

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“Síntesis de catalizadores basados en óxidos de níquel dopado con titanio para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

Elaborado por

Daisy Melina Unsihuay Vila

Asesor

Dr. Gino Ítalo Picasso Escobar

Lima-Perú

2017

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a mis abuelos Reynaldo, Blandina, Jesús y Felícita por darme los mejores padres del mundo y la hermosa familia que tengo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que de alguna forma han contribuido en la ejecución de mi tesis. Este trabajo fue realizado en la Universidad Nacional de Ingeniería entre el 2015 y 2016.

Quisiera empezar agradeciendo al principal gestor de este proyecto quien es el Dr. Gino Picasso. Sin su apoyo este proyecto no hubiese podido llevarse a cabo. Más allá de su labor académica y administrativa en el proyecto, estoy particularmente agradecida por ser una inspiración en el campo científico para mí. Es muy poco común encontrar personas tan dedicadas y apasionadas por la investigación como lo es el Dr. Gino Picasso. Es ese detalle lo que me motivó a unirme al laboratorio y embarcarme a desarrollar la tesis con él. Le agradezco por enseñarme disciplina, y por contagiarme las ganas de seguir descubriendo y explorando sobre la catálisis química. También le agradezco la particular exigencia que tuvo conmigo durante este tiempo porque así pude desafiarme a mí misma y desarrollar habilidades que no me creía capaz de lograr. Asimismo, agradezco infinitamente la disposición de apoyarme en cualquier iniciativa que encontraba para crecer profesionalmente y no cortarme las alas. Ha sido una aventura interesante que influirá mucho en mi desarrollo como científica en un futuro.

También quisiera agradecer a los miembros de Laboratorio de Fisicoquímica (LABINFIS) de la Universidad Nacional de Ingeniería: Luis, Gerson, Gianmarco, Charles, Harlich, Miguel, Rómulo, Dagoberto e Iván por la grata compañía que significaron durante las interminables horas realizando los test catalíticos y más aún cuando los experimentos no resultaban como esperaba. Quisiera agradecer especialmente a Mario Hurtado por el gran apoyo que me brindó en la parte experimental de mi trabajo, le agradezco la paciencia al enseñarme a manejar los equipos y por las sugerencias que brindadas para mejorar mi trabajo.

Asimismo me gustaría agradecer a mi familia por el constante apoyo que significaron para mí en cada proyecto que deseaba realizar y por ser mi motivación para ser mejor cada día.

Finalmente, 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, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante los años 2015-2016. Además, una mención especial al Dr. Adolfo La Rosa-Toro por gentilmente ayudarme con los análisis de Espectroscopía Raman en el **Laboratorio de Investigación en Electroquímica Aplicada** de la Universidad Nacional de Ingeniería (Perú). Asimismo, quisiera agradecer al Dr. Antonio Nieto del **Laboratorio de Caracterización Óptica de Materiales** de la Universidad Politécnica de Madrid (España), por colaborar con la caracterización de mis muestras con las técnicas de Análisis termogravimétrico (ATG) y Difracción de Rayos X (DRX).

RESUMEN

Se prepararon catalizadores a base de óxidos de níquel dopados con titanio de tipo $Ni_{1-\alpha}Ti_{\alpha}O$ con α de 0.01 a 0.05, por el método de evaporación controlada a 550 °C para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno. La introducción de pequeñas cantidades de Ti en la celda cristalina del NiO tuvo efectos notables sobre las propiedades de óxido simple de níquel, aumentando la superficie BET. Además, se observó una disminución del tamaño del cristal tras el análisis XRD, una generación de nuevos sitios ácidos, evaluados por TPD-NH₃, una redistribución de especies reducibles a temperaturas más bajas y más altas estudiadas a partir del perfil TPR-H₂ y una disminución de los oxígenos no estequiométricos con la composición creciente de titanio detectada por TPD-O₂. Los ensayos catalíticos de actividad se llevaron a cabo en condiciones de estado estacionario a una constante W/F de 0.48 gs/mL con el fin de evaluar la conversión y se modificó la constante W/F de 0.24 a 0.48 gs/mL, para cuantificar la selectividad al etileno. En todos los catalizadores $Ni_{1-\alpha}Ti_{\alpha}O$, las pruebas catalíticas revelaron un efecto positivo de dopaje de Ti en el rendimiento de las muestras, mejorando los niveles de conversión y de selectividad de etano al etileno, en comparación con el NiO puro. La muestra $Ni_{0.95}Ti_{0.05}O$ logró la mejor selectividad para el etileno (77%) en una conversión moderada de etano del 35%, probablemente debido al aumento de las especies nucleofílicas de oxígeno superficial, responsables de la oxidación selectiva.

Palabras clave: ODH de etano, conversión de etano, selectividad de etileno.

ABSTRACT

Catalysts based on titanium doped nickel oxides $\text{Ni}_{1-\alpha}\text{Ti}_\alpha\text{O}$ with α from 0.01 to 0.05, were prepared by a controlled evaporation method at 550 °C for selective oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. The introduction of small amounts of Ti into the NiO lattice had noticeable effects on the nickel simple oxide properties, increasing the BET surface. In addition, it was observed a sustained depletion of crystallite size following XRD analysis, a generation of new acid sites, evaluated by NH_3 -TPD, a redistribution of reducible species to lower and higher temperatures studied from H_2 -TPR profile and a depression of non-stoichiometric oxygen with the increasing composition of titanium detected by O_2 -TPD. The catalytic tests were carried out under steady state conditions at a constant W/F of 0.48 g.s/mL in order to evaluate the conversion and modifying W/F from 0.24 to 0.48 g.s/mL, to quantify the selectivity to ethylene. In all the $\text{Ni}_{1-\alpha}\text{Ti}_\alpha\text{O}$ catalysts, the catalytic tests revealed a positive doping effect of Ti in the performance of the samples, improving the ethane conversion and selectivity levels to ethylene, in comparison to the pure NiO. The sample $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ achieved the best selectivity to ethylene (77%) at a moderated ethane conversion of 35%, probably due to the increasing of the framework nucleophilic oxygen species, responsible of the selective oxidation.

Keywords: ODH, ethane, Ti-doped NiO, ethylene selectivity.

PRÓLOGO

El presente trabajo para obtener el Título Profesional de Química titulado “Síntesis de catalizadores basados en óxidos de níquel dopado con titanio para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano” se realizó el estudio de la síntesis, caracterización y pruebas catalíticas en la reacción oxidativa del etano. La tesis se dividió en 5 capítulos para una mejor organización del trabajo. El capítulo I trata sobre una breve introducción a la tesis en el que se menciona la problemática actual tanto nacional como internacional que existe respecto a la demanda de etileno y la capacidad de producción del mercado. Asimismo, se presenta los objetivos que se esperan lograr con la presente investigación así como la hipótesis planteada en el trabajo. El capítulo II presenta una recopilación de toda la información presente en la literatura respecto a la deshidrogenación oxidativa del etano, desde la importancia del etileno, métodos de obtención y sus limitaciones, como también los distintos catalizadores que se han desarrollado en el transcurso de los años que han reportado buenos niveles de actividad y selectividad en esta reacción. En el capítulo III se describe el método de preparación de los catalizadores de Ni y Ti, también se presenta los diferentes métodos de caracterización utilizados y las condiciones que se usaron para los análisis. Finalmente, se describe a detalle el sistema catalítico diseñado para testear los catalizadores en la reacción de ODH del etano. El capítulo IV se presenta las discusiones que se realizaron a partir de los resultados obtenidos. Se hace una comparación de los resultados con aquellos reportados en la literatura. Finalmente, en el capítulo V se presenta las conclusiones derivadas después de analizar los resultados obtenidos y las recomendaciones que surgieron durante el desarrollo de los experimentos a fin de mejorar el rendimiento de la reacción y llevarlo a escala industrial.

Índice General

✓ Dedicatoria	ii
✓ Agradecimiento	iii
✓ Resumen	v
✓ Abstract	vi
✓ Prólogo	vii
✓ Capítulo I. Introducción	
▪ Realidad problemática	1
▪ Objetivos (generales y específicos)	2
▪ Hipótesis	3
✓ Capítulo II. Fundamento Teórico	
• Etileno. Importancia en la industria química	4
• Métodos de la obtención de etileno	6
• Limitaciones de los procesos de obtención	8
• Deshidrogenación oxidativa del etano	9
✓ Capítulo III. Desarrollo Experimental	
• Preparación de los catalizadores	22
• Caracterización de los catalizadores	24
• Descripción del sistema catalítico	32
✓ Capítulo IV. Análisis de resultados y Discusiones	
• Composición química y análisis textural	36
• Difracción de Rayos X	38
• Análisis Termogravimétrico	41
• Reducción a Temperatura programada de hidrógeno	45
• Espectroscopía Raman	47

• Desorción a temperatura programada de amoníaco	48
• Desorción a temperatura programada de oxígeno	53
• Test catalíticos	57
✓ Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones	
• Conclusiones	64
• Recomendaciones	65
✓ Referencias bibliográficas	66
✓ Anexos	72

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Problemática

Las olefinas ligeras representan los compuestos orgánicos más importantes debido a que son un bloque de construcción crítico para un vasto número de químicos con infinitud de usos. Entre ellos, el etileno debido a sus propiedades favorables y factores económicos es el petroquímico más usado a nivel mundial. El primer uso del etileno es para la fabricación de polietileno, pero el etileno es también usado en la producción de otros subproductos que serán presentados más adelante. En este contexto, el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de etileno es necesario para satisfacer la alta demanda de los próximos años [1].

Desde un enfoque más local, a partir de la entrada comercial de operaciones en Camisea en agosto del 2004, y dado el potencial de reserva de gas natural (GN) que tiene el país, se ha incrementado en usar el GN no solo como fuente energética sino también como insumo para la petroquímica. El metano como componente mayoritario del GN ha encontrado diversas aplicaciones como insumo para producir amoníaco y úrea (petroquímica básica), nitrato de plomo (petroquímica intermedia) que se emplea como materia prima para obtener fertilizantes y explosivos. Por otro lado el etano, otro componente del GN, no ha encontrado aplicación como insumo y generalmente se le utiliza como fuente energética, a pesar del alto valor de sus derivados. A diferencia de otras fuentes de GN que tienen una composición de 2% de etano aproximadamente, el gas de Camisea contiene entre **9 y 10 % de etano y como 70 u 80 barriles por millón de pies cúbicos en líquidos [2]**. Sin embargo, a diario se queman 100 millones de pies cúbicos de etano, que equivalen a 600 mil dólares diarios. Al año son 220 millones de dólares que se pierden por no aprovechar el etano disponible en el gas de Camisea [3]. En este contexto, el etano de Gas de Camisea se presenta

como una fuente importante de etano para la producción de etileno, un producto de alto valor agregado.

La deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano es una alternativa atractiva ya que opera a temperaturas bajas ($\approx 400^\circ\text{C}$), es energéticamente eficiente, económica y amigable con el medio ambiente en comparación con el craqueo a vapor, un proceso altamente endotérmico que opera por encima de los 800°C y actualmente es el proceso de obtención de etileno industrialmente más usado [4].

Sin embargo, alcanzar altos niveles de conversión de etano y altas selectividades hacia la producción de etileno son particularmente desafiantes debido a que los productos olefínicos tienden a oxidarse hasta producir CO_2 y CO . El último, es la mayor causa de envenenamiento del catalizador y disminuye dramáticamente el desempeño del catalizador [5]. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador activo y selectivo para la conversión de etano a etileno a bajas temperaturas es clave para hacer frente a las limitaciones del proceso ODH y hacerlo también más competitivo que el craqueo a vapor. Los catalizadores basados en níquel han sido ampliamente usados para esta reacción [6]. Ellos han mostrado buenos niveles de conversión, sin embargo; la selectividad hacia el etileno aún sigue siendo un problema. Por esta razón, el uso de metales promotores sería beneficioso para modificar la estructura y mejorar así las propiedades catalíticas del NiO .

2. Objetivos

El objetivo general de la tesis es desarrollar catalizadores basados en óxidos de níquel (II) dopados con titanio (IV) que puedan ser utilizados para obtener etileno a partir del etano procedente del gas natural mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

Los objetivos específicos son:

1. Preparar catalizadores basados en óxidos de níquel (II) dopados con titanio (IV) ($\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}$) por el método de evaporación del solvente a presión atmosférica.
2. Caracterizar los catalizadores de $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}_x$ con las técnicas EDX, XRD (difracción de rayos X), sorción de N_2 , termogravimetría (TGA), reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3), desorción a temperatura programada con O_2 (TPD- O_2) y espectroscopia láser Raman (LRS).
3. Realizar los test catalíticos de actividad y selectividad de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano con los óxidos $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}$ y evaluar el efecto del dopante.

3. Hipótesis del trabajo

Se propone en el presente trabajo usar como dopante Ti^{4+} para mejorar el rendimiento del catalizador NiO en la reacción ODH del etano. La hipótesis planteada se basa en el fenómeno descrito antes por *Heracleous y col.* [7], que ocurre en los compuestos basados en NiO . Los dopantes con una valencia mayor a +2 tienen la capacidad de reducir la concentración de los huecos tipo p^+ en la red cristalina del NiO y, en consecuencia, los radicales electrofílicos O^- . El dopante Ti^{4+} posee un radio iónico similar al de Ni^{2+} que le permitirá entrar fácilmente a la red cristalina y sustituir algunos cationes Ni^{2+} . La mayor carga del Ti^{4+} puede crear en la red del NiO efectos en la distribución de sitio ácidos y sitios reducibles, que podrán favorecer la oxidación selectiva a etileno. En la literatura se han reportado muy pocos trabajos donde se use Ti como dopante, lo cual resulta novedoso en el ámbito de los catalizadores para ODH de etano.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

1. Etileno: Importancia en la industria química

El etileno o eteno es el hidrocarburo olefínico insaturado más sencillo. Es un gas incoloro e inflamable, con olor débil y agradable. La molécula es plana y está formada por cuatro enlaces simples C-H y un enlace doble C=C, que le impide rotar excepto a altas temperaturas. El etileno es la materia prima orgánica de mayor consumo en la industria química y se espera que su demanda siga en aumento en los próximos años. Así, el etileno es el producto básico de partida para alrededor de un 30% de todos los productos petroquímicos [8]. Por lo tanto, el etileno podría considerarse un indicador del bienestar económico de la industria química, en particular, y del desarrollo industrial en general. Las cantidades de producción de etileno y demanda por regiones se resumen en la [Tabla 1.1](#). Por la dinámica de su economía, las regiones de más alta producción y consumo son Norteamérica, Europa Occidental y el Noreste de Asia [9].

En las últimas décadas, el mundo ha sido testigo de la creciente demanda de etileno actualmente estimada en 140 millones de Tm/año con una predicción de crecimiento de 4% al año, lo que equivale a 5.5-6 millones de Tm/año [10]. El mayor consumo de etileno (aproximadamente el 60%) es para la producción de plásticos, ya sea directamente para la fabricación de polietileno (PE), o como materia prima para la fabricación de monómeros del PVC, poliacetato de vinilo (PAV), poliestireno y como copolímero para cauchos ([Tabla 1.2](#)). Otro uso importante del etileno, corresponde al óxido de etileno como materia intermediaria para etilenglicol y poliéteres disolventes y tensoactivos. Los puestos siguientes del uso de etileno corresponden al etanol y al acetaldehído que son intermediarios para importantes síntesis industriales, sobre todo en las

ramas del ácido acético. Los demás derivados se producen en cantidades menores: alcoholes de C₈ a C₁₄ para detergentes, plastificantes y derivados clorados diversos [11].

Tabla 1. Capacidad y demanda de etileno por regiones en el 2015 (en millones de Tm/año). Fuente: Stratas Advisors (2016).

2015	Capacidad de etileno 2015	Demanda de etileno 2015
Asia-Pacífico	45.10	54.13
China	13.78	15.50
Japón	6.94	7.69
India	3.32	3.16
Norte América	33.65	30.89
Estados Unidos	28.12	26.53
Medio Oriente	24.31	17.90
Europa	28.58	14.33
Rusia	4.91	6.53
Latinoamérica	7.77	4.41
África	1.70	0.92
Total	146.02	129.13

Tabla 2. Principales productos derivados del etileno (% peso). Fuente: EII-UVa (2016)

Producto	Mundo	USA	Europa	Japón
Polietileno (LDPE y HDPE)	57	49	58	43
Cloruro de vinilo	14	15	14	18
Óxido de etileno y productos secundarios	13	13	10	11
Acetaldehído y productos secundarios	1	1	2	4
Etilbenceno y estireno	7	7	7	12
Otros (etanol, acet. Vinilo, cloruro de etilo, etc)	8	15	9	12

2. Métodos actuales de obtención industrial de etileno

a) Craqueo con vapor

El Craqueo a vapor es una pirólisis que se realiza a altas temperatura en presencia de vapor diluido; es el proceso industrial más establecido para la fabricación de eteno. Las materias primas típicas para esta reacción son varios grados de nafta y componentes del gas natural. Diferentes procesos de craqueo a vapor son conocidos, dependiendo de la longitud de la cadena de carbono en la materia prima. Aunque la nafta es la principal materia prima para la producción de etileno en Europa Occidental y Japón, las materias primas derivadas del gas natural se utilizan principalmente en los Estados Unidos y el Medio Oriente. Las materias primas más ligeras constan de gas licuado de petróleo (que

contiene propano y butanos diferentes) o etano, propano, y butano, que se originan a partir de gas natural [5].

Este proceso ha sido practicado durante más de 50 años y es muy conocido: Primero, la alimentación se pre-calienta con vapor hasta la temperatura inicial de craqueo (500-680°C). Luego, la corriente mixta se alimenta a un reactor de alta temperatura (750-875 °C) para completar la pirólisis de vapor, con tiempos de residencia de 0.1-0.5 segundos donde la alimentación se fracciona en pequeñas olefinas y di-olefinas. Debido a la alta reactividad de los productos, el efluente tiene que ser apagado dentro de 0.02-0.1 segundos para evitar la degradación del producto. Finalmente, los productos se separan por una combinación de procesos de destilación y absorción [4].

b) Deshidrogenación de etano

La deshidrogenación catalítica de alcanos ha sido industrialmente aplicada desde 1930. La reacción (1) es fuertemente endotérmica y es realizada en reactores de lecho fijo:



Debido a esto, se hace obligatorio el uso de altas temperaturas y bajas presiones durante el proceso. Por ejemplo, a presión atmosférica, se requieren temperaturas de reacción de 550 °C y 700 °C para alcanzar conversiones de equilibrio de etano del 10% y 40%, respectivamente. Si se usaran altas presiones se produciría un desplazamiento del equilibrio hacia el etano. Los catalizadores típicos usados para este proceso están basados en Cr o Pt. Sin embargo, la supresión de reacciones alternas y formación de una forma de pellets adecuada de los catalizadores se presentan como desafío para lograr una distribución de la alimentación eficiente y minimizar la caída de presión. Se requiere la eliminación del coque del catalizador durante la regeneración frecuente para mantener tiempos de vida del catalizador aceptables [4].

c) Deshidratación de etanol

La producción industrial de etanol como biomasa, en particular en Brasil, ha hecho que sea un producto disponible para su introducción como un aditivo de combustible o como sustituto de hidrocarburos [4]. Así, el bioetanol producido por la lignocelulosa podría ser el intermedio primario para ser convertido en etileno por deshidratación catalítica. La reacción (2) es endotérmica, pero ya se ve favorecida en gran medida termodinámicamente a temperaturas moderadas (por ejemplo de 200 °C a 300°C) [12].



La deshidratación de etanol a etileno se ha aplicado a nivel industrial en los años sesenta usando alúminas como catalizadores [13, 14]. La silica-alumina como catalizador ácido reportó ser más activa que la alúmina y es sugerida para ser utilizada en esta reacción.

La reacción (2) sufre de alguna manera cierta competencia con la producción de dietil éter, que es exotérmica la cual también se favorece a bajas o moderadas temperaturas [12]:



3. Limitaciones de los procesos de obtención de etileno

Los procesos antes mencionados presentan una serie de desventajas que hacen necesario buscar rutas alternativas que tengan mejores rendimientos y generen menos costos de producción.

El **craqueo de vapor**, si bien es el proceso industrial actualmente más utilizado para la obtención de etileno es muy intensivo en energía; la demanda de energía total del eteno producido es 16 GJ/t en el caso de etano como materia prima y 23 GJ/t si se utiliza nafta como parte de la alimentación. Además, cantidades notables de coque se forman en las paredes del reactor en el interior, por lo que se requiere periódicamente

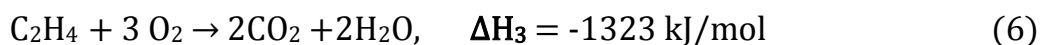
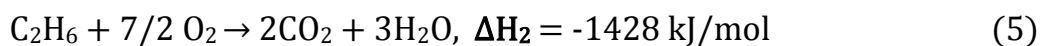
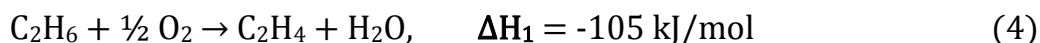
que el reactor deje de funcionar para su mantenimiento y la eliminación de coque por el aire y la gasificación de vapor, porque la eliminación de coque mecánica no es posible.

Por otro lado, en la **deshidrogenación de etano** las reacciones secundarias consecutivas conducen a la formación de dienos, polímeros, y coque. Se requiere la eliminación del coque del catalizador durante la regeneración frecuente para mantener tiempos de vida del catalizador aceptables. El uso de esta ruta no podría competir con el craqueo a vapor debido a la actividad relativamente baja de los catalizadores, lo que conduce a rendimientos pobres.

Por último, la **deshidratación de etanol** en comparación con el craqueo de vapor, consume menos energía y la producción de óxidos de carbono y de nitrógeno se disminuyen. Sin embargo, esta ruta solo podría resultar atractiva en ciertos lugares donde haya abundancia de etanol como materia prima [4].

4. Deshidrogenación oxidativa de Etano (ODHE)

El aumento recurrente en el precio del petróleo crudo y, en particular, la disponibilidad de etano en el gas de natural, ha avanzado el interés en procesos alternativos para la producción de etileno. La alternativa más prometedora para el proceso convencional es la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) a etileno en presencia de un catalizador adecuado. En el proceso de ODH las reacciones son irreversibles y exotérmicas; por lo tanto, no se requiere calentamiento externo y no se observan limitaciones de equilibrio. Las reacciones proceden a través de una serie paralela con las combustiones completas no deseadas de ambos etano y etileno. El sistema de reacciones está representado por las ecuaciones (4)-(6):



La principal desventaja de la ODH de etano es que el rendimiento de etileno está limitado por las reacciones no deseadas de oxidación total tanto del etano como del etileno para producir dióxido de carbono. La oxidación profunda genera una gran cantidad de calor que puede causar una fuga en el reactor e incluso explosiones. Esto requiere un control cuidadoso para la operación segura de la planta [15].

a) Molécula de trabajo: Etano Vs. Propano

Tanto etano como propano se presentan como buenos candidatos para la producción de olefinas en el proceso de ODH. Sin embargo, el etano en comparación con el propano resulta una molécula más sencilla de trabajar y más prometedora debido a su buena selectividad casi completa, porque el eteno es el único producto de deshidrogenación posible y es poco reactivo hacia la adición de oxígeno. En contraste, este resultado no se produce en el caso del propeno. A pesar de ello, la deshidrogenación oxidativa de propano también es posible [16], pero los rendimientos de propeno son bajos debido a que la estructura alílica que se forma durante la abstracción del hidrógeno del propeno favorece la oxidación adicional, lo que conduce a subproductos oxigenados y, eventualmente, a la formación de CO_x .

Una explicación más profunda se da a partir de las energías de enlace C-H de los reactivos y productos (Figura 1). En el etano, el enlace más débil C-H tiene una energía de enlace de 419 kJ/mol mientras que su análogo en el propano tiene un valor de 401.3 kJ/mol. Sin embargo, el enlace C-H más débil en el eteno tiene una energía de 444 kJ/mol en comparación con los 360.7 kJ/mol de propeno. Una diferencia más clara se puede ver en términos del enlace C-C más débil, que tiene una energía de enlace de 720 kJ/mol en el eteno, porque el único enlace C-C es un enlace doble, en comparación con 413.8 kJ/mol en el propeno, en el que el enlace C-C más débil es un enlace sencillo. En general, para lograr altas selectividades, es obligatorio que los enlaces más débiles C-H o C-C de la olefina sean 30 kJ/mol menos débiles que los enlaces C-H más débiles en la parafina a

reaccionar [4]. Este resultado es cierto para el etano y eteno (419 kJ/mol Vs. 444 kJ/mol y 720 kJ/mol), pero no para el propano y propeno (401.3 kJ/mol Vs. 360.7 kJ/mol y 413.8 kJ/mol). Por estas razones se hace más factible trabajar en la reacción de ODH con la molécula de etano.

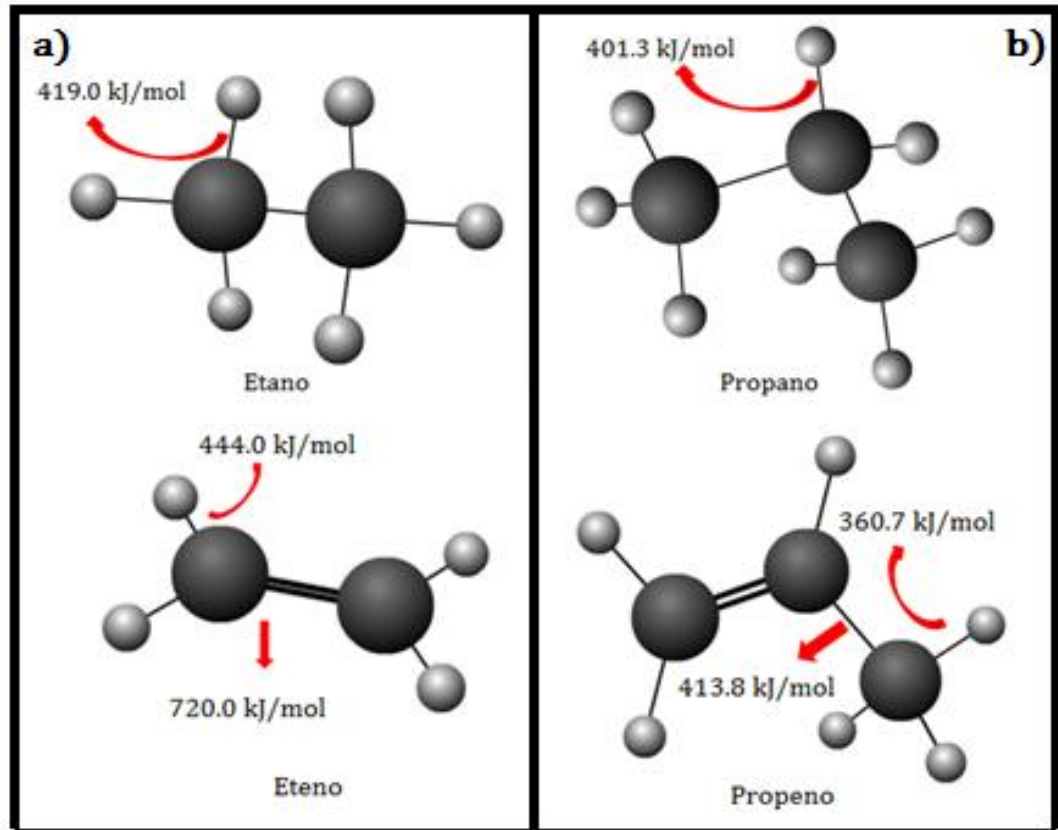


Figura 1. Energía de los enlaces C-H en kJ/mol en las moléculas de a) etano y eteno y b) propano y propeno. Fuente: Elaboración propia

b) Implementación industrial

La Deshidrogenación oxidativa de etano no ha sido implementado a escala industrial hasta la fecha, a pesar que este proceso ha sido objeto de estudio por varias décadas. La razón principal es porque el proceso aún no es competitivo con las otras rutas de obtención de olefinas.

Por ejemplo, en el caso de los alquenos producidos a partir de alcanos, el menor costo de la materia prima no es un incentivo real, ya que las tecnologías comerciales actuales para la producción de olefinas ya utilizan combustible como materia prima. Por otro lado, la mejorada eficiencia energética (la ODH es exotérmica, mientras que la deshidrogenación y el craqueo son endotérmicos), y la simplicidad del proceso sí son incentivos efectivos. Esto implica que mientras que en la producción de, por ejemplo, acrilonitrilo a partir de propano, con un rendimiento del 60% sería suficiente para obtener una equivalencia de costo con la tecnología actual a partir de propileno (debido a la diferencia de costo entre el propano y el propileno. En el caso de la síntesis de propileno por ODH de propano, se necesitan mejores rendimientos de obtención de olefinas que los obtenidos con las tecnologías actuales. Es decir, las ventajas potenciales que ofrece la ODH no son suficientes para convencer a las empresas a abandonar tecnologías bien establecidas, realizadas en plantas altamente confiables y eficientes, a menos que un mejor rendimiento de los actualmente conseguidos pueda obtenerse [17].

Como señaló Brazdil: “La conversión directa de etano y propano en productos químicos intermedios tiene el potencial de transformar radicalmente la industria química. La eficacia del catalizador, es decir, la actividad para la conversión de alcanos y la selectividad a los productos deseados, determinará en última instancia el atractivo económico de un proceso químico a base de alcanos. Las tecnologías comerciales exitosas serán aquellas que enlacen las características de rendimiento del catalizador con el diseño de los procesos innovadores” [18].

c) Catálisis por óxidos dopados

La actividad catalítica de los catalizadores depende esencialmente de la naturaleza ácida o básica de su superficie. Una manera simple de definir un ácido y base de Lewis es que si dos compuestos reaccionan, el que recibe el par de electrones se comportará como un ácido de Lewis y el que dona el par de electrones se comportará como una base de Lewis.

Estos dos conceptos son fundamentales para comprender el comportamiento del catalizador en la reacción y entender el mecanismo que sigue. Específicamente, en reacciones de deshidrogenación oxidativa catalizada por óxidos, el mecanismo comúnmente adoptado es el de Mars-Van Krevelen (Figura 2). En la mezcla de gases que alimentan el reactor se puede identificar dos componentes principales: el gas reductor (alcano) y el gas oxidante (oxígeno gaseoso). Este mecanismo ocurre en las siguientes etapas:

- 1) El gas reductor (etano) es oxidado por los átomos de oxígeno de la superficie del catalizador y no por el oxígeno de la fase gaseosa u oxígeno adsorbido en la superficie.
- 2) Una vez formado el producto de oxidación, es liberado de la superficie dejando atrás un par de electrones desapareados como consecuencia de la remoción de un oxígeno superficial. Este par de electrones desapareados se comporta como una base de Lewis fuerte.
- 3) Si el catalizador es un óxido irreducible, el oxígeno de la fase gaseosa se comportará como un ácido de Lewis fuerte e interaccionará con el par de electrones libres (base fuerte).

Como se puede observar, el papel del gas oxidante introducido con la alimentación, es de reoxidar la superficie. Si la transferencia de carga entre el centro reducido y el oxígeno adsorbido es tal que el oxígeno adquiere la misma densidad electrónica que el oxígeno de la red, la superficie se reoxidará y el oxígeno adsorbido se convertirá en un oxígeno de la red cristalina. Por otro lado, si la transferencia de carga es menor, este oxígeno será un oxígeno superficial adsorbido.

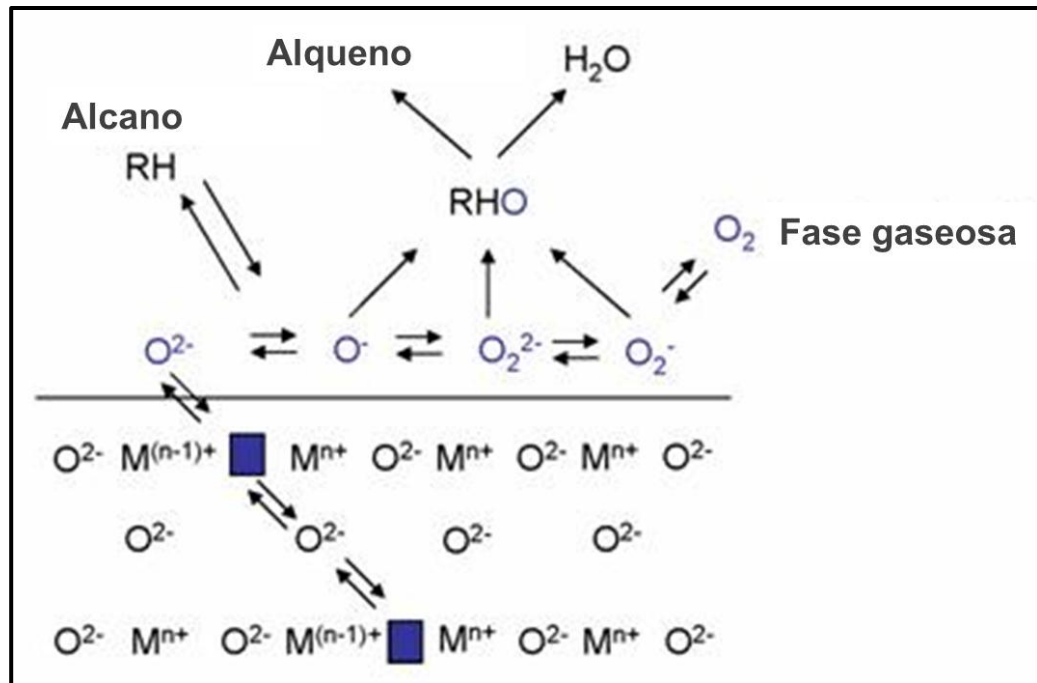


Figura 2. Mecanismo de Mars-Van-Krevelen. Adaptado de Liu X. (2015). Phys. Chem. Chem. Phys. Catalytic oxygen activation versus autoxidation for industrial applications: a physicochemical approach.

En la mayoría de los casos, la reoxidación de la superficie es muy rápida, y por lo tanto el paso limitante es la reacción del gas reductor con el oxígeno superficial. McFarland y col. asumen que existe una conexión entre la capacidad del oxígeno superficial para actuar como un agente oxidante y la energía ΔE_v requerida para formar una vacante de oxígeno.



Donde O_x es el óxido (dopado o no) y O_{xv} es el óxido con una vacante de oxígeno en la superficie.

La suposición es que cuanto menor es la ΔE_v , el mejor oxidante es la superficie. Por lo tanto, si queremos hacer de un óxido un oxidante mejor, se deben buscar modificaciones que hagan la ΔE_v más pequeña. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una ΔE muy pequeño significa que la superficie es un buen oxidante, pero no es necesariamente un buen catalizador de oxidación. Para completar el ciclo catalítico, el

oxidante gaseoso debe ser capaz de reoxidar la superficie. En este escenario, hay que considerar también que si es demasiado fácil eliminar el oxígeno de la capa superficial, será difícil volver a colocarlo. Por esta razón, al diseñar un catalizador hay que evitar los extremos y optar por la moderación, es decir, hay que hacer cambios en la superficie del catalizador de tal manera que se obtenga una ΔE_v lo suficientemente pequeña para facilitar la oxidación de la superficie, pero no demasiado pequeña que provoque una oxidación más profunda [19].

En este contexto, el rol del dopante es fundamental para mejorar las propiedades catalíticas de nuestros catalizadores. El dopante cumple la función de alterar los enlaces químicos en la superficie del catalizador dopado de tal manera que el dopante o los átomos de oxígeno cerca al dopante participen de la reacción más fácilmente que el catalizador sin dopar. En el trabajo realizado por MacFarland y Metiu, se establecen dos tipos de dopantes:

- *Dopante de baja valencia (DBV)*: Este tipo de dopante se define como aquel cuya valencia en su óxido estable es menor que la del catión que sustituye en el óxido dopado creando un déficit de electrones en la superficie. Por ejemplo un átomo de Al^{3+} en la fórmula Al_2O_3 que sustituye a un átomo de Ti^{4+} en TiO_2 . El DBV se comporta como un ácido Lewis y genera la formación de una vacancia de oxígeno que se comporta como una base de Lewis fuerte. Es decir, el dopante activa los oxígenos cerca a ellos y lo hacen más reactivos facilitando su remoción de la superficie del catalizador para beneficiar una fuerte interacción ácido-base entre el dopante y par de electrones libres que deja la liberación del oxígeno. Debido a que el catalizador dopado con un DBV convierte la superficie del óxido en un ácido de Lewis, el oxígeno en la superficie de dicho óxido se unirá fuertemente a las bases de Lewis. Esto significa que la presencia del DBV activará el oxígeno para unirse más fuertemente al CO, H, o un alquilo (que son bases de Lewis). En particular, la superficie dopada romperá un C-H en un alcano debido a que los fragmentos formados por disociación

son bases de Lewis. Por lo tanto, un catalizador dopado con un DBV tendrá una mejor capacidad oxidante que el catalizador sin dopar y será capaz de promover mejor la primera fase del mecanismo de Mars-Van-Krevelen.

- *Dopantes de alta valencia (DAV):* Este tipo de dopante se define como aquel cuya valencia en su óxido estable es mayor que la del catión que sustituye en el óxido dopado creando un exceso de electrones en la superficie. Por ejemplo un átomo de Al^{3+} en la fórmula Al_2O_3 que sustituye un átomo de Ni^{2+} en NiO . Se pueden encontrar dos escenarios distintos al trabajar con este tipo de dopante. Primero, si el óxido huésped es irreducible (por ejemplo CuO) y la valencia del dopante es mayor en una unidad que el catión que sustituye. El electrón adicional del dopante hace que se comporte como una base Lewis lo que influirá en la química del catalizador. Como consecuencia, los átomos de oxígeno en la superficie del huésped se vuelven menos reducibles y, por tanto, menos activos. El dopante que es una base de Lewis fuerte adsorbe el O_2 de la fase gaseosa que es un ácido de Lewis fuerte y lo activa. A diferencia del mecanismo de Mars-van Krevelen, el átomo de oxígeno del producto de oxidación proviene de la fase gaseosa y no de la superficie. Esto sugiere que el DAV puede ser usado para evitar la oxidación por el mecanismo Mars-van Krevelen, sin embargo; esto no debe entenderse que el óxido huésped se convertirá en un catalizador de oxidación pobre. Si la valencia del dopante es mucho mayor que la del catión reemplazado, surgirán complicaciones para analizar el comportamiento del oxígeno de la fase gaseosa y el dopante, lo cual no será abordado en este trabajo. Si el óxido huésped es reducible (CeO_2 , TiO , etc.), el dopante puede donar electrones a los cationes huésped (por ejemplo, reducir Ce^{4+} a Ce^{3+}), y esto afectará a las propiedades del sistema.

d) Catalizador para la ODH de etano

Las propiedades másicas y superficiales son clave en la fabricación de catalizadores para la ODHE. Para la elaboración de catalizadores a ser utilizados en el proceso de ODH, diferentes propiedades deben ser consideradas para mejorar el rendimiento de la reacción [20].

- ✓ La superficie del catalizador: La naturaleza de los sitios activos y cómo la superficie es afectada por:
 - Su naturaleza ácida
 - La densidad de los sitios activos
- ✓ La estructura del catalizador:
 - Las propiedades redox del metal en los catalizadores basados en óxidos de metales de transición y la fuerza del enlace metal-oxígeno.
 - El rol de los defectos estructurales que favorecen la movilidad de especies iónicas en el volumen.
 - La importancia de los efectos cooperativos de diferentes fases en la obtención de catalizadores con rendimientos mejorados.
 - La importancia de la interacción entre el soporte y la fase activa en la modificación de las propiedades catalíticas de este último.

e) Características generales del NiO

El níquel forma el NiO, que es un óxido estable el cual tiene la estructura del cloruro de sodio (NaCl). Otro óxido es el Ni₂O₃, el cual es un oxidante fuerte, sin embargo, menos estable que el NiO.

El calor de formación del NiO es pequeño y es un buen oxidante comparando con otros óxidos. Si el NiO es preparado a 700°C, se torna de color verde y forma un óxido estequiométrico. Si el NiO es preparado a 450°C, se torna de color negro y formará un óxido no estequiométrico. Además este NiO posee vacancias de Ni y por ende será considerado como un conductor tipo p. La presencia de vacantes de Ni crea un déficit de dos electrones, lo que equivale a decir que hay dos huecos y sería esta la razón de la conductividad tipo “p” del

material. Los dos huecos pueden ser localizados en dos átomos de oxígeno o dos átomos de níquel, es decir, la vacancia de átomos de Ni crea en el NiO iones O^- o Ni^{3+} [19].

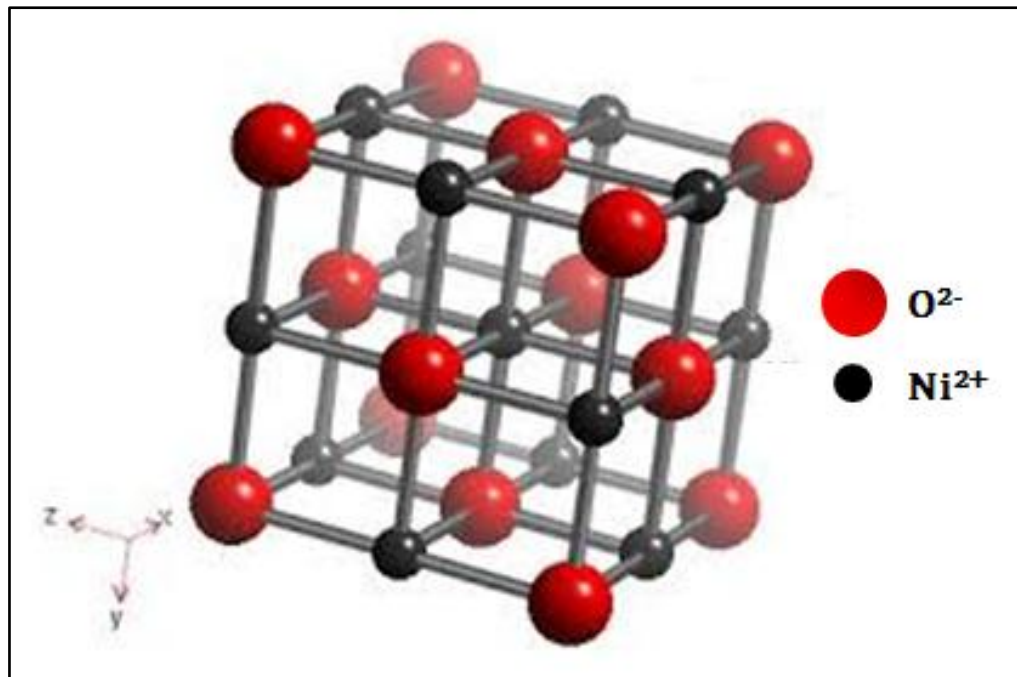


Figura 3. Estructura cristalina de óxido de níquel. Adaptado de WebElements (2016).

La teoría funcional de la densidad podría ser utilizada para examinar las vacancias de Ni en la superficie del NiO. Los cálculos realizados por Pacchioni muestran que si una vacancia de Ni está presente en el plano (100) del NiO, dos huecos son localizados en los átomos de oxígeno. Sin embargo, dado que el NiO es particularmente fácil de anclar a lo largo del plano (100), esto sugiere que este plano no es muy reactivo.

Por esta razón, Pacchioni examinó las vacancias de Ni en el plano (011). Cuando una vacancia de Ni está presente en el plano (001) del NiO, el nivel de Fermi se desplaza hacia la cima de la banda de valencia lo que indica que la vacancia se comporta como un dopante tipo p. Los orbitales vacíos en la cima de la banda de valencia se localizan en los átomos de oxígeno al costado de la vacancia de Ni. Por

lo tanto, la formación de una vacancia de Ni en la superficie resulta en la creación de dos iones O⁻. Tomando en cuenta la clasificación de dopantes, una vacancia de Ni se comporta como un dopante de baja valencia. En consecuencia, la superficie que tenga vacancias de Ni se comportará como un ácido Lewis y por ende, será también un mejor oxidante que el NiO que no tenga vacancias [21].

f) Características generales del TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como titania, es conocida por estar presente en la naturaleza en tres estructuras cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brukita (ortorómbica). Estas fases exhiben diferentes propiedades y consecuentemente diferente desempeño fotocatalítico. En cada una de estas formas el titanio está rodeado por un octaedro distorsionado de oxígenos. De estas tres formas, el rutilo es la fase más estable termodinámicamente mientras que anatasa y brukita, son metaestables. La brukita es la fase más difícil de sintetizar y por ende, es menos estudiada.

La titania es ampliamente usada en varias aplicaciones tecnológicas debido a sus interesantes propiedades químicas y físicas. El TiO₂ es de gran interés debido a su habilidad comprobada de actuar como fotocatalizador y facilitar importantes reacciones que son beneficiosas para el ambiente, tal como la separación de moléculas de agua para generar hidrógeno así como el tratamiento de aire y agua contaminada. Este compuesto posee alta resistencia a la corrosión y estabilidad química, amplia banda gap, excelente transparencia óptica en la región del visible e infrarrojo así como un índice de refracción bastante alto. Esta última propiedad presente en el rutilo y anatasa, proporciona superficies con alta reflectancia, es por eso que la aplicación principal del TiO₂ es la de pigmentos en pinturas, colorantes, cosméticos, pasta de dientes, etc [22].

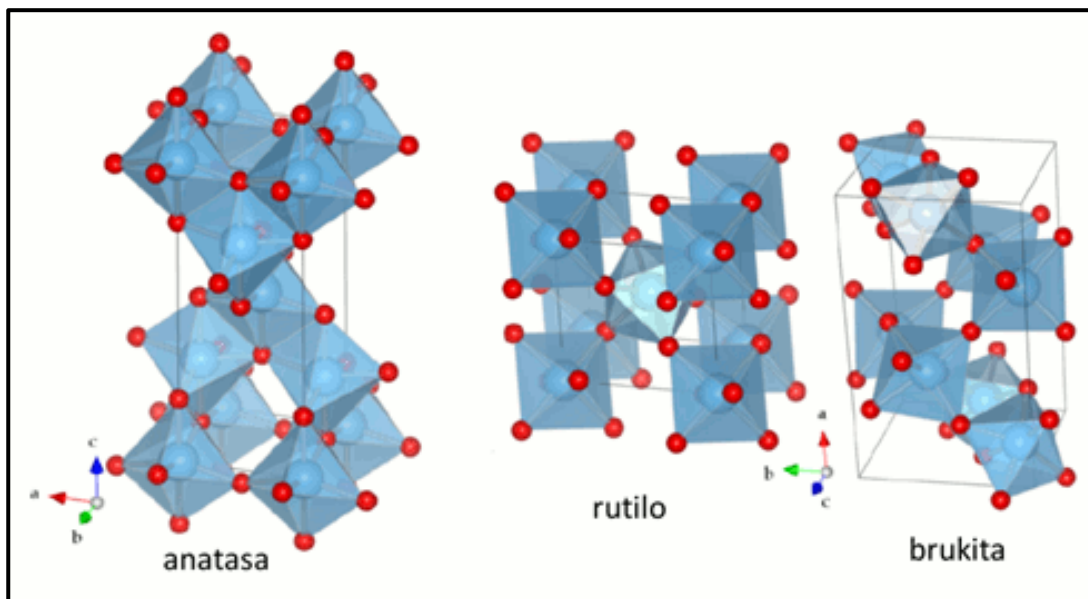


Figura 4. Estructura cristalina de óxido de titanio en las fases anatasa, rutilo y brukita. Fuente: Prieto O. (2009). Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV). Recuperado de <http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr es/Becas-Prieto.html>

g) Catálisis con níquel. Trabajos previos

En los últimos años diversos trabajos se han reportado de catalizadores basados en óxidos de níquel como catalizadores potenciales para la ODH de etano a bajas temperaturas [23-27]. Se reportaron interesantes niveles de conversión de etano, sin embargo; la selectividad de etileno aún no era suficiente. Por tanto, en miras de promover el rendimiento catalítico algunos óxidos metálicos de la familia de los metales de transición fueron utilizados para dopar el NiO. En el trabajo realizado por Heracleous [7] se reporta catalizadores mixtos de Ni-Nb-O que exhiben una conversión de etano de 40% y una alta selectividad a la formación de etileno del 70% a 400 °C. La función del Nb fue de mejorar la selectividad reduciendo la

presencia especies oxidantes presentes en la superficie que evita la oxidación total del etano.

En un trabajo posterior de *Heracleous y Lemonidou* se estudió el efecto de diversos promotores metálicos en el comportamiento catalítico de los óxidos de NiO en la deshidrogenación oxidativa de etano. En este trabajo se seleccionaron metales pertenecientes a cada grupo periódico (valencias entre +1 y +5) con un radio similar a Ni²⁺. Esta investigación demostró que la adición de promotores con una valencia mayor que la del Ni²⁺ tuvo un efecto positivo en el logro de buenas selectividades. Este resultado se debió a que los metales promotores fueron capaces de disminuir los defectos catiónicos y, por tanto, las especies de oxígeno no selectivas que conllevan a la oxidación más profunda de la olefina. Lo contrario sucedió con dopantes con una valencia menor a +2, pues aumentaron el número de oxígenos no estequiométricos en la red. En el conjunto de catalizadores ensayados, el único catalizador basado en Ni-Ti mostró buenos niveles de selectividad (85%) pero, por el contrario, la conversión de etano (10%) fue muy pobre [28].

Un trabajo similar fue reportado por *Zhu y col. en el que* testearon diferentes NiO modificados con Zr, Ti, Mo, W y V, sintetizados a través del método sol-gel. El catalizador Ni-Ti mejoró la conversión de etano (50%) y alcanzó niveles aceptables de selectividad de etileno (68%) [6].

En el presente trabajo, sobre la base de los resultados prometedores que se han publicado en la literatura sobre los catalizadores de Ni-Ti-O, hemos querido evaluar el papel de los catalizadores NiO de dopado con diferentes cantidades de Ti para mejorar los niveles de actividad y selectividad. Se realizó un método de evaporación sencillo pero controlado para favorecer la integración de fases para formar una solución mixta.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Preparación de catalizadores.

Se prepararon catalizadores de níquel dopados con titanio en diferentes proporciones (ver [Tabla 3](#)) para la deshidrogenación oxidativa del etano. Los reactivos mostrados a continuación se usaron como precursores de los catalizadores mezclados sin purificación adicional:

- Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adquirido de SCHARLOU (99% pureza).
- Solución de titanio(IV) (trietanolaminato) isopropóxido ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$, 80% wt. en isopropanol, $\rho=1.087$ a 25°C) adquirido de Aldrich.
- Etanol (C_2H_6) comprado de Merck (99% pureza).

Se preparó una serie de catalizadores de $\text{Ni}_{1-\alpha}\text{Ti}_\alpha\text{O}$ con $\alpha=0.01, 0.03, 0.04$ y 0.05 por medio del método de evaporación del solvente en medio etanólico. El valor de α es la composición metálica de Ti la cual fue calculada a través de la ecuación $\frac{\#moles\ Ti}{\#moles\ Ti + \#moles\ Ni}$. Dado que el dióxido de titanio (TiO_2) se puede formar directamente a partir de la hidrólisis directa de alcoholes de titanio en medios acuosos, se empleó etanol como disolvente para las soluciones precursoras para moderar la alta reactividad [29]. Asimismo se utilizó $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$ como precursor de Ti con el fin de proporcionar más estabilidad al sistema y evitar la segregación de las fases durante la síntesis [30].

El método utilizado fue el de evaporación del solvente. Inicialmente, se prepararon por separado una solución de $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$ 40% wt. en etanol y una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.56 g/mL, las cuales fueron

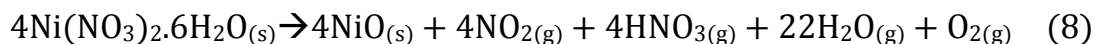
usadas inmediatamente. Las cantidades utilizadas para cada catalizador se muestran en la [Tabla 3](#).

La síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: La solución precursora de Ti se añadió gota a gota a la solución precursora de Ni bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente y se mantuvo en las mismas condiciones durante 30 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo la evaporación del etanol a 80 °C hasta la formación de un gel verde pegajoso. A continuación, el gel se secó a 120°C durante 12 h seguido de calcinación en aire a 550°C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

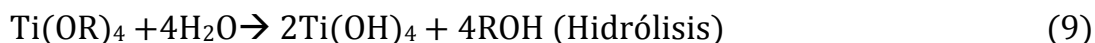
Tabla 3. Preparación de los óxidos mixtos de níquel (II) dopados con titanio (IV).

<i>A</i>	#mmoles		Masa de la Sal		Volumen de soluciones precursoras	
	Ni	Ti	Ni (g)	Ti (mg)	Ni 0.56 g/mL (mL)	Ti 40% wt. isopropanol (mL)
0.0	20.00	----	5.82	----		----
0.1	19.87	0.22	5.78	55.07	10.32	0.127
0.3	19.02	0.54	5.53	137.68	9.87	0.317
0.4	18.48	0.81	5.38	206,17	9.60	0.474
0.5	17.95	0.11	5.22	261.38	9.32	0.631
1.0	----	18.79	-----	4755.11	-----	10.93

La reacción correspondiente al proceso de descomposición del nitrato de níquel es [31]:



Las clásicas reacciones correspondientes al proceso de descomposición de un alcóxido de titanio son las siguientes [32]:



La nomenclatura para los catalizadores fue en base a la siguiente relación molar nominal para todas las tablas de este trabajo según la ecuación (Ec. 1):

$$\alpha = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Ti}} \text{ ó } \text{Ni}_{1-\alpha}\text{Ti}_\alpha\text{O}, \text{ para } 0.0 \leq \alpha \leq 1.0 \quad (\text{Ec.1})$$

2. Caracterización de los catalizadores

a) Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva:

Esta técnica fue utilizada para analizar la composición elemental de las muestras. Se usó el equipo Carl Zeiss EVO 10MA equipado con una fuente de electrones LaB6 operado con una corriente de filamento 1.7 A y una

corriente de haz 30 μ A. La distancia de trabajo fue de 8.5 mm, una aceleración de voltaje de 20 Kv y con corriente de sonda 700 pA.

b) Sorción de N₂ (BET):

La medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Se utilizó N₂ como gas de análisis (gas N₂, 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS) con punto de ebullición a -195,79 °C como refrigerante para la condensación del N₂.

El área BET se calculó en el rango de presiones P/P₀ entre < 0,05 a 0,33> correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total de 50 puntos en el rango: 0.09 ≤ P/P₀ ≤ 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 con el propósito de eliminar el agua y las impurezas superficiales.

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

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde V_a= volumen adsorbido a una presión, P; V_m= volumen adsorbido en la monocapa; P₀= presión saturada del N₂; C = constante relacionada con el calor.

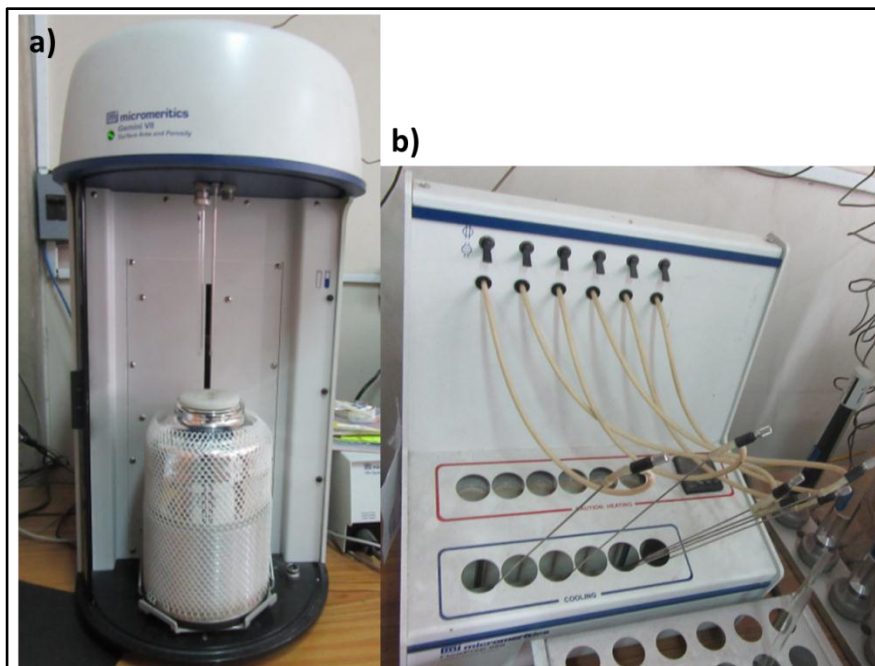


Figura 3. a) Equipo de sorción N₂ y b) Desgasificador de Helio.

c) Difracción de rayos X (XRD).

La identificación cristalográfica de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). 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-Alpha1 [Å] 1.54060, K-Alpha2 [Å] 1.54443 y K-Beta [Å] 1.39225 del ánodo de cobre y se ha trabajado con ángulos de barrido entre $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ a una velocidad de 0,04 °/s. El tamaño medio de los granos cristalinos fue calculado a partir del análisis de los picos de difracción más intensos mediante la ecuación de Debye-Scherrer ($d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$) donde $k=0.9$ (constante del instrumento), β es el ancho angular en radianes a mitad de intensidad del máximo del pico (FWHM).

El equipo se encuentra ubicado en Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid. Todos los catalizadores de $Ni_aTi_{1-a}O_a$ fueron analizadas utilizando una cantidad de 100 mg por catalizador.



Figura 4. Difractómetro de Rayos X Siemens Krystalloflex D5000

d) Análisis Termogravimétrico (TGA):

Los experimentos se han llevado a cabo en el equipo de análisis termogravimétrico SDT-Q600 de la empresa TA Instruments ubicado en el Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid (España). Este instrumento es capaz de medir las variaciones de masa que sufre una muestra que es sometida a diferentes procesos térmicos en un intervalo de tiempo, obteniendo el

consiguiente termograma. Permite la realización de ensayos de DTA (análisis térmico diferencial) y DSC (calorimetría diferencial de barrido). Básicamente el equipo está formado por un horno y una balanza con dos brazos extremadamente sensibles que registran las variaciones de masa.

Las condiciones utilizadas para el análisis termogravimétrico de los catalizadores fueron las siguientes:

- Temperatura inicial: 18 °C
- Temperatura final: 900 °C
- Rampa: 10°C/min
- Tiempo de isoterma: 30 min
- Gas: aire sintético (79% Nitrógeno y 21% Oxígeno)

Especificaciones del equipo:

- Sensibilidad de la balanza: 0,1 µg
- Intervalo de temperatura: temperatura ambiente a 1500 °C
- Enfriamiento de horno (opcional): Aire a presión (1500 a 50°C en menos de 30 min, desde 1000°C en 20 min)
- Termopares: Pt/Pt-Rodio 13% (tipo R)
- Sensibilidad de los termopares: 0.001 °C
- Exactitud / Precisión Calorimétrica: ± 2 % (basada en estándares metálicos)
- Cápsulas para muestra: Platino: 40 µL, 110 µL

- Borboteador: Es un frasco con una solución básica en su interior. En la realización de ensayos con gases ácidos, estos van a parar al frasco borboteador, acidificando la disolución en su interior y volviéndose inocuos para el ambiente. Se utiliza para evitar emisiones de SO₂ al ambiente cuando se realizan ensayos de adsorción.
- Frasco trampa: Evita el posible flujo de líquido desde el borboteador hasta la termobalanza. Cuando el horno está a una temperatura elevada y comienza a enfriarse, la disminución de la temperatura en la cámara del horno puede provocar disminuciones

de la presión, creando un pequeño vacío que sería suficiente para provocar una aspiración del líquido del frasco borboteador, lo que dañaría seriamente la termobalanza. Con el frasco trampa se recogería el líquido aspirado y no entraría en el equipo.



Figura 5. Equipo de análisis termogravimétrico SDT Q600.

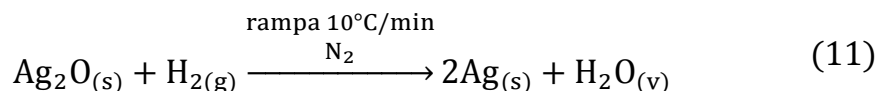
e) Espectroscopía Láser Raman(LRS)

Los espectros Raman se realizaron en un equipo de marca modelo Horiba Yvon XPLORA con una cámara CCD como un detector usando 50X objective, 1800 l/mm grating, un hole de 500 μm , un slit de 100 μm y un filtro D1. Se utilizó laser verde con longitud de onda 532 nm sobre un rango de 100-1700 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 10 mW. Este equipo pertenece al Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

f) Análisis de Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-H₂):

La técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se utilizó para determinar el número de especies reducibles presentes en la superficie del catalizador y revelar la temperatura a la que tiene lugar la reducción de cada especie. El análisis TPR comienza por fluir un gas de análisis, en este caso se utilizó H₂ como gas reductor a través de la muestra, usualmente a temperatura ambiente. Mientras el gas fluye, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo y se controla el consumo de hidrógeno por adsorción / reacción. Se determinan los cambios en la concentración de la mezcla de gas corriente abajo de la célula de reacción. Esta información produce el volumen de absorción de hidrógeno. En el caso específico de las muestras Ni_{1-α}Ti_αO, se utilizó 25 mg de catalizador por análisis, el cual fue previamente desgasificado por dos horas en atmósfera de Helio a 250°C. Luego el catalizador se colocó en un reactor de tubo de cuarzo en forma de “U” sobre una almohadilla de lana de cuarzo. El reactor se colocó en el equipo bajo atmósfera reductora (10% H₂/N₂, flujo de 25 mL/min) y se empleó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura de 30 hasta 900 °C. La cuantificación de la muestra se realizó por medio de una muestra estándar de AgO.

El AgO fue reducido con un flujo de gas reductor con concentración conocida como la mezcla gaseosa de 10% H₂/N₂.



Los picos de reducción para el AgO fueron calculados a partir de esta reacción. La relación encontrada fue que para un gramo de óxido de plata se produjeron 0.00432 moles Ag₂O, por lo que a condiciones normales el volumen del hidrógeno consumido para la reducción de la plata fue de 97 mL/g.

g) Análisis de adsorción-desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃):

La acidez de la muestra fue medida mediante el análisis TPD-NH₃ utilizando el equipo comercial Micromeritics TPD / TPR 2900. La respuesta TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de amoniaco.

Las muestras (50 mg) se cargaron en una forma un tubo de cuarzo en forma de U (100 mm x 3.76 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 15°C/min desde 100°C a 500 °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 NH₃ fue supervisada por un detector de conductividad térmica (TCD) mediante el software ChemiSoft TPX V1.03.

h) Análisis de adsorción-desorción a temperatura programada de oxígeno (TPD-O₂):

La perfiles de desorción a temperatura programada de O₂ se registraron utilizando el equipo comercial Micromeritics TPD / TPR 2900. La respuesta TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de O₂.

El análisis TPD-O₂ fue utilizado para evaluar la cantidad de oxígeno no estequiométricos presentes en la superficie del catalizador. Para realizar este análisis se trabajó con 100 mg de catalizador para cada muestra. Inicialmente, la muestra fue desgasificada a 500 °C en atmósfera de helio por una hora. Luego, la muestra fue tratada bajo el flujo de oxígeno puro a la misma temperatura por una hora. Después se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente la muestra fue purgada

con helio por una hora más y luego de procedió a iniciar el proceso de desorción con flujo de helio por otra hora con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente a 900 °C.

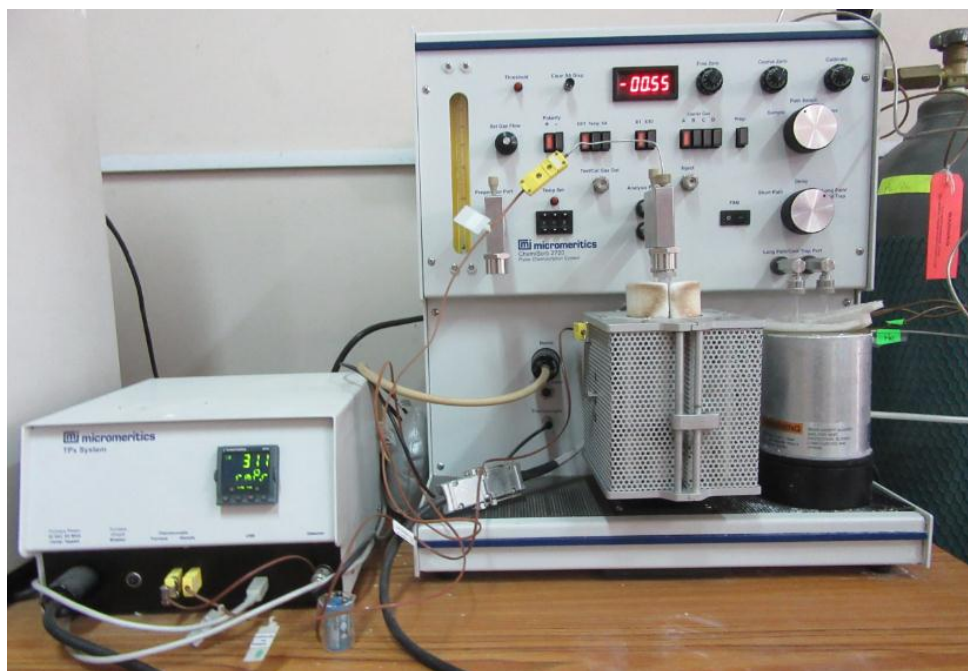


Figura 6. Equipo de TPR-H₂/TPD-NH₃/TPD-O₂.

3. Descripción del sistema catalítico:

Los estudios de reactividad de los catalizadores se llevaron a cabo en el montaje experimental mostrado en la [Figura 7](#) que contenía las siguientes partes:

- a. **Horno eléctrico** cilíndrico de diámetro 24 cm y longitud 36 cm acoplado a un programador de temperatura en el rango de 20-1300°C con una rampa de calentamiento de marca Nabertherm GmbH.

- b. **Reactor de lecho fijo** de cuarzo tubular (diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud) operado a presión atmosférica. Este reactor fue colocado dentro del horno cilíndrico. Se colocó una pequeña cantidad de lana de cuarzo sobre la frita de vidrio para impedir el flujo del catalizador a través del tubo de cuarzo. Para cada catalizador se mezclaron 200 mg de muestra con 400 mg de partículas de cuarzo para favorecer las condiciones isotérmicas en todo el sistema.
- c. **Termopar** insertado en el centro del lecho de catalizador para controlar la temperatura de reacción.
- d. Los **controladores de flujo masivo** de la serie ALICAT (Controladores máxicos de 0-50.00 mL/min, 0-1 L/min y 0-100 mL/min) monitorearon los flujos de gas dentro del sistema. Las condiciones experimentales (velocidad espacial y tamaño de partícula) se ajustaron para minimizar las resistencias de transporte de masa. Las concentraciones de los gases de alimentación de nitrógeno, oxígeno y etano son 99% N₂ UHP, 5%O₂/N₂ y 0.5% C₂H₆/N₂.
- e. Se instaló una **trampa de agua** junto al horno para capturar el agua producida como un subproducto de la reacción.
- f. Un **cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450** con una columna empacada Carbopack “B” (60-80 MESH, 1.8m x 1/8”x2.0 mm y T_{máx} = 225 °C) fue utilizado para analizar los productos de la reacción. Se trabajó con los detectores FID (detección de etano y etileno) y TCD (detección de CO₂). Los ensayos catalíticos para evaluar la actividad de los catalizadores se llevaron a cabo a temperaturas que oscilaban entre 300 y 450°C, a una relación constante W/F de 0.48 g/mL. Para medir la selectividad al etileno, se realizaron algunos ensayos a una temperatura fija de 450°C con la variación de W/F de 0.24 a 2.4 g/mL. En todas las

mediciones se trabajó con una relación $C_2H_6/O_2=1/1$, es decir, con un exceso de oxígeno para evitar la formación de coque y por ende, el envenenamiento de los catalizadores.

Se tomaron como referencia las reacciones químicas (4), (5) y (6) de la ODH de etano para realizar los cálculos para la conversión etano, selectividad de etileno. A partir de estas reacciones, se determinaron las siguientes ecuaciones de conversión, selectividad y rendimiento.

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}{2[C_2H_6]_0} \times 100 \quad (\text{Ec.3})$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]} \times 100 \quad (\text{Ec.4})$$

$$\text{Rendimiento}(\%) = C \times S/100 \quad (\text{Ec.5})$$

Cabe mencionar que los niveles de conversión de etano y de selectividad de etileno se calcularon sobre la base del balance de carbono y se obtuvo un error experimental inferior al 5% para todas las mediciones.

$$\langle 2[C_2H_6]_0 \rangle_E = \langle 2[C_2H_6]_{NR} + 2[C_2H_4] + [CO] + [CO_2] \rangle_S \quad (\text{Ec.6})$$

Donde: $\langle 2[C_2H_6]_0 \rangle_E$ es la entrada inicial del etano y $\langle 2[C_2H_6]_{NR+...} \rangle_S$ es la salida de los gases como el etano no reaccionado (NR) y los productos formados como etileno y CO_2 .

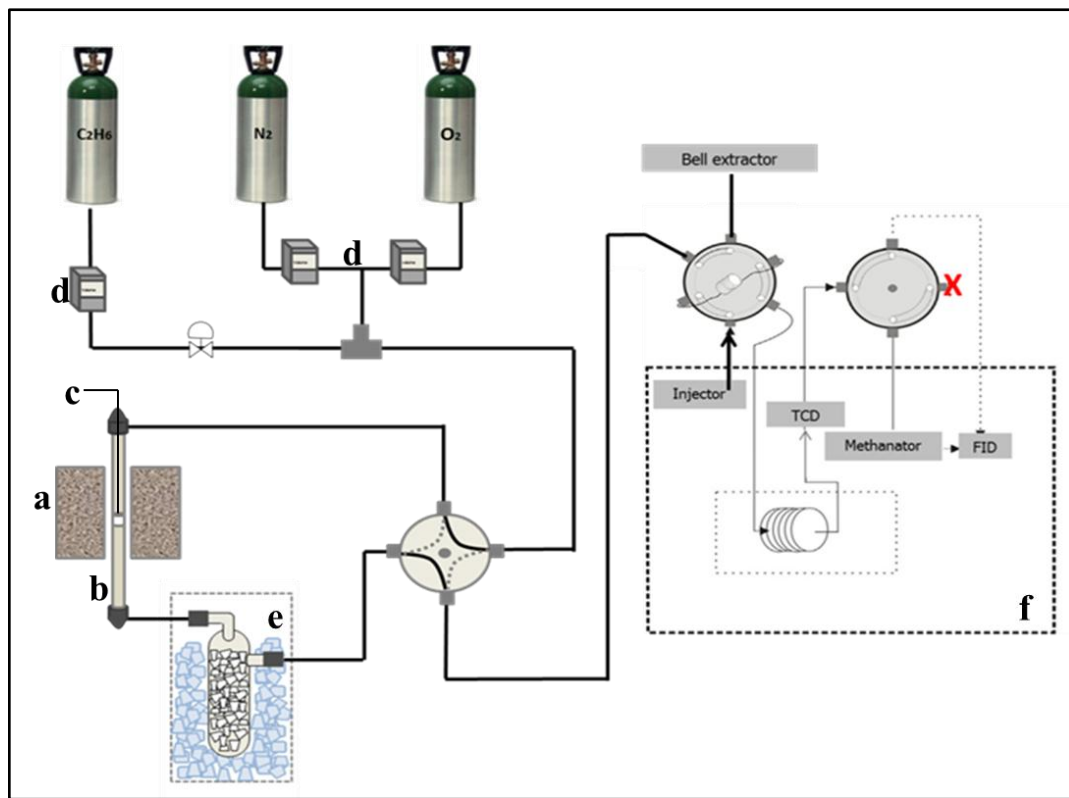


Figura 7. Sistema catalítico para la deshidrogenación oxidativa del etano.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

1. Caracterización del catalizador:

a) Composición química y análisis textural

Las composiciones metálicas fueron determinadas por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los valores de las composiciones estequiométricas para los catalizadores reportaron valores muy cercanos a los valores experimentales (Tabla 4). Las curvas EDX de los óxidos simples de NiO y TiO₂ están mostradas en la Figura 8. Se identificaron los picos característicos de Ni correspondiente a los rayos K_β, K_α y L_α a 8.26 keV, 7.46 keV y 0.85 keV respectivamente. Asimismo, se identificaron los picos característicos de Ti correspondiente a los rayos K_β, K_α y L_α a 4.93 keV, 4.51 keV y 0.45 keV respectivamente. Finalmente, se identificó el pico característico del oxígeno correspondiente a un rayo de tipo K_α a 0.52 keV. Estos picos fueron identificados en el los catalizadores mixtos.

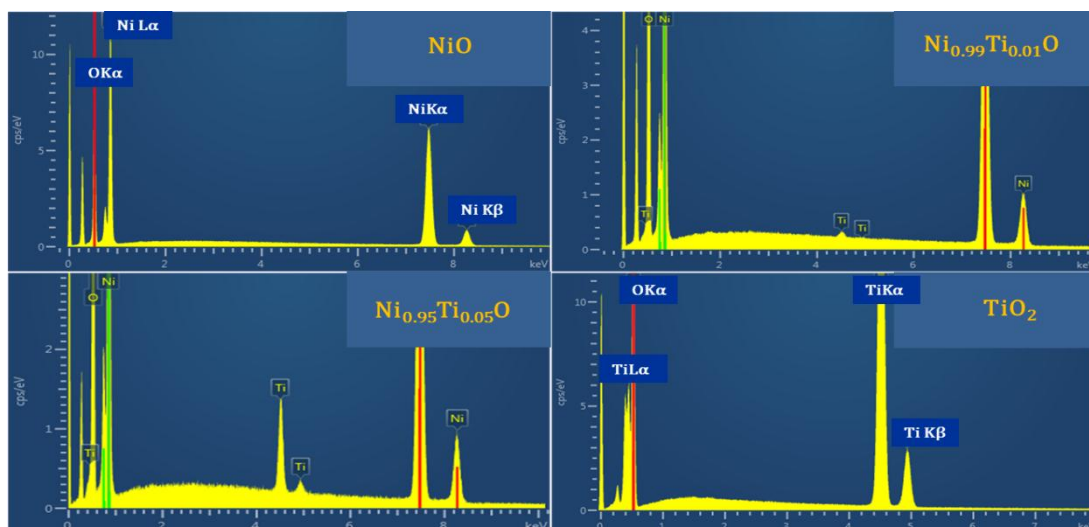


Figura 8. Curvas EDX de los catalizadores Ni_{1-α}Ti_αO

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se muestran en la [Figura 9](#). Todos los catalizadores exhibieron un típica isoterma tipo IV correspondiente a sólidos micro-mesoporosos donde la adsorción se da en multicapas. Todos los catalizadores basados en NiO presentaron una histéresis tipo H3 la cual es causada por condensación capilar. En contraste a los catalizadores anteriores, el TiO_2 mostró una histéresis H2 cuya forma corresponde a poros tipo cuello de botella causado por una distribución de tamaño de partícula no bien definida[33].

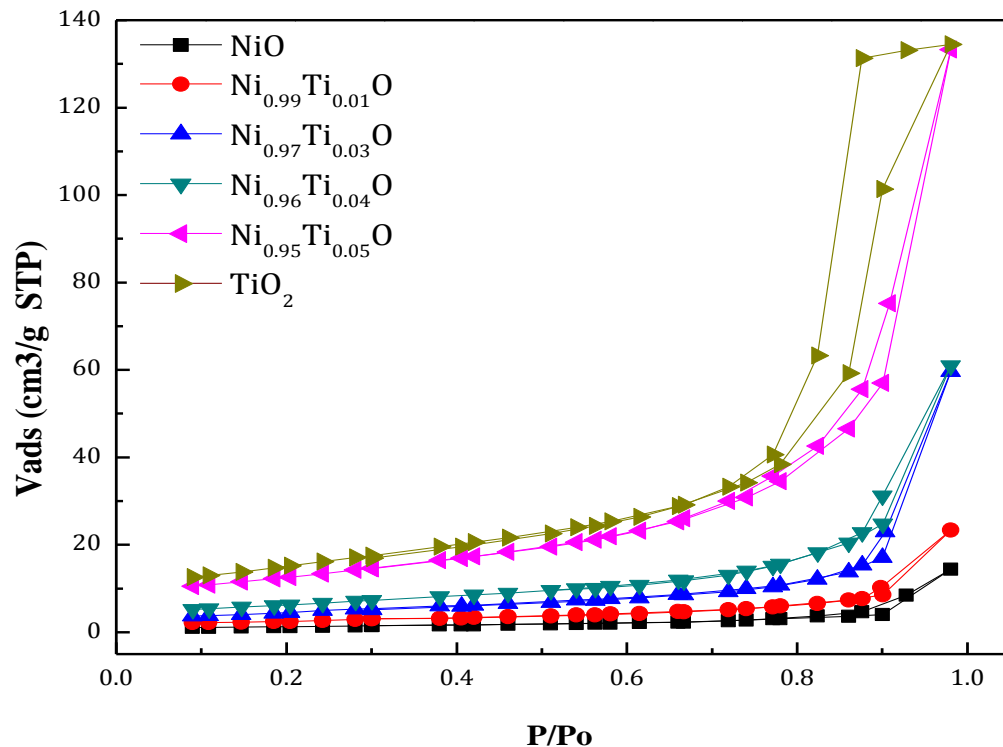


Figura 9. Isothermas de adsorción de los catalizadores de $Ni_xTi_{1-x}O_x$ y de los óxidos simples de NiO y TiO_2 .

Las áreas superficiales BET ([Tabla 4](#)) de los catalizadores Ni-Ti-O reportaron valores relativamente bajos que oscilan entre 8 y $46 m^2/g$. Sin embargo, estos resultados se esperaban de acuerdo a la

temperatura de calcinación y el método utilizado (evaporación) para la preparación de los catalizadores que normalmente provoca sinterización y superficies de adsorción más bajas en comparación con otros métodos de síntesis como sol-gel o coprecipitación. El área superficial aumentó notablemente con la adición de Ti; este hecho podría atribuirse a la naturaleza orgánica del precursor de titanio que se descompone durante la calcinación dejando una estructura más porosa con una área superficial más grande a mayores concentraciones de Ti [13].

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores de $Ni_{\alpha}Ti_{1-\alpha}O$ y de los óxidos simples de NiO y TiO_2 .

Muestra	Composición atómica (%) -EDX	Composición metálica – EDX*		Área BET (m^2g^{-1})	
		Ni	Ti	Antes de la reacción	Después de la reacción
NiO	Ni(54.2):O(45.7)	1	0	7	4
$Ni_{0.99}Ti_{0.01}O$	Ni(54.7):Ti(0.2):O(45.1)	0.996	0.004	10	10
$Ni_{0.97}Ti_{0.03}^{\circ}$	Ni(49.4):Ti(1.4):O(49.2)	0.973	0.027	17	14
$Ni_{0.96}Ti_{0.04}^{\circ}$	Ni(47.6):Ti(2.1):O(50.3)	0.958	0.042	23	23
$Ni_{0.95}Ti_{0.05}^{\circ}$	Ni(50.2):Ti(3.4):O(46.4)	0.937	0.063	46	39
TiO_2	Ti(22.8):O(77.2)	0	1	54	-

*Ni=%Ni/(%Ni+%Ti), Ti=%Ti/(%Ni+%Ti), los %Ni y %Ti son los hallados en la composición atómica-EDX,

b) Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones XRD de los catalizadores de Ni-Ti-O se presentan en la [Figura 10](#). Se presentaron picos de bunsenita atribuidos a NiO de estructura fcc la cual fue una fase predominante en todos los catalizadores Ni-Ti-O con los picos principales: 37.1°, 43.3°, 62.8°, 75.5° y 79.3° atribuidos a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente (**JCPDS 47-1049**). Se encontraron también pequeños picos a 35.6° y 54.0° correspondientes a TiO₂ libre en la fase rutilo (**JCPDS 21-1276**) y picos a 33.3° y 49.6° correspondientes a NiTiO₃ (**JCPDS 33-0960**) en los catalizadores con $\alpha = 0.03, 0.04$ y 0.05 . El TiO₂ exhibió fuertes picos de difracción situados a 24.8°, 37.3°, 47.6°, 53.5°, 55.1° y 62.2° correspondientes a la anatasa (**JCPDS 21-1272**), que es la fase principal formada a través de la calcinación directa del precursor de titanio a 550 °C. Los picos de rutilo también se pueden ver a través de picos muy pequeños alrededor de 27.4° y 41.4° que corresponden a los planos (110) y (111) respectivamente (**JCPDS 21-1276**).

El tamaño de partícula se calculó a partir del pico de difracción principal (200) usando la bien conocida fórmula de Scherrer y los resultados se dan en la [Tabla 5](#). Con el aumento de la concentración de Ti en los catalizadores Ni _{α} Ti_{1- α} O, se observó una disminución del tamaño de partícula. Este fenómeno se daría lugar debido a un efecto protector mutuo entre el NiO y el dopante. Este efecto establece que un óxido bifásico la presencia de un óxido inhibe el crecimiento del otro óxido y por ende existirá una inhibición del crecimiento de tamaño de partícula durante el proceso de cristalización [34]. Además, se evidenció una correlación inversa entre el área superficial y el tamaño de partícula de los catalizadores como se esperaba.

Por otro lado, se puede observar un ensanchamiento en los picos de difracción a mayor contenido de Ti, lo que sugiere que Ti tiende a afectar a la cristalinidad de los catalizadores basados en NiO y como

consecuencia, se espera que las partículas más pequeñas se formen dando áreas superficiales más altas. También se observó una muy ligera contracción del parámetro de red a mayor contenido de Ti, lo que sugiere la hipótesis de la inserción de cationes Ti^{4+} a la celda del NiO. Esto debido al menor tamaño de los iones del dopante: el Ti^{4+} en un ambiente octaédrico posee un radio iónico igual a 0.61 \AA mientras que el Ni^{2+} en un ambiente octaédrico posee un radio iónico igual a 0.69 \AA [35]. Solo con los resultados de los Rayos X, es difícil aseverar si el Ti se logró insertar en la celda cristalina del NiO y sería necesaria trabajar con técnicas de microscopía electrónica altamente sensibles para confirmar la incorporación del dopante a la red cristalina del NiO.

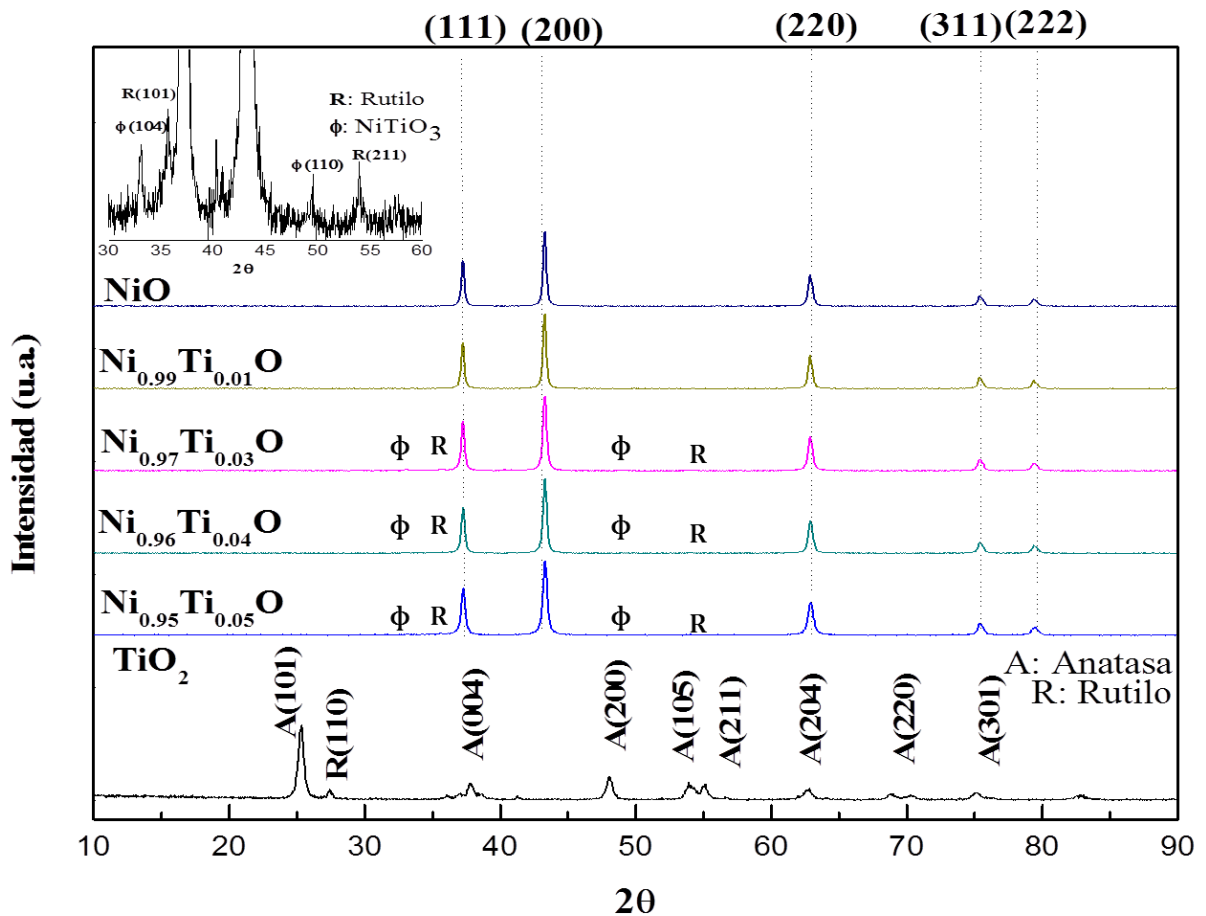


Figura 10. Difractogramas de los catalizadores $Ni_{\alpha}Ti_{1-\alpha}O$ y óxidos simple de NiO y TiO_2 . (Equipo: Siemens Krystalloflex D5000, $10 \leq 2\theta \leq 90$ °C a una velocidad de 0.04 °/s)

Tabla 5. Parámetros XRD calculados con la ecuación de Scherrer

Muestra	Datos del pico más intenso		Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å°)
	2 θ	Ancho de pico		
NiO	43.28	0.211	40.484	4.178
Ni _{0.99} Ti _{0.01} O	43.30	0.212	40.251	4.176
Ni _{0.97} Ti _{0.03} °	43.31	0.248	34.454	4.174
Ni _{0.96} Ti _{0.04} °	43.32	0.259	32.962	4.174
Ni _{0.95} Ti _{0.05} °	43.33	0.304	28.120	4.173

c) Análisis termogravimétrico (TGA)

Como se observa en la [Figura 11](#), la pérdida de peso para los precursores de NiO y Ni_{0.95}Ti_{0.05}O ocurrió en el mismo número de etapas. Para la formación de NiO a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O, se identificaron cuatro etapas principales y la pérdida de masa en cada etapa corresponde a los productos liberados por las reacciones de descomposición térmica del Ni(NO₃)₂·6H₂O propuestas por Brocker [31]. La primera etapa (9.82%) que se produce en el intervalo de temperatura 60-100 °C corresponde a la exclusión de un equivalente de agua y algunas trazas de disolvente etano.

La segunda pérdida de masa (18.15%) entre 100-224 °C se asignó a la eliminación de tres equivalentes de H₂O. La tercera etapa en el intervalo de 224-332 °C con una pérdida de masa (38.33%) se asigna a la eliminación de NO₂, HNO₃ y H₂O a través de la descomposición de Ni(NO₃)₂·2H₂O. La cuarta etapa (2.67%) se puede atribuir a la descomposición de óxido de Ni₂O₃ a NiO.

Tabla 6. Pérdida de masa en cada reacción de cada etapa de la descomposición del precursor de níquel

Masa inicial (mg)	Masa Final (mg)	Masa liberada experimental (mg)	Masa liberada teórica (mg)
8.919	8.152	0.767	0.551
8.152	6.485	1.661	1.614
6.485	3.039	3.446	4.032
3.039	2.7918	0.247	0.294

Las reacciones utilizadas para calcular la pérdida de masa se presentan a continuación.

Separación de agua:



$$\frac{9.005 \text{ mg}}{290.794 \text{ g/mol}} = 0.306 \text{ mmol} \qquad 0.306 \text{ mmol} \qquad 0.306 \text{ mmol}$$

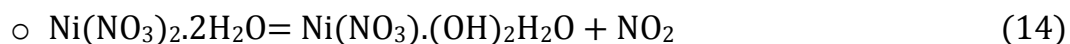
$$0.306 \text{ mmol} * 18.015 \text{ g/mol} = 0.551 \text{ mg}$$



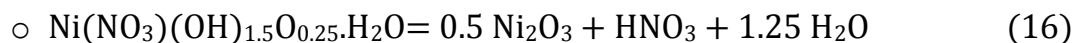
$$\frac{8.152 \text{ mg}}{272.794 \text{ g/mol}} = 0.2988 \text{ mmol} \qquad 0.299 \text{ mmol} \qquad 3 * 0.299 \text{ mmol}$$

$$3 * 0.299 \text{ mmol} * 18.015 \text{ g/mol} = 1.614 \text{ mg}$$

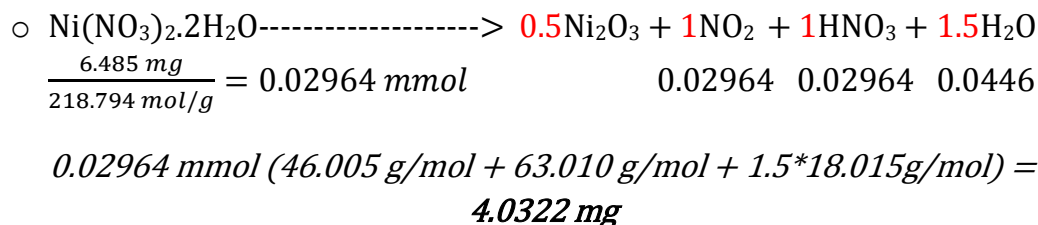
Descomposición parcial (oxidación y condensación parcial):



Descomposición:



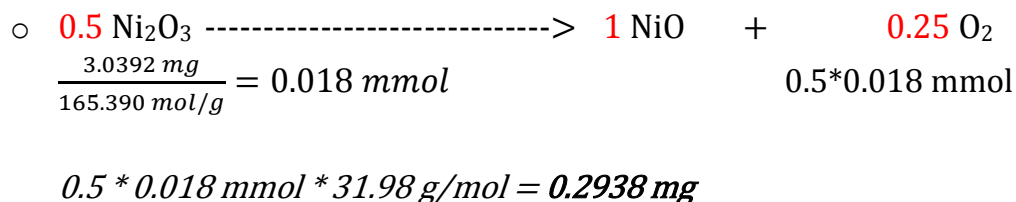
La ecuación que se obtiene al simplificar las reacciones de descomposición intermedia es:



Descomposición del óxido a NiO:



La ecuación que se obtiene al simplificar las reacciones de descomposición final es:



Durante la síntesis de Ni_{0.95}Ti_{0.05}O, se observó el mismo número de etapas. Debido a la complejidad del nuevo sistema se hace más difícil asignar el cálculo de la masa perdida para cada reacción ya que hay que considerar la presencia de trazas de distintos solventes en la mezcla de precursores, además de la estructura compleja del precursor de Ti. La presente asignación se realizó en base a las reacciones del NiO descritas antes y las referencias que se tiene de la descomposición del isopropóxido de titanio. La primera pérdida de masa (7.04%) fue atribuida a la eliminación del agua del precursor de NiO y a la hidrólisis del precursor de TiO₂. La segunda etapa mostró una mayor pérdida de masa (33.73%) en comparación con la curva Ni(NO₃)₂·6H₂O que podría estar asociada a la liberación de CH₃OH a partir de la hidrólisis de Ti[N(CH₂CH₂O)₃(CH₃O)] [32] y la exclusión de agua y NO₂ de la descomposición parcial de Ni(NO₃)₂·6H₂O.

La tercera pérdida de masa (29.54%) fue asignada a la descomposición total de la fase $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{1.5}\text{O}_{0.25}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a Ni_2O_3 [31] y la eliminación del ligando orgánico del precursor de titanio. La última etapa (2.22%) en el intervalo de 310-450 °C podría atribuirse a la descomposición de Ni_2O_3 a la fase NiO considerando que el óxido de titanio se descompuso en la etapa anterior. Por otra parte, la gráfica termogravimétrica mostró una curva casi plana por encima de 450 °C para ambos catalizadores, lo que indica que la temperatura de calcinación utilizada para la síntesis del catalizador de 550 °C fue apropiada para asegurar la calcinación total de la fase orgánica y la formación de la fase cristalina.

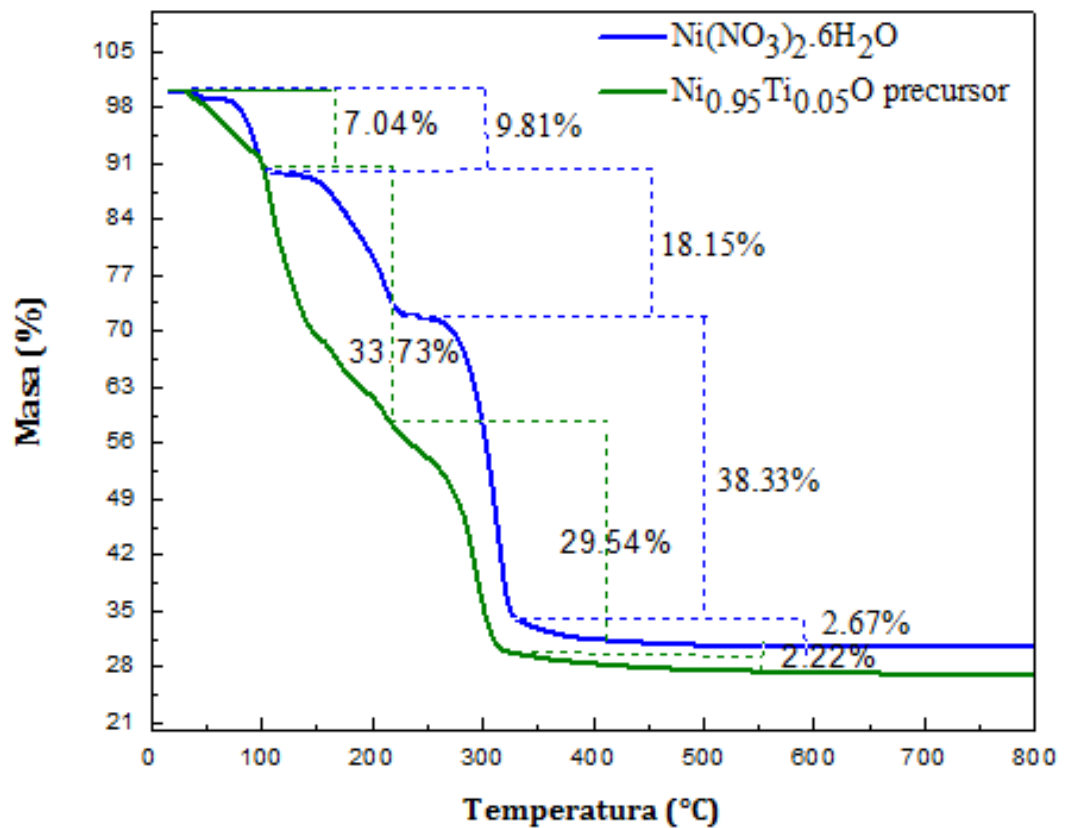


Figura 11. Termogramas de las muestras sin calcinar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (precursor de NiO) y $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$. (Equipo: SDT-Q600, gas: aire sintético, rango de temperatura: 18-900 °C, Rampa: 10 °C/min, Tiempo de isoterma: 30 min)

d) Reducción a Temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂)

Los perfiles TPR de los catalizadores Ni-Ti-O se muestran en la [Figura 12](#). El NiO puro exhibió solo un pico largo de reducción a una temperatura máxima de 421 °C lo que sugiere la presencia de una sola especie de Ni. Según lo reportado por la literatura, Ni²⁺ es reducido en una sola etapa a níquel metálico de acuerdo a la reacción [\[36\]](#):



Por otro lado, el perfil TPR del TiO₂ no presentó picos reducibles dentro del rango de temperatura de trabajo. Un resultado similar fue obtenido por *Rizhi y col.*, en el que no se observó contribución de especies reducibles de Ti⁴⁺ por debajo de 800 °C [\[37\]](#). Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de Ti a la celda del NiO alteró drásticamente el patrón TPR-H₂ causando un ensanchamiento de las curvas con un contenido mayor de Ti y la aparición de tres picos que sugieren la presencia de tres especies diferentes de Ni en los catalizadores de NiO dopados con Ti ([Figura 12](#)).

El pico pequeño ubicado a temperaturas menores entre 260 y 380 °C es atribuido a la reducción de las especies Ni³⁺ en Ni₂O₃ que se forman con el balance de oxígenos electrofílicos que provienen de los oxígenos no estequiométricos del NiO [\[38-39\]](#). El pico principal ubicado entre 361 y 463 °C es asignado a la reducción de Ni²⁺ → Ni⁰ [\[37\]](#) mientras que el pico ubicado a mayor temperatura entre 500 y 530 °C puede ser atribuido a una fuerte interacción entre las especies Ni²⁺ y Ti⁴⁺. Esta interacción tiende a inhibir el proceso de reducción de las especies Ni²⁺ convirtiendo el enlace metal-oxígeno más fuerte [\[40\]](#). La inserción de iones Ti⁴⁺ a la celda del NiO podría haber tenido efecto de balance de carga en el sistema haciendo que estas especies sean más difíciles de reducir. En resumen, la adición de iones Ti⁴⁺ a la celda del NiO causó una redistribución de especie de Ni en diferentes estados los cuales pueden contribuir a alcanzar buenos niveles de actividad debido a la presencia de especies reducibles a bajas temperaturas. Asimismo, los resultados sugieren alcanzar buenos niveles de selectividad debido a las

especies reducibles a altas temperaturas. El consumo de hidrógeno disminuyó en proporción a mayor contenido de Ti, lo que está de acuerdo con la presencia de menos especies de Ni a excepción de la muestra con $\alpha = 0.01$ que no siguió la tendencia y exhibió una drástica depresión en el consumo de hidrógeno probablemente debido a la presencia de trazas del precursor orgánico (Tabla 7).

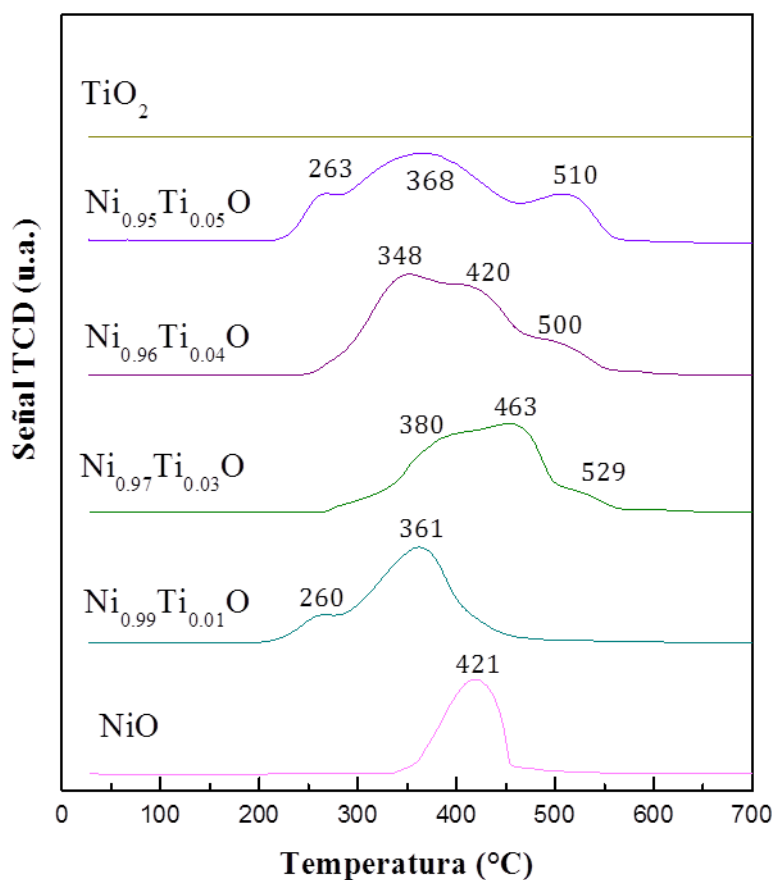


Figura 12. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores Ni_αTi_{1-α}O y de los óxidos simples de NiO y TiO₂. (Equipo: Micromeritics TPX 2900, peso de muestra: 50 mg, mezcla reductora: 10% H₂/N₂, flujo de 25 mL/min, rango de temperatura: 30-900 °C, rampa de calentamiento: 10 °C/min)

Tabla 7. Cálculo del consumo de hidrógeno en los catalizadores $Ni_{\alpha}Ti_{1-\alpha}O$

Muestras	Consumo de H ₂ (mmol/g)	
	Teórico	Experimental
NiO	13.39	13.28
Ni _{0.99} Ti _{0.01} O	13.38	10.57
Ni _{0.97} Ti _{0.03} O	13.36	13.27
Ni _{0.96} Ti _{0.04} O	13.35	12.98
Ni _{0.95} Ti _{0.05} O	13.34	11.69

e) Espectroscopía Raman:

Los espectros Raman de los catalizadores de níquel dopado con Ti se representan en la [Figura 13](#). El óxido de níquel exhibió un pico principal a aproximadamente 504 cm⁻¹ atribuido al modo de vibración óptica transversal (TO) de primer orden que se origina a partir de los defectos en el cristal NiO y otro pico menos intenso a 720 cm⁻¹ atribuido al modo de vibración óptica longitudinal (LO) [41]. Los picos a 198 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g}) y 638 cm⁻¹ (E_g) se asignaron a la fase anatasa con el grupo espacial D_{4h} para el TiO₂ [42]. No se encontraron picos de fase rutilo probablemente debido a la anatasa (la cual era la fase principal) presentó picos más intensos que ocultaron picos de rutilo. Al analizar los catalizadores de Ni-Ti-O, se observó que la presencia de pequeñas cantidades de Ti cambió dramáticamente los espectros de NiO. Los picos a 319, 446 y 587 cm⁻¹ correspondientes a la fase rutilo de TiO₂ aparecieron en los espectros [42, 43], mientras que los picos de NiO a 504 cm⁻¹ y 721 cm⁻¹ se desplazaron a 511 cm⁻¹ y 750 cm⁻¹ respectivamente, lo que sugiere la fuerte interacción entre el Ti y NiO. Estos resultados están de acuerdo con los resultados de XRD y TPR.

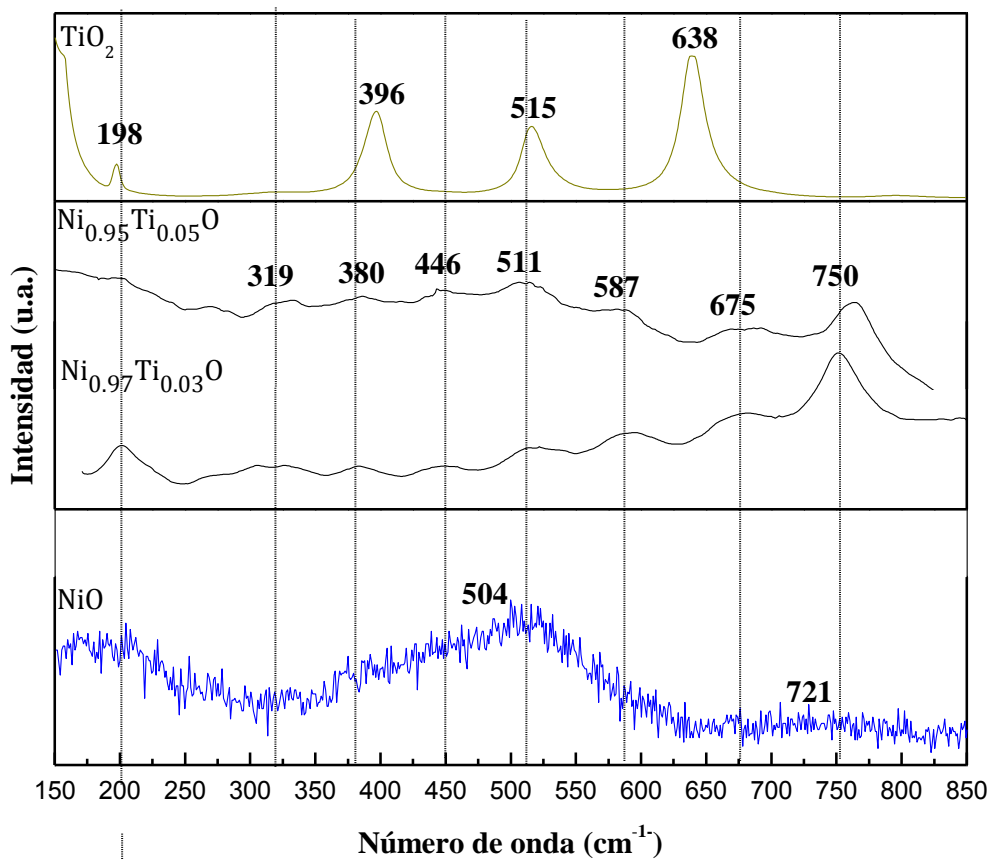
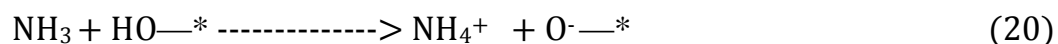


Figura 13. Espectros Raman de los catalizadores mixtos de $\text{Ni}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}$ y $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ en comparación al NiO y TiO_2 (Espectroscopio Raman HORIBA Scientific, láser verde, longitud de onda: 532 nm, potencia del láser: 10mW)

f) Desorción a Temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3)

La cooperación de sitios ácidos con sitios básicos es sumamente importante e influye mucho en la selectividad de las reacciones, por tanto es necesario saber cómo las fuerzas de los sitios ácidos están distribuidas. Para caracterizar la naturaleza de los sitios ácidos se usó la desorción a temperatura programada de NH_3 . Las moléculas de NH_3 interaccionan con la superficies de tres modos diferentes. El primer modo se da por medio de sitios ácidos superficiales tipo Bronsted: cuando el NH_3 es adsorbido en la superficie, es protonado por un protón del grupo hidroxilo presente en la superficie del catalizador (reacción 20).



El segundo modo se da a través del átomo de nitrógeno que dona su par de electrones al catión del óxido metálico que se comporta como un ácido Lewis. Finalmente el tercer modo es a través de un enlace de hidrógeno, esta interacción es la más débil y por eso no se usa para medir la acidez de los grupos hidroxilos de la superficie. Los picos de desorción a temperatura baja entre 180-250 °C (BT), temperatura media entre 280-330 °C (MT) y temperatura alta entre 380-500 °C (AT) normalmente se atribuyen a NH₃ quimisorbido en sitios ácidos débiles, medianos y fuertes, respectivamente [44]. En la [Tabla 8](#) se presenta la concentración de los sitios ácidos intermedios y fuertes:

Tabla 8. Propiedades ácidas de los catalizadores Ni_αTi_{1-α}O.

Catalizadores	Sitios ácidos (mmol NH ₃ -STP/g)	
	MT 280-330°C	AT >380°C
NiO	17.36	17.36
Ni _{0.99} Ti _{0.01} ^o	21.79	21.79
Ni _{0.97} Ti _{0.03} ^o	32.23	32.23
Ni _{0.96} Ti _{0.074} ^o	36.58	36.58
Ni _{0.95} Ti _{0.05} ^o	42.92	42.92
TiO ₂	20.32	20.32

Todos los catalizadores basados en NiO exhibieron dos picos principales en el patrón de desorción, un pico entre 320-330 °C correspondiente a una acidez media y otro pico entre 450-490 °C atribuido a una acidez fuerte ([Figura 14](#)). Los resultados indican que la presencia de Ti como dopante en el óxido de níquel afectó fuertemente la acidez total de los catalizadores contribuyendo con la generación de

nuevos sitios ácidos (acidez total aumentada para los catalizadores Ni-Ti-O en comparación con NiO puro) y cambios en la fuerza de la acidez (desplazamientos de picos de temperatura). Por otro lado, el TiO_2 puro describió un patrón de tres picos: un pico muy pequeño de acidez débil con temperatura máxima cerca de 180 °C, y otros picos a 333 °C y 454 °C atribuidos a acidez media y fuerte respectivamente. Se puede observar que todos los catalizadores tienen una presencia apreciable de sitios ácidos fuertes lo que favorecería la interacción de la parafina con el oxígeno para alcanzar buenos niveles de actividad pero al mismo tiempo podría producir la oxidación total del etileno generado lo que sería perjudicial para la selectividad de la reacción.

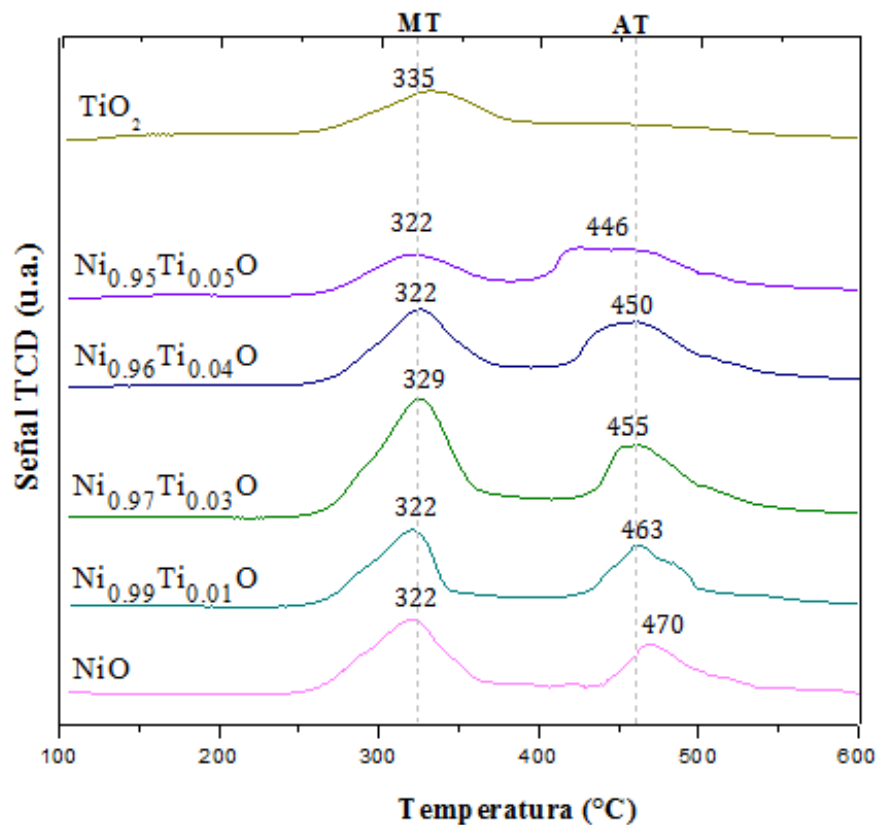


Figura 14. Perfiles de TPD- NH_3 de los catalizadores de $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}_x$ y de los óxidos simples de NiO y TiO_2 . (Equipo: Micromeritics TPX 2900, condiciones de desorción: 50 mg de muestra en atmósfera de Helio, rampa de calentamiento: 15°C/min, rango de temperatura: 100-500°C).

Los perfiles TPD-NH₃ muestran que el incremento de la composición de Ti en los catalizadores basados en NiO desplazó el pico correspondiente a la acidez fuerte de 470 °C para NiO puro a temperaturas más bajas hasta llegar a 440 °C para Ni_{0.95}Ti_{0.05} lo que convierte más débiles a estos sitios ácidos y contribuiría a reducir la formación de coque. A pesar de las pequeñas diferencias que se pueden encontrar al aumentar la concentración de Ti (la acidez aumentó con el contenido de Ti hasta Ni_{0.97}Ti_{0.03}O y luego disminuyó ligeramente), en términos de acidez total, la adición de Ti permitió que los catalizadores formen una superficie más ácida que el NiO puro.

Tabla 9. Propiedades ácidas de los catalizadores Ni_αTi_{1-α}O.

Catalizadores	Sitios ácidos totales (mmol NH ₃ -STP/g)	Total S _{BET} (m ² g ⁻¹)
NiO	55.69	7
Ni _{0.99} Ti _{0.01} ^o	51.65	10
Ni _{0.97} Ti _{0.03} ^o	96.57	17
Ni _{0.96} Ti _{0.04} ^o	86.99	23
Ni _{0.95} Ti _{0.05} ^o	84.26	46
TiO ₂	47.01	54

El modelo de Tanabe puede ser aplicado para explicar la formación de nuevos sitios ácidos en los catalizadores Ni-Ti-O [45]. Según este modelo, existe un desbalance de carga en el enlace Ni-O-Ti que es causado por diferencias en la valencia de los cationes y sus números de coordinación en el catión de menor valencia cuando reemplaza al catión principal.

En la estructura del NiO, el Ni está coordinado a seis oxígenos y cada oxígeno está coordinado a seis iones de Ni. Por otro lado en la estructura del TiO₂, los iones Ti están coordinados a seis oxígenos y cada oxígeno está coordinado a tres iones Ti. Según los requerimientos

de Tanabe, cuando se da la adición del Ti a la celda del NiO, el número de coordinación de ambos metales es preservado y el oxígeno adquiere el número de coordinación que tenía en la celda del componente principal que en este caso sería NiO (Figura 15).

Como consecuencia, en el nuevo sistema la carga +4 del Ti es distribuida entre seis enlaces mientras que la carga -2 del oxígeno es distribuida entre 6 enlaces, dejando un resultado de carga neta por enlace de $\frac{+4}{6} + \frac{-2}{6} = +\frac{1}{3}$ y un exceso total de carga en el sitio del Ti de $6 \times \frac{1}{3} = +2$. Debido a este exceso de carga positiva, la formación de nuevos sitios ácidos es esperada.

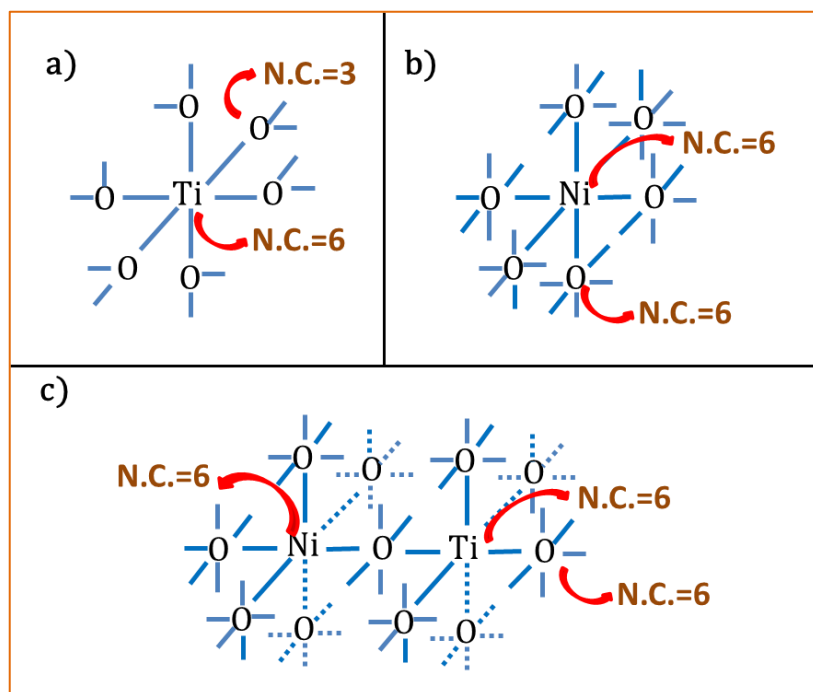


Figura 15. a) En la estructura TiO_2 , Ti está rodeado de seis oxígenos y cada oxígeno rodeado de tres átomos de Ti. b) En la estructura NiO, Ni está rodeado de seis oxígenos y cada oxígeno rodeado de seis átomos de Ni. c) Cuando TiO_2 se agrega a NiO, el Ti conserva su número de coordinación (NC), mientras que sus oxígenos asumen el NC que tiene el oxígeno en el NiO ya que está en mayor cantidad.

g) Desorción a Temperatura programada de oxígeno (TPD-O₂)

Los análisis TPD-O₂ fueron realizados para los catalizadores Ni-Ti-O con adsorción previa de O₂ (Figura 16) con el fin de evaluar el tipo de oxígeno superficial y sus propiedades que podrían dar pistas para entender el proceso catalítico.

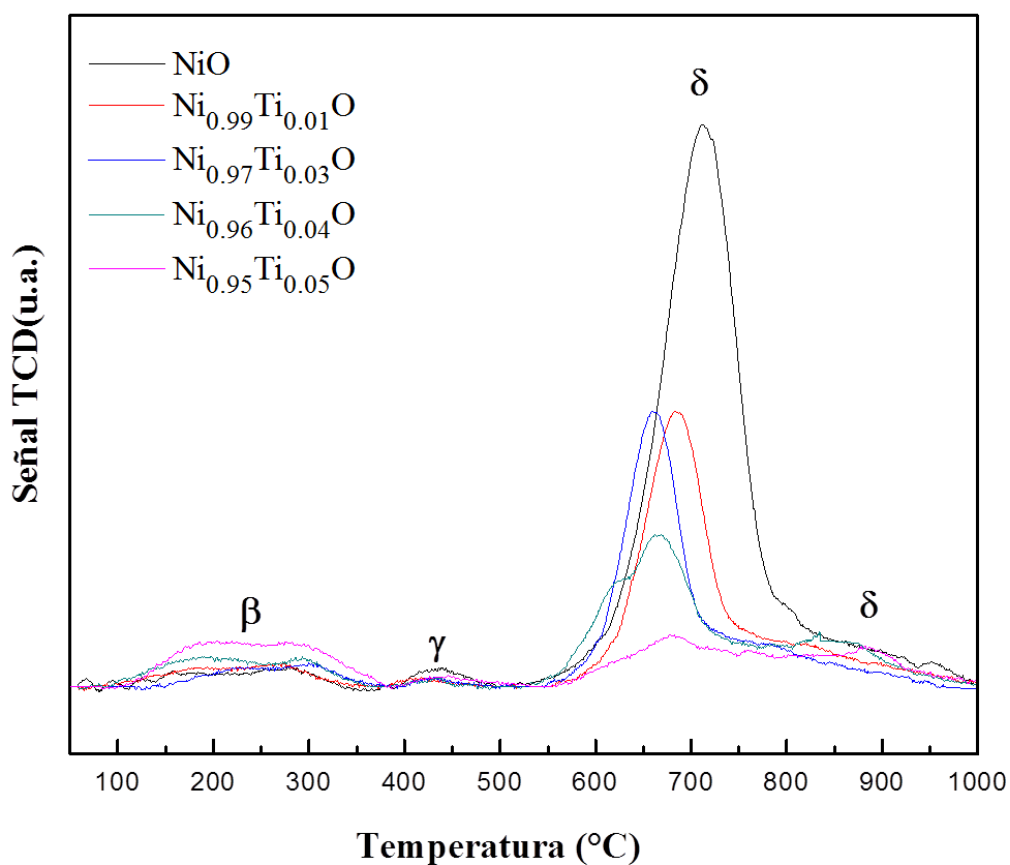


Figura 16. Perfiles de TPD-O₂ con adsorción previa de O₂ de los catalizadores de Ni_αTi_{1-α}O_x (Equipo: Micromeritics TPX 2900, condiciones de desorción: 100 mg de muestra en atmósfera de Helio, rampa de calentamiento: 10°C/min, rango de temperatura: 100-1000°C).

En la superficie de un óxido metálico es posible encontrar átomos de oxígeno neutros o con carga que se encuentran en una posición diferente a los oxígenos superficiales de red. Estas especies poseen una carga diferente de los oxígenos de la red cristalina, tienen una energía de enlace o adsorción diferente y por ende, serán desorbidas a distintas temperaturas. Las especies de oxígeno adsorbido generalmente reportadas en la literatura son O , O^- , O_2 y O_2^- . Entre estas especies, las especies atómicas del oxígeno interactúan más fuertemente con la superficie que las especies de oxígeno molecular. Este hecho se puede explicar por medio de un balance energético: la interacción superficie-oxígeno atómico debe ser lo suficientemente fuerte para compensar la alta energía requerida para romper el doble enlace del oxígeno molecular.

Sin embargo, debido a que es necesario tener sitios vecinos disponibles para que el oxígeno atómico pueda interactuar con la superficie, es de esperarse que este tipo de adsorción se dé en menor cantidad que la del oxígeno molecular [45].

El perfil de desorción de oxígeno generalmente reportado en óxidos de metales de transición consta de cuatro picos ubicados a diferentes rangos de temperatura, los cuales corresponden a cuatro especies diferentes de oxígeno adsorbido. Los oxígenos de **tipo α** , son aquellos oxígenos adsorbidos débilmente a la superficie del catalizador y que se desorben a temperaturas menores de 30 °C. Esta especie es asignada al oxígeno molecular (O_2). Los oxígenos de **tipo β** se desorben en un rango de 320-360 °C y corresponden a la especie de oxígeno O_2^- . Las últimas especies de oxígeno son las que se adsorben con mayor fuerza (por ende a mayor temperatura) y corresponden a oxígeno atómico adsorbido O^- en diferentes sitios de adsorción. Los oxígenos de tipo de **tipo γ** se desorben en el rango de 420-450 °C mientras que los oxígenos de **tipo δ** son asignados a la adsorción de oxígeno entre 520-700°C [46]. Desorción del oxígeno a temperaturas mayores a 750 °C corresponderá a la vaporización del oxígeno de la red cristalina. Hay que considerar que no se han realizado análisis directos para confirmar el tipo de oxígeno asignado a cada

temperatura, esta asignación se ha dado en base a los resultados de análisis de Resonancia de Espín Electrónico (EPR) en otros estudios parecidos [45].

El NiO exhibió un gran pico de desorción de oxígeno tipo δ a una temperatura máxima de 700 °C y otros dos picos menores a 450 °C y 290 °C correspondientes a oxígenos tipo γ (O^-) y tipo β (O_2^-) respectivamente. Este perfil de desorción obtenido para el NiO confirma que a las condiciones de síntesis se produjo un NiO no estequiométrico el cual es capaz de acomodar una gran cantidad de oxígeno superficial en exceso que no puede removerse fácilmente. Las especies O^- y O_2^- que están presentes en la superficie del catalizador, hacen que puede oxidar profundamente el hidrocarburo debido a la naturaleza electrofílica de los iones de oxígeno que atacan directamente a la molécula orgánica en la región de su más alta densidad electrónica (enlaces Π).

El perfil TPD- O_2 de las muestras Ni-Ti-O presentó la misma cantidad de picos de desorción los cuales fueron sufriendo cambios conforme aumentaba el contenido de Ti en el catalizador. El pico asignado a las especies de tipo δ disminuyó en intensidad y se desplazó a temperaturas menores progresivamente hasta alcanzar una señal muy débil reportada para la muestra $Ni_{0.95}Ti_{0.05}O$. Esto indica que la adición de Ti tuvo un fuerte impacto en la especie tipo δ . La cantidad de oxígeno desorbido total mostrada en la [Tabla 9](#) indica una apreciable caída del oxígeno liberado a mayor contenido de Ti en el catalizador, comenzando con 244.89 mmol/g de O_2 para el NiO puro hasta 108.52 mmol/g de O_2 para $Ni_{0.95}Ti_{0.05}O$. Este resultado muestra que las especies de Ti disminuyen notablemente la presencia de oxígeno no estequiométrico causado por las vacantes catiónicas en NiO. De acuerdo con *Heracleous y col.*, la inserción de iones con mayor valencia que Ni^{2+} como Ti^{4+} disuelve los huecos positivos p^+ a través del llenado de las vacantes catiónicas de NiO. Por lo tanto, se obtiene una superficie con menos defectos que es probable que pueda adsorber menos cantidad de oxígeno [28]. Como las especies electrofílicas O_2^- y O^- se encuentran en

menor cantidad a mayor contenido de Ti, los catalizadores Ni-Ti-O tendrán menor capacidad de causar una oxidación profunda de la olefina por lo que se esperaría que alcancen mayores niveles de selectividad. Asimismo, es probable que especies como O^{2-} se formen en la celda con la adición de Ti lo cual sería beneficioso ya que conducen a la producción de productos oxigenados a través de un ataque nucleofílico. Debido a sus propiedades no oxidantes, la presencia de iones O^{2-} favorece una reacción oxidante más selectiva [47].

Tabla 9. Desorción de O_2 de las muestras con previa adsorción y sin previa adsorción de oxígeno.

Muestras	Desorción de O_2 (mmol/g)	
	Adsorción previa de O_2	Sin adsorción previa de O_2
NiO	244.89	163.18
$Ni_{0.99}Ti_{0.01}O$	112.25	62.16
$Ni_{0.97}Ti_{0.03}O$	123.26	32.10
$Ni_{0.96}Ti_{0.04}O$	116.09	55.14
$Ni_{0.95}Ti_{0.05}O$	108.52	50.37

Otros experimentos de TPD- O_2 sin adsorción previa de O_2 se llevaron a cabo para todas las muestras en el mismo intervalo de temperatura (Figura 17). El patrón de desorción de los catalizadores mostraba un perfil diferente al de la adsorción previa de O_2 . El pico intenso característico de la especie tipo δ permaneció igual para NiO, pero a medida que el contenido de Ti aumentó, el pico se dividió en dos picos: uno a una temperatura más alta entre 650-750 °C y otro a temperaturas más bajas entre 550-650 °C. La cantidad de oxígeno desorbido también disminuyó con el aumento del contenido de Ti para todas las muestras. Este perfil de desorción sugiere que el oxígeno se encuentra parcialmente retenido por introducción de Ti^{+4} debido a efectos coulómicos. La presencia de oxígenos no lábiles favorecerá la oxidación parcial del etano a etileno.

También se observó un cambio de color en todas las muestras de negro (para NiO) y verde profundo (para muestras de Ni-Ti-O) a verde claro después de cada análisis de TPD-O₂. Este resultado se debe a la liberación de oxígeno no estequiométrico presentado en la estructura NiO y la formación de nuevas estructuras [48].

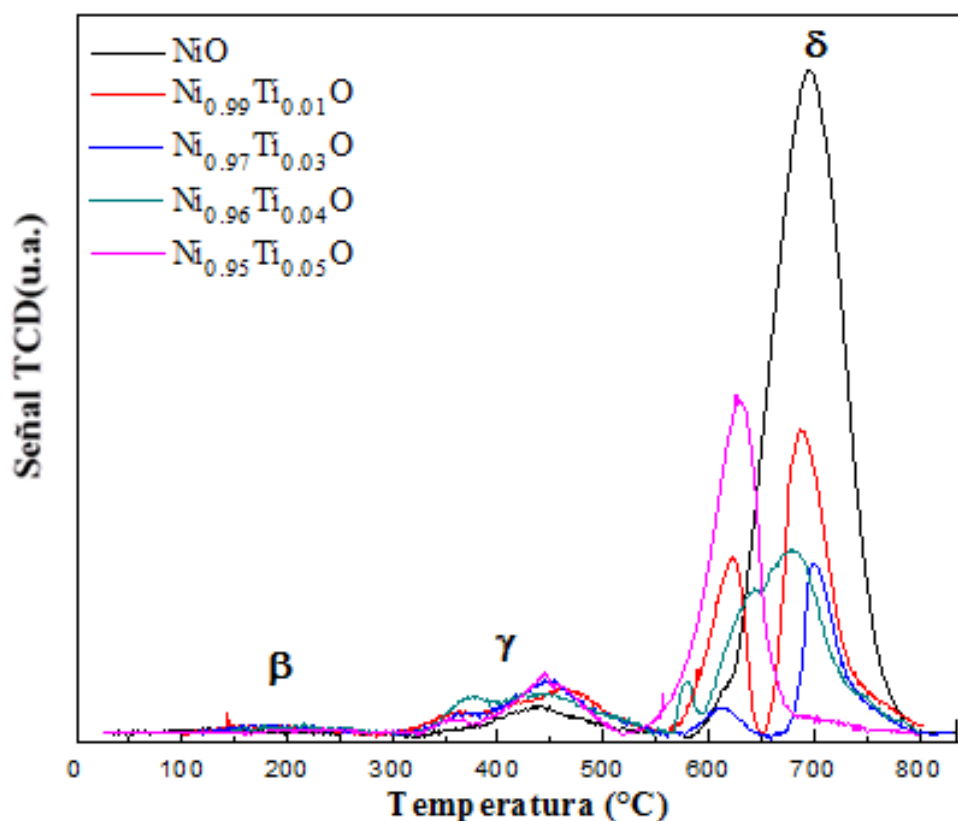
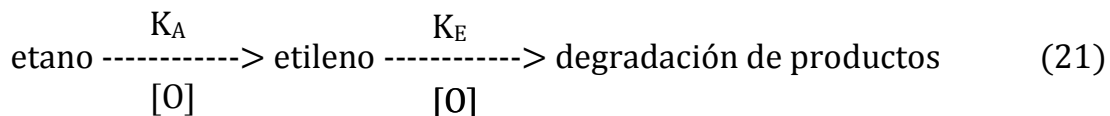


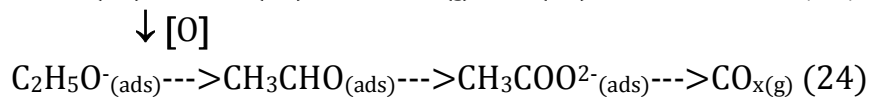
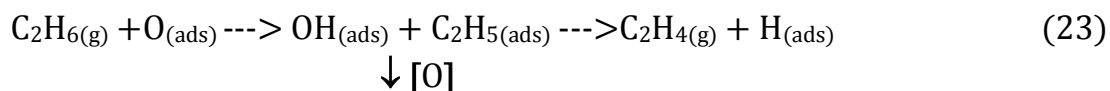
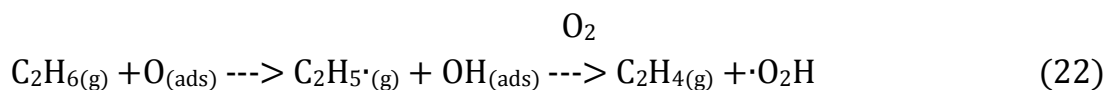
Figura 17. Perfiles de TPD-O₂ sin adsorción previa de O₂ de los catalizadores de Ni_αTi_{1-α}O. (Equipo: Micromeritics TPX 2900, condiciones de desorción: 100 mg de muestra en atmósfera de Helio, rampa de calentamiento: 10°C/min, rango de temperatura: 100-850 °C).

2. Test catalíticos:

La oxidación oxidativa del etano consiste en una serie de reacciones secuenciales:



Como se puede observar, la deshidrogenación es la primera reacción en la oxidación del alcano mientras que la degradación de productos o reacciones alternas se producen en la segunda reacción. Este hecho limita mucho el rendimiento de la reacción de ODH del etano y en general de los otras parafinas ya que para obtener un buen rendimiento de eteno, las constantes de reacción K_A y K_E deben ser de igual magnitud. Por otro lado, si la constante de reacción K_E es mayor que la K_A , el etileno reaccionará más rápido que el alcano con los átomos de oxígeno y los radicales hidroxilo de la superficie del catalizador, producirá productos no deseados y por ende se obtendrá menor rendimiento de etileno. Una descripción más detallada de las reacciones se describe en [Eqs (22), (23) y (24)]. Existen dos vías de reacción paralelas: el primer paso en ambas vías es la ruptura de un enlace C-H de etano para formar una especie de etilo $C_2H_5\cdot$ que podrían reaccionar más en la superficie [Eqs. (23) y (24)] o, a temperaturas suficientemente altas, se desorbe en la fase gaseosa para reaccionar con una molécula de oxígeno para formar eteno [49].



Entonces se puede concluir que el catalizador ideal para la deshidrogenación oxidativa del etano, será aquel capaz de controlar eficientemente la distribución de oxígenos no estequiométricos (O^-) en la superficie del catalizador. Es decir, que haya una presencia de O^- superficial capaz de extraer el H del etano para convertirlo a etileno pero que no abunde en exceso para no causar la oxidación profunda del etileno. Solo de esta manera se podrán lograr buenos niveles de actividad y selectividad.

Los resultados de la conversión de etano con el aumento de la temperatura mostraron que la adición de Ti a la celda del NiO tuvo un efecto positivo en términos de actividad (Figura 18). A pesar de las superficies relativamente bajas que se obtuvieron en general, se alcanzaron altos niveles de conversión de etano que aumentaron con una mayor composición de Ti en la muestra. Estos resultados podrían estar asociados con el incremento en el área superficial previamente reportado así como la presencia de nuevos sitios ácidos causados por el desequilibrio de carga en los enlaces Ni-O-Ti que favorece la interacción con la parafina. La capacidad reductora de los catalizadores también sugiere tener un papel importante: la reducibilidad del NiO se vio afectada con la adición de Ti causando una distribución de las especies de Ni que se desplazaron a temperaturas bajas y altas. Las especies desplazadas a temperaturas más bajas podrían ser responsables a la mejor reducción de la superficie del catalizador. La mejora en la conversión de etano es un factor favorable directamente relacionado con la actividad de los catalizadores pero mucho más importante es evaluar cómo el etano se convierte en etileno sin generar productos no deseados como CO y CO₂.

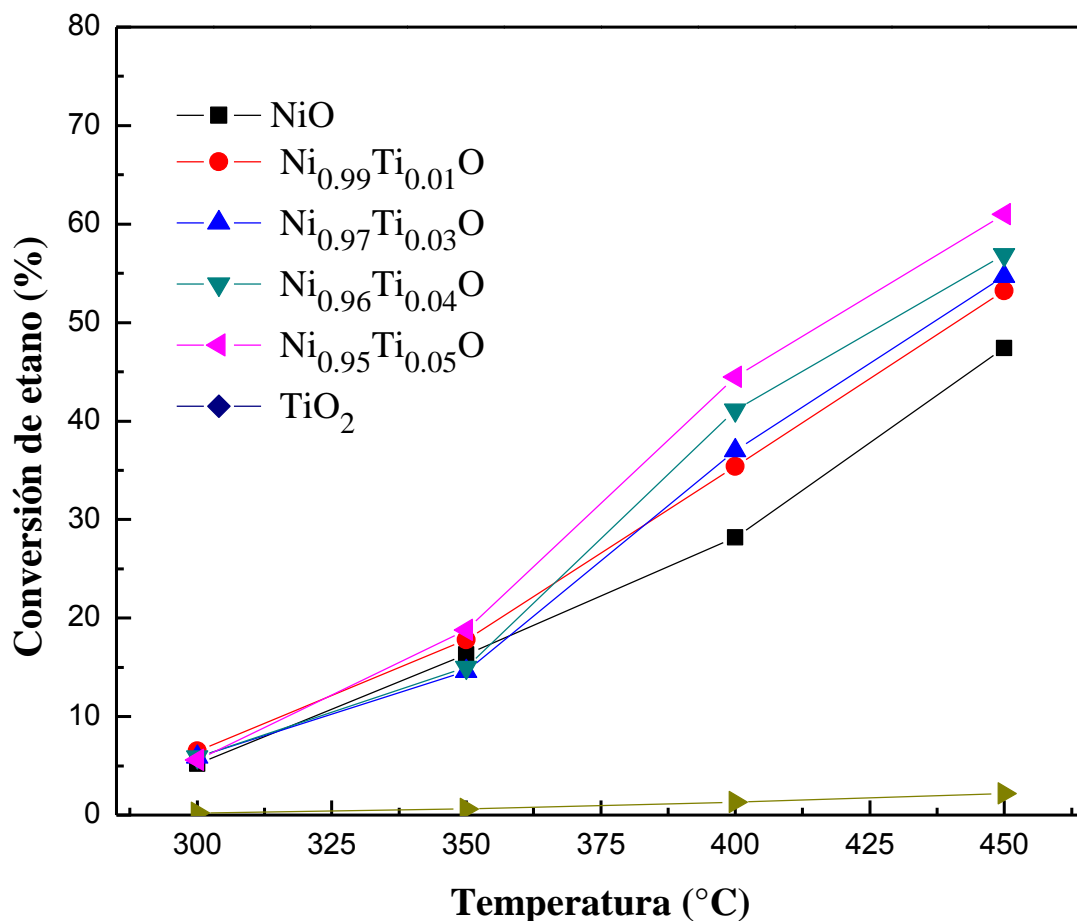


Figura 18. Conversión del etano en función de la temperatura de los catalizadores Ni_αTi_{1-α}O (condiciones de reacción: Rango de T=300-450 °C, C₂H₆/O₂ =1/1 y W/F = 0.48 g.s/mL constante).

Los experimentos de selectividad se realizaron a temperatura constante de 400 °C variando W/F de 0.24 a 2.4 g.s/mL (Figura 19). La dependencia de la selectividad de eteno en la conversión de etano mostró que la selectividad era alta a bajas conversiones y disminuyó a medida que aumenta la conversión. Los resultados sugieren que el Ti también tuvo un efecto positivo en la selectividad de los catalizadores. La selectividad mejoró de 35% para NiO a aproximadamente 77% para Ni_{0.95}Ti_{0.05}O. Todos los catalizadores experimentaron una caída en los niveles de selectividad de menos de 15% dentro del rango de conversión. Es

importante resaltar que los catalizadores fueron capaces de lograr buenos niveles de selectividad a niveles de conversión moderados. El aumento de los niveles de selectividad podría atribuirse a la disminución dramática del oxígeno no estequiométrico en la superficie del NiO ya que la presencia de especies electrofílicas de oxígeno (O^- y O_2^-) son las responsables de la oxidación total de etano. Los resultados mostraron una depresión gradual de la especie electrofílica con la adición de pequeñas cantidades de Ti^{4+} . El dopante promotor tiene la capacidad, debido a su mayor valencia de disminuir los huecos positivos $p+$ creados en el NiO no estequiométrico. Este fenómeno ha sido discutido por varios grupos [7, 34].

La mejora de la selectividad también podría estar relacionada a la presencia de especies reducibles de Ni a alta temperatura reportadas en el TPR. Estas especies posiblemente disminuyeron la labilidad del oxígeno en la superficie de manera controlada ya que una abundancia de enlaces Ni-O fuertes tendría un efecto negativo en la actividad de los catalizadores que no se exhibió en los experimentos. Las superficies BET después de la reacción de los catalizadores Ni-Ti-O no presentaron cambios significativos: este hecho sugiere que la formación de coque fue despreciable durante la reacción, pero deben llevarse a cabo otros ensayos de estabilidad (Tabla 4).

De los resultados obtenidos en los experimentos, se pudo observar que el Ti tuvo un efecto promotor en la primera etapa del mecanismo de *Mars-van Krevelen*, es decir, tuvo la propiedad de debilitar suficientemente el enlace Ni-O para facilitar la reducción de la superficie, pero al mismo tiempo hizo el enlace Ni-O lo suficientemente fuerte para evitar la profunda oxidación del etileno.

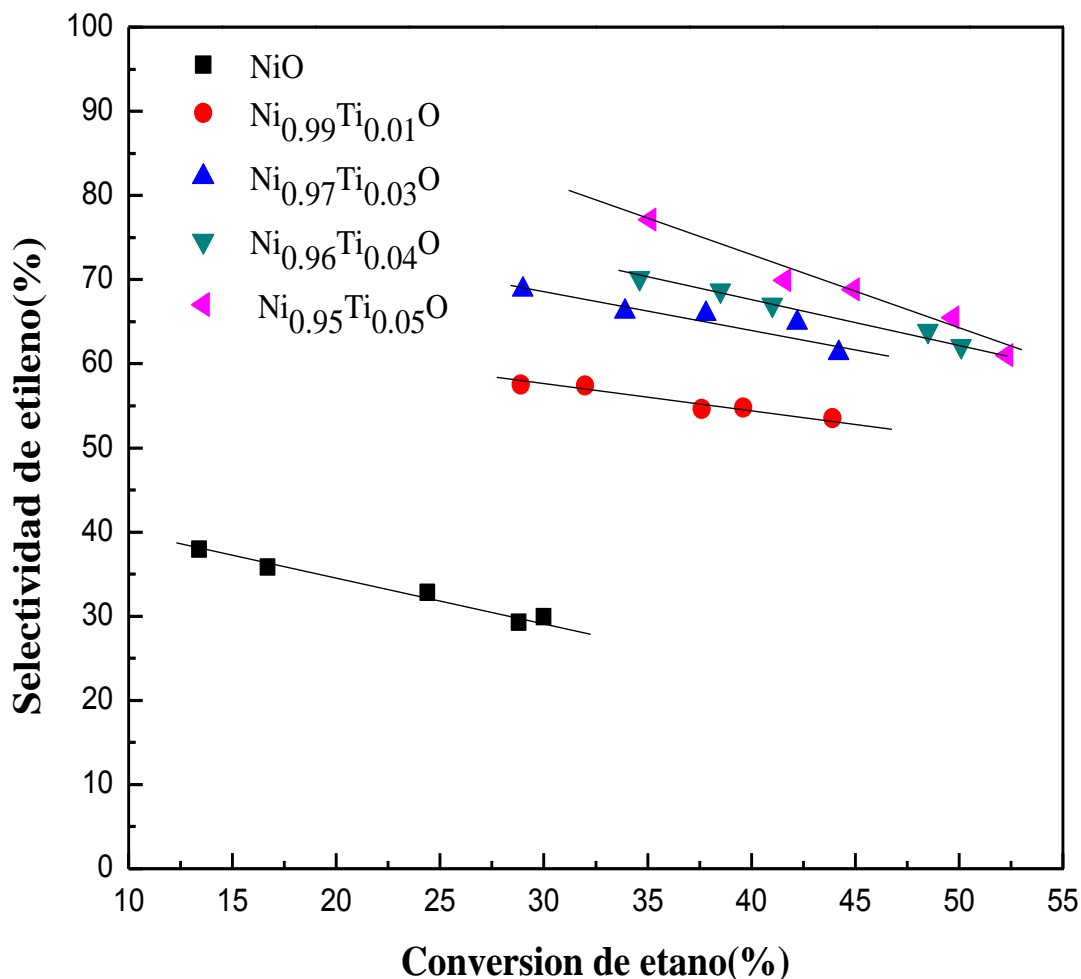


Figura 19. Selectividad del etileno como una función de la conversión del etano para los catalizadores Ni_{1- α} Ti _{α} O (condiciones de reacción: T = 400°C, C₂H₆/O₂ = 1/1, W/F: 0.24 a 2.4 g/ml).

Los resultados obtenidos en este trabajo son comparables con los obtenidos en la literatura como se observa en la [Figura 20](#). El mejor catalizador Ni_{0.95}Ti_{0.05}O en este trabajo obtuvo una selectividad a etileno de 77% con una conversión de 35% mientras que en el trabajo de *Zhu y col.* [25] se obtuvo una mayor selectividad de aprox. 85% pero con una

conversión < 10%. Estos resultados prueban la eficacia de los catalizadores sintetizados.

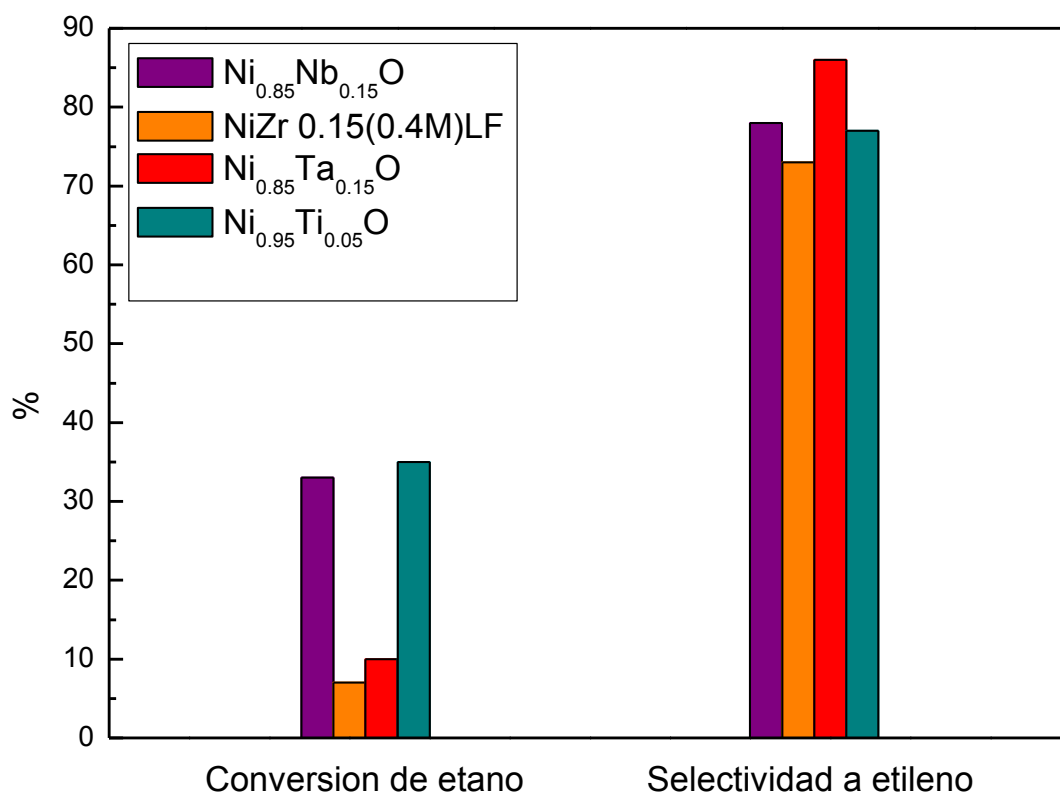


Figura 20. Comparación de los resultados obtenidos en la conversión de etano y selectividad a etileno en este trabajo usando como catalizador $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ con otros trabajos para los diferentes catalizadores Ni-Nb-O [34], Ni-Zr-O [50], Ni-Ta-O [25].

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Conclusiones

- 1.1. Los catalizadores $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}$ preparados por el método de evaporación del solvente reportaron buena actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano en relación con los óxidos puros de NiO y TiO_2 . La utilización de un alcóxido de titanio como precursor así como solventes orgánicos como el etanol para la síntesis del catalizador favoreció la inserción de los iones Ti^{4+} a la celda del NiO. La temperatura de calcinación utilizada demostró ser la adecuada para asegurar la calcinación de la fase orgánica y la formación de la fase cristalina. Los resultados del EDX confirmaron los resultados de la composición química de los catalizadores preparados en este trabajo.

- 1.2. Los catalizadores $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}$ presentaron la misma estructura cristalina del NiO (fcc) ya que era la fase principal del óxido. Debido a que se adicionó poca cantidad de dopante no se observó una disminución drástica del parámetro de red pero sí una tendencia a disminuir a mayor contenido de Ti^{4+} , lo que sugiere la inserción de los iones Ti^{4+} en la estructura del NiO debido al menor tamaño de los iones Ti^{4+} . Asimismo, la introducción del Ti^{4+} causó una redistribución de las especies de Ni en la superficie y afectó su reducibilidad a bajas y altas temperatura en comparación a la del NiO puro. También fue capaz de crear nuevos sitios ácidos en la superficie del catalizador (intermedios y fuertes) así como producir un agotamiento del oxígeno no estequiométrico mediante un balance de cargas pues el Ti^{4+} retiene por efectos coulómicos la liberación de oxígeno estequiométrico, que favorecen la oxidación parcial del etano a etileno.

1.3. Los tests catalíticos confirmaron los análisis realizados en el presente trabajo pues los catalizadores de Ni-Ti mostraron un efecto muy positivo en la mejora del rendimiento de los catalizadores para conseguir buenos niveles tanto de actividad como de selectividad a etileno, respecto a los óxidos simples. El catalizador $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ reportó los mejores resultados: a 400 °C logró niveles de conversión de etano de 35 % y alcanzar una selectividad a etileno de 77%. Tanto el Ti^{4+} como Ni^{2+} resultaron trabajar sinérgicamente para promover una acidez y una reducibilidad adecuada del catalizador para convertir etano a bajas temperaturas. Asimismo produjeron una cantidad controlada de oxígenos no estequiométricos para obtener un catalizador más selectivo a etileno. La actividad catalítica estudiada sugiere que la baja superficie específica de los catalizadores no es un factor controlante y parece apoyarse sobre la acidez conseguida. Este hecho resalta el efecto de la temperatura de calcinación y el método utilizado de síntesis por evaporación del solvente para obtener catalizadores selectivos a etileno basados en $\text{Ni}_\alpha\text{Ti}_{1-\alpha}\text{O}$. Los resultados obtenidos en actividad y selectividad a etileno están en buena concordancia con los obtenidos en la literatura.

2. Recomendaciones

2.1. Para un próximo estudio, se debería evaluar más muestras con mayor contenido de dopante para evaluar cuál es el mayor contenido de dopante que tolera la celda de NiO a fin de producir catalizadores con buena actividad y selectividad. También debería evaluarse otra temperatura de calcinación menor a la usada para averiguar si la misma cantidad de dopante produce los mismos resultados a diferentes temperaturas de calcinación. Además, sería interesante trabajar con diferentes soportes como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y verificar el efecto de la textura y la acidez en la oxidación selectiva a etileno.

- 2.2.** Los resultados producidos en este trabajo son a nivel laboratorio ya que se trabajó con concentraciones muy bajas de reactantes lo cual favoreció la interacción de los gases con la superficie del catalizador. Para evaluarlo a escala industrial, la evaluación catalítica se debe de realizar con otras concentraciones de gases más altas como 10% C₂H₆, 10% O₂ y 80% He. Además, utilizar al gas helio como diluyente debido a que es un gas inerte fácilmente discriminable en el detector TCD.
- 2.3.** Para alcanzar altas selectividades de etileno y al mismo tiempo conversiones altas se debe trabajar en ausencia de oxígeno y emplear otros agentes oxidantes como el CO₂ o tal vez una mezcla de ambos, ya que bajo las condiciones usadas los catalizadores sufrirán envenenamiento por la formación de coque o también desactivación por reducción de la superficie.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Global Data Energy, Global ethylene outlook-Continuing global expansion of ethylene capacity through 2020 led by the US and China (online), December 10, 2014. [consultado el 02/06/2016]. Disponible en: <<http://store.globaldata.com/market-reports/Oil-~-Gas>>.
- [2] Gas de camisea contiene suficiente etano para hacer proyecto petroquímico (19 de agosto del 2012). El Comercio. Recuperado de <http://elcomercio.pe/>
- [3] El Perú pierde US\$220 millones anuales al no aprovechar el etano de Camisea (06 de septiembre del 2012). Gestión. Recuperado de <http://gestion.pe/>
- [4] A. Gärtner, A. van Veen, J. Lercher. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, ChemCatChem, vol. 5, 2013, pp. 1-23.
- [5] F. Cavani and F. Trifiró, The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins, Catalysis Today, vol. 24, 1995, pp. 307-313.
- [6] H. Zhu, H. Dong, Paco Laveille, Y. Saih, V. Caps and Jean-Marie Basset, Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, Catalysis Today, vol. 228, 2014, pp. 58-64.
- [7] E Heracleous and A.A. Lemonidou, 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 vol. 237, 2006, pp. 162-174.
- [8] Ethylene-Chemical Economics Handbook (mayo del 2017). IHS Markit. Recuperado de <https://www.ih.com>.
- [9] Global Refining Outlook 2016-2035. (10 de marzo del 2016). Stratas Advisors. Recuperado de <https://stratasadvisors.com>
- [10] Aperowicz N. APIC 2016: The world will need 50 new ethylene plants in 2020-30, IHS says (20 de mayo de 2016). Chemical Week. Recuperado de <https://www.chemweek.com>.

- [11] Sanz Tejedor, A (2016). Productos de interés industrial derivados el etileno. Química Orgánica Industrial. Recuperado de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-05.php>
- [12] T. Khoa, L. Proietti, A. Lagazzo, G. Busca, Dehydration of etanol over Zeolites, Silica Alumina and Alumina: Lewis Acidity, Bronsted Acidity and Confinement Effects, Applied Catalysis A, vol. 496, 2015, pp. 77-89.
- [13] Y.C. Hu, in: J.J. McKetta (Ed.), Chemical Processing Handbook, Dekker, New York, 1993, p. 768.
- [14] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, J.A. van Bokhoven, Journal of Catalysis, vol. 316, 2014, pp. 47-56.
- [15] M. Rodriguez, D. Ardisson. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A teorical study, Catalysis Today, vol. 157, 2010, pp. 303-309.
- [16] G. Mitran, T. Cacciaguerra, S. Loridant, et. al. Oxidative dehydrogenation of propane over cobalt-containing mixed oxides obtained from LDH precursors. Applied Catalysis A: General 417-418, 2012, 153-162.
- [17] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? Catalysis Today, vol. 127, 2007, pp. 113-131.
- [18] J.F. Brazdil. Top. Catal, Vol. 38, 2006, p. 289.
- [19] E. McFarland and H. Metiu, Catalysis by Doped Oxides, Chemical Reviews, vol. 113 (6), 2013, pp. 4391-4427.
- [20] F.Cavani, F. Trifiró, Selective oxidation of light alkanes: Interaction between the catalyst and the gas phase on different classes of catalytic materials. Catalysis Today, vol. 51, 1999, pp. 561-580.
- [21] M. Ferrari, C. Pisani, F. Cinquini, L. Giordano and G.Pacchioni, Cationic and anionic vacancies on the NiO(100) surface: DFT+U and hybrid functional density theory calculations, Journal of Chemical Physics, vol. 127, 2007, 174711.
- [22] W. Promnopas et al., Crystalline phases and optical properties of titanium dioxide films deposited on glass substrates by microwave method, Surface & Coating Technology, vol. 306, 2016, pp. 69-74.

- [23] Y. Wu, J. Gao, Y. He and T. Wu, Preparation and characterization of Ni-Zr-O nanoparticles and its catalytic behavior for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Surface Science*, vol. 258, 2012, pp. 4922-4928.
- [24] X. Lin, C. Hoel, W. Sachtler, K. Poepelmeier, Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O₂ as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites, *Journal of Catalysis*, vol. 265, 2009, pp. 54-62.
- [25] H. Zhu, D. Rosenfeld et al., Ni-Ta-O mixed oxide catalyst for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Catalysis*, vol. 329, 2015, pp. 291-306.
- [26] Z. Skoufa, E. Heracleous and A.A. Lemonidou, On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies, *Journal of Catalysis*, vol. 322, 2015, pp. 118-129.
- [27] P.Laveille, G. Biauxque, H. Zhu and J.M. Basset, A high-throughput study of the redox properties of Nb-Ni oxide catalysts by low temperature CO oxidation: Implication in ethane ODH, *Catalysis Today*, vol. 203, 2013, pp. 3-9.
- [28] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene- Effect of promoting metal Me. *Journal of Catalysis*, vol. 270, 2010, pp. 67-75.
- [29] S. Mahshid, M. Sasant, M. Askart, N. Afshar and S. Lahutt, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution”, *Semiconductor Physics- Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 9, no. 2, 2010, pp. 66-67.
- [30] T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, “Reaction of Titanium Isopropoxide with Alkanolamines and Association of the Resultant Ti Species”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol 27, 2013, pp. 363-364.
- [31] W. Brockner, C. Ehrhaurdt and M. Gjikaj, “Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂.6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂.6H₂O and Ca(NO₃)₂.4H₂O”, *Thermochimica Acta*, vol. 456, 2007, pp. 64-68.

- [32] S. Mahsid, M. Sasani Ghramsari, M. Askarl, N. Afshar and S. Lahutl, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution”, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 9, 2006, pp. 65-68.
- [33] K. Sing, “Reporting physisorption data for gas-solid systems”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, 1985, pp. 603-619.
- [34] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova and J.M.M. Millet, “Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 390, 2010, pp. 148-157.
- [35] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst. A32*, 1976, pp. 751-767.
- [36] Fan Yu, Xianglan Xu, Honggen Peng, Huajiang Yu, Yanfeng Dai, Wenming Liu, Jiawei Ying, Qi Sun and Xiang Wang, “Porous NiO nano-sheet as an active and stable catalysts for CH₄ deep oxidation”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 507, 2015, p.114.
- [37] C. Rizhi, DU Yan, X. Weihong and Xu Nanping, “ The effect of titania structure on Ni/TiO₂ catalysts for *p*-Nitrophenol Hydrogenation”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 14, no. 5, 2006, p. 667.
- [38] J. van de Loosdrecht, A.M. van der Kraan and A.J. van de Dillen, “Metal-Support Interaction: Titania-Supported and Silica-Supported Nickel Catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 170, no. 2, 1997, pp. 217-26.
- [39] N. Kotsev and L. Ileva, “Determination of non-stoichiometric oxygen in NiO by temperature-programmed reduction”, *Catalysis Letters*, vol 18, 1993, pp. 173-176.
- [40] Y. Shen, A. Chong Lua, “Sol-gel synthesis of Ni and Ni supported catalysts for hydrogen production by methane decomposition”, *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 4, 2014, p. 42161.
- [41] Gibin George and S. Anandhan, “Synthesis and characterization of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics”, *RSC Advances*, no. 7, 2014, pp. 62009-62020.
- [42] L.J. Alemany, M.A. Bañares, E. Pardo, F. Martín-Jiménez, J.M. Blasco, “Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System”, *Materials Characterization*, vol. 44, no. 3, 2000, pp. 271-275.

- [43] Guang-Rui Gu et. al, “Investigation on the structure of TiO₂ films sputtered on alloy substrates”, *Vacuum*, vol. 71, 2003, pp. 487-490.
- [44] K. Ghoreishi, M. Yarmo, N. Nordin and M. Samsudin, “Enhanced catalyst activity of WO₃ using polypyrrole as support for acidic esterification of glycerol with acetic acid”, *Journal of Chemistry*, pp. 5-6, 2013. Article ID 264832
- [45] H.H. Kung, “Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis”, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1989, pp.75-77.
- [46] M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira and T. Seiyama, “Study of Metal Oxide Catalysis by Temperature Programmed Desorption. Chemisorption of Oxygen on Nickel Oxide”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, no. 18, 1976, p.1989.
- [47] A. Bielánski and J. Haber, “Oxygen in Catalysis”, New York, USA: Marcel Dekker, 1991, p.79.
- [48] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu and Y. Xie, “Oxygen species on NiO/Al₂O₃ and their reactivities”, *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, vol. 180, no. 1-2, 2002, pp. 293-298.
- [49] H. Kung, “Oxidative Dehydrogenation of light (C₂ to C₄)”, *Advances in Catalysis*, vol 40 (195), pp. 1-15.
- [50] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, N.L. Courtalón, M.A. Ulla, V.G. Milt and E.E. Miró, “Flexible NiZr-based structured catalysts for the ethylene production through ODH of ethane: Catalytic performance enhancement”, *Catalysis Today*, vol. 273, 2016, pp. 256-257.

ANEXOS



Revista de la Sociedad Química del Perú

ISSN: 1810-634X

sqperu@gmail.com

Sociedad Química del Perú

Perú

Unsihuay, Daisy; Picasso, Gino; Sun Kou, Rosario
SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ni-Ti PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO A PARTIR DE LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA
DEL ETANO

Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 82, núm. 4, octubre-diciembre, 2016, pp.
491-504

Sociedad Química del Perú

Lima, Perú

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371950010010>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ni-Ti PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO A PARTIR DE LA DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ETANO

Daisy Unsihuay^a, Gino Picasso^{a*}, Rosario Sun Kou^b

RESUMEN

Se prepararon catalizadores a base de óxidos de níquel dopados con titanio $Ni_{1-\alpha}Ti_{\alpha}O$ con α de 0,01 a 0,05, por un método de evaporación controlada a 550°C para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno. La introducción de pequeñas cantidades de Ti en la celda del NiO tuvo efectos notables sobre las propiedades de óxido simple de níquel, aumentando la superficie BET. Además, se observó una disminución del tamaño del cristal tras el análisis XRD, una generación de nuevos sitios ácidos, evaluados por TPD-NH₃, una redistribución de especies reducibles a temperaturas más bajas y más altas estudiadas a partir del perfil TPR-H₂ y una disminución de los oxígenos no estequiométricos con la composición creciente de titanio detectada por TPD-O₂. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en condiciones de estado estacionario a una constante W/F de 0,48 g.s / mL con el fin de evaluar la conversión y se modificó la constante W/F de 0,24 a 0,48 g.s / mL, para cuantificar la selectividad al etileno. En todos los catalizadores $Ni_{1-\alpha}Ti_{\alpha}O$, las pruebas catalíticas revelaron un efecto positivo de dopaje de Ti en el rendimiento de las muestras, mejorando los niveles de conversión y de selectividad de etano al etileno, en comparación con el NiO puro. La muestra $Ni_{0,95}Ti_{0,05}O$ logró la mejor selectividad para el etileno (77%) en una conversión moderada de etano del 35%, probablemente debido al aumento de las especies nucleofílicas de oxígeno superficial.

Palabras clave: ODH de etano, conversión de etano, selectividad de etileno.

SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON Ni-Ti MIXED OXIDES FOR THE PRODUCTION OF ETHYLENE FROM CATALYTIC DEHYDROGENATION OF ETHANE

ABSTRACT

Catalysts based on titanium doped nickel oxides $Ni_{1-\alpha}Ti_{\alpha}O$ with α from 0.01 to 0.05, were prepared by a controlled evaporation method at 550 °C for selective oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. The introduction of small amounts of Ti into the NiO lattice

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, *gpicasso@uni.edu.pe

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

had noticeable effects on the nickel simple oxide properties, increasing the BET surface. In addition, it was observed a sustained depletion of crystallite size following XRD analysis, a generation of new acid sites, evaluated by NH₃-TPD, a redistribution of reducible species to lower and higher temperatures studied from H₂-TPR profile and a depression of non-stoichiometric oxygen with the increasing composition of titanium detected by O₂-TPD. The catalytic tests were carried out under steady state conditions at a constant W/F of 0.48 g.s/mL in order to evaluate the conversion and modifying W/F from 0.24 to 0.48 g.s/mL, to quantify the selectivity to ethylene. In all the Ni_{1- α} Ti α O catalysts, the catalytic tests revealed a positive doping effect of Ti in the performance of the samples, improving the ethane conversion and selectivity levels to ethylene, in comparison to the pure NiO. The sample Ni_{0.95}Ti_{0.05}O achieved the best selectivity to ethylene (77%) at a moderated ethane conversion of 35%, probably due to the increasing of the nucleophilic species of surface oxygen.

Key words: ODH, ethane, Ti-doped NiO, ethylene selectivity.

INTRODUCCIÓN

El etileno es la materia prima orgánica de mayor consumo en la industria química y se espera que su demanda siga en aumento en los próximos años. En este contexto, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de etileno con el fin de satisfacer las demandas esperadas de los próximos años¹. La deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano es una ruta alternativa atractiva ya que opera a bajas temperaturas (~ 400 °C), es económica y amigable con el medio ambiente en comparación con el craqueo al vapor, un proceso altamente endotérmico que opera por encima de 800 °C y hoy en día el principal método de obtención de etileno². Sin embargo, el logro de altos niveles de conversión de etano y una alta selectividad a etileno son particularmente difíciles debido a que las olefinas tienden a oxidarse a CO₂ y CO. Este último, es la principal causa de envenenamiento del catalizador y disminuye drásticamente su rendimiento³. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador activo y selectivo para la conversión de etano a etileno a bajas temperaturas es clave para que la ODH de etano sea competitiva con el craqueo a vapor. A lo largo de los últimos años, un gran número de catalizadores basados en metales de transición se han preparado de los cuales los catalizadores basados en níquel han reportado alcanzar buenos niveles de conversión de etano, sin embargo, la selectividad es todavía una tarea difícil de mejorar. La incorporación de promotores en la red de NiO tales como Ta, Nb, Ce, Co, W y Al aumentó el rendimiento de los catalizadores basados en NiO⁴⁻⁹. Heracleous y col.⁶, reportaron que la adición de promotores con valencia mayor que Ni²⁺ tuvo un efecto positivo en el logro de buenas selectividades ya que eran capaces de disminuir los defectos catiónicos, y por lo tanto, las especies de oxígeno no selectivos que conllevan a la sobreoxidación de la olefina. En el conjunto de catalizadores ensayados, el único catalizador a base de Ni-Ti exhibió buenos niveles de selectividad (85%) pero, por el contrario, la conversión de etano (10%) era muy pobre. En el presente trabajo, en base a los prometedores resultados reportados en la literatura sobre catalizadores de Ni-Ti-O, hemos explorado el papel de catalizadores de dopaje NiO con diferentes cantidades de Ti con el fin de mejorar los niveles de actividad y selectividad. Un método de evaporación

simple pero controlada se realizó con el fin de favorecer la integración de fases para formar una solución mixta.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores

Solución de isopropóxido (trietanolaminato) de titanio (IV) ($C_9H_{19}NO_4Ti$) (80 wt.% en isopropanol) se adquirió de Aldrich y nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) níquel (II) se adquirió de Merck (99% de pureza), ambos reactivos fueron usados como precursores de los óxidos mixtos sin purificación adicional. Etanol (Merck, pureza 99,9%) fue empleado como un disolvente.

Una serie de catalizadores con diferente composición atómica $Ni_{1-\alpha}Ti_\alpha O$ con ($\alpha = 0, 0,01, 0,03, 0,04, 0,05$ y 1) se prepararon mediante el método de evaporación. Debido a que TiO_2 puede formarse directamente a partir de la hidrólisis del alcóxido de titanio en un medio acuoso, el etanol se empleó como solvente para las soluciones precursoras para moderar la alta reactividad y $C_9H_{19}NO_4Ti$ se utilizó como precursor de Ti a fin de proporcionar más estabilidad al sistema y evitar la segregación de fases durante la síntesis. Las soluciones etanólicas de $C_9H_{19}NO_4Ti$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se prepararon por separado y se utilizaron inmediatamente para la síntesis. La solución de Ti se añadió gota a gota a la solución de Ni con agitación vigorosa a temperatura ambiente y se mantuvo en las mismas condiciones durante 30 minutos. Después, la evaporación del etanol se llevó a cabo a 80 °C hasta que se obtuvo un gel verde. Luego, el gel se dejó secar a 120 °C durante 12 horas, seguido de calcinación con aire a 550 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 horas.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los sólidos fueron estudiadas utilizando el equipo Micromeritics GEMINI VII a la temperatura de nitrógeno líquido. Las muestras se trataron previamente en el vacío por la desgasificación a 250 °C durante 2 h. El área superficial se calculó de acuerdo con el método BET. La distribución de tamaño de poro y tamaño del poro medio se estimaron por el método de análisis BJH aplicado a la rama de desorción de la isoterma. El análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) se llevó a cabo para determinar las composiciones de los catalizadores.

La estructura cristalina de las muestras fue evaluada por difracción de rayos X (XRD). El análisis se realizó con un difractómetro Siemens D5000 Krystalloflex, que opera con los siguientes parámetros: la radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 15 mA, 30 kV, filtro de Ni, ángulo 2θ en un rango de 10 a 90° con una velocidad de 0,04°/s. El tamaño de cristal se estimó usando la ecuación de Scherrer de la señal más intensa difracción de rayos X.

La capacidad reductora de las muestras fue analizada por reducción a temperatura programada (TPR) en el equipo Micromeritics ChemiSorb 2750. Los experimentos se realizaron en un reactor con 50 mg de catalizadores bajo atmósfera de hidrógeno diluido (5% de H_2 en He) de 30 a 850°C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La acidez de las muestras se midió a través de una desorción a temperatura programada de NH_3 . Las muestras se cargaron en un tubo de cuarzo en forma de U (50 mg). El tratamiento previo de la muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: una purga con helio se hizo durante una hora a 100 °C. Después, el gas se cambió a amoníaco 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 amoníaco que no fueron adsorbidas por la muestra. Después se procedió a calentar el horno con una rampa de 15 °C/min desde 100 °C a 600 °C bajo un flujo de helio y se mantuvo a la temperatura final durante media hora hasta que la señal regresó a la línea de base. La cantidad desorbida de NH_3 se monitorizó mediante un detector de conductividad térmica (TCD), utilizando el software V1.03 TPX ChemiSoft.

Ensayos catalíticos

Los estudios de reactividad de los catalizadores se realizaron en un reactor de lecho fijo de cuarzo. Una pequeña cantidad de lana de cuarzo se colocó en la frita de vidrio para obstaculizar el flujo del catalizador a través del tubo de cuarzo. Para cada catalizador, 200 mg de muestra se mezclaron con 400 mg de cuarzo con el fin de favorecer una distribución homogénea de la temperatura. Un separador de agua se instaló al lado del horno para capturar el agua que puede ser producida como un subproducto de la ODH etano. La composición del flujo de alimentación de la reacción fue de 0,25% C_2H_6 , 0,25% de O_2 y N_2 como gas de equilibrio. Los experimentos conversión de etano se realizaron en el intervalo de temperatura de 300-450°C, en una proporción constante W/F de 0,48 gs/mL. La selectividad de etileno frente a la conversión de etano se midió a una temperatura fija de 450 °C y W/F varió de 0,24 a 2,4 gs/mL. Para todas las muestras, la conversión de etano, y los niveles de selectividad de etileno se calcularon basándose en el balance de carbono con un error experimental inferior al 5% para todas las medidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Caracterización por sorción de N_2 y XRD

La relación metálica de los Ni-Ti-O se determinó por EDX. Las composiciones estequiométricas teóricos para los catalizadores fueron aproximados con los resultados experimentales (tabla 1). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 están mostradas en la figura 1. Los catalizadores de NiO y Ni-Ti-O exhibieron la típica isoterma de tipo IV correspondiente a sólidos micro-mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas. Se puede apreciar que las isotermas poseen histéresis de tipo H_3 originada por condensación capilar que solo se da cuando se presentan mesoporos (poros de 2 a 50 nm). Este tipo de histéresis es característica de materiales compuestos por partículas de poros flexibles con morfología de tipo rendija. Por otro lado el TiO_2 mostró una isoterma de tipo IV con histéresis del tipo H_2 causado cuando la distribución de tamaño y la forma de los poros no están bien definidos y también indicativo de constricciones de cuello de botella. Las áreas BET (tabla 1) registradas para los catalizadores de NiO fueron relativamente pequeñas en el rango de 8-46 m^2g^{-1} pero acorde a lo esperado por el método de evaporación usado para la preparación de los catalizadores ya que no tiende a producir áreas superficiales grandes en comparación

a otros métodos como sol-gel, precipitación, etc. Se observó un aumento notorio del área superficial del NiO a mayor contenido de Ti. Este aumento posiblemente ocasionado gracias a la naturaleza orgánica del precursor de Ti, cuya descomposición durante la calcinación produjo una estructura más porosa por ende un incremento en el área superficial⁶.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Ni-Ti-O.

Muestra	Composición metálica (mol%)	Área BET (m^2g^{-1})		Tamaño de poro (nm)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)
		Antes de la reacción	Después de la reacción			
NiO	Ni(99.9)	7	4	10,4	30,655	4,177
Ni _{0.99} Ti _{0.01} O	Ni(99.2):Ti(0.8)	10	10	9,5	29,159	4,177
Ni _{0.97} Ti _{0.03} O	Ni(97.4):Ti(2.6)	17	14	11,4	25,859	4,177
Ni _{0.96} Ti _{0.04} O	Ni(96.2):Ti(3.8)	23	23	9,5	25,723	4,181
Ni _{0.95} Ti _{0.05} O	Ni(94.7):Ti(5.3)	46	39	8,3	23,580	4,181
TiO ₂	Ti(99.9)	54	-	5,9	-	-

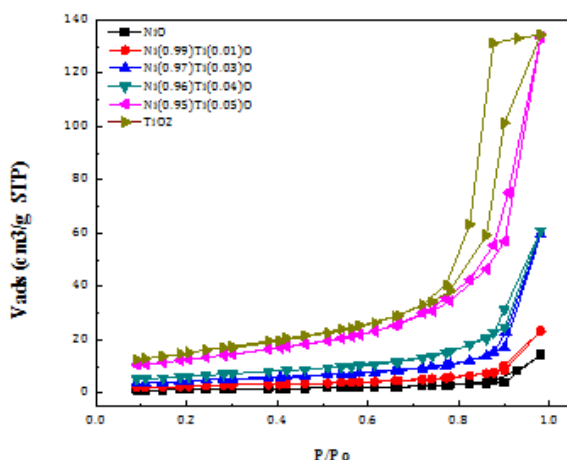


Figura 1. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores Ni-Ti-O.

Los patrones XRD de los catalizadores de Ni-Ti se representan en la figura 2. Se presentaron picos atribuidos a NiO con estructura de bunsenita que es la fase predominante en todos los catalizadores Ni-Ti con los picos principales: $37,1^\circ$, $43,3^\circ$, $62,8^\circ$, $75,5^\circ$ y $79,3^\circ$ atribuidos a (111), (200), (220), (311) y (222) planos, respectivamente, de acuerdo con JCPDS 47-1049. Se encontraron también pequeños picos a $35,6^\circ$ y $54,0^\circ$ correspondientes a la fase rutilo TiO_2 (JCPDS 21-1276) y picos a $33,3^\circ$ y $49,6^\circ$ correspondientes a NiTiO_3 (JCPDS 33-0960) en los catalizadores con $\alpha = 0,03$, $0,04$ y $0,05$. El TiO_2 exhibió fuertes picos de difracción situados a $24,8^\circ$, $37,3^\circ$, $47,6^\circ$, $53,5^\circ$, $55,1^\circ$ y $62,2^\circ$ correspondientes a la anatasa (JCPDS 21-1272), que es la fase principal formada a través de la calcinación directa del precursor de titanio a 550°C . Los picos de rutilo también se pueden ver a través de los pequeños picos

alrededor de $27,4^\circ$ y $41,4^\circ$ que corresponden a los planos (110) y (111), respectivamente (JCPDS 21-1276). El tamaño de partícula se calculó a partir del pico de difracción mayor (200) usando la fórmula de Scherrer y los resultados se dan en la tabla 1. Se evidenció una correlación inversa entre el área superficial y el tamaño de partícula de los catalizadores como se esperaba. También se puede observar un ensanchamiento en los picos de difracción a mayor contenido de Ti, lo que sugiere que Ti tiende a afectar a la cristalinidad de los catalizadores basados en Ni, y como consecuencia, se espera que las partículas más pequeñas se formen dando áreas superficiales más altas. También se observó una pequeña disminución del parámetro de red, probablemente debido a un dopaje parcial de las especies de Ti^{4+} en la estructura de NiO.

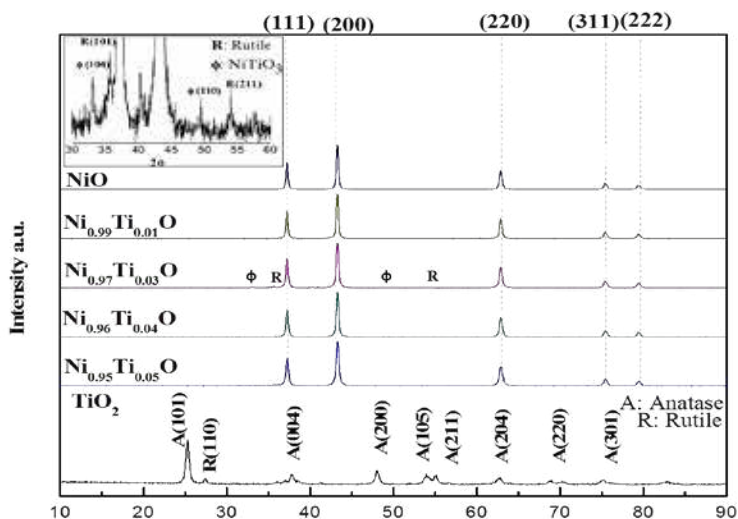


Figura 2. Difractograma de los catalizadores Ni-Ti-O.

2.- Reducción a Temperatura programada (TPR- H_2)

En la figura 3 se muestra el perfil TPR de los catalizadores de níquel dopados con titanio. El NiO puro muestra un pico de reducción a $421^\circ C$, lo que sugiere la presencia de una sola especie de Ni. El Ni^{2+} es reducido en una sola etapa a níquel metálico de acuerdo a la siguiente ecuación: $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$. El test realizado a TiO_2 bajo las mismas condiciones del análisis TPR mostró que este compuesto no es reducible en el rango de temperatura trabajado. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de Ti a la estructura del Ni alteró seriamente el perfil TPR- H_2 de los catalizadores. Los óxidos de NiO dopados con Ti mostraron curvas TPR más anchas que se van separando a mayor contenido de Ti y partir $Ni_{0.97}Ti_{0.03}O$ se evidenció la presencia de tres picos de reducción, lo que sugiere la contribución de tres especies reducibles de Ni en varias formas. Asimismo, los picos se desplazaron a temperaturas más altas, lo que muestra que el Ti tiende a inhibir el proceso de reducción del Ni^{2+} . El hombro ubicado a temperaturas más bajas entre $260-380^\circ C$ es atribuido en la literatura a la reducción de trazas de Ni^{3+} en el compuesto Ni_2O_3 ¹⁰. El pico principal central es atribuido a la reducción

del $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$, mientras que el pico a temperaturas más altas entre 500 a 530°C se podría deber a la fuerte interacción de los Ni^{2+} con Ti^{4+} , dado que la inserción de estas especies en la celda del Ni^0 balancearían las cargas del sistema, haciéndolo más estable y por ende más difícil de reducir. El consumo de hidrógeno disminuyó en proporción al mayor contenido de Ti, lo que es lógico pues hay menos especies de Ni^{2+} reducibles, a excepción de la muestra con $\text{Ni}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}$ que no sigue la tendencia y exhibe una drástica disminución del consumo de hidrógeno (tabla 2).

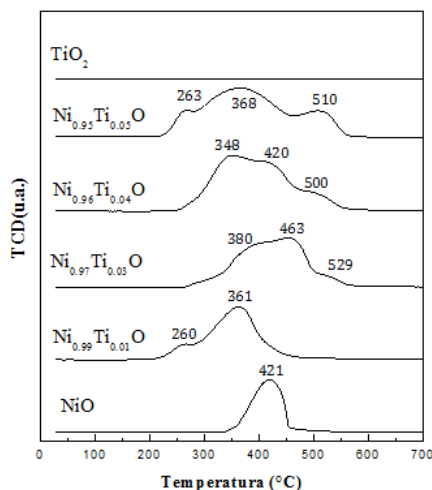


Figura 3. Perfil TPR de los catalizadores Ni-Ti-O.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Ni-Ti-O.

Muestra	Consumo de H_2 (mmol/g)		Desorción de NH_3 (mmol/g)		
	Teórico	Experimental	MT	AT	Acidez Total
NiO	13,39	13,28	38,33	17,36	55,69
$\text{Ni}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}$	13,38	10,57	29,86	21,79	51,65
$\text{Ni}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}$	13,36	13,27	64,34	32,23	96,57
$\text{Ni}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}$	13,35	12,98	50,41	36,58	86,99
$\text{Ni}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}$	13,34	11,69	41,34	42,92	84,26
TiO_2	-	-	26,66	20,32	47,01

3.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Como se observa en la figura 4, la pérdida de peso para los precursores de NiO y $\text{Ni}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}$ ocurrió en el mismo número de etapas. Para la formación de NiO a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se identificaron cuatro etapas principales y la pérdida de peso en cada etapa corresponde a los productos liberados por las reacciones de descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ propuestas por Brockner¹¹. La primera etapa (9,82% en peso) que se produce en el intervalo de temperatura de 60°-100°C corresponde a la exclusión de un equivalente de agua y algunas

trazas de disolvente. La segunda pérdida de peso (18,15% en peso) entre 100°-224°C se asignó a la eliminación de tres equivalentes de H₂O. La tercera etapa en el intervalo de 224°-332 °C con una pérdida de peso de 38,33% se asignó a la eliminación de NO₂, HNO₃ y H₂O a través de la descomposición de Ni(NO₃)₂·2H₂O. La cuarta etapa (2,67% en peso) se puede atribuir a la descomposición de óxido de Ni₂O₃ a NiO. Para la síntesis de Ni_{0,95}Ti_{0,05}O se observó el mismo número de pasos. La primera pérdida de masa (7,04% en peso) se debe a la eliminación del agua del precursor de Ni y a la hidrólisis del precursor de Ti. La segunda etapa mostró una mayor pérdida de masa (33,73%) en comparación con la curva Ni(NO₃)₂·6H₂O que podría estar asociada a la liberación de CH₃OH a partir de la hidrólisis de Ti[N(CH₂CH₂O)₃(CH₃O)]²⁰ y la exclusión de agua y NO₂ de la descomposición parcial de Ni(NO₃)₂·2H₂O. La tercera pérdida de masa (29,54%) corresponde a la descomposición total de la fase Ni(NO₃)(OH)_{1,5}O_{0,25}·H₂O a Ni₂O₃¹⁹ y la eliminación del ligando orgánico del precursor de Ti. La última etapa (2,22%) en el intervalo de 310° a 450 °C podría atribuirse a la descomposición de óxido de Ni₂O₃ a fase NiO considerando que el óxido de Ti se descompuso en la etapa anterior. Por otra parte, la gráfica termogravimétrica mostró una curva casi plana más allá de 450°C para ambos catalizadores, lo que indica que la temperatura de calcinación utilizada fue apropiada para la síntesis del catalizador (550°C) para asegurar la calcinación total de la fase orgánica y la formación de la fase cristalina.

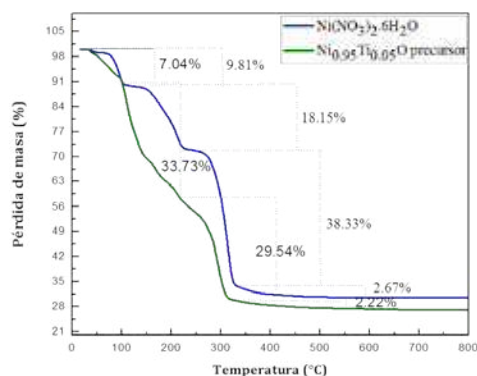


Figura 4. Termograma de los precursores de NiO y Ni_{0,95}Ti_{0,05}.

4.- Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los catalizadores de níquel dopados con Ti se representan en la figura 5. El óxido de níquel exhibió un pico principal a aproximadamente 504 cm⁻¹ atribuido al modo de fonón óptico (TO) de primer orden y se origina a partir de los defectos en el cristal de NiO y otro menos intenso a 720 cm⁻¹ atribuido al fonón longitudinal óptico. Los picos a 198 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g}) y 638 cm⁻¹ (E_g) se asignaron a la fase anatasa con el grupo espacial D_{4h} para el TiO₂. No se encontraron picos de fase rutilo probablemente debido a que los picos más intensos de la anatasa ocultaron los picos rutilo. La presencia de pequeñas cantidades de Ti cambió dramáticamente los espectros de NiO. Los picos a 319,

446 y 587 cm^{-1} correspondientes a la fase rutilo de TiO_2 aparecieron en los espectros, mientras que los picos de NiO a 504 cm^{-1} y 721 cm^{-1} cambiaron a 511 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , respectivamente, lo que sugiere la fuerte interacción entre Ti y NiO. Estos resultados están de acuerdo con los resultados XRD y TPR.

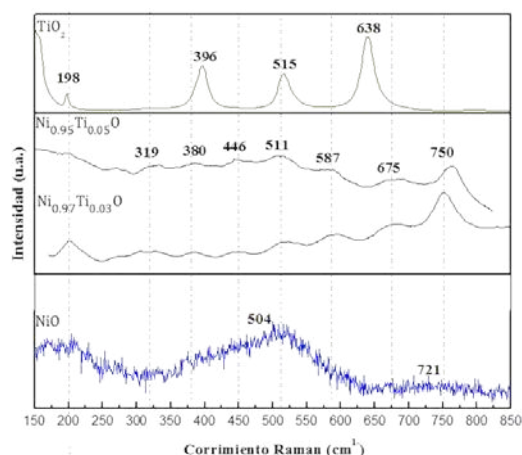


Figura 5. Espectros Raman de los catalizadores Ni-Ti-O.

5.- Desorción a Temperatura Programada de NH_3 (TPD- NH_3)

La cooperación de sitios ácidos con sitios básicos es sumamente importante en reacciones particular e influye mucho en la selectividad de las reacciones, por tanto es necesario saber cómo las fuerzas de los sitios ácidos están distribuidas. Para caracterizar la naturaleza de los sitios ácidos se usó la desorción a temperatura programada de NH_3 . Los picos de desorción en rangos de temperatura máxima de 180 a 250 $^{\circ}\text{C}$ (BT), 280-330 $^{\circ}\text{C}$ (MT) y 380-500 $^{\circ}\text{C}$ (AT) normalmente se atribuyen a NH_3 quimisorbido en sitios ácidos débiles, medianos y fuertes, respectivamente. Las muestras presentan un perfil con dos picos de desorción (figura 6). El pico de menor temperatura correspondiente a la acidez intermedia ubicada entre 320-330 $^{\circ}\text{C}$ y el pico de mayor temperatura de acidez fuerte ubicado en el rango entre 450-490 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Se observó que la adición de pequeñas cantidades de Ti provocó el aumento de sitios ácidos en comparación al NiO puro. Asimismo, se observó un aumento progresivo de la acidez fuerte a mayor contenido de Ti^{4+} .

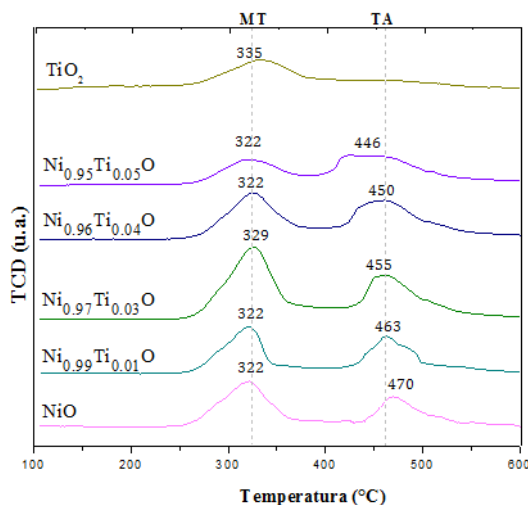


Figura 6. Perfil TPD-NH₃ de los catalizadores Ni-Ti-O.

6.- Desorción a Temperatura Programada de O₂ (TPD-O₂)

Las mediciones de TPD-O₂ con adsorción previa de O₂ (figura 7) se realizaron para evaluar el tipo de oxígeno superficial y sus propiedades que podrían dar algunas luces para entender el proceso de oxidación catalítica. Se registró la liberación de oxígeno del catalizador de 25°C a 850°C. El perfil de desorción de oxígeno para los catalizadores Ni-Ti-O, exhibió tres picos correspondientes a tres especies de oxígeno. Según Iwamoto et al.¹², el oxígeno molecular se adsorbe sobre la superficie de óxidos metálicos formando superóxidos e iones peróxido. Los cuatro estados diferentes de oxígeno adsorbidos a intervalos de temperaturas crecientes son: α (30-40 °C), β (320- 360 °C), γ (420-450 °C) y δ (por encima de 520 °C) correspondientes a O₂, O₂⁻, O⁻ (para γ y δ), respectivamente¹². Por lo tanto, según la literatura los tres picos compilados por los catalizadores corresponden a las especies β , γ y δ . El NiO exhibió un gran pico de desorción de oxígeno a una temperatura máxima de 700 °C, correspondiente a un estado de oxígeno no estequiométrico O⁻. Cuando O⁻ y O₂⁻ están presentes en la superficie del catalizador, facilitan la oxidación total del hidrocarburo debido a la naturaleza electrofílica de estos iones de oxígeno que atacan directamente a la molécula orgánica en la región de su más alta densidad electrónica (enlaces Π). Por otro lado, es probable que especies como O₂⁻ conduzcan a la producción de productos oxigenados a través de un ataque nucleofílico. Debido a sus propiedades no oxidantes, la presencia de iones O₂⁻ promueve una reacción más selectiva¹³.

La cantidad de oxígeno desorbido mostrada en la tabla 2 indica una caída apreciable de la liberación de oxígeno con un mayor contenido de Ti, comenzando con 244,89 mmol/g de O₂ para NiO hasta 108,52 mmol/g de O₂ para Ni_{0.95}Ti_{0.05}O. Además, el pico asignado a especies δ disminuyó en intensidad y se desplazó a temperaturas más bajas hasta una señal débil, que se registró para la muestra Ni_{0.95}Ti_{0.05}. Este resultado muestra que las especies de Ti disminuyen

notablemente la presencia de oxígeno no estequiométrico causado por las vacantes catiónicas en NiO. De acuerdo con Heracleous *et al.*⁶, la inserción de iones con mayor valencia que Ni²⁺ como Ti⁴⁺ disuelven los huecos positivos p⁺ a través del llenado de las vacantes catiónicas de NiO. Por lo tanto, se obtiene una superficie con menos defectos que absorbe menos cantidad de oxígeno¹⁴. Como las especies electrofílicas O₂⁻ y O⁻ se encuentran en menor cantidad, hay menor capacidad de causar una oxidación profunda de la olefina, por lo que se espera que alcancen mayores niveles de selectividad.

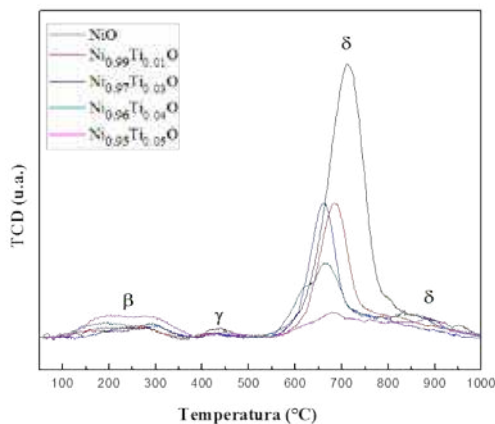


Figura 7. Perfil TPD-O₂ de los catalizadores Ni-Ti-O.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron dentro de un intervalo de temperatura de 300-450 °C con una constante de W/F=0,48 g.s/mL y los resultados se muestran en la figura 8. Los resultados de conversión de etano con el aumento de temperatura mostraron que la adición de Ti en la estructura del NiO tuvo un efecto positivo en términos de actividad. A pesar que áreas superficiales relativamente bajas se obtuvieron en general, se alcanzaron altos niveles de conversión de etano que aumentó con una mayor composición de Ti en la muestra. Estos resultados podrían estar asociados al incremento en el área superficial reportado anteriormente, así como la presencia de sitios ácidos nuevos causados por el desequilibrio de la carga en los enlaces Ni-Ti-O que favorece la adsorción de la parafina. La capacidad reductora de los catalizadores también tuvo un papel importante: la reducibilidad del NiO se vio afectada con la adición de Ti causando una distribución de las especies de Ni que se desplazaron a temperaturas bajas y altas. Las especies desplazadas a temperaturas más bajas podrían ser responsables a la mejor reducción de la superficie del catalizador. Los experimentos de selectividad se realizaron a temperatura constante de 400 °C variando W/F de 0,24 a 2,4 g.s/mL (figura 5). Los resultados indicaron que el Ti también tuvo un efecto positivo en la selectividad de los catalizadores. La selectividad mejoró de 35% de NiO a aproximadamente 77% para Ni_{0.95}Ti_{0.05}O, todos los catalizadores experimentaron una declinación en los niveles de selectividad de menos de 15% dentro de la gama de conversión. Es importante destacar que los catalizadores fueron capaces de lograr buenos niveles de

selectividad a los niveles de conversión moderados. El aumento de los niveles de selectividad podría atribuirse a la reducción dramática del oxígeno no estequiométrico en la red del NiO ya que la presencia de especies electrofilicas de oxígeno (O- y O₂-) en la superficie de la NiO son las responsables de la oxidación total de etano. El dopante promotor Ti⁴⁺, debido a su valencia más elevada, podría ser beneficioso para reducir los efectos positivos creados en el óxido no estequiométrico de NiO. Este fenómeno ha sido abordado antes por varios grupos^{6, 15}. La mejora de selectividad también es pertinente a los resultados de TPR que revelaron la presencia de alta temperatura especies de Ni reducibles que la disminución de la labilidad del oxígeno en la superficie, pero de una manera controlada, porque una gran cantidad de enlaces fuertes Ni-O en la superficie tendría un efecto negativo en la actividad de los catalizadores que no se exhiben en los experimentos. La medida de las áreas BET de los catalizadores de Ni-Ti-O, después de la reacción, no mostraron una reducción significativa de la superficie, lo que sugiere que no se dio la formación de coque (o en todo caso, fue insignificante) durante la reacción, sin embargo, se requieren estudios de estabilidad térmica (tabla 1).

De los resultados obtenidos en los experimentos, se pudo observar que el Ti tuvo un efecto promotor en la primera etapa del mecanismo, es decir Mars-Van Krevelen, pues tiene la propiedad de debilitar suficientemente el enlace Ni-O para facilitar la reducción de la superficie, pero al mismo tiempo hace el enlace Ni-O lo suficientemente fuerte para evitar la profunda oxidación del etileno. La temperatura de calcinación también afectó al rendimiento de los catalizadores; en lugar de ceder catalizadores con áreas de superficie alta que produjo catalizadores con sitios ácidos fuertes que mejoró la conversión de etano, pero el área pequeña podría haber limitado el acceso de la olefina para promover las reacciones secundarias.

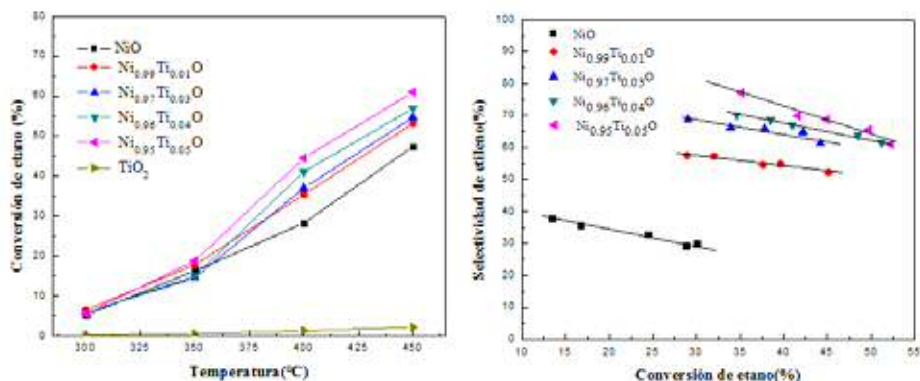


Figura 8. Ensayos catalíticos de los catalizadores: a) conversión de etano vs. Temperatura con W/F=0,48 gs/mL y b) selectividad de etileno Vs. Conversión de etano a 400 °C.

CONCLUSIONES

Los catalizadores sintetizados a base de NiO dopados con Ti mostraron un efecto muy positivo en la mejora del rendimiento de los catalizadores para conseguir buenos niveles tanto de actividad como de selectividad. El Ti y Ni resultaron trabajar sinérgicamente para promover la generación de sitios ácidos y una redistribución de especies reducibles a bajas y altas temperaturas que conducen a la conversión de etano y un agotamiento de los oxígenos no estequiométricos, obteniendo un catalizador más selectivo hacia el etileno. La actividad de los catalizadores parece no verse afectada por las superficies bajas obtenidas y más bien basarse en la acidez conseguida. Este hecho resalta el efecto de la temperatura de calcinación y el método de síntesis utilizado para la fabricación de los catalizadores Ni-Ti.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el apoyo financiero para este trabajo proporcionado por el Programa INNOVATE PERÚ (Convenio N° 229-FINCyT-2013), a la Universidad Nacional de Ingeniería - Facultad de Ciencias y al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI), por el apoyo financiero para nuestro grupo de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GlobalData [Internet]. 2016 [citado el 02 Jun 2016]. Disponible en: <http://store.globaldata.com/market-reports/Oil---Gas>
2. Gartner C, Van Vee A, Lercher J. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects. *ChemCatChem*. 2013;5(11):3197-3198.
3. Cavani F, Trifiró F. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catal Today*. 1995;24:307-313.
4. Boukhlof H, Barama A, Benrabaa R, Guerrero Caballero J, Löfberg A, Bordes-Richard E. Catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of ethane over Ni and/or Co molybdate catalysts: Synthesis and characterization, *Comptes Rendus Chimie*. 2017;20(1): 30-39.
5. Zhu D, Rosenfeld D, Anjum S, Sangaru Y, Saih S, Ould-Chilk S, et al. Ni-Ta-O mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *J Catal*. 2015;329:291-306.
6. Heracleous E, Lemonidou A. Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethane production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and Catalytic performance. *J Catal*. 2006;231:162-174.
7. Brussino P, Bortolozzi JP, Milt VG, Banús ED, Ulla MA. Ni/Ce/ γ -Al₂O₃ coated onto cordierite monoliths applied to Oxidative Dehydrogenation of Ethane (ODE). *Catal Today*. 2016;273:259-265.

8. Skoufa Z, Xantri G, Heracleous E, Lemonidou AA. A study of Ni-Al-O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene. *Appl Catal A*. 2014;471:107-117.
9. Heracleous E, Lemonidou AA. 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.
10. Kotsev N, Ileva L. Determination of non-stoichiometric oxygen in NiO by temperature-programmed reduction. *Catal Letters*. 1993;18:173-176.
11. Brockner W, Ehrhardt C, Gjikaj M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim Acta*. 2007;456: 64-68.
12. Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M, Seiyama T. Study of Metal Oxide Catalysis by Temperature Programmed Desorption. Chemisorption of Oxygen on Nickel Oxide. *J Phys Chem*. 1976;80(18): 1989.
13. Guang-Rui G, Ying-Ai L, Yan-Chun T, Zhi H, Jun-Jie L, Hong Y, et al. Investigation on the structure of TiO_2 films sputtered on alloy substrates. *Vacuum*. 2003;71:487-490.
14. Heracleous E, Lemonidou AA. 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.
15. Zhu H, Dong H, Laveille P, Sali Y, Caps V, Basset JM. Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Catal Today*. 2014;228:58-64.