto J. M., Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO<sub>2</sub>-promoted NiO catalysts, *J. Catal.* 2012 295: 104-114.

17. Rodriguez M. L., Ardisson D. E., López E., Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance, *Ind. Eng. Chem, Res.* 2011; 50: 2690-2697.
18. Bortolozzi J. P., Gutierrez L. B., Ulla M. A., Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catal. A* 2013; 452: 179-188.