

134



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA
ACTIVIDAD CATALITICA DE
PEROVSKITAS DE LANTANO TIPO OXIDO
EN LA REACCION DE OXIDACION
DE PROPILENO



EXAMENADO Y APROBADO
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ROSARIO ZENTENO GAYTAN

MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**El presente trabajo de Tesis se realizó en la Universidad Autónoma
Metropolitana-Unidad Iztapalapa bajo la dirección del Dr. Tomás Viveros García.**

Agradecimientos

- ◆ Al Dr. Tomás Viveros García a quien le estoy muy agradecida por su acertada dirección y su apoyo, pero sobre todo por la confianza y paciencia que tuvo conmigo durante el desarrollo de este trabajo.
- ◆ Al Dr. Mario Vizcarra Mendoza por sus valiosos consejos y su ayuda incondicional.
- ◆ Al Dr. Luis Vicente Hinestroza, quien proporcionó la serie de catalizadores estudiados.
- ◆ A La Planta Petroquímica de Tula, Hidalgo por la carga de propileno proporcionada.
- ◆ A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

♦ A mi pequeña Erandi quien llena todo mi espacio, todo mi mundo,...., con todo mi amor.

♦ A Jaime, el compañero de toda la vida.

♦ A mis padres: Ma. de Jesús Gaytán Vda. de Zenteno.

Ing. Carlos Zenteno Ramírez (*in memoriam*):

♦ A mis hermanos: Carlos, Zenaida, Beatríz, Salvador y Mónica.

♦ A tía Esperanza Gaytán García.

♦ A la Sra. Felícitas García de Escalante.

Gracias.

Jurado asignado segun el tema:

Presidente Prof. Tomás Viveros García.

Vocal Prof. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza.

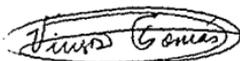
Secretario Prof. Luis Alberto Vicente Hinesroza.

1er. Suplente Prof. Silvia Elena Castillo Blum.

2do. Suplente Prof. Rafael Herrera Nájera.

Sitio donde se desarrolló el tema : Universidad Autónoma Metropolitana -
Iztapalapa.

Asesor del tema: Dr. Tomás Viveros García.



Sustentante: Rosario Zenteno Gaytán.



INDICE

	Página
Cap. 1.- Introducción.	1
Cap. 2.- Perovskitas.	4
Cap. 3.- Mecanismo de Reacción.	30
Cap. 4.- Parte Experimental.	41
Cap. 5.- Resultados y discusión.	48
Conclusiones.	74
Bibliografía.	76

1.- INTRODUCCION

La gran mayoría de los procesos industriales involucran reacciones catalíticas heterogéneas, siendo los óxidos de metales los compuestos más utilizados para este tipo de reacciones.

En la actualidad la gran variedad de catalizadores y funciones van desde la oxidación parcial hasta la oxidación total; y la oxidación catalítica heterogénea se ha convertido en uno de los procesos catalíticos más importantes.

En ese mismo sentido se ha desarrollado la investigación en diferentes tipos de materiales preparándose compuestos con características tan particulares como los óxidos con estructura perovskita.

Las perovskitas tipo óxido tienen la fórmula general ABO_3 donde A es un catión de gran tamaño y B es un metal de transición. La amplia diversidad de estos compuestos se basa en el hecho de que el 90% de los elementos metálicos naturales son estables en la estructura perovskita así como la posibilidad de sintetizar perovskitas multicomponentes por la sustitución de cationes en la posición A y/o B produciendo compuestos del tipo $(A_xA'_{1-x})(B_yB'_{1-y})O_3$ encontrándose una mezcla de estados de oxidación en la estructura.

Existen estructuras relacionadas a la estructura perovskita ideal donde capas del tipo ABO_3 se alternan con capas del tipo AO produciendo una estructura denominada K_2NiF_4 ; estructura que ha sido poco estudiada.

En el presente trabajo de tesis se utilizaron compuestos que presentan esta estructura.

La serie de compuestos investigados son:

Introducción

$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ y $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ donde x corresponde a la composición del Sr sustituido. También se estudiaron perovskitas de $LaFeO_3$ y $LaNiO_3$ que son del tipo ABO_3 .

El que sean especies multicomponentes proporciona una gran variedad de alternativas para su estudio y al mismo tiempo la posibilidad de controlar los diferentes factores que influyen en su comportamiento y actividad.

Se propuso estudiar la actividad catalítica de estos óxidos en la reacción de oxidación de propileno como una función de:

- Temperatura
- Composición de la mezcla reaccionante (oxidante o reductora).
- pH de preparación de la muestra.
- Influencia de la sustitución del catión en la posición *A* dada por la cantidad de Sr sustituida (x).
- Influencia de la sustitución del catión en la posición *B*.

En general las perovskitas tipo óxido son compuestos con una alta actividad catalítica a la oxidación total de hidrocarburos, y es en este contexto en el que la investigación se ha desarrollado más ampliamente proponiéndose como futuros sustitutos de metales nobles en la catálisis exhaustiva de emisiones de automotores y en la remoción de contaminantes.² Siendo solo un ejemplo del potencial de aplicación que tienen estos compuestos.

Así mismo este trabajo representa un intento por entender los diferentes factores que influyen en el comportamiento catalítico de las perovskitas y de ser posible encontrar las mejores condiciones de trabajo de las mismas.

No se trata de proponer una ruta alterna para un catalizador y una reacción en especial, sino desarrollar una investigación básica en catálisis.

OBJETIVOS

1.- Objetivo General.-

Determinar cuales son los factores que influyen en la actividad catalítica de las perovskitas tipo óxido de Lantano $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x : cantidad de Sr sustituido); los del tipo $LaBO_3$ (B : Ni , Fe , Co) y $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ en la reacción de oxidación de propileno.

2.- Objetivos Particulares.-

I.- Observar la influencia de la temperatura en la actividad de diferentes perovskitas:

$LaNiO_3$, $LaFeO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.0-0.3$) y $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.0-1.4$).

II.- Determinar bajo que tipo de atmósfera se obtiene la mejor actividad del catalizador en función de la composición de la mezcla reaccionante propileno/oxígeno (oxidante o reductora).

III.- Determinar el efecto de la cantidad de Sr sustituido (x) para la serie de perovskitas $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.0-1.4$) y $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.0-0.3$).

IV.- Observar la influencia del pH de preparación de las muestras en el área del catalizador y por ende en su actividad.

V.- Evaluar la influencia de la sustitución del catión en la posición A por cantidades variables de Sr para las perovskitas de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ y $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ así como la influencia del catión B en las del tipo $LaBO_3$ (B : Ni , Fe).

VI.- Comparar la actividad de perovskitas tipo K_2NiF_4 con las del tipo ABO_3 .

2.- PEROVSKITAS

2.1.- Generalidades.

Los óxidos mixtos forman parte de un grupo de catalizadores potencialmente importantes en catálisis heterogénea debido a que su diferente comportamiento catalítico resulta de una combinación de sus componentes.

Existen óxidos mixtos los cuales tienen estructuras cristalinas análogas a minerales naturales como las perovskitas (ABO_3), esquelitas (ABO_4) y espinelas (AB_2O_4).

Las perovskitas tipo óxido tienen la fórmula general ABO_3 donde A es un catión de gran tamaño con su capa d completamente llena y B es un metal de transición de menor tamaño. La estructura es similar a la del $CaTiO_3$, mineral que dió su nombre a éste tipo de compuestos.

Las perovskitas han sido de gran interés para los químicos de estado sólido, así como para los físicos debido a sus importantes características físicas como ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad, magnetismo, superconductividad a alta temperatura y efectos electroópticos.³

Sin embargo sus propiedades catalíticas potenciales permanecieron sin explorar hasta que en 1970 Meadowcroft¹ reportó que el $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ mostró una alta actividad catalítica comparable con la de catalizadores de Pt para reducción electroquímica de oxígeno, hecho que aceleró el estudio de perovskitas tipo óxido probando que no solo son catalizadores efectivos en procesos electroquímicos sino que también en la combustión de CO e hidrocarburos ligeros.⁴

Idealmente la estructura del cristal está basada en una celda cúbica unitaria (Fig. 1), que puede sufrir distorsiones produciendo simetrías ortorrómbicas, romboédricas, tetragonales, monoclinica y triclinica.

Los compuestos isoestructurales ABO_3 incluyen una amplia variedad de iones de metales de transición donde aproximadamente el 90% de los elementos metálicos naturales son estables dentro de la estructura perovskita tipo óxido.

La posibilidad de derivar diferentes estructuras de la estructura ideal perovskita y la posibilidad de substituir cationes tanto en el sitio *A* como en el *B* por iones diferentes hacen que ellos funcionen (según Reller y Williams) como camaleones químicos con una amplia variedad de propiedades catalíticas y de estado sólido.⁵

Los más numerosos e interesantes compuestos con la estructura perovskita son los óxidos; algunos hidruros, carburos, haluros y nitruros también cristalizan con esa estructura.

Las perovskitas tipo óxido ofrecen la posibilidad de variar sus propiedades por substitución de cationes manteniendo aún su estructura cristalina.⁶

En las perovskitas substituídas los iones son capaces de exhibir estados de oxidación mixtos e inusuales. En los sistemas $A_xA'^{n-x}BO_3$ por substitución de un elemento *A'* en cantidades variables es posible variar la concentración B^n/B^{n+1} en la muestra (*n*= estado de oxidación) así como provocar y controlar vacancias de oxígeno sin afectar su estructura fundamental.⁷

La substitución en la posición *B* tiene un profundo efecto en la actividad catalítica de éstos materiales debido a la presencia de 2 cationes metálicos activos. En contraste, la substitución parcial del catión en la posición *A* tiene menos importancia así como un menor efecto en las propiedades catalíticas y de superficie.⁸

Estos sólidos pueden ser cuidadosamente reoxidados y la estructura original se reconstruye casi sin pérdida en la cristalinidad.⁹

Existen diversos trabajos sobre ésta serie de compuestos, muchos de ellos son generalmente estudios sobre la estructura y propiedades químicas.

Solo recientes investigaciones en química del estado sólido abordan el problema de relacionar propiedades físicas y químicas con la naturaleza de los defectos que presentan éstos sólidos.¹⁰

La disponibilidad de toda una familia de sólidos isomorfos con propiedades físicas controlables hace de las perovskitas compuestos muy atractivos para la investigación básica en catálisis.

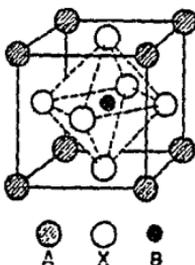


Fig. 1 Modelo ideal de la estructura perovskita.¹

2.2.-Estructura.

La estructura ideal perovskita es cúbica. Su fórmula unitaria es ABX_3 , donde A es un catión de gran tamaño, B es un catión pequeño y X es un anión.

En esta estructura el catión B se encuentra coordinado a 6 aniones en un ambiente octaédrico como lo muestra la fig. 2 ; en tanto el catión A lo está con 12 aniones.

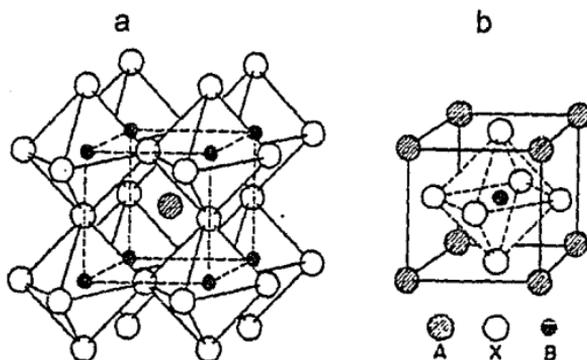


Fig. 2 Estructura Ideal perovskita ABX_3 ; (a) catión A, o (b) catión B en el centro de la celda unitaria.¹

La estructura se encuentra formada por unidades octaédricas cuya posición central está ocupada por el catión A. Alternativamente, la estructura puede ser vista con el catión B en el centro como lo muestra la fig.2b.

En el caso de óxidos que presentan la estructura perovskita existen límites para el radio catiónico. El límite menor para A es $r_A > 0.09$ nm y para B, $r_B > 0.051$ nm.

Goldschmidt¹ bajo consideraciones geométricas, define un factor de tolerancia dado por la ecuación:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \dots \text{ec. 1}$$

donde r_A , r_B y r_X son los respectivos radios de los iones .

Para un valor de $t = 1.0$ la estructura es la cúbica ideal. De hecho la estructura perovskita en óxidos existe solo entre los límites de $0.75 < t < 1.0$; y en muchos casos entre 0.8 y 0.9 y a altas temperaturas. En otras condiciones

Perovskitas

aparecen distorsiones en la estructura. Para valores de t entre $0.75 < t < 0.90$ se presenta la distorsión ortorrómbica y para el rango $0.9 < t < 1.0$ se presenta la distorsión romboédrica.

Para $t > 1.0$ prevalecen las estructuras aragonita y calcita, mientras que para $t < 0.75$ la estructura estable es la ilmenita.

Otra condición que debe ser satisfecha en la estructura es la electroneutralidad, que la suma de cargas de los iones A y B debe ser igual a la carga total de aniones X . En el caso de óxidos se logran por medio de la distribución de cargas de la forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ó $A^{3+}B^{3+}O_3$. Además la sustitución parcial de A y/o B produce óxidos complejos manteniendo la estructura perovskita.

El reemplazo de cationes por otros cationes metálicos frecuentemente lleva a la formación de defectos en la red. Aunque tales defectos han sido relacionados con su alta actividad catalítica; poco se sabe de ésta relación.¹¹

Otra característica de las perovskitas tipo óxido es que presentan una No-Estequiometría debido a deficiencias de catión (ya sea en el sitio A o B) y deficiencias o exceso de anión.

Debido a la estabilidad de los grupos BO_3 , el catión A puede perderse sin colapso de la estructura perovskita, ya que la fuerte energía de enlace entre los iones del sitio B y el oxígeno conduce a la retención del grupo BO_3 .

Como resultado de su gran carga formal y el pequeño tamaño de los cationes B , las vacancias en el sitio B no son energéticamente favorecidos, aunque existen perovskitas hexagonales (producidas por interacciones $B-B$ que se favorecen por amontonamiento hexagonal de capas AO_3) que exhiben vacancias en el sitio B .

Perovskitas

Las vacancias de anión en perovskitas son más comunes que las vacancias de catión. También el exceso de anión se presenta pero en un limitado número de casos.

Existen diferentes estructuras relacionadas a la estructura perovskita; una de ellas es la denominada del tipo SnF_4 consistente en la superposición de unidades octaédricas hundidas en agujeros formados por las capas vecinas formando una estructura casi plana.

Otra estructura es la del tipo K_2NiF_4 (A_2BO_4) que es un tipo bidimensional análogo de la perovskita tipo óxido mixto ABO_3 , donde 2 capas vecinas de perovskita ABO_3 se alternan con una capa del tipo sal AO , como se observa en la fig. 3.

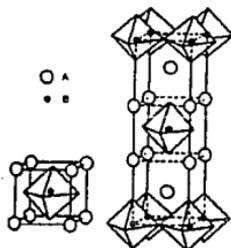


Fig. 3 Comparación de las estructuras ABO_3 (izquierda) y K_2NiF_4 (derecha). Los átomos de oxígeno están situados en los vértices del octaedro.⁸

La estructura K_2NiF_4 derivada de la celda unitaria posee el mismo ambiente octaédrico alrededor del metal de transición como el que contenía en la celda perovskita original, pero la coordinación al rededor del ión de tierra rara o alcalinoterrea es de 9 comparado con el ambiente dodecaédrico en la

perovskita. Si la capa con la estructura perovskita tiene el espesor de una celda n , la composición del cristal es $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Este tipo de compuestos muestran un crecimiento desordenado.¹²

Los cupratos Ln_2CuO_4 y Niquelatos Ln_2NiO_4 (Ln : tierras raras) cristalizan con esta estructura.¹³

La alta conductividad electrónica de estos compuestos se debe a la habilidad del catión B de tomar diferentes coordinaciones tanto como formar estados de valencia mixtos.¹⁴

Compuestos como el La_2NiO_4 tienen este tipo de estructura y son muy importantes en relación a la transformación de la perovskita en condiciones suaves de reducción.

2.3.- Métodos de Preparación.

Existe un gran número de métodos de síntesis de perovskitas, la elección de uno de ellos en particular depende del uso que se le dará al óxido. En el campo de la catálisis se requieren sólidos con una estructura de poro bien definida, ésto es, una alta relación superficie:volumen.

2.3.1.- Métodos basados en reacciones sólido-sólido.

Este es un método de alta temperatura, cuando el área superficial del sólido resultante no es un parámetro importante pero esencial para preparar perovskitas con una morfología especial tales como monocristales o capas delgadas. Usualmente se le refiere como el método cerámico.

Es suficiente con calcinar mezclas físicas de los correspondientes óxidos simples u otros precursores adecuados. Se requieren altas temperaturas (usualmente $> 1000^\circ\text{C}$) para que la reacción entre las fases sea completa, llevando al sólido a una drástica pérdida de área superficial por sinterización y

en consecuencia el área superficial es baja, generalmente de menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Este método no es muy atractivo para preparar perovskitas como catalizadores. Otro inconveniente es la falta de homogeneidad del sólido obtenido.

Para mejorar el grado de mezclado y disminuir la temperatura necesaria para completar la reacción se realiza un repetido molido y calcinado de los precursores en un medio líquido, empastillando las mezclas y calcinándolas a alta temperatura.

El uso de altas presiones de oxígeno ha permitido la estabilización de altos estados de oxidación de varios elementos en la estructura perovskita.

Para evitar el uso de altas presiones de oxígeno se han utilizado peróxidos como agentes oxidantes.

En otros casos la naturaleza de los precursores cambia para generar *in situ* fases simples de óxido con pequeños tamaños de partícula y superficies altamente reactivas.

En la preparación de perovskitas se han preferido precursores cuyos aniones puedan ser fácilmente eliminados como lo son los hidróxidos, nitratos, carbonatos, acetatos y oxalatos.

2.3.2.- Métodos basados en reacciones sólido-líquido.

El método físico más simple basado en las reacciones sólido-líquido es la evaporación, en este método la homogeneidad tampoco se preserva y se forma un sólido heterogéneo con la consecuente disminución en el área superficial.

El rango típico de área superficial es de $0.6\text{-}4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y proporciona sólidos más homogéneos que el método cerámico.

Una modificación del método es utilizar propiedades explosivas como las del nitrato de amonio y adicionarlo a la solución precursora de la perovskita obteniéndose mayores áreas superficiales, siendo el cloruro de amonio (NH_4Cl)

el que da mejor resultado. Otra posibilidad es la de incrementar la velocidad de evaporación.

La cristalización de complejos de una fase líquida produce precursores de óxidos mixtos extremadamente homogéneos, su dificultad estriba en obtener la relación estequiométrica requerida para el catalizador.

En el caso de que se utilicen complejos de oxalato se necesitan altas temperaturas para llegar a una descomposición completa de estos complejos, (640°C para el Fe, 800°C para el Co) reduciéndose las correspondientes áreas superficiales.

La coprecipitación constituye el procedimiento químico más utilizado para separar un precursor de la solución observándose dos casos:

En el primer caso, los cationes presentes en el óxido mixto son separados de la solución en forma de un simple compuesto mixto. Este método está limitado por la relación estequiométrica de cationes en el precursor y en el óxido mixto final.

Debido a las menores temperaturas necesarias para obtener la fase perovskita (320°C para LaFeO_3 y 450°C para LaCoO_3) se obtienen mejores áreas superficiales.¹

El segundo caso se refiere a la coprecipitación de los compuestos, lo que resulta en un precursor heterogéneo. En este caso no hay restricciones por la estequiometría.

Frecuentemente es usada la coprecipitación de hidróxidos, carbonatos y oxalatos; pero los carbonatos requieren mayor temperatura que los hidróxidos para formar la fase perovskita. Los oxalatos y carbonatos requieren temperaturas similares ya que los oxalatos forman carbonatos como intermediarios en su descomposición.

Las áreas obtenidas por el método de coprecipitación en general son menores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, independientemente del agente precipitante usado.¹

La complejación en forma de compuestos amorfos con una estructura vítrea es otro procedimiento químico para separar de la solución al sólido precursor mientras se preserva la homogeneidad en la solución.

Este método usa generalmente hidróxiácidos como el ácido cítrico en donde la temperatura correspondiente a la descomposición del citrato depende del ión del metal de transición de que se trate.

Nuevamente las áreas superficiales dependen claramente de la temperatura mínima necesaria para la reacción completa. La mayor pérdida en el área superficial por sinterización se observa en el rango de temperatura de 700°C a 930°C .

Los métodos sólido-líquido son usados en su gran mayoría para preparar óxidos mixtos perovskita a escala industrial y de laboratorio.

Las curvas de histéresis de isotermas de adsorción medidas en muestras preparadas por reacción sólido-líquido son del tipo A, de acuerdo a la clasificación de Boer; mientras que las isotermas de adsorción de muestras preparadas por el método cerámico y de coprecipitación son del tipo B.¹

Esta diferencia indica que la textura de poro de las muestras depende del método de preparación.

2.3.3.- Perovskitas Soportadas.

Uno de los primeros soportes utilizados para éstos óxidos fué la cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$) que es un material cerámico inerte.

El soporte es impregnado por la fase perovskita simple y calcinado hasta que la fase activa se adhiere al soporte, en otros casos la fase perovskita y un soporte de alúmina son físicamente mezclados y empastillados con ayuda de ácido esteárico.

Estos métodos simples no realizan adecuadamente los objetivos de catalizadores óxidos soportados, que son:

- a) incrementar la superficie expuesta de la especie activa y
- b) estabilizar la especie para sinterización.

Por medio del método de impregnación la perovskita es sintetizada directamente sobre el soporte. El orden de actividad para los diferentes soportes es:

α -alúmina de baja área > γ -alúmina de alta área > mullita > tamiz molecular.

La actividad catalítica es usada como un indicador del grado de dispersión de la fase activa y pone en evidencia la insensibilidad del área superficial del soporte.

Sin embargo existe un decremento en la actividad catalítica de perovskitas soportadas en la γ -alúmina y tamiz molecular debido en parte a la reacción de la fase activa con el soporte, formándose una estructura espinela por reacción del metal de transición con la superficie de la alúmina.

Para evitar esta reacción, el soporte es impregnado con capas de óxido de lantano La_2O_3 mostrando dos diferentes fases: *hexagonal* y *monoclínica*, siendo en esta última fase donde preferentemente se forma la perovskita.

Lo anterior significa que en la reacción de estado sólido entre los óxidos simples de La y Co existen sitios preferenciales para la reacción; es decir existen centros potenciales de nucleación.

2.4.- No-Estequiometría.

Las perovskitas más estudiadas en catálisis son las que tienen en la posición A un elemento alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y en la posición B un metal de transición de la primera hilera de la tabla periódica.

Una de las perovskitas mejor caracterizadas que exhiben no-estequiometría es la manganita de lantano.

Tofield y Scott¹⁵ prepararon $LaMnO_{3.12}$ calcinando los óxidos simples en oxígeno a 1200°C. Por difracción de neutrones, mostraron que la no-estequiometría involucra vacancias de catión principalmente en el sitio A y en menor cantidad en el sitio B.

Para el $LaMnO_{3.12}$ el oxígeno extra es acomodado en una amplia gama de no-estequiometrías por la introducción de defectos en ambos metales de la red.

El contenido de oxígeno de $LaMnO_{3+\lambda}$ (λ es la no-estequiometría en oxígeno) puede ser modificado variando la presión parcial de oxígeno en contacto con el óxido a altas temperaturas.

Kamata *et al*¹⁶ reportaron que una muestra de composición inicial $LaMnO_{3.08}$ a 1200°C y 10^5 Pa de O_2 , pierde oxígeno y se convierte en una perovskita estequiométrica a $10^{-3.79}$ Pa de O_2 , y en una perovskita que exhibe una no-estequiometría reductora $LaMnO_{2.95}$ a $10^{-6.65}$ Pa de O_2 .

El grado de no-estequiometría oxidativa en $LaMnO_{3+\lambda}$ depende de la temperatura y duración del tratamiento final y de la presión parcial de oxígeno.¹⁷

La no-estequiometría en $LaMnO_{3+\lambda}$ es controlada por sustitución parcial de los cationes A y B (en compuestos como el $Ca_xLa_{1-x}MnO_{3+\lambda}$; λ decrece cuando los valores de x aumentan).

La compensación de carga se logra no sólo a través del oxígeno no-estequiométrico (λ), sino también por un aumento en la concentración de Mn^{4+} que aumenta al incrementarse el valor de x.

Para perovskitas sustituidas del tipo $A_{1-x}A'_xB O_3$, el oxígeno se pierde fácilmente produciendo compuestos con no-estequiometría reductora. Esta

pérdida de oxígeno es mayor en aire que en atmósfera de O_2 y se incrementa con el valor de x , y con la temperatura.

En general, el grado de no-estequiometría depende de las variables de preparación como presión parcial de oxígeno y la temperatura final de calcinación; tanto que a mayor presión de oxígeno y menor temperatura de calcinación, λ tiende a incrementarse.

Un método alternativo para variar el contenido de oxígeno en las perovskitas $ABO_{3+\lambda}$ es por sustitución parcial de los cationes metálicos con cationes de menor valencia produciendo perovskitas multicomponentes.

De acuerdo con el principio de electroneutralidad, al sustituir al catión A con un catión de menor valencia se puede llegar a dos casos: incremento en el estado de oxidación del ión B (fig. 4b) y disminución del número de aniones oxígeno en la red (fig. 4c). Pudiendo llegar a ocurrir ambos fenómenos (Fig.4d).

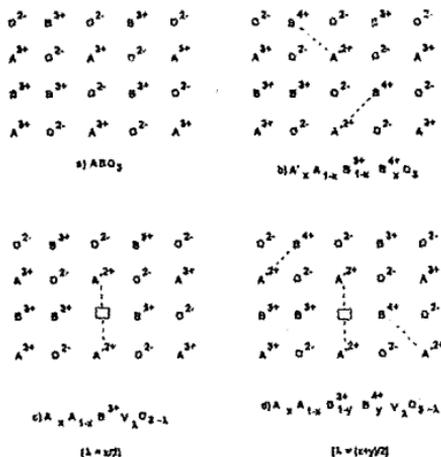
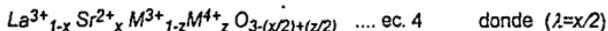
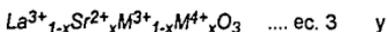
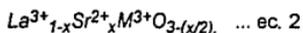


Fig. 4 Defectos en la perovskita sustituida.¹⁰

Perovskitas

Para perovskitas del tipo $LaMO_3^{18}$ (M = catión trivalente), substituídas por Sr divalente, las ecuaciones que representan estos fenómenos estarían dadas por:



La ecuación 2 representa la formación de vacancias de oxígeno, la ecuación 3 representa la formación de M^{4+} o agujeros positivos y la ecuación 4 representa a ambos fenómenos.

Debido a la acción estabilizadora del octaedro BO_6 en la estructura perovskita, no se encuentran vacancias en el sitio B ; solo en el sitio A .

Para valores pequeños de x las vacancias son aparentemente desordenadas. A mayores valores de x existe una alta concentración de defectos, la no estequiometría generalmente lleva a un ordenamiento de los defectos y la estructura puede sufrir rearrreglos. Por ejemplo, la estructura tipo brownmillerita $ABO_{2.5}$ puede ser considerada como una perovskita ABO_3 deficiente de oxígeno correspondiente a un valor de $\lambda=0.5$.

Si ocurriera una gran serie de rearrreglos o reordenaciones, se pueden obtener nuevos compuestos con estructura y composición definida; esto implicaría que la variación de la estructura con la estequiometría ejercería una cierta influencia sobre los óxidos mixtos y el cambio en las propiedades catalíticas.

2.5.- Estabilidad y Cambios de Fase.

Fierro *et al* ^{19a,b,c} y Tascón *et al* ²⁰ estudiaron la serie de óxidos $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Fe, Ni, Rh$) en la reducción por H_2 a una velocidad de calentamiento de $4^\circ C/min$. Ellos observaron que el $LaCrO_3$ exhibe la mayor estabilidad ya que

a 1000 °C este óxido solo presenta una reducción con un valor de 1.3×10^{-2} e⁻/molécula ($3e^-$ /molécula lleva a una reducción de M^{3+} a M^0).

El $LaFeO_3$ se reduce directamente a $3e^-$ /molécula a 1000°C.

La pérdida total de peso observada fue mayor que la esperada para una reducción de Fe^{3+} a Fe metálico, indicando que el La y el Fe exhiben no-estequiometría oxidativa ($LaFeO_{3,2}$).

Después de la reducción de $LaFeO_{3,2}$ a $1.2e^-$ /molécula, la estructura perovskita se conservó parcialmente, pero además fases de $\alpha-Fe$ y La_2O_3 estuvieron presentes. Una posterior reducción lleva a la desaparición de la fase perovskita.

La perovskita de $LaMnO_3$ se reduce a $1e^-$ /molécula por calentamiento isotérmico en H_2 a 720°C produciendo MnO y La_2O_3 . Sin embargo cuando el calentamiento se lleva a cabo por debajo de 700°C la estructura inicial se preserva.

Para el $LaNiO_3$ se presentan 2 o 3 pasos de reducción en función de la velocidad de calentamiento. Los dos pasos de reducción se presentan para 1 y 3 e⁻/molécula a 325°C y 475°C respectivamente.

Los 3 pasos de reducción para $LaNiO_3$ (en atmósfera de He , 0.08 °C/min) se presentan para 1,2 y $3e^-$ /molécula a 300°C, 370°C y 455°C respectivamente.

Una reducción de $LaNiO_3$ a $1e^-$ /molécula a bajas temperaturas (300°C) ocurre de acuerdo a la siguiente transformación:



Los patrones de difracción de rayos X de las muestras después de la reducción a 260°C muestran un patrón similar al de la perovskita $LaNiO_3$ inicial lo cual indica que la estructura se preservó aunque un poco distorsionada debido a la aparición de vacancias de aniones.

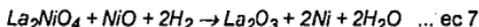
Perovskitas

Para una reducción de LaNiO_3 de $2e^-$ /molécula a temperaturas por arriba de 300°C , se produce $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, Ni metálico y La_2O_3 . Sin embargo cuando la reducción se efectúa por abajo de 300°C se forma LaNiO_2 .

Tanto el $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ y LaNiO_2 son estables a temperatura ambiente.

Cuando el calentamiento se hace en He a 1000°C ocurre una reacción de dismutación causada por la profunda reorganización de la red con la destrucción de la estructura, formándose La_2NiO_4 , NiO y una baja concentración de Ni metálico.

El proceso de reducción ocurre según las siguientes ecuaciones:



El La_2O_3 es la única fase que se detecta después de la reducción de LaNiO_3 a $3e^-$ /molécula a 300°C ; y el Ni metálico aparece solo después de calentarlo a 800°C en una atmósfera inerte.

El proceso de reducción total estará dado por la siguiente reacción:



Estos pasos de reducción son reversibles para las muestras no sinterizadas.

Las perovskitas pueden sufrir ciclos de óxido-reducción cuando éstas son llevadas a cabo a temperaturas donde la sinterización de especies oxidadas o reducidas no ocurre.

Los productos de la reducción (para 1 y $2e^-$ /molécula) de LaNiO_3 ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ y LaNiO_2) son completamente reoxidados a 180°C .

Nakamura *et al* ²¹ estudiaron los cambios estructurales sufridos por óxidos del tipo LaMO_3 en atmósfera reducida a 1 bar de presión y 1000°C como una función de la presión parcial de O_2 (P_{O_2}). La figura 5 muestra los diferentes pasos de Reducción Programada de Temperatura.

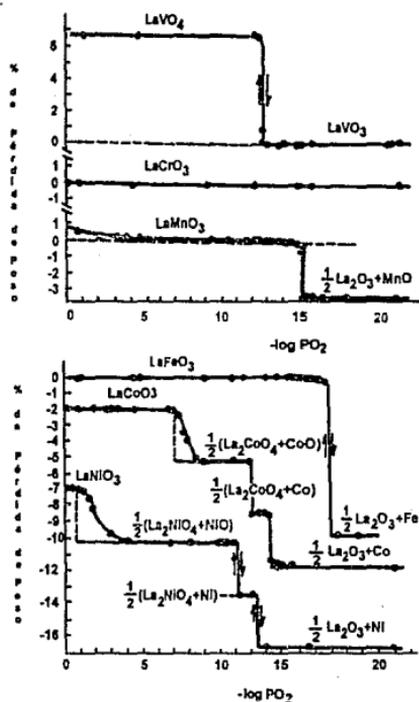
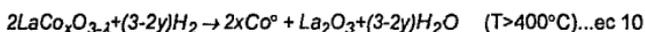
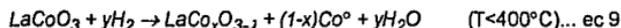


Fig. 5 Cambios de peso y estructurales de los óxidos $LaMO_3$ en atmósfera reducida a 10^5 Pa y $1000^\circ C$.²¹

Sis et al²² mediante análisis Termogravimétricos, Calorimétrico y de Difracción de Rayos X mostraron que el $LaCoO_3$ no se reduce directamente a Co metálico y a La_2O_3 , sino que se forma un intermediario deficiente de oxígeno. Ellos sugieren el siguiente esquema de reacción:



Perovskitas

En la región inicial de pérdida de peso del LaCoO_3 (reducción de menos de $1e^-$ /molécula) se forma un compuesto deficiente de oxígeno $\text{LaCo}_x\text{O}_{3-\lambda}$ y Co metálico. Para una reducción de $2e^-$ /molécula se forma Co metálico y La_2CoO_4 .

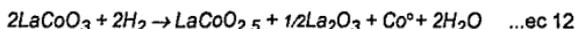
La perovskita de LaCoO_3 es la más fácilmente reducible y sólo se modifica ligeramente para una reducción de $1e^-$ /molécula.

Combinando los resultados de las dos referencias anteriores la ecuación de transformación sería :

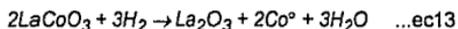
Para $1e^-$ /molécula ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) a 400°C



Para $2e^-$ /molécula a 400°C



Para $3e^-$ /molécula ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$) a 500°C



Para el caso de LaCoO_3 reducida a $1e^-$ /molécula la estructura perovskita se modifica ligeramente y aún a temperatura ambiente y en aire, ésta se reoxida y regenera rápidamente recuperando su estructura perovskita original.

Este fenómeno se atribuye a que la estructura contiene un gran número de vacancias y el resultado es una alta movilidad de los iones.

La estabilidad del catalizador en una atmósfera reductora puede estar influenciada por la densidad de vacancias involucradas en los óxidos asociados con las diferentes condiciones de preparación de los mismos.²³

Una reducción de $3e^-$ /molécula produce patrones de difracción de rayos X de La_2O_3 pero no aparecen líneas de Co^0 lo que indica que el Co metálico se dispersa ampliamente. Solo cuando la muestra se calienta en He a 800°C aparecen líneas de Co^0 . Reoxidándola bajo las condiciones anteriores no se

produce la fase perovskita, en su lugar aparece Co_3O_4 , La_2O_3 y sólo un poco de fase perovskita.

Esta irreversibilidad en el ciclo redox es causada principalmente por el drástico incremento que el tamaño de partícula del metal sufrió durante el proceso de sinterización.

La formación de óxidos simples puede evitarse llevando a cabo la reducción a una velocidad menor, utilizando oxígeno diluido en un gas inerte o aire, como agente oxidante.

Marcos *et al*²⁴ estudiaron la reducción en la superficie de LaCoO_3 puro y sustituido con Sr como una función de la reducción en el seno del catalizador, la figura 6 muestra sus resultados:

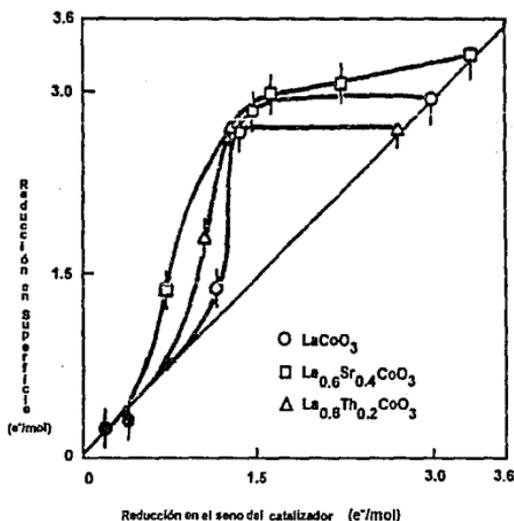


Fig. 6 Correlación entre la reducción en la superficie y la reducción en el seno del catalizador.²⁴

A una menor cantidad de reducción los óxidos se reducen homogéneamente; pero a una reducción de 1.5 e⁻/molécula en la masa del catalizador, en la superficie se alcanza una reducción de 3 e⁻/molécula aproximadamente; punto máximo de diferencia entre la reducción en el seno del catalizador y la superficie.

Este comportamiento puede explicarse fácilmente por la acción de dos fenómenos:

i) En la reducción a bajas temperaturas solo los oxígenos superficiales son removidos.

ii) La reducción en la masa del catalizador a alta temperatura requiere difusión de los cationes a través de la matriz.

Las perovskitas substituidas por Sr son más fácilmente reducidas que el $LaCoO_3$ de acuerdo con los datos de Nakamura *et al* ²⁵ para la reducción de $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}$.

La caracterización por XPS de perovskitas de $LaCoO_3$ reducidas muestran que para una reducción a 300°C sólo se forma una cantidad muy pequeña de Co metálico (9%). Entre 300°C y 350°C un rápido incremento en la concentración de Co⁰ alcanza un valor de 75 %.²⁶

Los óxidos mixtos $LaMO_3$ ($M = Fe, Co, Ni$) son más estables en H_2 que los óxidos simples NiO , Fe_2O_3 y Co_3O_4 mostrando el incremento de estabilidad del catión del metal de transición en la estructura perovskita.

Para tratamientos o ciclos redox, el metal en la posición B está en un estado altamente disperso en una matriz compuesta por el óxido del metal en la posición A, por lo que la reducción o ciclos redox pueden representar una vía promisoría para la preparación de catalizadores de metales dispersos, altamente activos y de gran importancia en catálisis heterogénea.

2.6.- Estudios de Adsorción.

La adsorción de oxígeno en la serie de perovskitas de $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) a 25°C muestra dos máximos para Mn y Co que coincide con los observados para los respectivos óxidos simples de los metales de transición (MnO_2 y CoO).²⁷

Los óxidos simples los cuales catalizan reacciones de oxidación parcial, no adsorben cantidades significativas de oxígeno en comparación con los catalizadores para oxidación total que son buenos adsorbentes de oxígeno.

La activación por moléculas de oxígeno en el rango de temperatura entre 60°C y 80°C puede estar relacionada a la quimisorción de oxígeno como O^- a través de O^{2-} en el sistema $O_2-LaCoO_3$ donde la gran cantidad de oxígeno adsorbido arriba de 300°C puede estar relacionada a la incorporación de oxígeno dentro de la estructura del óxido.

En general el comportamiento de las especies de oxígeno en la superficie de la perovskita está reflejada en el espectro de la Desorción Programada de Temperatura que para perovskitas de $LaMO_3$ ($M=Co, Ni, Mn$) muestran un gran pico de desorción a 500°C, mientras que las de Fe y Cr no muestran ningún pico de desorción a esta temperatura.

Los cromatogramas de desorción programada de temperatura para las perovskitas de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ a 800°C muestran dos picos de desorción de oxígeno como lo ilustra la figura 7. Se caracterizan por la presencia de dos picos de adsorción denominados como α y β respectivamente.

El pico α ensanchado aparece a 400°C, mientras que el pico β más alargado se encuentra alrededor de 820°C. La curva para la muestra no substituida ($x=0$) solo presenta un pico β pequeño.

Las curvas para las muestras substituidas adicionalmente muestran el pico α de la región de baja temperatura.

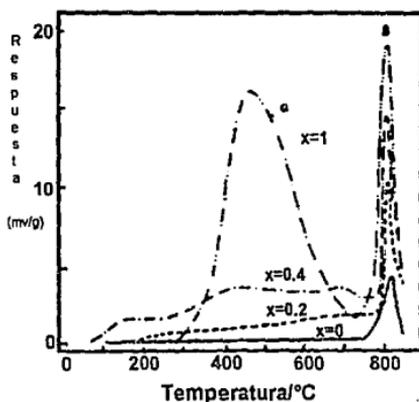


Fig.7 Perfiles TPD del oxígeno de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.¹¹

La cantidad de oxígeno α y β se incrementa con la cantidad de Sr sustituido (x); además la cantidad de oxígeno adsorbido excede la unidad, lo cual indica que tanto el oxígeno α como el β no solo se adsorben en la superficie sino que también lo hacen en la masa del catalizador.

Los dos tipos de oxígeno α y β se asocian a la formación de defectos en la estructura perovskita.²⁸

El pico de baja temperatura (α) se atribuye al oxígeno absorbido y al adsorbido, mientras que el pico de alta temperatura (β) está asignado al oxígeno de la red.

La sustitución en el sitio A incrementa la desorción α , esta promoción sugiere que el oxígeno α se acomoda en las vacancias de oxígeno producidas por la sustitución de Sr y que se desarrolla por calentamiento.

La desorción β se observa tanto para las muestras sustituidas como para las no-sustituidas, siendo similar para todas y se atribuye a la reducción

parcial de los cationes en el sitio *B* a menores valencias; la cual va acompañada con la evolución del oxígeno de la red correspondiente.

La intensidad de los picos de desorción de baja temperatura (α) está relacionada con la no-estequiometría y los defectos de estructura de estos óxidos.

Seyama¹¹ en su estudio de los estados de oxidación de los iones Co en $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}$ muestra que después de la desorción α los iones Co toman estados de oxidación normales (Co^{3+}) con la desaparición de los tetravalentes, formados por la introducción de Sr^{2+} .

Esto significa que las cargas eléctricas resultantes de la sustitución de Sr son compensadas únicamente por la formación de vacancias de oxígeno, lo cual causa una fácil difusión del oxígeno de la red del seno del catalizador hacia la superficie.

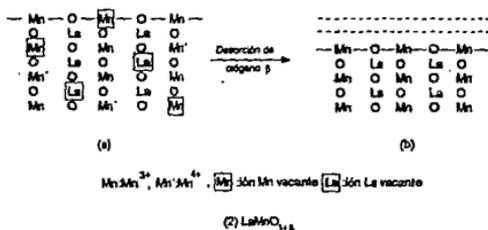
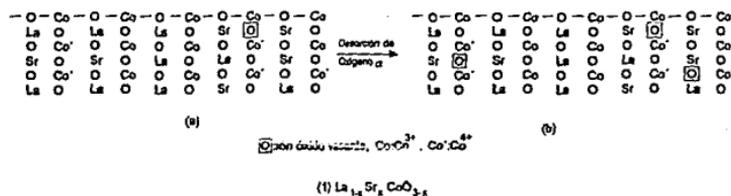


Fig. 8 Modelo de desorción de oxígeno de $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}$ (1) y $LaMnO_{3+\delta}$ (2).¹¹

Para las perovskitas del tipo ABO_3 el oxígeno de la red predomina sobre el adsorbido, por el contrario para las perovskitas del tipo $A_{1-x}A'_xBO_3$ el oxígeno adsorbido es superior. La cantidad de oxígeno desorbido excede a la superficie de la monocapa (excepto para $x=0$) indicando que el oxígeno se libera también de la masa del catalizador.

La naturaleza y reactividad del oxígeno adsorbido es diferente a la del oxígeno que forma parte de la estructura cristalina debido a que el oxígeno adsorbido está más debilmente enlazado a los cationes metálicos que el oxígeno normal de la red. Tal debilidad en el enlace de oxígeno es pieza clave para que se lleven a cabo reacciones de oxidación completa.

La adsorción y desorción de oxígeno procede facilmente aún a temperatura ambiente en los óxidos cuya composición es mixta en el sitio A y/o B lo cual los hace más reactivos en la reacción de oxidación.

En contraste con toda esta cantidad de información para las perovskitas ABO_3 substituidas, se tiene muy poca información para las que presentan la estructura tipo K_2NiF_4 .

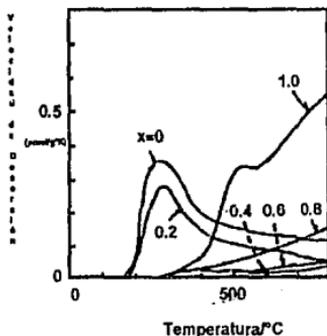


Fig. 10 Perfil TPD de oxígeno en $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.³⁰

Nitadori et al⁹⁰ realizaron estudios de desorción programada de temperatura para $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (fig. 10).

La cantidad de oxígeno desorbido por abajo de 800°C decrece con el incremento del contenido de Sr (x) en el rango de x= 0.0 a 0.4 y se incrementa para x= 0.4 a 1.0 .

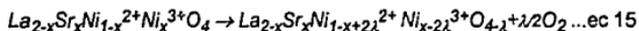
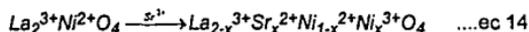
La diferencia en los perfiles de *Desorción Programada de Temperatura* corresponde a la transición entre el catalizador no-estequiométrico o con exceso de oxígeno (x= 0.0 a 0.2) a uno con deficiencia de oxígeno (x= 0.4 a 1.0).

También en este caso la desorción es mayor a la monocapa lo que indica que tanto el oxígeno adsorbido como el de la red son desorbidos.

Para x= 0.0 a 0.2 a 300°C se tienen grandes picos en los perfiles de desorción atribuidos a la desorción del exceso de oxígeno.

Para x= 0.4 a 1.0 no presentan el pico de 300°C y la cantidad de oxígeno se incrementa con x.

El siguiente esquema de reacción ejemplifica los cambios de valencia para el Ni:



Los iones Ni^{2+} se oxidan a trivalentes por la sustitución de Sr^{2+} (ecuación 14), una posterior sustitución de Sr produce desorción de oxígeno formando deficiencias o vacancias de oxígeno en la red por lo que algunos iones de Ni^{3+} se reducen al estado divalente (ecuación 15).

Las deficiencias de oxígeno en la red se incrementan con x y la temperatura.

Es importante hacer notar que la adsorción se mejora después de una preadsorción con algún hidrocarburo.

Estudios de adsorción de NO a $25^{\circ}C$ sobre la serie de óxidos $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) también muestran un máximo para Mn y otro para Co .³¹

El NO se adsorbe tanto en forma disociada como molecular.

La adsorción de CO sobre esta serie de óxidos en el rango de $25^{\circ}C$ a $500^{\circ}C$ muestra la presencia de diferentes tipos de carbonatos además de C lineal y puentes de CO . Tanto el CO como el NO interactúan con el oxígeno de la superficie y los iones metálicos.

Después de la adsorción de C_2H_6 y C_2H_4 en $LaCoO_3$ a $27^{\circ}C$ los patrones de desorción muestran picos de C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 y CH_4 ; sin embargo cuando el C_2H_6 y C_2H_4 se adsorben sobre $LaAlO_3$ y $LaFeO_3$ se obtienen sólo picos de las especies no disociadas.

Estos resultados enfatizan la contribución de los iones Co en la estructura perovskita para la escisión del enlace $C-C$.

2.7.- Propiedades Catalíticas.

En la oxidación de CO , Voorhoeve² sugiere dos diferentes procesos para la oxidación :

1.- El catalizador participa en la reacción como un reactivo consumiéndose parcialmente y regenerándose en un ciclo continuo.

2.- El catalizador proporciona los orbitales atómicos con una determinada energía y simetría para activar las moléculas del reactante.

Estas dos alternativas son llamadas catálisis reactiva o intrafacial, y catálisis suprafacial respectivamente.

La oxidación de CO en el rango de $100^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$ es un proceso catalítico suprafacial. Cuando en el $LaCoO_3$ el Co^{3+} es substituido con Ce^{4+} se produce Co^{2+} mejorándose la velocidad de oxidación de CO , mientras que la presencia de iones Co^{4+} por substitución de Sr^{2+} reduce la velocidad.

Estos dos iones Co existentes en diferentes estados de oxidación enlazados a un oxígeno intercambiando un electrón a través del orbital del oxígeno se le conoce como *Doble Intercambio Zener*:



En este intercambio finalmente se considera un estado de oxidación promedio que facilita la adsorción-desorción de los reactivos.

En la oxidación de CO sobre LaCoO_3 el paso controlante de la reacción es la reacción superficial entre el CO adsorbido y el oxígeno disociativamente adsorbido. Los centros de activación para el oxígeno y el CO son los iones Co y oxígeno respectivamente, mientras que los iones La^{3+} son catalíticamente inactivos.

Para la serie de óxidos LaMO_3 ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) en la oxidación de CO también se presentan dos máximos para LaMnO_3 y LaCoO_3 .

El LaNiO_3 muestra una actividad catalítica comparada con la de cobalto.

Para las perovskitas tipo La_2MO_4 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$) en la oxidación de CO la velocidad de adsorción disminuye en presencia de O_2 preadsorbido indicando que la velocidad de adsorción de CO y de O_2 es más rápida que la de oxidación; aquí la reacción superficial es el paso limitante de la reacción.

En perovskitas tipo óxido se reporta tanto adsorción disociativa como asociativa de NO y en los óxidos reducidos esta adsorción es mayor.

Estos resultados asocian la actividad para la reducción de NO con la formación de una estructura deficiente de oxígeno.

Las perovskitas de LaMnO_3 son las más reactivas en la descomposición de NO; en esta perovskita la energía de enlace del oxígeno de la superficie varía con la introducción de vacancias de La^{3+} disminuyendo la energía de enlace en Mn-O e incrementando el contenido de Mn^{4+} .

En conclusión, la energía de enlace del oxígeno superficial determina el número de centros activos (*vacancias de aniones*).

Las investigaciones relacionadas con la oxidación de parafinas, olefinas, aromáticos y compuestos oxigenados confirman la idea de la relativa facilidad con la que las especies de oxígeno se liberan de la superficie del catalizador.

En la combustión catalítica del metano³² sobre perovskitas de $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu$) y las substituidas $La_{1-x}A_xMO_3$ ($M=Mn, Fe, Co$; $A=Sr, Ca, Ba, Ce$) muestran una alta actividad a la oxidación.

Estudios de oxidación de propano^{33,34} en perovskitas de $LaMO_3$ ($M=Fe, Co$) substituidas con Sr^{2+} y Ce^{4+} muestran que la actividad varía con la reducibilidad de la superficie catalítica (poder oxidante), la cantidad de oxígeno adsorbido reversiblemente (a bajas temperaturas) y la capacidad de disociar O_2 (velocidad de equilibración isotópica de oxígeno).

También para la actividad catalítica en la oxidación de hidrocarburos C_3 y C_4 para la misma serie de perovskitas se encuentran dos máximos: *Mn* y *Co*.

Además la velocidad para el isobuteno es mayor que para el propileno; en el primero se obtienen productos de oxidación parcial en tanto que para el segundo solo se producen óxidos de carbono.

El cercano paralelismo entre la adsorción del oxígeno y la actividad catalítica para oxidación total indica que esta ocurre a través de un mecanismo de catálisis suprafacial en el cual el oxígeno adsorbido es la especie dominante que participa en la reacción.

También se han realizado estudios de oxidación de compuestos oxigenados. Shimizu³⁵ encontró que las del tipo $LaMO_3$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) son activas para la oxidación de etanol a acetaldehído en el rango de temperaturas de 200°C a 450°C. Sin embargo la oxidación completa ocurre por arriba de los 350°C y a altas presiones de oxígeno.

Otra de las reacciones que son bien catalizadas por las perovskitas es la hidrogenación de CO_2 ³⁶ (principalmente por las de LaCoO_3 y las substituidas por Sr y Th). La conversión de CO_2 a compuestos oxigenados e hidrocarburos se ve poco afectada por la reducción del catalizador, sin embargo la velocidad de formación de hidrocarburos es sensible a este parámetro.

A mayores temperaturas de reducción la conversión inicial de CO_2 disminuye mientras la selectividad a hidrocarburos más pesados aumenta.

También se ha estudiado la oxidación de NH_3 en perovskitas substituidas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ cuyos productos son N_2O y N_2 para valores pequeños de x ; y NO para valores de $x > 0.4$.

El N_2O es el resultado de una especie de oxígeno atómico adsorbido o de oxígeno de la red, mientras que el NO resulta de una especie adsorbida molecularmente.

Lo anterior indica que la región rica en La tiene una mayor y más constante concentración de oxígeno atómico en la superficie; en contraste en la región rica en Ca la superficie actúa como receptor de electrones en lugar de donador. El oxígeno no se adsorbe en forma atómica y el oxígeno de la red no se hace reactivo.

La principal función de este tipo de catalizadores en la región rica en Ca es proporcionar los sitios adecuados para la activación de NH_3 y moléculas de O_2 , la reacción es de tipo suprafacial.

Reacciones como la hidrogenación e hidrogenólisis de varios hidrocarburos también se llevan a cabo por las perovskitas siendo el Co^{3+} el responsable de la ruptura del enlace C-C mientras que los iones La^{3+} y O^{2-} contribuyen a la adsorción disociativa de H_2 . Sin embargo algo de Co^{3+} se reduce a Co^{2+} y Co^0 pudiendo también ser responsables de la actividad.

2.8.- Sitios Activos

Los sitios activos son metálicos en naturaleza. Los resultados de la actividad catalítica concuerdan con un modelo de LaCoO_3 reducido en el cual el Co se dispersa finamente en la estructura óxido, siendo los sitios metálicos el lugar de la actividad catalítica.

Una prueba clave del comportamiento metálico es la habilidad de catalizar las reacciones de hidrogenación, las cuales son características de los metales mientras que los óxidos metálicos se sabe que no son activos para esta reacción; y el LaCoO_3 reducido se comporta en la manera en que los metales lo hacen.

De los estudios de reducción a bajas temperaturas ($<300^\circ\text{C}$) de 1e-1 molécula se sabe que la reducción es homogénea siendo el Co^{2+} la especie dominante y solo se genera una pequeña cantidad de Co^0 ($<10\%$).

Entre 300°C y 350°C la superficie se reduce rápidamente y la concentración superficial de Co^0 alcanza el 75%. En este punto el proceso de reducción se ve limitado por la difusión.

La perovskita de LaCoO_3 se reduce en H_2 obteniéndose una fina dispersión de Co^0 en La_2O_3 ; el efecto matriz de la perovskita permite una alta dispersión.

Las evidencias experimentales muestran que los centros metálicos (Co^0) producidos durante el paso de la activación son los lugares de la actividad para la hidrogenación, sin embargo el resto de la superficie parece jugar un rol en el desarrollo de las propiedades catalíticas.

Se pudiera pensar que los sitios activos son los oxígenos. Un punto en contra de esta posibilidad es el hecho de que el sólido no se hace activo después de una evacuación a 450°C como en el caso de los catalizadores como el Co_3O_4 .

Otro argumento es el análisis de la distribución de productos el cual muestra que el $LaCoO_3$ se comporta más como Co soportado que como óxido de cobalto o de lantano.^{37,38}

Los sitios activos son esencialmente racimos de Co^0 que se desarrollan por reducción. El Co es el único catión que puede ser reducido bajo las condiciones experimentales en las cuales se trabaja. El Co metálico está tan finamente disperso que los diagramas de difracción de Rayos X no son coherentes.

Además este cobalto reacciona tan violentamente con oxígeno a temperatura ambiente demostrando que el área superficial del metal es muy grande.

El número de iones metálicos / m^2 es similar para todos los miembros de la serie $LaMO_3$. Su superficie no es energeticamente homogénea, los centros metálicos exhiben diferentes reactividades dependiendo de su posición en la superficie. El SrO y el Co^0 están en contacto después de la reducción a alta temperatura como lo muestra la figura 11.

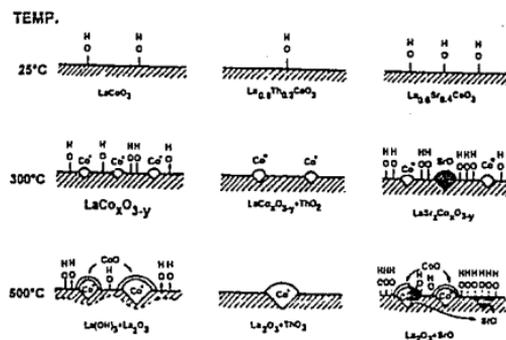


Fig. 11 Modelo de reducción de los tres óxidos mixtos.³⁶

Generalizando se puede decir que las especies activas involucran racimos de B-O-B y que la actividad está controlada por la energía de enlace de oxígeno con los iones B.

El ión de tierra rara juega un papel de modificador del enlace B-O solamente y no se involucra directamente en la reacción.

Como el número de sitios activos (Co^0 y Co^{2+}) disminuye cuando aumenta la temperatura es obvio pensar que se presente un decremento en la actividad cuando aumente la temperatura.

Para la oxidación completa son las propiedades fisicoquímicas del catión metálico en el sitio B las que controlan la actividad:³⁹

- Configuración Electrónica.
- Energía del enlace B-O.
- Energía de estabilización del campo cristalino.
- Substitución de cationes metálicos en el sitio A y/o B.

Por el contrario un efecto más pequeño y menos significativo es el del ión de tierra rara en el sitio A.

Los sitios activos pueden ser regenerados por el oxígeno de la red del catalizador, la cual a su vez es regenerada por el oxígeno gaseoso generalmente en un sitio diferente del sitio de reacción de la olefina.

Los óxidos mixtos tipo perovskita presentan las siguientes ventajas:

i) Su estructura cristalina acomoda varios iones de metales así como estabiliza estados de oxidación inusuales y/o mixtos de los iones activos metálicos.

ii) Una apropiada formulación de estos óxidos lleva a un fácil manejo de sus propiedades como: estados de valencia del metal de transición, distancia entre sitios activos, energía de enlace, difusión de oxígeno en la red, propiedades magnéticas y de conducción del sólido.

iii) Su actividad catalítica se puede relacionar a sus propiedades de estado sólido.

iv) Su superficie puede ser regenerada por un procedimiento de activación.⁴⁰

3.- MECANISMO DE REACCION

3.1.- Oxidación heterogénea.

Un sistema de reacción donde se presenta más de una fase simple se llama sistema heterogéneo: gas-líquido, gas-sólido ó líquido-líquido inmiscible.

En las reacciones catalíticas la fase del catalizador en el medio de reacción describe el tipo de sistema catalítico.

La oxidación heterogénea tiene la ventaja de una fácil separación del catalizador y sus productos. El mecanismo general de oxidación heterogénea involucra un ciclo redox en el que la oxidación del hidrocarburo y la reducción de O_2 ocurre en sitios diferentes; ésto requiere que los iones óxido de la red y los electrones sean transportados requiriendo catalizadores con una alta conductividad aniónica y electrónica.⁴¹

El uso de promotores y ciertas fases cristalinas en la oxidación está asociada con mantener la olefina en el sitio de oxidación en su mayor estado de oxidación; esta condición facilita la rápida desorción de los productos de la reacción previniendo reacciones no deseadas.

Las reacciones no deseadas pueden caer dentro de tres rubros :

- a) Oxidación con especies adsorbidas tales como O^{2-} y O^- .
- b) Oxidación que involucra los aniones de la red.
- c) Reacciones Homogéneas.

La oxidación en fase gas ocurre via desorción de especies O^{2-} y O^- las cuales son agentes fuertemente oxidantes. El intermediario de estas especies en la formación de aniones en la red implica la rápida reducción de O_2 . Los aniones en la red también pueden ser incorporados en los productos de reacción no deseados.

En las reacciones heterogéneas catalizadas siempre existe la posibilidad de que ocurran reacciones homogéneas que afecten la selectividad y la velocidad de reacción. Estos procesos homogéneos son importantes en la oxidación alílica dependiendo de factores como relación superficie/volumen del reactor y la estructura del hidrocarburo.

Los procesos homogéneos no selectivos pueden ocurrir en volúmenes vacíos dentro del reactor o en volúmenes calientes post-catalíticos, incrementándose también con el número de carbonos del hidrocarburo y con la naturaleza del enlace C-H (terciario > secundario > primario).

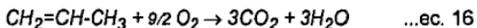
La reacción homogénea también puede ocurrir en espacios interpartícula en reactores de lecho fijo por lo que se hace necesario utilizar materiales inertes para diluir el catalizador.

La contribución de tales procesos puede ser minimizada por un correcto diseño del reactor; estas reacciones se disminuyen si se tienen cortos tiempos de residencia dentro del reactor.

En las reacciones de oxidación los catalizadores son de baja área superficial y gran tamaño de poro para minimizar los efectos de la difusión (en el poro) sobre la selectividad.

El término selectivo indica que la reacción de oxidación conduce a un producto en especial.

En las reacciones de oxidación una de las consideraciones termodinámicas más importantes es la relativa al manejo de calor, resultado de la alta exotermicidad :



con un valor de $\Delta H^\circ_{(298^\circ K)} = - 460.4 \text{ Kcal/mol}$

El desarrollo del catalizador puede llevar a mejorar el problema del manejo de calor y viceversa. La mejora en el diseño también mejora la

Mecanismo de Reacción

transferencia de calor previniendo un sobrecalentamiento del catalizador y mejorando la selectividad.

Existe una noción intuitiva de la actividad como una función de la velocidad de conversión total; existiendo un gran número de posibilidades :

1.- Una conversión llevada a cabo a una determinada temperatura de reacción.

2.- Temperatura requerida para llevar a cabo un determinado grado de conversión.

3.- Velocidad de reacción total a determinadas condiciones de reacción.

4.- Espacio-velocidad requerido para una conversión dada a una temperatura en particular.

5.- Parámetros cinéticos derivados de los estudios experimentales del sistema.

Por el contrario, la selectividad es realmente una medida de la eficiencia con la cual el catalizador lleva a cabo la transformación deseada cuando existe un cierto número de reacciones posibles.

Las definiciones cuantitativas de la selectividad varían, pero para un catalizador en particular la selectividad cambia con las condiciones de reacción, la composición de la alimentación y el grado de conversión de la reacción.

Los compuestos o mezclas de compuestos que forman a los catalizadores dependen de la relación de los cationes en la solución, pH, temperatura, tiempo de digestión del precipitado y temperatura de calcinación.

Un estudio cuidadoso del catalizador deberá involucrar difracción de Rayos X, determinación de áreas superficiales y pruebas catalíticas, entre otras técnicas de caracterización.

El envenenamiento del catalizador ocurre cuando los materiales que no son fácilmente removidos se quimisorben sobre los sitios activos, produciendo

una desactivación total del catalizador o una desactivación selectiva si el sitio más activo es desactivado preferencialmente. Los tipos de desactivación son los siguientes :

- Desactivación paralela: cuando un subproducto es producido y depositado sobre la superficie durante el progreso de la reacción.

- Desactivación en serie: es la reacción o descomposición de productos los cuales desactivan al catalizador.

- Por depósito de una impureza introducida en la corriente de alimentación.

- Desactivación independiente o sinterización: es la modificación estructural de la superficie catalítica, perdiendo área superficial. Esta puede ser causada por la exposición del catalizador a condiciones de alta temperatura.

En algunos casos la actividad puede ser parcialmente restaurada por regeneración como en el caso se depósitos de carbón o por remoción de un veneno reversible de la alimentación. La selectividad puede cambiar con el desgaste del catalizador.

3.2.- Cinética de Reacción.

REACCION	$\Delta G^\circ_{(427^\circ\text{C})}$ Kcal/mol	PRODUCTOS
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-304.95	Oxidos de
$\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-463.86	carbono
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-80.82	Acroleína
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	-131.42	Acidos
$\text{C}_3\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$		Cetonas
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O}$		Aldehidos
$\text{C}_3\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$		"

Tabla 1.- Termodinámica de la reacción.

La reacción propileno - oxígeno conduce a diferentes productos (Tabla1).

Como se puede observar los productos de oxidación completa (formación de óxidos de carbono) son los más favorecidos termodinámicamente.

Jhaveri *et al* ⁴² estudiaron la oxidación catalítica de propileno en exceso de aire entre 250°C y 500°C en varias cobaltitas substituidas encontrando la siguiente correlación para la expresión de la ecuación de velocidad

$$r = kP_{CH}^n \quad \dots ec. 17$$

k = constante de velocidad.

P_{CH} = Presión del propileno.

n = orden de reacción

Ya que la concentración de O_2 se considera en exceso comparada con la del propileno se asume que la velocidad es independiente de la concentración de oxígeno.

En cualquier punto de la reacción la presión parcial de propileno está dada por :

$$P_{CH} = P_o(1-x) \quad \dots ec. 18$$

P_o = Presión inicial.

x = conversión

k = constante de velocidad representada por la ecuación de Arrhenius

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \dots ec. 19$$

La Tabla 2 muestra los parámetros cinéticos obtenidos.

CATALIZADOR	ORDEN DE REACCION	ENERGIA DE ACTIVACION
LaCoO ₃	0.2	20 Kcal
La _{0.85} Sr _{0.15} CoO ₃	0.4	18 Kcal

Tabla 2.- Parámetros cinéticos.

La reacción de oxidación sobre varios catalizadores sigue diferentes cinéticas dependiendo no solo de la naturaleza del catalizador sino también de las condiciones del ambiente y del rango de temperatura utilizado.⁴³

Si bien no existen muchos trabajos con respecto a la cinética de reacción sobre perovskitas tipo óxido; uno de los trabajos más interesantes es el desarrollado por Arai *et al* ³² en la oxidación o combustión catalítica del metano utilizando perovskitas del tipo $LaMO_3$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) y perovskitas sustituidas del tipo $La_{1-x}A_xMO_3$ ($M=Mn, Fe, Co; A=Sr, Ca, Ba, Ce$). Ellos proponen la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = k P_{CH_4}^m P_{O_2}^n \quad \dots ec. 20$$

k = constante de velocidad.

P_{CH_4, O_2} = Presión parcial de metano y oxígeno respectivamente.

m, n = órdenes de reacción.

La cinética es de primer orden con respecto a la presión parcial del metano.

Es necesario diferenciar las dos especies de oxígeno presente en la superficie de las perovskita (oxígeno adsorbido y oxígeno de la red) los cuales tienen diferentes fuerzas de enlace.

El oxígeno adsorbido se hace activo y reacciona con los hidrocarburos a baja temperatura por lo que depende tanto de la presión parcial del CH_4 y del O_2 pudiendo ser expresado por el mecanismo de *Rideal-Eley* el cual asume la reacción entre O_2 adsorbido y CH_4 gaseoso:

$$r = k_a P_{CH_4} \frac{(k_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (k_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad \dots ec. 21$$

Sin embargo esta expresión no se aplica a un amplio rango de temperaturas ya que el valor experimental de n decrece cuando aumenta la temperatura. A baja temperatura la combustión del metano está gobernada principalmente por el oxígeno molecular adsorbido y la contribución del oxígeno de la red es despreciable.

A altas temperaturas la protección del oxígeno molecular decrece, el oxígeno de la red se vuelve activo y la combustión del metano puede ser descrita como un mecanismo redox.

La velocidad de incorporación de oxígeno a la red es mucho más rápida que el consumo de oxígeno, por lo mismo la velocidad es de orden cero con respecto a la presión parcial de oxígeno :

$$r = k_{red} P_{CH_4} \quad \dots ec. 22$$

En un rango intermedio de temperaturas la contribución de ambos oxígenos (molecular y de la red) a la velocidad de reacción puede ser igualmente importante. La velocidad total de combustión en todo el rango de temperaturas puede estar dada por la combinación de las dos ecuaciones anteriores ($r = r_{ads} + r_{red}$):

$$r = k_{ads} P_{CH_4} \frac{(k_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (k_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} + k_{red} P_{CH_4} \quad \dots ec. 23$$

A altas temperaturas la ecuación 23 puede simplificarse porque la protección del oxígeno adsorbido molecularmente es pequeña y se tiene que el valor es: $1 \gg (k_{O_2} P_{O_2})^{1/2}$

$$r = k_a P_{CH_4} (k_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + k_{red} P_{CH_4} \quad \dots ec. 24$$

Estas consideraciones son congruentes con la clasificación de las reacciones en suprafacial e intrafacial.

Las reacciones suprafaciales son aquellas para las cuales la reacción entre las especies adsorbidas en la superficie es mucho más rápida que las reacciones que involucran el oxígeno de la red. Estos usualmente son procesos que se llevan a cabo a bajas temperaturas.

En la reacción típica suprafacial el catalizador proporciona los orbitales con la simetría y energía necesarios para la formación de enlaces con los reactivos y productos intermedios; este mecanismo ocurre sin la participación del oxígeno de la red.

Por otro lado las reacciones intrafaciales son aquellas en las cuales la remoción de oxígeno o proceso inverso del catalizador (reducción - oxidación) es un proceso importante; proceso que ocurre a alta temperatura e incluye la liberación del oxígeno de la red.

En el caso del $LaCoO_3$ la reducción ocurre de acuerdo al *modelo de contracción de esfera*. El proceso inicia con una muy rápida nucleación cuyo resultado es una protección total de granos de $LaCoO_3$ por una capa delgada de la fase reducida. Lo anterior causa una continua disminución en la velocidad de reacción interfacial cuando los granos del óxido inicial se consumen en la reacción. El proceso de reducción está descrito por la Ley de Mampel:

$$1 - (1-\alpha)^{1/n} = Kt + b \quad \dots \text{ec. 25}$$

α = grado de reducción

K, b = constantes dependientes de la temperatura

n = corresponde al tipo de crecimiento (2 para bidimensional, 3 para tridimensional)

La reducción de Co^{2+} a Co^0 está controlada por la formación y lento crecimiento de núcleos de reducción de Co metálico en la superficie de la fase reducida (*modelo de nucleación*) representado con la figura 12.

Inicialmente la velocidad de reducción se incrementa debido al crecimiento del núcleo ya formado y a la aparición de otros.

A un cierto punto el núcleo de reducción comienza a cubrirse parcialmente; en el punto de inflexión la interfase de las fases oxidada y reducida así como la velocidad de reducción empiezan a disminuir.

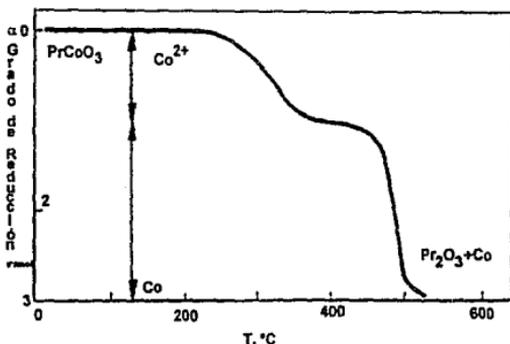


Fig.12 Reducción Programada de Temperatura para PrCoO_3 .¹

La reducción de este tipo está descrita por la ecuación de Avrami-Erofeev

$$1-\alpha = e^{-Kt^n} \dots \text{ec. 26}$$

donde α , K y n tienen el mismo significado que en la ecuación anterior, la cual es válida para valores de α entre 0.05 y 0.9.

El LaNiO_3 exhibe un modelo de nucleación en tanto el LaFeO_3 se reduce de acuerdo al modelo de contracción de esfera. Aunque la distinción entre estas dos es difícil ya que el modelo de contracción de esfera inicia con una muy rápida nucleación; y el mecanismo de nucleación finaliza acorde al modelo de contracción de esfera.

3.3.- Reactor Diferencial .

El diseño del reactor es particularmente importante en el desarrollo del proceso de oxidación debido a la alta exotermicidad de la misma.

La selección del reactor depende principalmente de la naturaleza física del sistema reaccionante, la velocidad de reacción, la termicidad, las condiciones del proceso y tipo de información requerida.

La distinción física más importante hecha entre los reactores de laboratorio es entre el sistema batch y el sistema continuo. En reactores de laboratorio es necesario eliminar los efectos de gradientes radiales y longitudinales de concentración y temperatura tanto dentro de como entre las partículas de catalizador.

En nuestro caso hablaremos del reactor de flujo pistón que cae dentro del tipo de sistema continuo.

En el reactor ideal de flujo pistón se asume que no hay mezclado axial, ni gradiente radial de concentración o velocidad del fluido. La concentración del reactivo es solo función de la longitud del reactor (fig. 13).

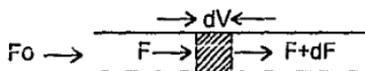


Fig.13 Reactor de Flujo Pistón.

Aplicando un balance de materia al volúmen diferencial (dV):

Entrada = Salida + Desaparición del reactivo por reacción química

$$F = F + dF + rdV \quad \dots \text{ec. 27}$$

$$r = -dF/dV \quad \dots \text{ec. 28}$$

F = Flujo molar del reactivo.

V = Volúmen del catalizador.

r = Velocidad de reacción por unidad de volumen del catalizador.

Si F_0 es el flujo molar de alimentación y x es la conversión

$$F = F_0 (1 - x) \quad \dots \text{ec. 29}$$

$$\frac{dF}{dV} = \frac{-F_0 dx}{dV} \quad \dots \text{ec. 30} \quad y$$

$$r = F_0 \frac{dx}{dV} \quad \dots \text{ec. 31}$$

Así el reactor de flujo pistón sólo da una medida directa cuando las conversiones son tan pequeñas que dx puede ser reemplazado por Δx .

Esto significa en efecto una cantidad pequeña de catalizador y como tal el reactor es referido como reactor diferencial.

Bajo éstas circunstancias la velocidad puede calcularse como :

$$r = \frac{F_0}{V} \Delta x \quad \dots \text{ec. 32}$$

y corresponde a la concentración promedio de reactivos en el lecho del catalizador.

El reactor diferencial debe ser operado bajo condiciones de alimentación y temperatura que mantengan una velocidad constante en todos los puntos del reactor. Esto se logra con conversiones pequeñas, pequeños lechos catalíticos (cuando la velocidad de reacción es rápida) o cuando la velocidad de reacción es pequeña, reactores pequeños y poco profundos.

En general para trabajar bajo criterios de reactor de flujo diferencial son necesarias pequeñas partículas catalíticas, alta turbulencia y baja actividad catalítica.

La alta turbulencia y las partículas pequeñas, minimizan el gradiente del transporte pero aumentan la presión diferencial a través del lecho, incrementando los gradientes de concentración axial.

Para lograr una buena transferencia de calor (tener un gradiente de temperatura pequeño) el catalizador puede ser diluido con un material inerte.

El reactor diferencial disminuye la resistencia externa e interna de masa y calor.

La tasa de reacción se considera la misma en cualquier punto del reactor siendo función de la concentración y temperatura. La conversión total no debe ser mayor al 10 %.

Rearreglando la ecuación 32, la ecuación de diseño para el reactor diferencial se puede escribir como :

$$\frac{W}{F_A} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{R} \quad \dots \text{ec. 33}$$

R = Velocidad de reacción.

W = peso del catalizador.

F_A = Flujo molar del reactivo A.

x = Conversión.

A régimen diferencial:

$$-R = \frac{(F_{A_{in}} - F_{A_{out}})}{\left(\frac{W}{F}\right)} \quad \dots \text{ec. 34}$$

Quando se grafica x (conversión total) en función de W/F obtenemos una curva en la cual se delimitan las dos zonas de trabajo del reactor: la zona diferencial y la zona integral (fig. 14).

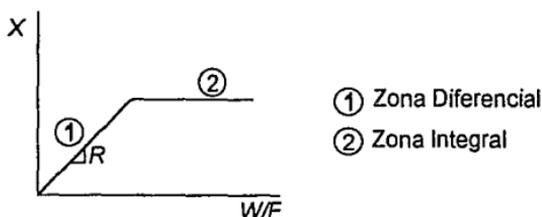


Fig.14 Determinación de la zona de trabajo del reactor.

Cuando R es constante estamos en régimen diferencial y cuando varía con la conversión es integral.

Si los puntos graficados no se ajustan a la línea recta se deben buscar nuevas condiciones de W/F .

La clave del comportamiento del reactor está en el *rendimiento* y la *selectividad* del producto deseado. La selectividad y el rendimiento varían de 0 a 1, y el rendimiento es mayor cuando la conversión y la selectividad son mayores.

Debido a que la velocidad puede ser directamente calculada a concentraciones fijas, el reactor diferencial es el más recomendable para obtener datos cinéticos. Entre otras de sus ventajas se encuentran :

1.- Bajas conversiones y liberación de calor, lo cual significa que la influencia de la transferencia de masa y calor son despreciables.

2.- Debido a las condiciones uniformes en el lecho, muchos parámetros de interés (temperatura, presión y concentración) pueden ser estudiados por separado.

3.- Las propiedades uniformes del fluido en el lecho hacen que el flujo pistón se lleve a cabo ciertamente y en cualquier caso, debido a las bajas conversiones la existencia de perfiles de velocidad radial no causan

significativas desviaciones del flujo pistón ideal, especialmente para bajos órdenes de reacción.

Debido a la virtual ausencia de gradientes de concentración longitudinal, la dispersión axial no es importante.

También existe un cierto número de desventajas y es necesario tomarlas en cuenta :

a) Las pequeñas conversiones requeridas ($< 5\%$) llevan a dificultades analíticas así como a la posibilidad de aumentar errores.

b) La medida de la velocidad como una función de la composición requiere la preparación de alimentaciones sintéticas conteniendo reactivos y productos para simular la composición a diferentes grados de conversión. Esto es especialmente difícil en el caso de reacciones complejas o donde existen subproductos que puedan ser menores que el producto principal y no sean detectados.

c) Ya que se requiere de un gran número de experimentos para cubrir un amplio rango de composiciones, la técnica consume mucho tiempo.

d) La dificultad de empacar lechos muy cortos puede llevar a una pésima distribución del flujo.

e) Se pueden requerir altas velocidades del gas para mantener las condiciones diferenciales de trabajo.

Además el tamaño del reactor estará determinada por consideraciones como :

- Cantidad de catalizador disponible.
- Requerimientos de los criterios subrayados anteriormente para evitar una significativa transferencia de calor y masa, así como los efectos de la dispersión axial y el modo en el cual el reactor va a operar.

Mecanismo de Reacción

La forma más simple de reactor tubular es el construido con vidrio pyrex que tiene la ventaja de ser efectivamente inerte. Este tipo de reactores es solo adecuado para bajas presiones y temperaturas de hasta 500°C y para pruebas donde se necesita examinar una gran serie de catalizadores bajo condiciones suaves de reacción.

4.- PARTE EXPERIMENTAL.

4.1.- Preparación y Caracterización de los Catalizadores.

La serie de catalizadores perovskita tipo óxido fueron preparadas y caracterizadas por Beltran *et al.*⁴⁴

Para la serie $LaBO_3$ ($B = Fe, Ni, Co$) las perovskitas fueron preparadas a partir de mezclas de soluciones de nitratos metálicos cuyos precursores fueron La_2O_3, NiO, Fe_2O_3 y $Co(CH_3COO)_2$.

La solución de nitratos se evaporó y el producto tuvo el siguiente tratamiento:

a) Secado a 700°C por 4 horas.

b) Molido y empastillado; seguido de un calcinado a 815°C en aire por 8 horas. La serie de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0-0.3$) también fué preparada por este método.

Para el caso de las perovskitas tipo K_2NiF_4 que en este caso fueron los niquelatos $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-x}$ ($x=0.0 - 1.4$) también se prepararon a partir de mezclas de soluciones de nitratos metálicos donde los precursores fueron La_2O_3, NiO y $SrCO_3$.

La solución fué evaporada y secada; el sólido resultante se calcinó a una temperatura de 900°C por espacio de 16 horas.

Las muestras se empastillaron y calcinaron a 1350°C en atmósfera de aire durante 48 horas.

Los patrones de difracción de Rayos X indican que en todas las muestras se tuvo la fase perovskita.

En el caso de $LaFeO_3$ se tiene una simetría ortorrómbica, en tanto para el $LaCoO_3$ y $LaNiO_3$ tuvieron una simetría hexagonal.

La serie $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-x}$ presentó una simetría del tipo K_2NiF_4 .

Experimentos de DTA no muestran cambios de fase.⁴⁴

4.2.- Descripción del Sistema de Reacción.

4.2.1.- Reactivos utilizados.

Propileno : Proporcionado por la Planta Petroquímica de Tula, Hidalgo con una pureza del 93%, sin tratamiento previo.

Aire : grado seco, suministrado por Linde con una pureza de 99%.

Catalizador : diluido (30% catalizador + 70% inerte).

El sistema de reacción consta de un reactor diferencial de lecho fijo construido en vidrio pyrex (figura 16) con una longitud de 34 cm. y un diámetro interno de 1cm. con juntas esmeriladas en los extremos.

En su interior se colocó una placa de vidrio poroso que sirvió de soporte para el catalizador.

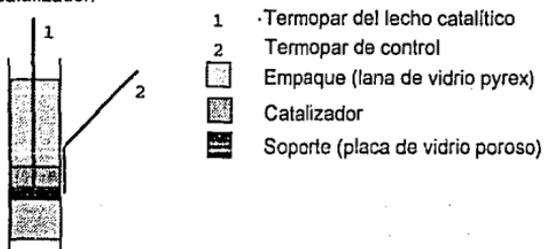


Fig. 16 Diagrama del reactor de lecho fijo.

La parte anterior y posterior del lecho catalítico se empacó con lana de vidrio pyrex para evitar tener volúmenes vacíos o espacios calientes postcatalíticos que involucraran o promovieran reacciones en fase homogénea.

Debido a la alta exotermicidad de la reacción el catalizador fué diluido con cerámica inerte en una relación de 1:3 respectivamente.

El sistema fué calentado por medio de una resistencia eléctrica de nicromel enrollada a lo largo del reactor procurando mantener las zonas cercanas al reactor también a la misma temperatura.

La resistencia eléctrica se encontraba conectada a un sistema de control de temperatura (ON-OFF Cromalox de 0-1000°F tipo J) operado automáticamente para mantener las condiciones de temperatura de la reacción.

Este control de temperatura se conectó a un termopar de control (tipo J)

colocado en contacto con la parte posterior del reactor y a la altura del lecho catalítico.

Un segundo termopar se colocó dentro del reactor en contacto con el lecho catalítico para determinar la temperatura real del mismo. Este termopar se conectó a un Registrador-Indicador de temperatura (Leeds & Northrup modelo Speedmax 2500).

Finalmente el reactor era cubierto con cinta de asbesto para mantener el reactor operando isotermicamente en un rango de 200°C a 480°C.

Como se puede observar en el diagrama de flujo (fig. 15) las corrientes de aire y propileno se mezclan antes de entrar al reactor mediante una te (T) pasando a una válvula de muestreo de dos posiciones.

En este punto la muestra podía dirigirse directamente al reactor o hacia el sistema de análisis para el muestreo de la mezcla de alimentación .

El flujo total se mantuvo constante a un valor de 180 ml/min siendo controlado por válvulas de aguja y medido con rotámetros (calibrados con medidor de burbuja).

A la salida del reactor se colocó una resistencia para mantener los productos a una temperatura de 120°C y evitar su condensación.

La instalación se construyó en tubería de acero inoxidable de 1/8 de pulgada.

Se manejaron dos relaciones de propileno/oxígeno: 1.14 y 5.7 mol de propileno/mol de O₂ (relación oxidante y reductora respectivamente).

4.3.- Descripción del Sistema de Análisis.

El análisis de la composición de reactivos y productos se realizó con un cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard modelo 5790A) con un detector de

conductividad térmica, provisto de una válvula neumática de inyección automática con un volúmen de muestra de 500 μ l.

Para la separación de productos el cromatógrafo contaba con dos columnas de acero inoxidable de 2m. de longitud y 3mm. de diámetro interno, las cuales estaban empacadas con Porapak Q que es un polímero poroso que proporciona picos siméricos y bajo volúmen de retención.

La composición y naturaleza de los reactivos y productos se determinó mediante las áreas de los cromatogramas, así como los tiempos de retención (característicos de las sustancias) y los factores de respuesta obtenidos con las curvas de calibración de los compuestos; mediante el uso de un integrador (Hewlett-Packard modelo 3390A) conectado al cromatógrafo.

Condiciones de Análisis

Gas acarreador : He a 30 ml/min(recomendado por el fabricante para el tipo de columna).

Volúmente inyección : 500 μ l.

Temperatura de inyección : 130°C

Temperatura del detector : 180°C

Temperatura programada: temperatura inicial : 80°C

tiempo : 2 min.

velocidad : 20°C/min

temperatura final : 160°C

tiempo del programa : 13 min

Las condiciones del programa representan un ciclo durante el cual la temperatura inicial es de 80°C manteniéndose durante 2 minutos para incrementarse después a una velocidad de 20°C/min hasta alcanzar una temperatura de 160°C manteniéndose por espacio de 2 minutos.

Finalmente se iniciaba el enfriamiento hasta situarse nuevamente en una temperatura de 80°C.

El tiempo total del programa fué de 13 minutos, tiempo suficiente para detectar todas las sustancias.

4.4.- Procedimiento Experimental.

4.4.1.- Pruebas de Reacción en fase Homogénea.

Se realizaron diferentes pruebas con el fin de determinar si existía reacción en fase homogénea.

La primera prueba consistió en realizar la reacción de oxidación de propileno para las dos relaciones de propileno/oxígeno (1.14 y 5.7) utilizando el reactor sin carga de catalizador ni de cerámica.

Empacándolo y cubriendo el rango de temperaturas de operación (200°C a 480°C) con intervalos de 50°C.

Se realizó en cada punto un análisis cromatográfico de los productos de reacción.

La segunda prueba consistió en el uso de una carga de 0.2 gr de cerámica para determinar si efectivamente podía considerársele como un inerte para la reacción de oxidación de propileno. Se utilizó el reactor empacado, el mismo rango de temperaturas de operación e intervalos, y la serie de análisis cromatográficos de los productos de reacción.

4.4.2.- Activación.

La serie de perovskitas tipo óxido utilizadas en el presente trabajo de tesis fueron :

- ♦ $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ y $LaCoO_3$ cuyas estructuras corresponden a una perovskita del tipo ABO_3 .

- ♦ La serie de catalizadores tipo $A_{1-x}A'_xBO_3$ de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.0 - 0.3$) .
- ♦ La serie de perovskitas tipo K_2NiF_4 de $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x= 0.0 - 1.4$) .

Todos los catalizadores fueron sujetos a un proceso de activación que consistió de un calentamiento a 400°C por espacio de 3 horas en flujo de aire.

Posteriormente la temperatura se disminuía paulatinamente hasta alcanzar un valor de 200°C.

Debido a la alta exotermicidad de la reacción y a la gran actividad de este tipo de catalizadores se prosiguió a determinar las condiciones de operación del mismo, dentro del rango de 200°C a 480°C y bajo las dos relaciones de propileno/oxígeno propuestas :1.14 (oxidante) y 5.7 (reductora).

En todos los casos la carga del catalizador fué de 0.3 gr (relación 1:3 catalizador : cerámica , ésto es 0.1gr de catalizador + 0.2 gr de cerámica).

4.4.3.- Pruebas de Reacción.

PRUEBA DE REACCION No. 1

Una vez que se alcanzaba la temperatura de 200°C (después de la activación) se alimentaba lentamente propileno e inmediatamente después el aire hasta alcanzar la relación de propileno/oxígeno de 1.14 (oxidante).

Posteriormente la temperatura se aumentaba en intervalos de 10°C hasta alcanzar una temperatura de reacción de 400°C; observándose o no temperatura de ignición.

Esta temperatura de ignición determinó el rango de temperaturas y los puntos en los cuales se trabajó.

Las temperaturas de operación seleccionadas fueron las siguientes : 200°C, 250°C, 300°C y 400°C.

Una vez que se alcanzaba y estabilizaba cualquiera de las temperaturas se procedía a analizar los productos de reacción así como la mezcla de

alimentación obteniéndose por lo menos tres lecturas para cada punto , asegurando que el proceso ocurriera en estado estable.

Posteriormente se aumentaba la temperatura (lentamente) hasta alcanzar el siguiente punto y hacer el respectivo análisis de los productos y de la alimentación de la reacción.

Después de terminar con la relación propileno/oxígeno de 1.14 se cerraba la corriente de aire seguida de la del propileno disminuyendo así la temperatura. Iniciándose el mismo procedimiento para la nueva relación propileno/oxígeno de 5.7 (relación reductora) :

- Activación del catalizador (a 400°C en aire por 3 horas).
- Determinación de la temperatura de ignición.
- Análisis de los productos y reactivos para los 4 puntos (200°C, 250°C, 300°C y 400°C).

PRUEBA DE REACCION No. 2

Un segundo tipo de pruebas de reacción consistió en llevar la temperatura máxima de reacción hasta 480°C, aumentándose así dos temperaturas más de operación: 450°C y 480°C. Se trabajó bajo las mismas consideraciones que en el caso anterior.

- Activación.
- Determinación de la temperatura de ignición.
- Análisis de las seis temperaturas de reacción: 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 450°C y 480°C.

Adicionalmente se realizó un análisis durante el enfriamiento (en los mismos puntos) para observar las curvas de histéresis de los catalizadores.

Las pruebas de reacción llevadas a 400°C (Pruebas de Reacción No. 1) fueron realizadas para $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ y $LaCoO_3$.

Parte Experimental

Las llevadas hasta 480°C (Pruebas de Reacción No.2) fueron realizadas para los demás catalizadores empleados:

-La serie de catalizadores tipo $A_{1-x}A_xBO_3$ de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.0 - 0.3$) cuyo pH de preparación es menor de 1.

-La serie de perovskitas tipo K_2NiF_4 de $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.0 - 1.4$) cuyo pH de preparación también fué muy ácido (<1).

PRUEBA DE REACCION No. 3

Esta prueba de reacción consistió en trabajar la activación bajo una atmósfera inerte (a 400°C en atmósfera de N_2 por espacio de 3 horas).

El procedimiento experimental fué el mismo que en el caso de la temperatura máxima de reacción de 480°C, pero solo para la serie de catalizadores perovskita del tipo K_2NiF_4 : $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x= 0.4, 1.0$ y 1.4).

-Identificación de la temperatura de ignición.

-Análisis de las temperaturas de reacción: 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 450°C y 480°C.

Las pruebas se hicieron tanto para las relaciones de 1.14 como 5.7 de propileno/oxígeno.

4.4.4.- Determinación de Areas Superficiales.

Las áreas superficiales de todos los catalizadores fueron determinadas por el método de Adsorción de Nitrógeno (Método BET) utilizando un equipo Quanta Sorb a 73°K.

5.- RESULTADOS Y DISCUSION.

5.1.- Area Superficial y Estructura de los catalizadores.

La Tabla 3 muestra los valores de área superficial (Método BET), temperatura de calcinación, pH de preparación y estructura de los diferentes catalizadores utilizados.

Catalizador	T _{cal} °C (hr) ⁴⁴	pH _{prep} ⁴⁴	S (m ² /g)	Estructura ⁴⁴
LaNiO ₃	815°C (8hr)	5	1.84	ABO ₃ ^a
LaFeO ₃	"	5	2.85	ABO ₃ ^b
LaCoO ₃	"	<1	1.22	ABO ₃
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	"	"	3.72	"
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	"	"	3.07	"
La ₂ NiO ₄	1350°C (48hr)	"	0.59	K ₂ NiF ₄
La _{1.8} Sr _{0.2} NiO ₄	"	"	*	"
La _{1.6} Sr _{0.4} NiO ₄	"	"	0.42	"
La _{1.4} Sr _{0.6} NiO ₄	"	"	0.44	"
La _{1.2} Sr _{0.8} NiO ₄	"	"	0.47	"
La _{1.0} Sr _{1.0} NiO ₄	"	"	*	"
La _{0.8} Sr _{1.2} NiO ₄	"	"	*	"
La _{0.6} Sr _{1.4} NiO ₄	"	"	0.88	"

* En estos casos no se pudo realizar la medición por la poca cantidad de catalizador.

(a) Hexagonal

(b) Ortorrómica

Tabla 3.- Características de los catalizadores.

Como puede observarse en las muestras cuya temperatura de calcinación fué mayor, los catalizadores tienen una baja área superficial de menos de 1m²/g.

Para las perovskitas de La_{1-x}Sr_xCoO₃ la primera substitución de Sr (x=0.2) produce un aumento en el área superficial del catalizador lo que pudiera indicar que se genera un desorden en la estructura produciendo precisamente

ese aumento en el área. Para una posterior sustitución de Sr el área disminuye sugiriendo que este "desorden" se reorganiza de manera que a un mayor valor de x el área aumenta paulatinamente (lo mismo para las del tipo K_2NiF_4).

En cuanto al pH de preparación no se observa ningún cambio apreciable ya que la muestra de $LaCoO_3$ preparada a $pH < 1$ tiene una área comparable a la de $LaNiO_3$ cuyo pH de preparación fué de 5.

5.2.- Reacción en Fase Homogénea.

La tabla 4 presenta los resultados de la conversión de propileno en las pruebas de reacción en fase homogénea.^a

T°C	Reactor vacío ^b		Reactor con 0.2 g de cerámica ^b	
	$C_3/O_2=1.14$	$C_3/O_2=5.7$	$C_3/O_2=1.14$	$C_3/O_2=5.7$
200	0	0	0.006	0
300	0	0	0.02	0
400	0.02	0.006	0.15	0.01
450	0.05	0.02	0.16	0.05
480	0.14	0.04	0.22	0.12

(a) % Conversión= moles de propileno convertido/moles iniciales de propileno x100

(b) En ambos casos se empacó el reactor con lana de vidrio.

Tabla 4.- Reacción en fase homogénea.

Si bien la reacción en fase homogénea sí se presenta, los valores de conversión son sumamente pequeños por lo que se pueden considerar despreciables. El efecto de la cerámica es aumentar la conversión pero su valor sigue siendo muy pequeño comparado con el problema que significaría utilizar el catalizador sin diluir debido a las temperaturas de ignición que presentan los catalizadores (320°C para $LaFeO_3$, 308°C para $LaNiO_3$ y 230 °C para $LaCoO_3$).

5.3.- Productos de Reacción.

A continuación se muestran los cromatogramas típicos de la reacción.

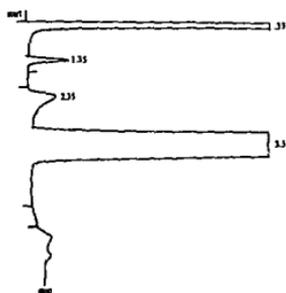


Fig. 17 Cromatograma de Alimentación cuyos tiempos de retención fueron: 0.33 (Aire), 2.39 (H₂O), 3.55 (Propileno).

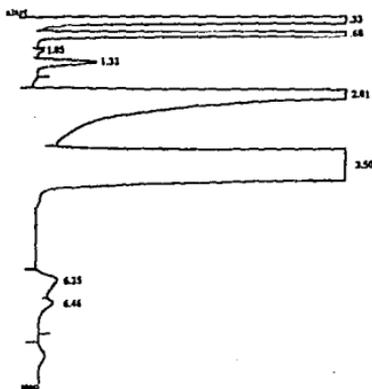


Fig. 18 Cromatograma de Productos de Reacción a 400 °C cuyo tiempos de retención fueron: 0.33 (Aire), 0.68 (CO₂), 2.01 (H₂O), 3.50 (Propileno).

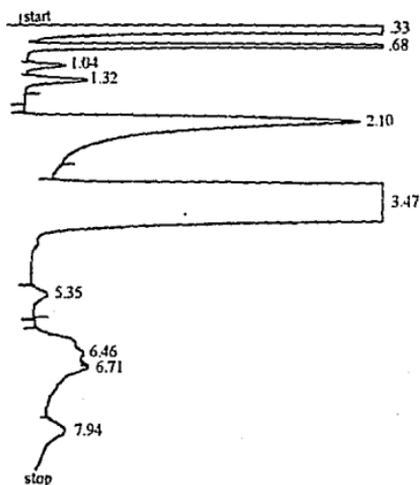


Fig. 19 Cromatograma de Productos de Reacción a 480 °C cuyos tiempos de retención fueron: 0.33 (Aire), 0.68 (CO_2), 2.10 (H_2O), 3.47 (Propileno), 5.35 (Acetaldehído), 7.94 (Acroleína).

La fig. 18 muestra que para una temperatura máxima de reacción de 400 °C los únicos productos de oxidación son CO_2 y H_2O que son productos de oxidación total independientemente del tipo de catalizador, tanto para atmósfera oxidante (relación propileno/oxígeno de 1.14) como para atmósfera reductora (rel. C_3/O_2 de 5.7).

Para una temperatura máxima de 480°C (Fig. 19) además de los productos de oxidación total se presentan productos de oxidación parcial como acroleína, acetaldehído y posiblemente acetona y ácido acrílico.

5.4.- Influencia de la Temperatura en la Actividad catalítica para perovskitas tipo $LaBO_3$ ($B=Fe, Ni, Co$).

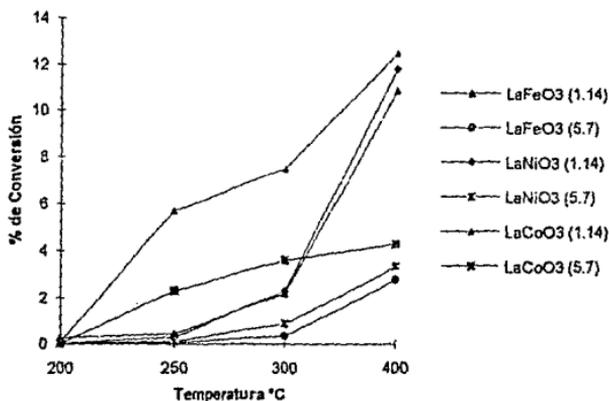


Fig. 20 (a): Gráfica de conversión en función de la temperatura para Perovskitas tipo ABO_3 ($B=Ni, Fe, Co$)

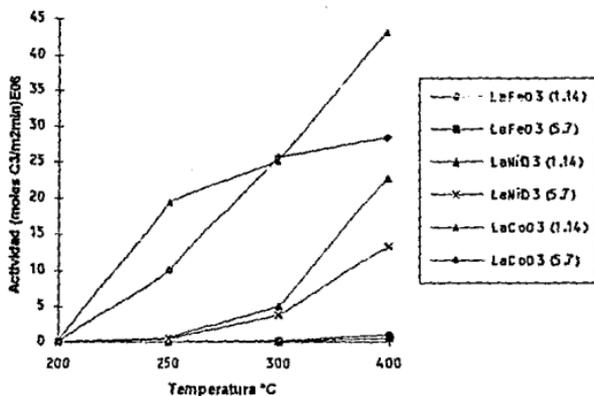


Fig. 20 (b): Gráfica de Actividad (moles de propileno reaccionado/m²min) en función de la temperatura para perovskitas tipo ABO_3 ($B=Ni, Fe, Co$).

La figura 20 corresponde a la gráfica de conversión (Fig. 20a) y actividad (Fig. 20b) en función de la temperatura en la reacción de oxidación de propileno.

Las curvas son características de un proceso activado. De aquí se desprenden dos hechos :

- Para los catalizadores se presenta un pequeño período de inducción (que es menor para el Co) e inmediatamente después un aumento en la conversión y actividad catalítica en función de la temperatura tanto para atmósfera oxidante como para atmósfera reductora.

- La conversión y actividad es mayor en atmósfera oxidante que en la reductora para todos los catalizadores.

El que se presente un período de inducción (poca conversión a baja temperatura) indica que el catalizador se está reduciendo *in situ* por la mezcla de reacción y en el momento en que se alcanza la cantidad de reducción requerida en ese punto la actividad comienza a incrementarse lo que confirma la naturaleza metálica del sitio activo.^{37,38}

La influencia que ejerce la atmósfera oxidante o reductora al aumentar o disminuir respectivamente la actividad catalítica evidencia el mecanismo redox que ocurre en la superficie del catalizador.⁴¹

El que invariablemente sea mayor la actividad en atmósfera oxidante que reductora muestra la alta movilidad aniónica con la que cuenta el catalizador ya que el oxígeno de la mezcla (que no es el que reacciona) regenera rápidamente a los oxígenos del catalizador (adsorbido o de la red) que son los que reaccionan con el hidrocarburo.

Si comparamos la actividad para los diferentes catalizadores tenemos que ésta aumenta en el siguiente orden :



La gráfica de conversión y la de actividad presentan la misma tendencia ya que para todos los catalizadores se utilizó el mismo tiempo de residencia y cantidad de catalizador.

5.5.- Influencia de la Substitución de Sr(x) en las perovskitas del tipo $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.0-0.3$).

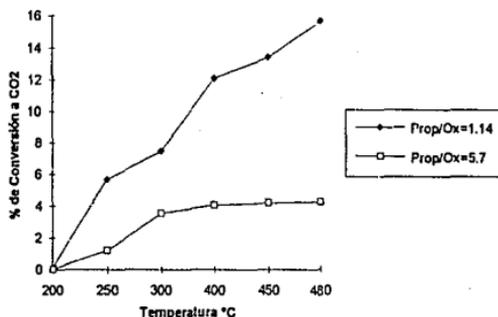


Fig. 21: Gráfica de conversión (moles de prop. convertida/moles iniciales X 100) en función de la temperatura para LaCoO₃.

La figura 21 corresponde a la gráfica de conversión en función de la temperatura; no se observa claramente un periodo de inducción porque el Co se reduce fácilmente indicando que el Co^{2+} se forma selectivamente en etapas iniciales de la reacción ($T < 400^{\circ}C$) ya que para ésta temperatura solo se alcanza una reducción de 1 e-/molécula.

En todos los casos la conversión es mayor en atmósfera oxidante que en atmósfera reductora.

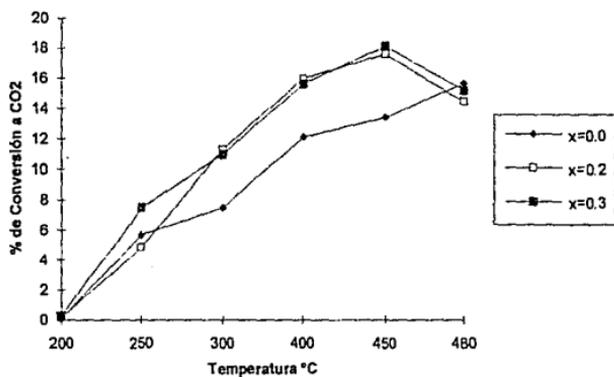


Fig. 22 (a): Gráfica de conversión para $La_{(1-x)}Sr_xCoO_3$ en atmósfera oxidante.

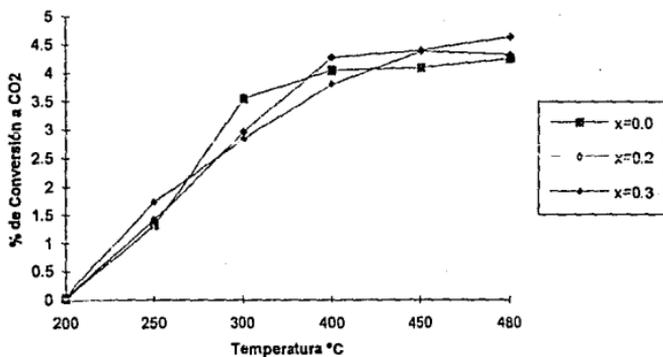


Fig. 22 (b): Gráfica de conversión para $La_{(1-x)}Sr_xCoO_3$ en atmósfera reductora.

Se puede observar a partir de las figuras 22 (a y b) que:

- La conversión inicial es mayor en muestras ya substituidas aunque finalmente la cantidad de conversión sea similar.

En atmósfera oxidante (Fig. 22a) los óxidos con Sr se activan más fácilmente que el LaCoO_3 . Para atmósfera reductora este fenómeno es menos pronunciado (Fig. 22b).

b) Para muestras substituidas existe una temperatura donde la conversión empieza a disminuir, mostrándose un máximo para 450°C (cambio en el mecanismo de reacción). Este máximo puede deberse a dos factores:

- Incremento en el número de Co metálico producido por reducción y
- Disminución en el Co metálico expuesto por efecto de la temperatura.^{24,26}

La concentración de Co metálico expuesto disminuye por migración hacia el seno del catalizador.

Es importante referirnos a la disminución de la velocidad de reacción en la interfase sólido-gas (Modelo de Esfera Contractil) o disminución en el transporte de masa a través de la capa del producto (Modelo de Difusión).³²

El modelo de contracción de esfera inicia con una rápida nucleación donde la superficie se cubre por la fase reducida disminuyendo la velocidad de reacción interfacial al ser consumidos los granos de óxido.

El siguiente paso es una rápida reducción después de la cual viene un descenso lo que indica que la reducción del metal Co^{2+} a Co^0 está controlada por la formación y crecimiento de núcleos de reducción sobre la superficie de la fase reducida (caso del Co).

Inicialmente la reducción se incrementa por el crecimiento de núcleos ya formados y por la aparición de otros, en el punto de inflexión coinciden la interfase oxidada y reducida; y ambos empiezan a disminuir (caso del Ni).

La figura 23 corresponde a la gráfica de conversión de propileno a CO_2 durante el ascenso y descenso de temperatura para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$.

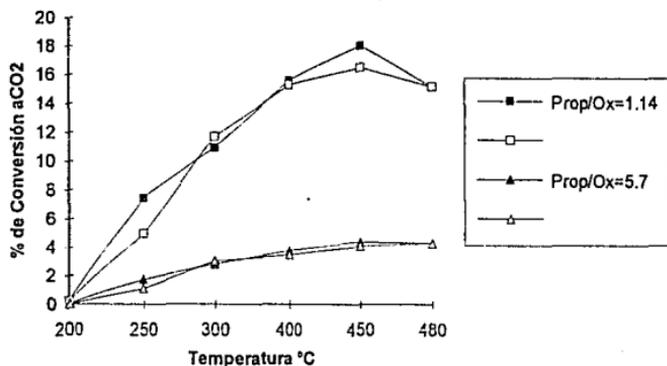


Fig. 23: Gráfica de conversión para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$.

En atmósfera oxidante la actividad es mayor con el aumento de temperatura y disminuye durante el descenso. En atmósfera reductora la conversión aumenta ligeramente en el descenso. La forma de la gráfica indica una ausencia práctica del fenómeno de histéresis, al catalizador lo podemos considerar libre de poros (sólido no poroso).

Si la especie responsable es una especie reducida (Co^0) tanto la temperatura como la atmósfera reductora de reacción mantienen esa cantidad de reducción que genera el aumento en la conversión al disminuir la temperatura.

Por el contrario en la atmósfera oxidante el Co reducido por efecto de la temperatura vuelve a reoxidarse con la misma atmósfera oxidante de reacción disminuyendo la actividad en el descenso de temperatura. La tabla 5 proporciona los datos sobre el rendimiento a CO_2 que es el producto principal. La sustitución de Sr también mejora el rendimiento.

T°C	Rel. C ₂ /O ₂ = 1.14			Rel. C ₂ /O ₂ = 5.7		
	x=0.0	x=0.2	x=0.3	x=0.0	x=0.2	x=0.3
200	100	100	100	100	100	100
300	100	100	100	99	100	100
400	97	99	99	94	97	98
480	96	97	98	89	86	94

% Rendimiento = moles de CO₂ prod./moles de propil. reaccionanx100.

Tabla 5.- Rendimiento a CO₂ para La_{1-x}Sr_xCoO₃.5.6.- Influencia de la sustitución de Sr (x) para perovskitas La_{2-x}Sr_xNiO₄.

Activación en aire.

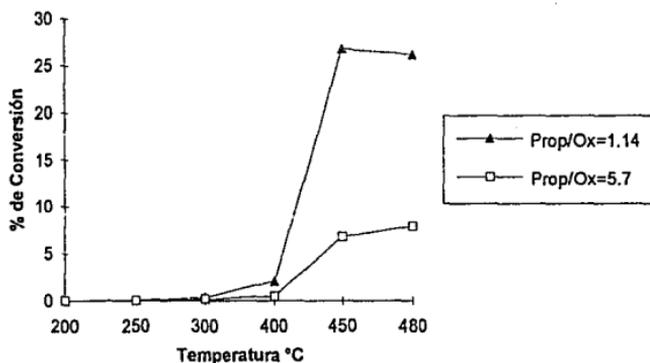
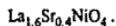


Fig. 24(a): Gráfica de % de conversión en función de la temperatura para la perovskita



La gráfica de % de conversión en función de la temperatura para la perovskita La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄ (Fig. 24a) presenta un comportamiento semejante para los catalizadores con x = 0.0, 0.2 y 1.4, donde la conversión total es mayor en atmósfera oxidante que reductora.

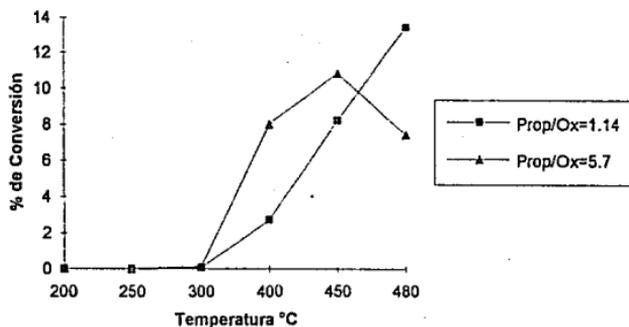


Fig. 24(b): Gráfica de % de conversión en función de la temperatura para la perovskita $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_4$.

Para las perovskitas con un valor de x entre 0.6 y 1.2 la atmósfera reductora proporciona una conversión total ligeramente mayor (Fig. 24b), mientras para la muestra con un valor de $x = 1.0$ las curvas para atmósfera oxidante y reductora se superponen (Fig. 24c).

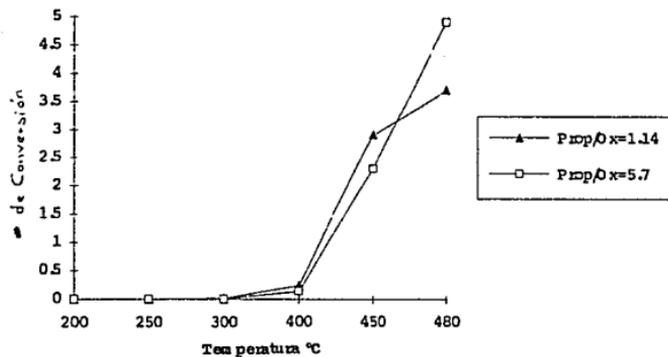


Fig. 24(c): Gráfica de % de conversión en función de la temperatura para la perovskita $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{NiO}_4$.

Resultados y Discusión

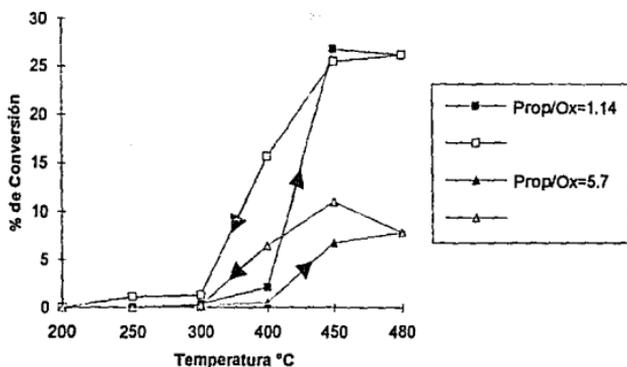


Fig. 25(a): Curva de histéresis para $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_4$.

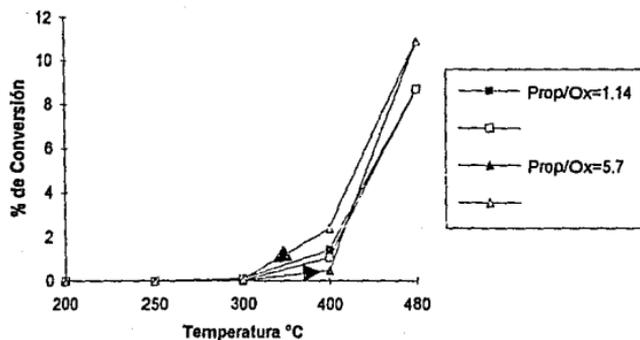


Fig. 25(b): Curva de histéresis para $La_{0.8}Sr_{1.2}NiO_4$.

La figura 25(a) muestra la curva de histéresis para el catalizador más activo de la serie $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_4$. En general las curvas de histéresis muestran el mismo comportamiento que las de cobalto: no existe el fenómeno de histéresis (Fig.25b).

Aparentemente hay un comportamiento contradictorio si se comparan las curvas. El aumento en la conversión durante el descenso de temperatura no puede deberse más que a la formación de una especie reducida mucho más estable y activa que regenera rápidamente los iones óxido de la red.

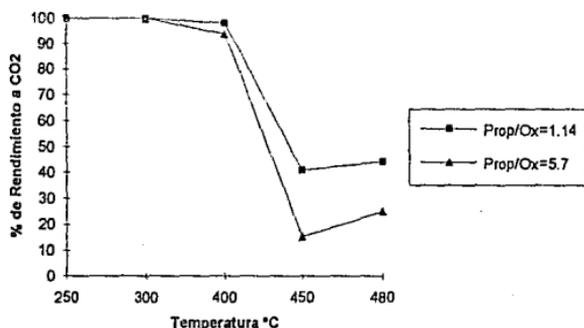


Fig. 26: % de Rendimiento a CO₂ de La_{1-x}Sr_xNiO₄.

La gráfica de rendimiento a CO₂ (figura 26) es similar para todas las perovskitas de la serie ($x=0.0-1.4$) donde se observa que para temperaturas menores de 400°C se tiene un rendimiento de 100 % a CO₂. Para $T >$ de 400°C el rendimiento disminuye mostrando un mínimo para 450°C y nuevamente se incrementa.

En todos los casos el rendimiento es mayor en atmósfera oxidante que reductora (excepto para $x=1.4$) indicando que donde no se propicia la reoxidación del catalizador se ven favorecidas las reacciones de oxidación parcial.^{32,43}

Si además nos referimos a la temperatura a la cual se presenta un máximo para la conversión, tanto para el Ni como el Co; con un valor de 450°C se pone de manifiesto un drástico cambio en la distribución de los productos de reacción así como la temperatura específica a la cual se produce dicho cambio.

Temperatura < 400°C CO_2 y H_2O únicos productos de reacción.

Temperatura > 400°C CO_2 , CO, y productos de oxidación parcial.

La distribución de productos se parece más a la de los óxidos simples de los metales²⁸ (Co_3O_4 y NiO) donde el catión metálico es el único que se puede reducir a estas condiciones.

Es importante recalcar que a temperaturas altas la oxidación completa ocurre predominantemente con la oxidación parcial. El comportamiento puede explicarse en base a dos fenómenos:

a) La existencia de dos especies de oxígeno^{27,28}, uno adsorbido debilmente sobre la superficie (oxígeno α) y el otro formando parte de la red del catalizador (oxígeno β) responsables de las reacciones de oxidación total y parcial respectivamente.

Dada la temperatura de 400°C como la frontera entre éstos dos fenómenos puede ser esa la temperatura a la cual el oxígeno β se hace reactivo.

b) A la temperatura a la cual existe el cambio en la distribución de productos se tienen diferentes especies reducidas:²¹ para las perovskitas de Co (La_2O_3 , SrO y Co^0) y para las de Ni (La_2O_3 , SrO y Ni^0), lo que da como resultado una gran heterogeneidad en la superficie por la presencia de los diferentes óxidos.

La siguiente tabla proporciona información sobre la no-estequiometría de los catalizadores de la serie $La_{2-x}Sr_xNiO_4$:

x	Composición 44	λ	Ni^{3+}/Ni^{2+}
0.0	$La_2Ni_{0.58}^{2+}Ni_{0.42}^{3+}O_{4.21}$	+ 0.21	0.72
0.2	$La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.6}^{2+}Ni_{0.33}^{3+}O_{4.06}$	+0.06	0.49
0.4	$La_{1.6}Sr_{0.4}Ni_{0.44}^{2+}Ni_{0.56}^{3+}O_{4.04}$	+0.08	1.27
0.6	$La_{1.4}Sr_{0.6}Ni_{0.41}^{2+}Ni_{0.59}^{3+}O_{4.00}$	0.0	1.44
0.8	$La_{1.2}Sr_{0.8}Ni_{0.40}^{2+}Ni_{0.60}^{3+}O_{3.91}$	-0.09	1.5
1.0	$La_{1.0}Sr_{1.0}Ni_{0.29}^{2+}Ni_{0.71}^{3+}O_{3.86}$	-0.14	2.45
1.2	$La_{0.8}Sr_{1.2}Ni_{0.12}^{2+}Ni_{0.88}^{3+}O_{3.84}$	-0.16	7.33
1.4	$La_{0.6}Sr_{1.4}Ni_{0.11}^{2+}Ni_{0.89}^{3+}O_{3.75}$	-0.25	8.09

λ : cantidad de oxígeno no estequiométrico.

Tabla 6.- Composición para la serie de catalizadores $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Para valores pequeños de sustitución de Sr ($0.0 < x < 0.4$) se tiene una no-estequiometría en exceso de oxígeno; para una posterior sustitución ($0.8 < x < 1.4$) la no-estequiometría corresponde a una deficiencia de oxígeno, pasando por una estequiométrica para $x = 0.6$.

También se puede observar que para una primera sustitución $x=0.2$, la concentración de Ni^{3+} disminuye y para una posterior sustitución se incrementa monotonamente.

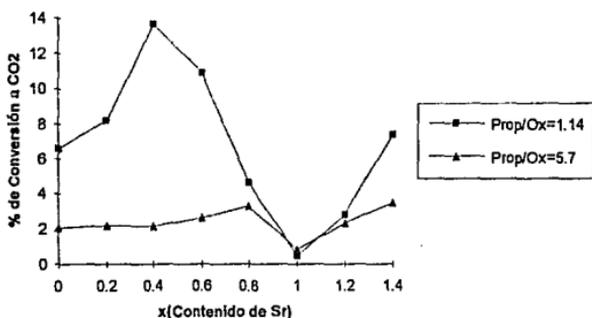


Fig. 27: Conversión a CO_2 en función de la cantidad de Sr sustituida (x) para $La_{(2-x)}Sr_xNiO_4$.

En la conversión a CO_2 en función de la cantidad de Sr substituida (x), el comportamiento de la gráfica (figura 27) revela 3 zonas de actividad catalítica resultado de un incremento en la cantidad de Sr substituida (x):

a) Incremento en la actividad causada por la substitución de Sr^{2+} por La^{3+} para valores de $0.0 < x < 0.4$.

b) Una caída en la actividad con una posterior substitución de Sr^{2+} $0.4 < x < 1.0$.

c) Un incremento en la actividad para $x > 1.0$.

Una tendencia similar se sigue para la atmósfera reductora solo que el máximo se presenta para $x = 0.8$.

En ambos casos se tiene un mínimo para $x = 1.0$. Este bajo poder oxidante de la superficie puede deberse a la estabilidad de la composición deficiente de oxígeno o a la formación de una fase rica en Sr menos activa.

Existe una concentración crítica de iones Sr^{2+} donde se presenta una competencia entre dos fenómenos:

a) Aumento en la concentración de Sr.

b) Disminución en la cantidad de oxígeno no estequiométrico.

Un posterior paso activado en el proceso de oxidación se inicia en el cual disminuye la actividad que puede reflejarse en la caída de la actividad para $x > 0.4$, pero la actividad aumenta con la substitución de Sr ($x > 1.2$).

Aunque los sitios vacantes creados en estas muestras serán obtenidos de un fenómeno de transporte en la masa del catalizador, la actividad puede aún incrementarse con la substitución debido a que el número de los sitios efectivos en la superficie continuamente se incrementa; se obtiene una substancia con una superficie muy heterogénea.⁴⁶

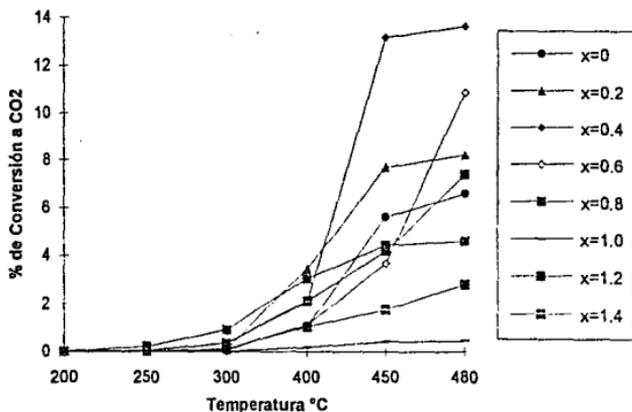


Fig. 28: % Conversión como una función de la cantidad de Sr y de la Temperatura para $La_{1,6}Sr_{(x)}NiO_4$.

En la serie de catalizadores estudiados es el $La_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$ el que proporciona la mayor conversión, seguido por el de $x = 0.6$ y 0.2 ; es decir catalizadores con un exceso de oxígeno en su composición (figura 28).

De igual manera la conversión y actividad disminuye para aquellos catalizadores donde la deficiencia de oxígeno se incrementa. Por los resultados anteriores se puede relacionar la actividad catalítica con el contenido de oxígeno no-estequiométrico (Tabla 6).

La actividad catalítica muestra un máximo donde el catalizador empieza a tener una estructura deficiente de oxígeno dividiendo al catalizador en dos zonas: exceso o estequiométrico, y deficiente de oxígeno.

Activación en Nitrógeno.

Solo resta ver el efecto del N_2 en la activación del catalizador. Se analizaron las muestras de $x = 0.0, 1.0$ y 1.4 .

Resultados y Discusión

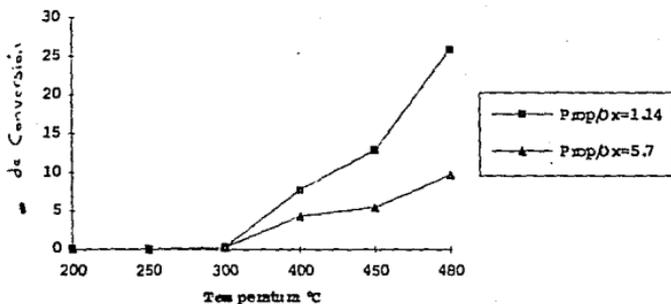


Fig. 29(a): Gráfica de conversión para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{NiO}_4$ activado en N_2 .

Las gráficas de conversión y rendimiento son similares a las de activación en aire: la conversión o actividad aumenta en función de la temperatura y ésta es mayor en atmósfera oxidante que reductora (Fig. 29a) y el rendimiento disminuye al aumentar la temperatura (Fig. 29b).

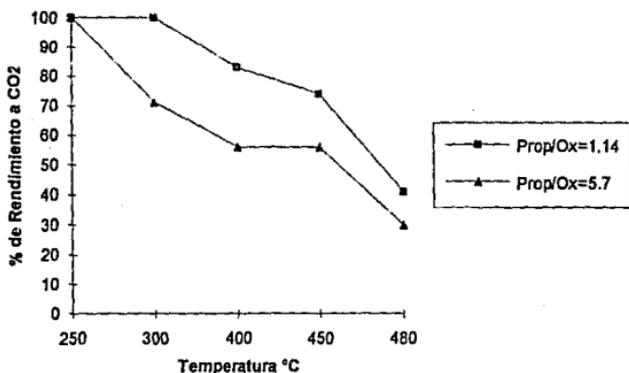


Fig. 29(b): Gráfica de rendimiento a CO_2 para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{NiO}_4$ activado en N_2 .

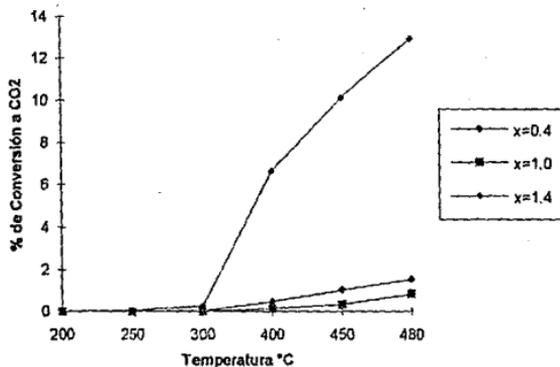
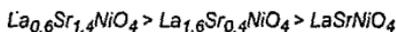


Fig. 29(c): Gráfica de conversión en función de la cantidad de Sr (x) para $La_{(2-x)}Sr_{(x)}NiO_4$ activado en N_2 .

La figura 29c muestra los resultados al comparar la conversión para los diferentes valores de x presentándose el siguiente orden :



Las curvas de histéresis también son semejantes a las activadas en aire.

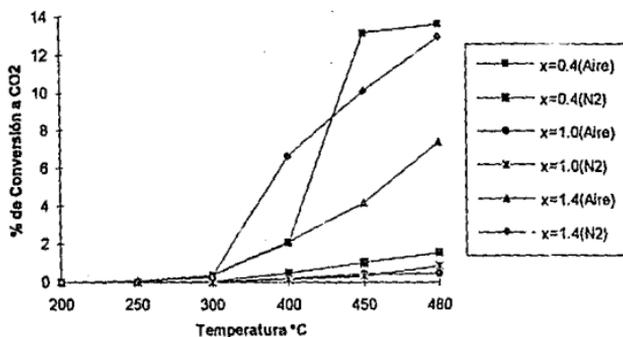


Fig. 30: Conversión a CO₂ en función de la atmósfera de activación para $La_{(2-x)}Sr_{(x)}NiO_4$.

Resultados y Discusión

La figura 30 muestra que el nitrógeno no modifica la cantidad de reducción de las muestras ya que el catalizador con $x = 0.4$ activado en aire sigue siendo el más activo (ese mismo orden se tiene para el rendimiento a CO_2) además de que para la muestra de $x = 1.0$ no se ve afectada y sigue siendo la de menor actividad. Se puede pensar en un efecto de otro tipo como el de producir mayores vacancias de oxígeno mejorando la velocidad de reoxidación del catalizador y regeneración de las vacancias por el oxígeno de la mezcla de reacción.

Finalmente haciendo una comparación entre los catalizadores del tipo K_2NiF_4 y ABO_3 (Tabla 7) son las primeras las que tienen una mayor actividad pero menor rendimiento a CO_2 . Es el Co el responsable de la mayor selectividad hacia CO_2 .

	Actividad		Rendimiento a CO_2	
	$C_2/O_2 = 1.14$	$C_2/O_2 = 5.7$	$C_2/O_2 = 1.14$	$C_2/O_2 = 5.7$
$LaCoO_3$	4.28	2.85	96	89
La_2NiO_4	5.96	4.43	30	38

Actividad = moles de propleno reaccionados/ m^2 min .

Tabla 7.- Actividad y Rendimiento para $LaCoO_3$ y La_2NiO_4 .

CONCLUSIONES.

Las perovskitas tipo óxido son catalizadores sumamente efectivos para reacciones de oxidación total de hidrocarburos, sin embargo presentan un especial comportamiento en función de la temperatura :

A temperaturas menores de 400°C los productos de oxidación son CO_2 y H_2O ; a mayor temperatura se presentan además reacciones de oxidación parcial. Esta distribución de productos es el resultado de diferentes factores :

- Temperatura.
- Grado de desorden de la red (No-estequiometría).
- Relación hidrocarburo/oxígeno (Oxidante o reductora).
- Tipo de oxígeno involucrado en la reacción (α ó β).

En los catalizadores del tipo $LaBO_3$ son los de Co los más activos y selectivos en la oxidación catalítica de propileno seguidos por los de Ni y Fe.

Se requiere alcanzar una temperatura y nivel de reducción que para los catalizadores estudiados resulta ser alrededor de 450°C para que el sitio activo; que es el catión metálico, alcance el nivel óptimo de reducción (reducibilidad).

Los óxidos al ser substituidos con Sr^{2+} se activan (reducen) más facilmente: es el $La_{1,6}Sr_{0,4}NiO_4$ el más activo.

Esta substitución crea un "desorden" (incremento en el área) que posteriormente se reorganiza. Desorden que produce la presencia de diferentes defectos en la estructura (no-estequiometría) asociados con la actividad catalítica.

La actividad catalítica de los catalizadores es una función combinada de :

- a) Contenido de oxígeno no-estequiométrico (λ).
- b) Estructura del catalizador (K_2NiO_4 ó ABO_3).

- c) Condiciones de reacción (Temperatura y relación HC/O₂).
- d) Tipo de oxígeno que reacciona (adsorbido o de la red).
- e) Pasos de reducción del catalizador.
- f) Alta dispersión de los componentes en el catalizador cristalino (efecto matriz) que proporciona una alta movilidad aniónica .

Adicionalmente convendría estudiar la influencia de la activación del catalizador. La estructura perovskita proporcionaría una posible ruta de control de la selectividad del catalizador a través de un adecuado pretratamiento de reducción que puede realizarse bajo la misma atmósfera de reacción, ya que para evitar reacciones de oxidación parcial y obtener una mayor actividad y selectividad sería suficiente con trabajar a temperaturas de reacción menores a 450°C y con el catalizador parcialmente reducido.

Se pueden seguir creando catalizadores con propiedades catalíticas tan específicas combinando diferentes cationes dentro de la misma estructura.

Por ejemplo, en la serie de catalizadores $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ donde el Ni es una especie que al reducirse es más estable; si se le conjuga con el carácter selectivo del Co le conferiría al catalizador resultante una mayor actividad y selectividad.

Finalmente y no por eso menos importante es lo referente a las altas temperaturas de calcinación que se requieren para obtener la estructura perovskita ya que es en éste renglón y no en el pH de preparación en el cual se tiene que trabajar y mejorar los métodos de preparación.

Es importante reafirmar que no se buscó un sustituto de catalizador para la reacción de oxidación de propileno; el proyecto representó una investigación básica en catálisis y las perspectivas pueden ser más amplias que las desarrolladas en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Tejuca, L. G., Fierro, J. L. G. y Tascón, J. M. D., *Advances in Catalysis*, **36**, 237 (1989).
- 2.- Voorhoeve, R. J. H., Remeika, J. P., Freeland, P. E. y Matthias, B. T., *Science*, **177**, 353 (1972).
- 3.- Crespin, M. y Hall, W. K., *Journal of Catalysis*, **69**, 359 (1981).
- 4.- Voorhoeve, R. J. H., en *Advance Materials in Catalysis*, Academic Press: New York, 1977.
- 5.- Viswanathan, B., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **34** (4), 337 (1992).
- 6.- Petunchi, J. O., Ulla, M. A., Marcos, J. A. y Lombardo, E. A., *Journal of Catalysis*, **70**, 356 (1981).
- 7.- Raj, S. L., Viswanathan, B. y Srinivasan, V., *Journal of Catalysis*, **75**, 185 (1982).
- 8.- Rojas, M. L., Fierro, J. L. G., Tejuca, L. G. y Bell, A. T., *Journal of Catalysis*, **124**, 41 (1990).
- 9.- Nudel, J. N., Umansky, B. S., Piagentini, R. O. y Lombardo, E. A., *Journal of Catalysis*, **89**, 362 (1984).
- 10.- Wu, Y., Yu, T., Bo, S., Dou, Wang, Ch. X., Xie, X. F., Yu, Z. L., Fan, S. R., Fan, Z. R. y Wang, L. Ch., *Journal of Catalysis*, **120**, 88 (1989).
- 11.- Seiyama, T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34** (4) 281 (1992).
- 12.- Tilley, R. J. D., *J. Solid State Chem.*, **21**, 293 (1977).
- 13.- Ramanujachari, K. V., Kameswari, N. y Swamy, C. S., *Journal of Catalysis*, **86**, 121 (1984).
- 14.- Rajadurai, S., Carberry, J. J., Li, B. y Alcock, C. B., *Journal of Catalysis*, **131**, 582 (1991).
- 15.- Tofield, B. C. y Scott, W. R., *J. Solid State Chem.*, **10**, 183 (1974).

Bibliografía

- 16.- Kamata, K., Nakajima, T., Hayashi, T. y Nakamura, T., *Mater.Res.Bull.*, **13**, 49 (1978).
- 17.- Kamegashira, N., Miyazaki, Y. y Yamamoto, H., *Mater. Chem. Phys.*, **11**, 187 (1984).
- 18.- Zhang, H. M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N. y Yamazoe, N., *Journal of Catalysis*, **121**, 432 (1990).
- 19.- a) Fierro, J. L. G. y Tejuca, L. G., *Journal of Catalysis*, **87**, 126 (1984).
b) Fierro, J. L. G., Tascón, J. M. D. y Tejuca, L. G., *Journal of Catalysis*, **89**, 209 (1984). c) Fierro, J. L. G., Tascón, J. M. D. y Tejuca, L. G., *Journal of Catalysis*, **93**, 83 (1985).
- 20.- Tascón, J. M. D., Oliván, A. M. O., Tejuca, L. G. y Bell, A. T., *J. Phys. Chem.*, **90**, 791 (1986).
- 21.- Nakamura, T., Petzow, G. y Gauckler, L. J., *Mater. Res. Bull.*, **14**, 649 (1979).
- 22.- Sis, L. B., Writz, J. P. y Sorenson, S. C., *J.Appl.Phys.*, **44**, 5553 (1973).
- 23.- Ichimura, K., Inoue, Y. y Yasumori, I., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **34** (4) , 301 (1992).
- 24.- Marcos, J. A., Buitrago, R. H. y Lombardo, E. A., *Journal of Catalysis*, **105**, 95 (1987).
- 25.- Nakamura, T., Misono, M. y Yoneda, Y., *Journal of Catalysis*, **83**, 151 (1983).
- 26.- Lombardo, E. A., Tanaka, K. y Toyoshima, I., *Journal of Catalysis*, **80**, 340 (1983).
- 27.- Iwamoto, M., Yoda, Y., Yamazoe, N. y Seiyama, T., *J. Phys. Chem.*, **82**, 2564 (1978).
- 28.- Aso, I., Nakao, M., Yamazoe, N. y Seiyama, T., *Journal of Catalysis*, **57**, 287 (1979).

Bibliografía

- 29.- Nakamura, T., Misono, M. y Yoneda, Y., *Chem.Lett.*, 1589 (1981).
- 30.- Nitadori, T., Muramatsu, M. y Misono, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3831 (1988).
- 31.- Tascon, J. M. D., Tejuca, L. G. y Rochester, C. H., *Journal of Catalysis*, **95**, 558 (1985).
- 32.- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K. y Seiyama, T., *Appl.Catal.*, **26**, 265 (1986).
- 33.- Nakamura, T., Misono, M. y Yoneda, Y., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **55**, 394 (1982).
- 34.- Nitadori, T., Kurihara, S. y Misono, M., *Journal of Catalysis*, **98**, 221 (1986).
- 35.- Shimizu, T., *Appl.Catal.*, **28**, 81 (1986).
- 36.- Ulla, M. A., Migone, R. A., Petunchi, J. O. y Lombardo, E. A., *Journal of Catalysis*, **105**, 107 (1987).
- 37.- Tanaka, K. y Okuhara, T., *Journal of Catalysis*, **65**, 1 (1980).
- 38.- Imizu, I., Sato, K. y Hattori, H., *Journal of Catalysis*, **76**, 65 (1982).
- 39.- Shimizu, T., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **34** (4), 355 (1992).
- 40.- Swamy, C. S. y Christopher, J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34** (4), 409 (1992).
- 41.- Anderson, J. R. y Pratt, K. C., *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic Press: Australia (1985).
- 42.- Jhaveri, N. C., Caretto, L. S. y Nobe, K., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, **14** (3), 142 (1975).
- 43.- Yao, Y. Y., *Journal of Catalysis*, **36**, 266 (1975).
- 44.- Beltrán, M., Domínguez, J. M., Montoya, A., Távizon, G., Viveros, T. y Vicente, L., *XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 229 (1992).
- 45.- Trinidad, V. R., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (1992).
- 46.- Ramanujachari, K. V. y Swamy, C. S., *Journal of Catalysis*, **93**, 279 (1985).