

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

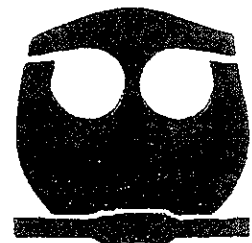
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)
P R E S E N T A :

AMADO SALVADOR GRANADOS AGUILAR



México, D. F., primavera del 2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

*Para Valia, mi esposa y la única mujer que amo...
por quien he aprendido valores fundamentales
que han transformado profundamente mi vida.
Gracias, Valia, por tan grande amor.*

*Para mi familia...
por entenderme, por apoyarme,
por ser, estar y formar parte
de este mundo*

*Para hacer funcionar a las estrellas
es necesario apretar el botón azul.
Las rosas están insoportables en el florero.
¿Por qué me levanto a las tres de la mañana
mientras todos duermen?
Mi corazón sonámbulo se pone a andar
sobre las azoteas
detectando crímenes, investigando el amor.
Tengo todas las páginas para escribir,
tengo el silencio, la soledad,
el amoroso insomnio;
pero sólo hay temblores subterráneos,
hojas de angustia que aplasta una serpiente
en sombra.
No hay nada que decir;
es el presagio, sólo el presagio
de nuestro renacimiento*

INDICE

0	OBJETIVO	i
1	INTRODUCCION	1
1.1	El sistema	5
1.2	Distribución del trabajo	12
2	ESTRUCTURA, PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOPORTADOS	15
2,1	Estructura y preparación	15
2.1.1	Catalizadores para procesos industriales	15
2.1.2	Formas físicas de catalizadores	16
2.1.3	Composición y manufactura de catalizadores	17
2.1.4	Catalizadores metálicos soportados	23
2.2	Caracterización de catalizadores soportados	25
2.2.1	Quimisorción en superficies metálicas	25
2.2.2	Reducción a temperatura programada	26
2.2.3	Difracción de rayos X	26
2.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa	26
2.2.5	Termogravimetría	27
2.2.6	Análisis térmico diferencial	27
2.2.7	Movilidad electroforética	28
3	PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO	30
3.1	Preparación	30
3.1.1	Preparación con precursor nitrato de níquel hexahidratado	32
3.1.2	Preparación con precursor acetil acetato de níquel	34
3.1.3	Procedimiento de reducción/pasivación	36

3.2	Caracterización	36
3.2.1	Area metálica por quimisorción	37
3.2.2	Reducción a temperatura programada	43
3.2.3	Difracción de rayos X	45
3.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV/VIS	46
3.2.5	Análisis térmicos	46
3.2.6	Movilidad electroforética	47
4	RESULTADOS Y DISCUSION	49
4.1	Quimisorción de moléculas sonda	51
4.1.1	Adsorción de oxígeno en catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ preparados a partir de nitrato de níquel	51
4.1.2	Pretratamiento térmico: efecto de la calcinación	53
4.1.3	Formación de carbonilos	54
4.1.4	Catalizadores preparados a partir de otros precursores	55
4.1.5	Porcentaje de dispersión y tamaño de cristalito	56
4.2	Reducción a temperatura programada: efecto del soporte	60
4.3	Movilidad electroforética	69
4.4	Análisis térmicos: efecto del precursor	72
4.5	Espectroscopía de reflectancia difusa: efecto del método de impregnación	78
4.6	Difracción de rayos X	83
5	CONCLUSIONES	88
	Bibliografía	92

0

OBJETIVO

La técnica de quimisorción resulta ser uno de los métodos más usuales para la medición del área metálica específica o de la dispersión metálica superficial en catalizadores soportados. Este método fue introducido a mediados de los años 30 por Brunauer y Emmett en su estudio acerca de catalizadores de hierro para síntesis de amoníaco, posteriormente en los años 50, la aparición de la reformación catalítica confirió a la técnica analítica de quimisorción un mayor estímulo para su desarrollo, dado que se observaron resultados satisfactorios utilizando catalizadores altamente dispersos, preparados con cargas bajas (de 0.3 a 0.6 % en peso) de platino. De esta forma se determinó que resultaba tan necesario como importante saber qué tan disperso se encuentra el metal en el soporte.

Dentro de los metales soportados de mayor uso como catalizador industrial se encuentra el níquel, el cual es empleado en reacciones de hidrogenación de grasas, en procesos de hidrogenación/deshidrogenación (junto con el platino y el paladio), así como en deshidratación, metanación y reformación por vapor del gas natural.

Con base en estos antecedentes, nos planteamos la elaboración de un trabajo de investigación con el siguiente:

Objetivo:

Determinación de tamaño y dispersión de partículas metálicas en catalizadores de níquel soportados mediante la técnica de quimisorción de oxígeno.

Los catalizadores sometidos a este proceso se prepararon a partir de dos métodos de impregnación, y el análisis de quimisorción se llevó a cabo en un equipo dinámico construido para este fin.

Adicionalmente, las características de tamaño y dispersión de partículas metálicas se complementan con una revisión comparativa de otros métodos de preparación y caracterización de catalizadores de níquel soportados, que permitirán distinguir fenómenos que la sola caracterización por quimisorción de oxígeno no observa, entre los que se encuentran las interacciones metal soporte.

El concepto de “fuertes interacciones metal soporte” fue acuñado por Tauster et al^[39] para describir la interacción consistente en un enlace covalente entre los átomos metálicos de la fase soportada y cationes del soporte. Asimismo, nuestra discusión solamente será confinada a los catalizadores de níquel soportados que corresponden con el tipo de catalizadores empleados industrialmente.

INTRODUCCION

En toda la extensión del siglo XX hemos observado cómo, a través de la evolución de la tecnología y del descubrimiento de nuevas fuentes de energía, se realizó la sustitución del carbón por el petróleo como combustible para el desarrollo industrial. En la misma forma, es posible plantear que el gas natural -cuyas reservas mundiales probadas son cuantiosas- puede ser considerado como un sustituto adecuado del petróleo. Todas nuestras previsiones nos conducen a pronosticar que su empleo en forma de combustible o como materia prima para el mercado de los carburantes y la química, aumentará significativamente.

A partir de nuestra convicción por la limitada cantidad de recursos fósiles disponibles, es patente que el gas natural (el cual era virtualmente quemado sin provecho) constituye un sustituto viable del petróleo. Además de ser menos contaminante, el gas se puede desulfurar completamente y su combustión no da lugar a lluvias ácidas. Por otra parte, su elevado contenido de hidrógeno permite que, al quemarse, contribuya en menor proporción que el petróleo y el carbón al efecto de invernadero originado por la acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera. Como materia prima, su participación es considerable en la producción de amoníaco y metanol, supercarburante y compuestos más específicos como proteínas y chicle. El desarrollo de estos procesos y sus análogos, se encuentra frenado por la evidente carencia de técnicas eficientes de conversión directa del metano (principal componente del gas natural), es decir la activación y funcionalización de un compuesto relativamente inerte; cuya reacción química involucra la ruptura^[1] de un enlace de la

molécula de metano y la introducción de grupos funcionales de reacción rápida, básicamente.

En este sentido, resulta evidente que el desarrollo, sobre bases científicas, de catalizadores metálicos económicos que contribuyan a la realización de los procesos mencionados es de importancia fundamental. Dentro de los catalizadores metálicos soportados existentes, nos encontramos que los catalizadores obtenidos a base de níquel tienen amplia aplicación en una serie de procesos industriales importantes. Por tanto, la determinación de métodos adecuados de preparación de catalizadores de níquel altamente dispersos y su caracterización, es actualmente una actividad de gran valor práctico. Entre las propiedades más importantes de los catalizadores metálicos soportados contamos con el tamaño de partícula metálica, así como las características estructurales del conjunto metal-soporte, dado que constituyen una medida de la dispersión metálica (p.ej., número de sitios superficiales disponibles para promover la reacción); por otra parte, las interacciones químicas entre el metal y el soporte repercuten en su actividad y selectividad. Debido a que en las aplicaciones industriales de los catalizadores, el tamaño de partícula y el área metálica superficial cambian con el tiempo -lo que es atribuible a la degradación del catalizador por sinterización, envenenamiento y/o deposición de carbón- la medición de la dinámica de éstas propiedades durante la operación de un proceso real o simulado o después de su desactivación revelan la velocidad, el grado y la naturaleza del proceso de degradación. Por otra parte, el evento de degradación puede ocurrir por otras razones que no son consecuencia del tamaño de partícula y del área superficial, sino del desarrollo de interacciones metal-soporte, las cuales pueden comprenderse de mejor manera a partir del estudio de las características estructurales del catalizador.

Por esta razón resulta realmente importante conocer cómo se afecta la medición del tamaño de partícula y de las variaciones estructurales a través de los procesos de

degradación y de las propiedades catalíticas tales como dispersión y concentración metálica y grado de reducción del metal.

La obtención de catalizadores soportados que posean características tan relevantes, como actividad, selectividad y longevidad se relaciona directamente con el conjunto de pasos involucrados de manera común en su preparación^[2]. Las variables críticas que determinan el funcionamiento del catalizador deben ser controladas adecuadamente, con la finalidad de otorgarle un carácter de reproducibilidad; los métodos de deposición de la sal metálica, secado, calcinación, tiempo y temperatura de reducción, composición atmosférica y velocidad de flujo forman parte determinante del problema de producción y reproducción de catalizadores viables. Por lo tanto, es factible que mediante la observación cuidadosa y sistemática del procedimiento señalado, así como de ciertas condiciones de operación y de algunas propiedades de los materiales obtendremos, de alguna manera, la reproducibilidad tan deseable en el diseño y construcción de los catalizadores metálicos soportados.

Existe una serie de ventajas en la deposición de metales catalíticamente activos en soportes inertes, entre las que se encuentra la alta dispersión de cristalitos que puede adoptar el metal a través del sistema de poros. lo que produce una gran superficie metálica activa en relación con el peso de metal empleado. Esto es importante especialmente cuando se trata de metales preciosos no recuperables.

Dentro de las características del soporte también se encuentran las de optimizar la disipación del calor de reacción, retardar la sinterización de los cristalitos metálicos e incrementar la resistencia al envenenamiento, promoviendo de esta manera una larga vida activa del catalizador. Estas características fundamentan el gran uso que tienen los catalizadores metálicos soportados en los procesos químicos. Debemos reconocer que el soporte también cumple un importante papel en el proceso catalítico; en los

catalizadores de reformación de petróleo, donde se soportan concentraciones pequeñas de metal sobre alúmina, tanto el metal como el soporte suministran sitios activos, por lo que estos catalizadores "bifuncionales"^[3] han sido objeto de una gran cantidad de investigaciones.

Se han elaborado anteriormente diversos trabajos en términos de preparación y caracterización de catalizadores de níquel soportados, en los que se proponen y discuten varios métodos de estimación de las propiedades de los catalizadores. Entre éstos se encuentran los trabajos de Dorling^[4], Whyte^[5], Farrauto^[6], Mustard y Bartholomew^[7]. Farrauto trabajó con los métodos de estudio más depurados -apoyado en investigaciones previamente desarrolladas- de manera individual a los metales del grupo VIII de la tabla periódica. En el caso del níquel, menciona que una de las técnicas de caracterización más empleadas es la *quimisorción* de hidrógeno aunque también considera a la *difracción de rayos-X* (XRD) y a la *microscopía electrónica de transmisión* (TEM) como técnicas útiles. En este sentido, Farrauto apunta que una combinación de los dos últimos métodos es esencial para la determinación exacta del tamaño de partícula metálica en un sistema catalítico dado. Adicionalmente encontramos una gran parte de los trabajos elaborados no emplea más que un método cuantitativo para determinar el tamaño de partícula metálica; por ejemplo, Van Hardeveld y colaboradores^[8,9] usaron difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión además de técnicas de adsorción para estudiar catalizadores Ni/SiO₂; sin embargo, sus estudios de TEM no son cuantitativos y sus estimaciones de tamaño de partícula con XRD sólo se aproximan a los determinados por adsorción de hidrógeno. Otros investigadores^[10-12] hacen referencia a la descripción de dos técnicas cuantitativas, mientras que los más actuales involucran investigaciones que emplean técnicas de análisis y caracterización más sofisticadas. Esta situación puede observarse en los trabajos de Schwarz y colaboradores^[13-22] en donde se emplean métodos de reducción, desorción y reacción a temperatura programada, espectros de

adsorción infrarrojo y ultravioleta además de los citados XRD, TEM y adsorción de H_2 y CO. Otro aspecto relevante de estos trabajos se manifiesta a través de la revisión de los parámetros de preparación, que influyen significativamente en las características de los catalizadores. El trabajo de Hoang Van y colaboradores^[2] incluye técnicas de caracterización como XRD, quimisorción y mediciones de susceptibilidad magnética.

Este es, *grosso modo*, el antecedente que permite el planteamiento del presente trabajo, en el que hemos considerado todas y cada una de las técnicas de preparación y caracterización de catalizadores y coincidimos en que su selección conduce, sin lugar a dudas, a soportar de manera importante los resultados obtenidos a partir de la técnica de quimisorción y permite complementar nuestras observaciones acerca del tamaño y la dispersión de partículas metálicas además de las características estructurales que, entre otras cosas, definen las interacciones metal-soporte de los catalizadores de níquel soportados en materiales inertes.

1.1 EL SISTEMA

Dentro de los procesos industriales que se desarrollan actualmente uno de los metales más empleados en la activación y funcionalización de hidrocarburos ligeros es el níquel soportado en vehículos inertes como alúmina, titanía y sílica. Por esta razón, uno de los intereses complementarios al objetivo de este trabajo radica en el desarrollo de técnicas de preparación y caracterización de catalizadores de níquel soportado que nos permitan, a partir de la modificación de sus variables, obtener información acerca del comportamiento y optimización.

Las características de un catalizador tales como su funcionamiento en un proceso químico, grado de reacción, vida y cambios en su patrón de comportamiento reactivo se relacionan con sus propiedades intrínsecas; así tenemos que el área

metálica superficial, el porcentaje de dispersión y las interacciones metal-soporte observan una importancia relevante dado que las velocidades de reacción catalítica dependen, en gran parte, de la disponibilidad de sitios activos superficiales. Por otra parte, es muy importante notar que la estructura de poros de los catalizadores soportados afecta el acceso y la estabilidad superficiales, la resistencia al envenenamiento y la selectividad, así como la transferencia de calor; esta situación se encuentra ampliamente discutida en el trabajo de Viveros-García^[23] para los catalizadores Ni/Al₂O₃. Partiendo de estos elementos resulta particularmente atractivo preparar catalizadores metálicos de níquel soportado con distribución y tamaño de partícula uniforme que contribuyan a suministrarle las características más apropiadas para su buen funcionamiento en las reacciones de hidrocarburos (principalmente metano) que revisten gran importancia a nivel industrial.

En torno a los catalizadores de níquel soportado se han realizado ya varios estudios acerca de los métodos de preparación y caracterización, Bartholomew y Farrauto^[24] han demostrado que las propiedades del catalizador son afectadas por la temperatura de calcinación, velocidad de calentamiento y temperatura durante la reducción, velocidad espacial del agente de adsorción empleado, carga metálica y procedimientos de pasivación. Chen y colaboradores^[25] aportan comentarios significativos acerca de las características del soporte γ -alúmina y las complejas particularidades químicas que presenta cuando entra en contacto con un ambiente acuoso, en donde se puede esperar -de manera razonable- que los grupos hidroxilo (anhidro y acuoso) superficiales se sujeten al comportamiento de la mayoría de reacciones conocidas en la producción de iones hidroxilo acuoso normales; estos iones son anfotéricos y pueden actuar como donadores o aceptores de protones. También es posible que un hidroxilo superficial funcione como donador de protones mientras que un catión superficial puede donar un grupo hidroxilo. De Bokx y colaboradores^[26,27] presentan un análisis que establece que las fuertes interacciones metal-soporte

variables de preparación propuestas fueron el pH del impregnante, la concentración de níquel y su fuerza iónica; dentro de los resultados importantes de su estudio se encuentra que la dispersión de partículas disminuye notoriamente cuando se incrementa la carga metálica hasta 2.1% pero se mantiene relativamente constante cuando los incrementos realizados son más sustanciales. Para los catalizadores preparados por impregnación húmeda se hace patente en H_2 -TPD y CO-TPR que los sitios de níquel provienen de manera predominante de especies como $NiAl_2O_4$. En general, el funcionamiento de los catalizadores Ni/Al_2O_3 demuestra que depende fuertemente de las condiciones de preparación. La estructura de los catalizadores fue analizada a partir de XPS o espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) en donde se demostró que para las superficies catalíticas reducidas, la única especie presente era $NiAl_2O_4$ en catalizadores de baja carga metálica (menor de 1% en peso) así como Ni y $NiAl_2O_4$ para los de mayor carga. En sus estudios de hidrogenación de monóxido de carbono en estado estacionario y de TPSR, evalúan el impacto de la especiación del Níquel en el paso determinante de la reacción de metanación. Sus balances de masa para productos de desorción revelan diferencias significativas que dependen de la carga metálica del catalizador, los catalizadores de baja carga preparados por humedad incipiente consisten en centros reactivos de $NiAl_2O_4$ como se observa en la espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) y en CO-TPR. Sus datos soportan la hipótesis de que la velocidad de metanación es controlada por la velocidad de disociación de CO superficial sobre el catalizador. Por otra parte, en los catalizadores con alta carga metálica preparados por el mismo método y que consisten de partículas de níquel metálico mayoritariamente, se encontró que el proceso de metanación es controlado por la velocidad de hidrogenación de especies C_nH_x . En términos de ocurrencia de interacciones metal-soporte, realizaron experimentos de ESCA y en microrreactor y sus resultados describen la supresión aparente de quimisorción de H_2 seguida de H_2 -TPD o tratamiento térmico de catalizadores frescos reducidos en atmósfera de helio, un criterio adicional es la readsorción química normal

Después de la reducción de los catalizadores que han sido expuestos a CO o mezclas oxígeno-nitrógeno (O_2-N_2) a temperatura ambiente. Aunque se ha mostrado que las interacciones metal-soporte ocurren en una serie de sistemas consistentes en partículas metálicas dispersas sobre la superficie de un óxido inorgánico, se enfocó la atención principalmente a óxidos de metales de transición que tienen electrones en su orbital $d^{39,40}$ o son parcialmente reducibles^[41-43]. La alúmina no posee electrones en su orbital d que formen compuestos intermetálicos, además de que la alúmina pura se reporta como un óxido refractario no reducible, aunque la presencia de azufre puede promover su reducción^[43]. Sin embargo, estos soportes puros pueden no tener las mismas propiedades superficiales que cuando son soportes de un catalizador terminado; por ejemplo, la alúmina es parcialmente soluble en medio ácido, por lo que su disolución en un medio de impregnación semejante puede proporcionar una superficie con sitios defectuosos lo que conduce a una reducibilidad diferente a la del soporte puro. Más adelante se demuestra^[17-19] que para cierto intervalo de carga metálica -entre 1 y 10% en peso- existen dos tipos de funcionalidades del níquel soportado, debido a la interacción entre el precursor nitrato de níquel - $Ni(NO_2)_3$ - y el soporte alúmina (Al_2O_3) durante la impregnación, en donde la naturaleza ácida del impregnante^[44] contribuye a la formación de defectos en la superficie de la alúmina y la activación subsecuente incorpora iones de níquel dentro de la malla de soporte, formando así especies como $NiAl_2O_4$ que pueden exhibir estructuras diferentes de la que se espera. En estudios anteriores^[45-47] se demuestra que en el caso de catalizadores Ni/Al_2O_3 se presentan interacciones metal-soporte. Por ejemplo, se reporta que la adsorción de hidrógeno en catalizadores de carga metálica baja se suprime en la misma forma en que se observa para Ni/TiO_2 ; además Ozdogan y colaboradores^[46] demostraron que la actividad específica del CO a metano llevada a 550 °K en catalizadores Ni/Al_2O_3 es mayor que en catalizadores Ni/SiO_2 , este fenómeno fue observado también por Fujimoto y colaboradores^[47] para una serie de catalizadores basados en metales del grupo VIII de la tabla periódica soportados en

óxido de aluminio. Raupp y Dumesic^[46] proponen que los soportes tales como alúmina pueden migrar hacia la superficie metálica y existir ahí como cristales grandes; los resultados de su trabajo sugieren que, dadas las condiciones apropiadas de tratamiento, la presencia de especies de óxido sobre superficies metálicas podrían ser generalizadas también para soportes no solo reducibles como titanía sino para los no reducibles como alúmina. Posteriormente, Schwarz y colaboradores^[20] presentan otro trabajo, acerca del efecto térmico sobre la reducibilidad de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en donde estudian la reducibilidad subsecuente a un tratamiento térmico con argón a 773 °K, y demuestran que el catalizador reducido y pasivado no exhibe perfil de reducción durante la TPR; mientras que, cuando el procedimiento de TPR se realiza inmediatamente después de la exposición en oxígeno del catalizador reducido o después de tratamiento térmico con argón a 393 °K ocurre reducibilidad normal. Los efectos que reportan acerca de la no reducibilidad de fases de óxido metálico después de un tratamiento térmico específico y la recuperación de las propiedades de reducción normales después del contacto con oxígeno a temperatura ambiente son análogos a los reportados anteriormente, acerca de la supresión aparente de quimisorción de hidrógeno de catalizadores reducidos después de un tratamiento térmico. La movilización de las especies Al_xO_y formadas en la capa interfacial actúa como una fuente rica en electrones que conduce a la formación de ambas especies (NiO y NiAl_2O_4). Este efecto de bloqueo altera la interacción de hidrógeno con los cationes en estas fases, resultando en la ausencia de perfil TPR.

Con base en su trabajo, Bartholomew ha demostrado que la adsorción de hidrógeno sobre níquel ocurre generalmente de manera no activada, es decir, su energía de activación es casi cero por lo que no presenta dificultades cinéticas de adsorción (1.7 kJ/mol). Además, la cinética de adsorción-desorción de hidrógeno sobre cristales de níquel y níquel soportado en sílica es consistente con esta suposición; en este sentido, la cantidad adsorbida decrece con el incremento de la temperatura para

En estos sistemas, dado que los procesos de adsorción y desorción están en equilibrio dinámico, lo cual favorece la desorción bajo estas condiciones. Sin embargo, en el caso de un catalizador de níquel (14% en peso) soportado en alúmina la energía de activación para adsorción de hidrógeno es significativa (alrededor de 10 kJ/mol). El aumento de la fuerza de adsorción aparentemente mayor de estos sitios se debe parcialmente a la restricción estérica que generan las especies contaminantes de átomos de hidrógeno durante los procesos de difusión y recombinación superficial mientras que el incremento de la energía de activación para adsorción ocurre como resultado de las interacciones locales de níquel con los óxidos de níquel o aluminio vecinos^[46]. Se ha demostrado también que la presencia de otras especies adyacentes, tales como carbón, cobre y potasio, inducen barreras en la energía de activación para adsorción de hidrógeno y, en el caso de potasio, incrementa las energías de enlace.

El comportamiento de catalizadores Ni/TiO₂ para adsorción de hidrógeno es similar a la de Ni/Al₂O₃, aunque los efectos del soporte observados son más sensitivos a la temperatura de reducción en el sistema inicial. En el caso de un catalizador Ni/TiO₂ con carga metálica de 10%, reducido inicialmente a 673°K, existe una marcada disminución en la intensidad y área de los picos beta y gamma con el incremento de la temperatura de reducción. En el trabajo de Raupp y Dumasique antes citado^[46] se encontró que la adsorción de hidrógeno sobre una película de un nanómetro de espesor de níquel sobre titania fue bastante similar a la de un cristal simple de níquel; sin embargo, cuando la película níquel/titania se sometió a un calentamiento progresivo a altas temperaturas en hidrógeno, el cubrimiento en la saturación disminuyó mientras que la máxima adsorción se desplazó hacia energías de enlace altas, éstos fenómenos pueden atribuirse a la modificación de la superficie del níquel, a través de su "decoración" con especies reducidas TiO_x^[46]. Estos efectos por alta temperatura no pudieron ser observados por Weatherbee y Bartholomew, quienes condujeron sus

Experimentos para el sistema 10% Ni/titania con pulsos de hidrógeno de corta duración.

Los sistemas Ni/alúmina y Ni/titania han revelado un patrón que puede explicar algunos problemas importantes en catálisis:

- a) las interacciones metal-soporte en catalizadores convencionales de alta área superficial*
- b) los "efectos del hidrógeno" que se manifiestan en algunas ocasiones a través de estados fuertemente limitados después de la reducción de los catalizadores con hidrógeno a altas temperaturas.*

Como se establece en el trabajo de Raupp y Dumesic, la causa principal que origina las interacciones metal-soporte que involucran tanto a los soportes "reducibles" como a los "no reducibles" puede ser la "contaminación o decoración" en la superficie de cristalitas metálicas por partículas del material de soporte. Estas especies decorantes introducen nuevos estados de adsorción de hidrógeno que presentan energías de enlace y activación significativamente altas. Estos "estados de alta temperatura" pueden alterar, de manera sustancial, el comportamiento de los sistemas catalíticos soportados en titulaciones de quimisorción que involucran hidrógeno y en muchas reacciones catalíticas importantes, en donde el hidrógeno es un reactivo.

1.2 DISTRIBUCION DEL TRABAJO

La distribución propuesta en este trabajo trata de presentar de manera clara y sencilla los procesos involucrados en la construcción y puesta en marcha del equipo de quimisorción de moléculas sonda, así como en la preparación y caracterización

nal de catalizadores de níquel soportados y la discusión sintetizada de los aspectos teóricos de cada proceso empleado.

En este capítulo, además de presentar una introducción acerca de los catalizadores metálicos soportados y su relevancia en los procesos químicos, comentamos una discusión del panorama mundial alrededor de la necesidad de desarrollo de catalizadores para la química del metano y, dentro de éstos, la importancia crucial del níquel en la constitución de catalizadores viables para procesos industriales y en vías de desarrollo, lo que nos permitirá desarrollar este trabajo en la forma más objetiva y racionalizada posible.

En el segundo capítulo comentamos en términos generales acerca de algunos aspectos teóricos en la estructura, preparación y caracterización de catalizadores considerando de las formas físicas de los catalizadores recomendados para diversos procesos de reacción, así como la composición y manufactura de los mismos, pasando posteriormente al establecimiento de aspectos teóricos relevantes acerca de la preparación y técnicas de caracterización de catalizadores metálicos soportados.

A continuación, en el capítulo 3 se dan los elementos prácticos de la experimentación desarrollada fundamentalmente para catalizadores de níquel soportado en materiales inertes, haciendo énfasis en los procedimientos experimentales seguidos en la quimisorción de moléculas de oxígeno así como en los otros métodos empleados; la preparación a partir de dos técnicas conocidas (humedad incipiente y mojado en exceso) en diversos soportes y a partir de dos diferentes precursores. Las técnicas de caracterización adicionales a la quimisorción que se desarrollaron son las siguientes:

Difracción de rayos X
Reflectancia difusa en UV/VIS
Termogravimetría
Análisis térmico diferencial
Reducción a temperatura programada
Migración electroforética

En el capítulo 4 se presentan, interpretan y discuten los resultados obtenidos. Esta discusión nos permitirá disponer de algunas observaciones adicionales a las que se obtengan del proceso de quimisorción. Las conclusiones emanadas de la discusión acerca de la determinación de tamaño y dispersión de partícula metálica en catalizadores de níquel soportados, complementadas con las que se generen por la revisión de las técnicas alternativas empleadas en el trabajo experimental desarrollado se registran en el apartado final de la tesis.

ESTRUCTURA, PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOPORTADOS

2.1 ESTRUCTURA Y PREPARACION

2.1.1 CATALIZADORES PARA PROCESOS INDUSTRIALES

Los criterios para que un catalizador industrial trabaje adecuadamente son muy rigurosos e involucran dos consideraciones importantes que son actividad y durabilidad, un tercer factor -la conveniencia- no es indispensable para su estudio básico, y esto ha retardado, -de alguna manera- el avance de la comprensión sistemática del fenómeno en la operación real de tales catalizadores. Consideremos los dos primeros requerimientos:

- 1.- *El catalizador debe ser capaz de efectuar la reacción que se requiere con la rapidez apropiada, bajo condiciones prácticas de temperatura y presión. De manera simultánea, es importante minimizar las reacciones laterales especialmente aquellas que conducen al envenenamiento y la desactivación por deposición de carbón^[49 50].*
- 2.- *El catalizador debe sostener la reacción deseada durante periodos prolongados.*

Las causas principales del deterioro del catalizador en uso son:

- a) *Envenenamiento irreversible debido a impurezas en los reactivos o a reacciones laterales*

- b) *cambios físicos irreversibles incluyendo pérdida de área superficial (sinterización) o fallas mecánicas.*

El envenenamiento reversible se puede rectificar con tratamientos sencillos^[50-55], tales como oxidación y lavado, sin retirar el catalizador del reactor. Para protección contra cambios físicos se debe observar especial cuidado con su resistencia mecánica.

2.1.2 FORMAS FÍSICAS DE CATALIZADORES

La mejor forma física de un catalizador se determina completamente por la manera en que va a ser usado. El tamaño de su partícula se fija especialmente, al menos en los límites de amplitud, por el tipo de reactor a emplear. Algunas de las formas más recurrentes^[49] se presentan en la figura 2.1.1a y sus dimensiones son aproximadamente entre 2 mm y 2 cm.

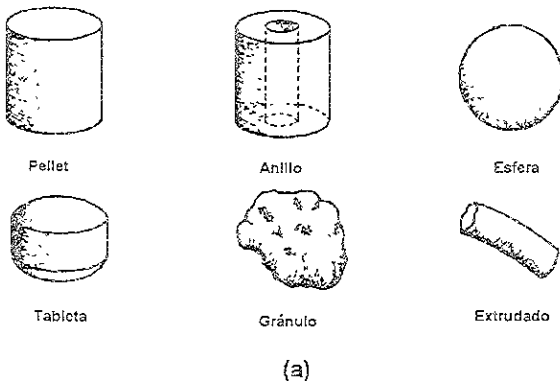
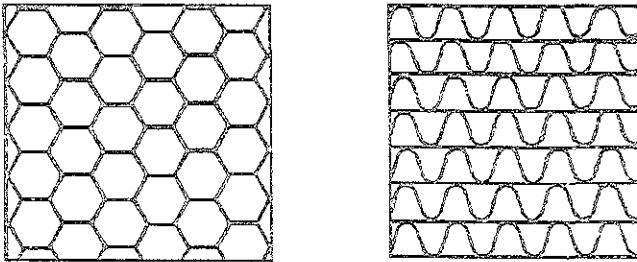


Figura 2.1.1a.- Formas físicas de catalizadores heterogéneos

Otra forma -importante y diferente- de catalizador con amplia aplicación al control de la contaminación del aire es la llamada "estructura monolítica" (figura 2.1 1b), la cual consiste en un bloque de material cerámico a través del que corren finos canales paralelos. Las estructuras se pueden fabricar en diversas formas y tamaños y cada una posee un tipo de canal característico. Los bloques se introducen en un contenedor de manera que éste se comporte como un reactor de lecho fijo y debido a la baja porosidad del material de construcción usualmente es necesario añadir una película porosa delgada en la que pueda adherirse la fase catalíticamente activa.



(b)

Figura 2.1.1b.- Estructuras monolíticas

2.1.3 COMPOSICION Y MANUFACTURA DE CATALIZADORES

METALES:

La selección adecuada del metal requerido para llevar a cabo una reacción determinada se fundamenta en la capacidad que éste posea para adsorber diversos gases (tabla 2.1.1). Existen, además, monografías que describen dicha selección de manera sencilla y comprensible.

Algunas de éstas^[56,57] enfatizan el estudio académico de la catálisis por metales, mientras que otras^[58-60] suministran detalles experimentales (elección de catalizador, solvente, temperatura, presión, etc.) para una gran cantidad de aplicaciones específicas. Los metales más frecuentemente empleados son platino, paladio y níquel; el rodio y el rutenio se usan en menor proporción, aparentemente.

TABLA 2.1.1, Wedler^[66]

Grupo	Metales	Gases						
		O ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti, Zr, Hf, V Nb, Ta Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
B ₃	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
C	Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

los signos indican la existencia de quimisorción (+)fuerte, (±)débil y (-) no existe

La preparación de catalizadores metálicos soportados a través de los procedimientos conocidos como adsorción a partir de una solución, impregnación o

precipitación, involucra la elección de un compuesto del metal en cuestión que se deposita disuelto en el soporte y se reduce al estado metálico. Los factores que intervienen en la selección del compuesto metálico incluyen disponibilidad de compuestos razonablemente solubles en agua (de acuerdo a los catálogos de fabricante).

Las soluciones impregnantes deben ser estables durante lapsos adecuados; ya que la movilidad subsecuente en los procesos de secado, calcinación (si existe) y reducción influye también en el control del tamaño de cristalito metálico.

SOPORTE:

Los soportes más comunes (carbón, alúmina o sílica) resultan satisfactorios en la mayoría de los casos; sin embargo, es importante discutir brevemente acerca de las variaciones que presentan estos materiales.

Forma física

La forma física del soporte más adecuada es sugerida por el proceso mismo; por lo que los soportes granulares o en forma de pellets se emplean en reactores empacados que efectúan reacciones en fase gas. Los soportes monolíticos ofrecen poca resistencia al flujo de fluidos, mientras que los catalizadores en polvo o gránulos suelen ser ideales para procesos por lotes en fase líquida.

Area superficial

Existen soportes de área superficial alta y baja, los soportes de área superficial baja -materiales virtualmente no porosos consistentes en partículas pequeñas o con estructuras de poro grueso- deben ser catalíticamente inertes mientras que los de alta área superficial pueden involucrarse en el proceso catalítico, dada su influencia en la reacción debida a su efecto sobre la rapidez de difusión de reactivos y/o productos.

Porosidad

Cuando las velocidades de reacción adoptan valores comparables con las velocidades de difusión en un sistema de poros, la actividad y selectividad catalítica se modifican a través de cambios en la estructura porosa^[61], por lo que la porosidad tiene un amplio significado en la preparación y uso de catalizadores.

La distribución de diámetro de poro puede mostrar un máximo de 5 a 10 Å en zeolitas o de 10 a 100 Å en algunos soportes de sílica, carbón o alúmina. La adición del metal puede bloquear los poros y modificar severamente la distribución de tamaño de poro.

Propiedades de adsorción

Las propiedades de adsorción son fundamentales en la determinación del grado de dispersión del metal y su uniformidad o distribución en el soporte. La naturaleza de los grupos superficiales en los materiales de soporte y su reactividad hacia cloruros, nitratos, etc. metálicos, constituye una valiosa información para preparación de catalizadores por adsorción. Una desventaja que presenta esta propiedad es que el soporte puede adsorber indistintamente reactivos o productos.

Resistencia térmica

La estabilidad térmica es una característica esencial del soporte, dado que los procesos de transporte superficial son apreciables a temperaturas cercanas en 30% al punto de fusión, este valor es una guía relativa de la estabilidad para soportes con alta área superficial^[62]. La sinterización se puede disminuir mediante la adición de estabilizadores, que son pequeñas cantidades de material térmicamente resistente distribuido entre las partículas de soporte para minimizar el contacto. Por otra parte, la atmósfera ambiente puede tener efectos marcadamente adversos sobre la resistencia térmica, como el vapor de agua que deteriora aún a óxidos refractarios.

Estabilidad química

La posibilidad de reacción química entre el soporte y su ambiente durante el uso requiere consideración. Los metales soportados en sulfato de bario usados como catalizadores de hidrogenación solamente se pueden emplear a temperaturas bajas debido a que el sulfato puede reducir a sustancias envenenantes del catalizador.

La estabilidad química del soporte se puede probar aún más severamente si intentamos regenerar el catalizador mediante tratamiento con vapor, oxidación, extracción de solventes, etc. Otro evento indeseable constituye la formación de compuestos entre el metal reactivo y el soporte, por ejemplo, la reacción que presentan el níquel y el cobalto con alúmina o sílica como soportes.

Participación reactiva

Dowden^[62] ha documentado una serie de ejemplos relativos a la participación independiente del soporte. Los soportes se pueden tratar previamente para modificar esta participación, los materiales naturales (ladrillo, kieselguhr, asbesto) activados con ácidos fuertes se convierten en catalizadores poderosamente ácidos, lo que puede resultar indeseable. El carbón activado puede tener una superficie hidrofílica ácida o hidrofóbica básica de acuerdo al método de preparación. Los óxidos semiconductores que se pueden preparar con área superficial suficientemente alta y estable se consideran soportes para uso a temperaturas por debajo de las de catalizadores activos, pero son poco usados en la práctica.

Hemos comentado algunas ideas que fundamentan el diseño de catalizadores industriales; la porosidad como significado de la generación de una gran área en un volumen pequeño y la limitación debida al transporte de masa en los poros; además de los requerimientos de fuerza mecánica y durabilidad. La combinación de estas

cualidades con las de actividad en la reacción deseada y resistencia al envenenamiento es una difícil tarea^[23,63,64] de aquellos que se dedican al diseño y manufactura de catalizadores

Existen casos donde el catalizador constituye una sola fase química, los óxidos tales como titanía (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) a veces se emplean en estado puro como catalizadores para deshidratación, usualmente un catalizador consta de dos o más componentes y, ocasionalmente, bastantes. Los componentes de un catalizador se describen como:

- a) La fase activa, responsable de la actividad catalítica.
- b) Los promotores, sustancias que no son catalíticamente activas por si mismas pero que le permiten a la fase activa funcionar a su máxima capacidad.

Un catalizador puede comprender una sola fase activa y uno o más promotores; si este es el caso, entonces hablamos de catalizadores sencilla o doblemente promovidos, los cuales contienen típicamente 75% o más de la fase activa

El soporte, además de ser vehículo para la fase activa y para cualquier promotor presente, ejerce funciones como la de maximizar el área superficial de la fase activa. La fase activa constituye usualmente entre el 0.1 y el 20% del peso total del catalizador y se encuentra normalmente en forma de cristalitas pequeños, con diámetros que oscilan entre 1 y 50 nm.

Por último, consideremos la siguiente situación, ¿qué pasa con un catalizador al final de su vida útil? La respuesta es que, si su costo intrínseco es bajo, simplemente se desecha; pero si acaso contiene ingredientes costosos, éstos deben ser recuperados y reusados.

2.1.4 CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS

En ausencia de limitaciones por difusión, la rapidez de reacción catalítica debe ser proporcional al área superficial de la fase activa. Para maximizar dicha área en una cantidad dada de material, es necesario que las partículas sean lo más pequeñas posible; este objetivo es de particular importancia cuando trabajamos con los metales del grupo VIII de la tabla periódica, los cuales son muy costosos pero de alta actividad catalítica. Para obtener una dispersión razonable, el tamaño de partícula debe tener ordenes de magnitud de nanómetros, tales partículas se pueden formar fácilmente sobre un soporte^[51,54,64].

Las ventajas de disponer de partículas metálicas soportadas incluyen:

- 1) *Manejo fácil y seguro.*
- 2) *Versatilidad en diferentes reactores. En medio líquido, son susceptibles de recuperación.*
- 3) *Una buena dispersión anula los efectos de sinterización.*
- 4) *Contacto cercano de promotores con metal.*

Existen otras ventajas que se especifican para sistemas catalíticos particulares.

Durante la preparación de catalizadores metálicos soportados en materiales inertes, se distinguen cuatro etapas generales:

- i) Incorporación del precursor a la fase activa, usualmente en medio acuoso
- ii) Secado.
- iii) Calcinación (no siempre necesaria).
- iv) Reducción.

El precursor se puede incorporar a la fase activa con el soporte durante su precipitación (Método de coprecipitación) o se introduce subsecuentemente (Método de impregnación). Exploremos esta última aproximación.

Debido a que el volumen de poro es del orden de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ típicamente, es posible añadir la suficiente cantidad de solución con el contenido metálico requerido sin exceder el volumen de poro para que el sólido muestre la apariencia de una pasta. Entonces estamos hablando de impregnación a humedad incipiente; la variación en volumen de los poros individuales conduce a una amplia distribución de tamaño de partícula. Si el proceso de secado se da lentamente, la sal emigrará hacia la superficie externa de la partícula de soporte.

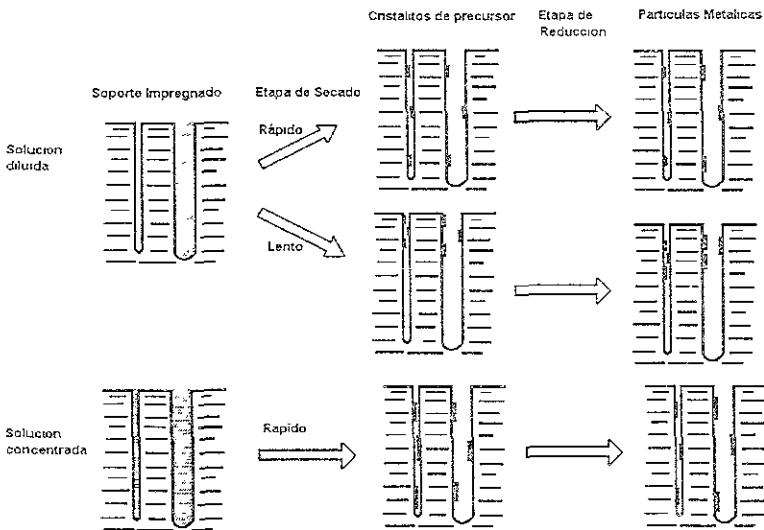


Figura 2.1.2.- Movimiento de partículas impregnadas

2.2 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES SOPORTADOS

Partiendo de la base de que la efectividad del catalizador está determinada por el área superficial de la fase metálica, su conocimiento es fundamental; el método más simple y económico para determinación de área superficial metálica es el de *quimisorción selectiva de gases*. Las moléculas tales como hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono quimisorben selectivamente sobre metales a temperatura ambiente^[65 67], por lo que la medición volumétrica de la capa adsorbida considera el número de sitios de adsorción. A partir del conocimiento del contenido metálico del catalizador, podemos estimar su dispersión y tamaño promedio de partícula y el área superficial, considerando la forma de la partícula. Para partículas muy pequeñas, la estequiometría de adsorción no se puede determinar de manera precisa; además es necesario tener cuidado en la selección del gas sonda debido a los posibles efectos que éste pueda producir en el catalizador, por ejemplo, en la quimisorción de hidrógeno sobre paladio no se puede distinguir la adsorción del "derrame" (spillover) de gas en el interior del soporte.

Las técnicas más directas, pero al mismo tiempo más sofisticadas y costosas que desarrollamos de manera complementaria en el presente trabajo son *difracción de rayos X (XRD)*, *reducción a temperatura programada (TPR)*, *reflectancia difusa en las regiones ultravioleta y visible (UVVIS RD)*, *análisis térmicos (DTA/TGA)* y *migración electroforética*.

2.2.1 QUIMISORCION EN SUPERFICIES METALICAS

Para que una molécula reaccione catalíticamente en una superficie sólida, así como cuando dos moléculas reaccionan de esa manera, al menos una -y probablemente ambas- primero debe(n) ser quimisorbida(s). La quimisorción es un paso esencial en la preparación de una molécula para su reacción; su efecto se puede

interpretar como el de llevar una molécula a su primer estado electrónicamente excitado.

2.2.2 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA

Aunque la mayoría de trabajos experimentales en catálisis demandan condiciones isotérmicas, el estado no estacionario producido por un rápido cambio de temperatura programado genera información acerca del sistema catalítico. La reducción a temperatura programada (TPR) es un experimento basado en la premisa de que la reducibilidad de los metales depositados en la superficie catalítica puede ser una función altamente sensitiva al ambiente químico superficial^[68]. La reducibilidad se mide típicamente a través del consumo de hidrógeno durante un programa lineal de temperatura.

2.2.3 DIFRACCION DE RAYOS X

Los rayos X^[69-72] han sido empleados tanto en la estimación de tamaño de cristalitas como en la obtención de información acerca de la estructura cristalográfica de materiales catalíticos. Los rayos X consisten en radiación electromagnética con longitudes de onda en el rango de Å, por lo que pueden penetrar la materia y son adecuados especialmente para examinar la estructura de sólidos.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La interacción de la luz con partículas catalíticas es y ha sido usada como una herramienta adecuada en la caracterización de catalizadores. La dispersión de la luz sobre estos sólidos de alta área superficial, presenta severas dificultades especialmente en las regiones del espectro cercanas al infrarrojo (NIR), visible y

ultravioleta (UV); dificultades que se superan en gran parte mediante la aplicación de la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y la espectroscopía fotoacústica (PAS).

La espectroscopía de reflectancia difusa cubre las regiones infrarroja, visible y ultravioleta del espectro, lo que permite -en principio- estudiar las propiedades superficiales y de masa de los catalizadores.

ANALISIS TERMICOS

Los experimentos de efectos térmicos en materiales se efectúan de manera más controlada y con capacidad de cuantificación a partir del siglo XIX. La mayor parte de este trabajo descansa en el desarrollo de la balanza analítica lo cual no será tratado en este trabajo.

2.2.5 TERMOGRAVIMETRIA

La Termogravimetría (TG) es una técnica en la que se registra el cambio de masa de una muestra como función de la temperatura; en la termogravimetría isotérmica la masa de la muestra se registra como función del tiempo a temperatura constante, en la termogravimetría cuasi-estática la muestra de masa constante se calienta en una serie de incrementos de temperatura, y en la termogravimetría dinámica la muestra se calienta en un ambiente donde la temperatura cambia de manera predeterminada, preferiblemente con velocidad lineal.

2.2.6 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la que se registra la temperatura de una muestra comparada con la temperatura de material térmicamente

inerte o la del horno cuando la muestra se calienta o enfría a velocidad constante. Los cambios de temperatura en la muestra se deben a las transiciones entálpicas o reacciones endotérmicas o exotérmicas tales como las que se provocan por cambios de fase, fusión, inversión de estructura cristalina, ebullición, sublimación y vaporización, reacciones de deshidratación, disociación o descomposición, oxidación y reducción, destrucción de la estructura de red cristalina y otras reacciones químicas. En general, las transiciones de fase, deshidratación, reducción y algunas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que la cristalización, oxidación y otras reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

2.2.7 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

La movilidad electroforética es uno de los métodos experimentales más adecuados para observar directamente las cargas eléctricas superficiales desarrolladas por óxidos insolubles en suspensión, de tal manera que constituye uno de los tres métodos que existen en la determinación del punto de carga cero (ZPC). Este punto es una característica relevante de los catalizadores que se encuentran en suspensión, y se relaciona directamente con la composición de las muestras. Las mediciones del ZPC que se realizan por movilidad electroforética son dependientes de la composición superficial en los sistemas en que el metal (en estado oxidado) está impregnado sobre el soporte.

CUBRIMIENTO SUPERFICIAL APARENTE

El punto de carga cero (ZPC) se relaciona directamente a la composición de la muestra catalítica^[73]; sin embargo, existe evidencia experimental acerca de que el ZPC medido por migración electroforética depende de la concentración superficial. La técnica de caracterización de catalizadores que en este sentido se desarrolla en el

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO

3.1 PREPARACION

METODOS DE PREPARACION

En la revisión y discusión de los métodos de preparación empleados, debemos comentar algunas particularidades. Cuando añadimos un soporte poroso a la solución que contiene el compuesto metálico activo, las fuerzas capilares -de varios cientos de atmósferas posiblemente- introducen el líquido hacia los poros de tal manera que el componente activo se adsorbe en las paredes, estamos hablando del método de adsorción de la solución, en el que la cantidad de solución empleada supera el volumen de los poros contenidos en el soporte. La técnica de preparación elegida es la que corresponde a adsorciones pequeñas, donde el catalizador se produce humedeciendo el soporte con una solución de precursor activo y secándolo posteriormente para retirar el solvente, ésta técnica se conoce como humedad incipiente.

El catalizador preparado por impregnación húmeda se obtiene llenando los poros de un soporte con solución de la sal metálica, evaporando el solvente y descomponiendo o reduciendo dicha sal. El contenido metálico se calcula a partir de la concentración de la solución (o bien, la solución se prepara en la cantidad requerida con la concentración adecuada de metal). La concentración metálica se puede

incrementar llevando a cabo varias impregnaciones sucesivas con una etapa intermedia para solubilizar todo el componente activo que está presente

Aún en este proceso de preparación aparentemente simple, la actividad del catalizador terminado (para un soporte y una sal de impregnación determinados) puede ser afectada por una serie de variables

La eliminación de solvente por evaporación concentra la solución de impregnación hasta el punto donde inicia la cristalización de la sal metálica, la evaporación no es instantánea sino que da principio en los bordes del gránulo de soporte y procede preferencialmente desde zonas de mayor diámetro de poro. El líquido que está en los poros pequeños se retira mediante la acción capilar que ejercen los poros grandes, reemplazando su evaporación. Existe una tendencia a formar distribuciones desiguales del componente metálico activo en el catalizador, al principio de la cristalización se forma un núcleo en cada poro que contiene solución, después del secado, la cantidad de sal metálica que cristaliza depende del volumen de solución contenido en el poro. Si se emplea inicialmente una solución de sal metálica muy diluida, entonces la concentración varía de tal forma que antes de iniciar la cristalización ya existen poros vacíos. El número de cristalitas metálicas (cuando la sal se ha descompuesto o reducido) será sustancialmente menor que el número de poros en el soporte, el incremento del poder impregnante de la solución aumentará a su vez la posibilidad de depositar cristalitas en una mayor cantidad de poros hasta que, por lo menos, se igualen.

La cantidad de precursor adsorbido en el soporte durante la impregnación húmeda es afectada por diversas variables, entre las que se encuentra la concentración de níquel, la fuerza iónica y el pH de las soluciones de impregnación usadas para formar catalizadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se ha demostrado que la estructura,

dispersión, actividad, selectividad y resistencia al envenenamiento de los catalizadores preparados a partir de estos precursores se correlaciona con la carga metálica de los mismos.

En términos de las observaciones laterales del presente trabajo, analizaremos el comportamiento de los catalizadores de níquel soportados ante la modificación de distintas variables de preparación y cómo se correlaciona la carga metálica con algunas de sus propiedades. Se prepararon catalizadores soportados en dos diferentes tipos de vehículo inerte (alúmina y titanía), a partir de dos precursores de naturaleza diversa (inorgánico y orgánico) para efectos de comparación, con cargas metálicas de 0.5 a 10%, vía humedad incipiente y otra técnica alternativa (que llamaremos mojado en exceso; técnica que emplea dos veces el volumen de la solución de impregnación, con respecto a la humedad incipiente). El soporte, γ -Al₂O₃ y TiO₂ (Industrial Catalysts, Inc.), se pulverizó en un mortero haciéndolo pasar por un tamiz de malla 40 (0.42 mm) y reteniéndolo en otro de malla 60 (0.25 mm) para obtener un tamaño uniforme de partícula.

El proceso de impregnación sufrió algunas variantes en función del precursor y la técnica empleados, a continuación esbozamos los cálculos de sal metálica y solvente empleados en todas y cada una de las preparaciones de catalizador.

3.1.1 PREPARACION CON PRECURSOR NITRATO DE NIQUEL HEXAHIDRATADO.

En volúmenes de agua destilada (Sigma Chemicals) determinados heurísticamente para 4 gramos de soporte (7.4 ml para el caso de impregnación vía humedad incipiente y de 14.8 ml para el caso de mojado en exceso), se vierten las cantidades necesarias de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O (reactivo analítico JT Baker) para obtener catalizadores de níquel soportados en alúmina y titanía en concentraciones de

0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 10.0% en peso de metal. La cantidad de nitrato de níquel se determinó estequiométricamente de la manera siguiente:

$$\text{Gramos de níquel} = \text{Gramos de soporte} (100 - X) / X$$

donde X es el porcentaje de metal requerido en la preparación.

$$\text{Gramos de sal metálica} = \text{Gramos de níquel} (100) / Y$$

donde Y representa el porcentaje en peso del níquel en la sal metálica, que se obtiene a partir de la distribución del peso de componentes puros en el peso molecular.

Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, con peso molecular M = 290.71 g/mol			
Componente	Peso unitario	Peso total	% en peso
Ni	58.71 g	58.71 g	20.1954
N ₂	28.00 g	28.00 g	09.6316
O ₂	32.00 g	96.00 g	33.0226
H ₂ O	18.00 g	108.00 g	37.1504

Las cantidades necesarias de sal metálica fueron las siguientes:

Peso/preparación	0.5 %	1.0%	3.0%	5.0%	10.0%
Gramos Ni	0.0201	0.0404	0.1237	0.2105	0.4444
Gramos Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.0995	0.2000	0.6125	1.0423	2.2005

Para *humedad incipiente*, la cantidad estequiométricamente calculada de sal metálica se disuelve en 7.4 ml de agua y se gotea con una bureta hacia un recipiente con 4 g de soporte pulverizado formando así una pasta homogénea. Esta pasta se mantiene a temperatura ambiente por espacio de 24 h. y posteriormente se seca

durante 8 h. en una estufa a 100°C, durante el tiempo que la pasta permanece en el proceso de secado se agita de manera intermitente para no permitir -en lo posible- que la solución se sedimente y forme -consecuentemente- aglomerados de sal metálica. Este procedimiento, sugerido por Bartholomew y Farrauto^[24], nos permite suponer que la distribución de sal metálica en el soporte mantiene la homogeneidad requerida.

La técnica de *mojado en exceso* consiste en la inundación de 4 g de soporte en una disolución acuosa de sal metálica (14.8 ml), lo que ocasiona la formación de un *lodo* en lugar de pasta. Este *lodo* se mantiene a temperatura ambiente durante 48 h, secándose después a 100°C en la estufa ahora por espacio de 16 h., en este caso resulta mucho más importante la agitación intermitente del lodo, de lo contrario, la distribución de sal será más fácil de modificar debido a su dilución en un mayor volumen de agua.

3.1.2 PREPARACION CON PRECURSOR ACETIL ACETONATO DE NIQUEL.

El acetil acetato de níquel $Ni(C_5H_7O_2)_2$ (reactivo analítico Aldrich) es un sólido constituido por cristales ortorrómbicos que tiene un punto de fusión de 229-230°C, es poco soluble en agua, alcohol y completamente soluble en cloroformo y benceno.

Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ , con peso molecular M = 256.93 g/mol			
Componente	Peso unitario	Peso total	% en peso
Ni	58.71 g	058.71 g	22.85
C	12.00 g	120.00 g	46.75
O ₂	32.00 g	064.00 g	24.91
H ₂	02.00 g	014.00 g	05.49

La cuantificación estequiométrica de metal en el acetil acetonato de níquel, se verificó de acuerdo con la tabla anterior.

En este caso se prepararon muestras de 2 g de soporte a concentraciones de 1.0 y 5.0% en peso, con volúmenes de solvente equivalentes a los del mojado en exceso (14.8 ml). Los contenidos de sal metálica fueron los siguientes:

Peso preparación	1.0%	5.0%
Gramos Ni	0.0202	0.10526
Gramos Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.0884	0.46067

Dadas estas características, preparamos una solución homogénea de sal metálica en cantidades estequiométricas con 14.8 ml de cloroformo (reactivo analítico. JT Baker) y se goteó con una bureta hacia el recipiente que contiene al soporte. El secado de esta preparación se puede hacer en dos formas; la primera consiste en colocar la muestra en un rotavapor de secado depresurizado con un baño de temperatura constante, este procedimiento garantiza que la distribución de sal sea uniforme debido al efecto rotatorio que presenta este dispositivo y que el tiempo de secado sea menor (aproximadamente 1 h.) debido al abatimiento del punto de ebullición del solvente que proporciona la depresurización. La segunda consiste en permitir la evaporación del solvente a temperatura ambiente con agitación intermitente durante 48 horas e introducirla después en una estufa a 100°C durante 8 horas, lo cual repercute en el tiempo de secado (que es mayor al requerido con rotavapor) y se asemeja al tiempo empleado para los catalizadores preparados a partir de solución acuosa de nitrato de níquel, eliminándose así la posibilidad de formación de cristallitos en la zona más interna de los poros.

3.1.3 PROCEDIMIENTO DE REDUCCION/PASIVACION.

Una vez que disponemos del soporte impregnado de precursor en forma de sal, procedemos a la reducción *in situ* antes de cada experimento, aprovechando una parte del dispositivo construido para efectuar los análisis por quimisorción (que será explicado en la sección posterior). Se carga al reactor una muestra seca de peso conocido (0.2-0.8g) de soporte impregnado, con carga metálica conocida, y se le hace fluir helio durante 1 h con flujo volumétrico de 80 ml/min. Se programa el horno con una rampa de incremento aproximadamente de 8°C/min desde la temperatura ambiente hasta 500°C para deshidratar completamente la muestra, cuando se alcanza la temperatura final, se intercambia el flujo de helio por uno de hidrógeno (Linde, grado ultra alta pureza) a una rapidez de 55 ml/min, el cual es pasado a través de una trampa de oxígeno (Alltech Associates Inc., Applied Science Labs.). El flujo de hidrógeno se conserva por un lapso de 16 h., tiempo que se estima necesario para llevar a cabo la reducción del metal a temperatura de 500°C. Después de llevar a efecto el proceso de reducción, el reactor se enfría y se le hace circular una corriente de helio. Cuando el sistema ha alcanzado los 50°C de temperatura, se procede a la pasivación del metal mediante la inyección de pulsos de oxígeno para evitar que reaccione en el medio circundante, con lo que los sitios activos permanecen, provisionalmente, como óxido de níquel en la superficie del soporte.

Algunas de las muestras preparadas a partir de nitrato de níquel fueron calcinadas -previo a la reducción- con flujo de aire (30 ml/min) a 400°C durante 4 h.

3.2 CARACTERIZACION

Como ya se ha comentado, la información acerca de la estructura de los catalizadores metálicos soportados nos ofrece un panorama amplio en torno a la

relación que existe entre los parámetros de preparación y el funcionamiento del catalizador. La caracterización de catalizadores es de gran importancia en el control de la calidad de un catalizador y se basa en las observaciones empíricas previas. Las características que pueden ser estudiadas y/o controladas se sintetizan de la manera siguiente:

- (i) *propiedades del soporte*; entre ellas área total, estructura de poro, estabilidad térmica, química y mecánica. propiedades químicas superficiales.
- (ii) *dispersión y localización del metal* a través de la determinación de área metálica, distribución de tamaño de partícula y su localización.
- (iii) *naturaleza del componente activo y sus interacciones con el soporte*, sus estados de oxidación, heterogeneidades superficiales, etc.

3.2.1 AREA METALICA POR QUIMISORCION

El área superficial total de un catalizador metálico soportado, que es una información fundamental, se determina frecuentemente por medio de la adsorción física; el método para la medición de área metálica por adsorción química depende de la obtención de las condiciones de temperatura y presión adecuadas para la quimisorción de un gas, condiciones que garanticen el cubrimiento monocapa de metal sin presentar adsorción apreciable sobre el soporte. Este método se ha probado con una variedad considerable de adsorbatos y condiciones experimentales, usando diferentes equipos de análisis, haciendo estudios de pretratamiento catalítico para quimisorción y variando las proporciones de moléculas de adsorbato a átomo metálico superficial

Dado que los catalizadores de níquel son ampliamente usados en procesos industriales importantes tales como hidrogenación de aceites, reformación por vapor de hidrocarburos, metanación de gas de síntesis, etc., consideramos que la obtención de tamaños apropiados de las partículas metálicas es de considerable valor práctico en la medición del número de sitios superficiales disponibles para la reacción catalítica.

Equipo

Los métodos más frecuentemente empleados en la medición de la cantidad de gas sonda quimisorbido son los volumétricos (dinámicos o estáticos) y los gravimétricos (microbalanza). En el presente trabajo desarrollamos un equipo -fig. 3.2.1- para evaluación dinámica de quimisorción de moléculas de oxígeno y monóxido de carbono en los catalizadores preparados.

Los experimentos de quimisorción así como los de reducción de precursor se desarrollaron *in situ* utilizando un reactor tubular de vidrio Pyrex convencional con diámetro interno de $\frac{1}{4}$ de pulgada en la sección de reacción y un disco soporte de vidrio poroso en donde se cargan las muestras de catalizador (reactor de lecho fijo), conectado a un sistema de flujo de gases. Las pruebas de quimisorción de gases se llevaron a cabo a través del método de pulsos, en tanto que el proceso de reducción se verificó mediante la inyección de hidrógeno para reducir el precursor presente como sal metálica (de níquel).

Posteriormente se hace pasar una corriente de gas inerte en el reactor, con el propósito de eliminar los residuos de gases de pretratamiento de nuestro sistema (muestra, reactor y tubería). El método de adsorción de gases vía pulsos (quimisorción) consiste básicamente en hacer llegar a la muestra una cantidad del gas susceptible a ser quimisorbido mediante una serie de pulsos de volumen conocido (de adsorbato

puro o en mezcla con gas acarreador). La cantidad de gas sonda quimisorbido por la muestra se determinó a partir de las diferencias de altura en los picos requeridos para su saturación.

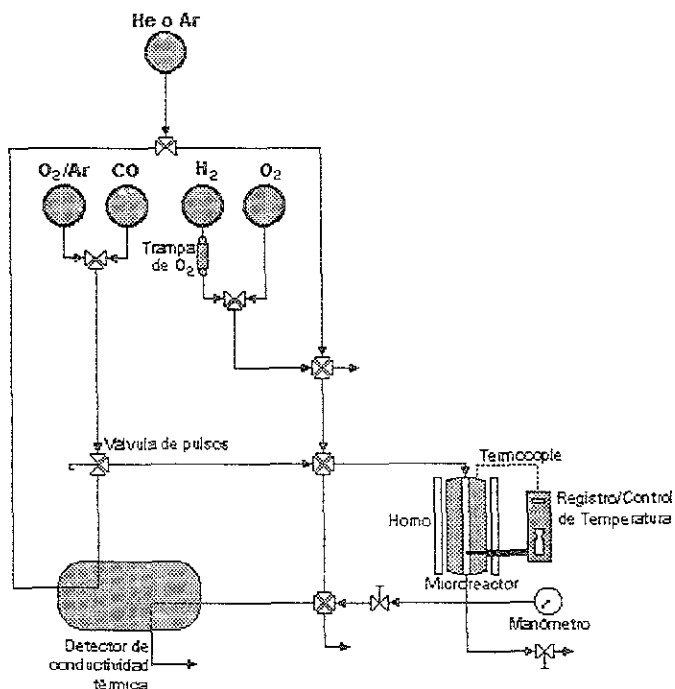


Figura 3.2.1.- Equipo de quimisorción

En los experimentos desarrollados, el catalizador de Níquel soportado fue caracterizado por su capacidad de quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono, a partir de los gases moleculares. Los gases de quimisorción se seleccionaron con base en la gran reactividad que observan con el metal (tabla 2.2.1). Como acarreador se usó helio de ultra alta pureza (Linde) sin trazas de compuestos oxigenados; para quimisorción de oxígeno se empleó una mezcla diluida de He/O₂ (en proporción 4/1)

mientras que para monóxido de carbono se utilizó gas de ultra alta pureza sin diluir. Estos gases se incorporaron al flujo hacia el reactor mediante una válvula de muestreo con volumen total de pulso de 250 μl (volumen muerto de la válvula + volumen del lazo). En el caso de quimisorción de CO, se realizaron también pruebas de formación de carbonilos mediante su retiro de la muestra quimisorbida con helio durante una hora (a la misma temperatura) y la reinyección de pulsos de monóxido de carbono. La presencia o ausencia de picos de diversos tamaños (que son indicativos de la presencia de reacción química) durante este proceso nos permitió determinar la existencia de readsorción del CO.

El tamaño de muestra empleado en todas las pruebas fue de 0.5 g. y la temperatura en el reactor fue controlada ($\pm 1^\circ\text{C}$) por medio de un controlador μP modelo 2010 de LFE Instruments Division, conectado al horno y un termopar tipo "J" sumergido en el lecho catalítico. La cantidad de gas sonda quimisorbido se determinó midiendo el cambio en la conductividad térmica del acarreador, producido por la presencia de un gas diferente (O_2 o CO del pulso), para lo que se utilizó un detector de conductividad térmica Gow-Mac modelo 20-270 acoplado con un registrador Linseis modelo L-6512, previamente calibrados. Los datos del graficador -tamaño de pico correspondiente a cada pulso de gas sonda- se emplearon para determinar la cantidad total de adsorbato quimisorbido sumando las diferencias entre la altura de pico de saturación y la de los picos no saturados. La cantidad de gas adsorbida se traduce en cantidad de níquel superficial, considerando que bajo las condiciones de operación ya descritas se obtiene un recubrimiento de adsorbato sobre el metal superficial y cada gas tiene una relación estequiométrica específica con el níquel.

Las mediciones de quimisorción llevadas a efecto en el sistema dinámico antes descrito, equipado con un reactor de vidrio Pyrex convencional con temperatura máxima de reducción de 500°C ; mediante la incorporación de pulsos de 250 μl de gas

sonda (Solución al 20% de O_2 con helio o CO puro) al helio acarreador, pasándolo por la muestra de catalizador a $50^\circ C$ y posteriormente por un detector de conductividad térmica conectado a un registrador. El parámetro de medición fue el volumen de gas adsorbido y se evaluó con base en la medición de la diferencia de altura de los picos generados por cada pulso hasta la saturación, en donde los picos presentan alturas constantes y no existe más adsorción de gas sonda (Fig. 3.2.2). Para probar la linealidad y capacidad de respuesta del conjunto detector-registrador se realizaron pruebas previas en las que se hizo pasar el pulso de gas sonda al reactor sin muestra catalítica.



Figura 3.2.2.- Curvas de saturación para quimisorción de moléculas sonda sobre catalizador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ con O_2 y CO como gases reductores.

En algunos casos se usó argón como gas acarreador y dilución O_2/Ar al 5.0% en volumen como adsorbato, observándose únicamente una disminución de alturas de pico debidas a que la conductividad térmica del argón es más cercana a la del oxígeno y del monóxido de carbono, respecto de la conductividad del helio.

Muchos de los estudios y desarrollos de catalizadores industriales requieren del conocimiento del área metálica. Este parámetro es muy importante en el análisis de las variaciones de comportamiento del catalizador cuando se modifica la dispersión metálica; en tales casos, los datos de quimisorción se pueden usar simplemente en

términos de volumen de oxígeno o monóxido de carbono requerido para recubrimiento en la saturación. Un criterio de dispersión útil es la razón entre el número de átomos de gas adsorbidos/número total de átomos metálicos en el catalizador, G/M_T , que se aproxima a la unidad cuando los catalizadores se encuentran bien dispersos. La conversión de volumen adsorbido en área metálica específica permite expresar las velocidades de reacción en términos absolutos (moléculas reaccionadas/seg cm^2). Esto requiere del conocimiento de la estequiometría del proceso de adsorción, descrita por la relación entre el número de átomos metálicos superficiales y el número de átomos de O_2 o moléculas de CO adsorbidas $-M_T/\text{O}$ o M_T/CO - para evitar confusión con la razón que involucra a los átomos metálicos totales.

Los estudios específicos de Wedler^[66] permitieron determinar que la estequiometría de quimisorción de oxígeno sobre níquel soportado en γ -alúmina se aproxima a la razón $\text{Ni}/\text{O} = 1$ para un amplio intervalo de dispersiones de níquel con excepción posible para catalizadores con bajo contenido de níquel o con cristalitas excesivamente pequeños. Para adsorción de CO , sin embargo, existe un aparente cambio en dicha razón Ni/CO de 1 a 2 cuando se incrementa el tamaño de cristalito.

Las consideraciones estéricas son relevantes en esta interpretación, y sugieren diversas limitantes al análisis sobre planos cristalográficos. De esta manera puede ser razonablemente considerado que a la quimisorción de CO se asocia una estequiometría variable.

Usando la estequiometría de reacción apropiada, se puede relacionar el volumen quimisorbido con el número de átomos metálicos superficiales expuestos y con el área metálica calculada a partir del número de átomos metálicos por unidad de área. Para obtener el número de átomos metálicos superficiales por unidad de área, en la mayoría de los casos se asume la presencia -en proporción semejante- de los tres

planos prominentes de cristalito; p. ej. los (111), (100) y (110) de los metales fcc y los (110), (100) y (211) de los metales bcc. [el número de sitios en los planos (211) se duplica si consideramos el contacto con la segunda capa].

3.2.2 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA

La reducción a temperatura programada (TPR) consiste, en términos generales, de un gas acarreador o reactivo purificado que pasa a través de una celda de conductividad térmica, posteriormente por el reactor que contiene la muestra de catalizador con la sal metálica de precursor y finalmente por la otra celda que existe expresamente para identificar los gases de salida; en ausencia de reacción, la celda mide conductividades térmicas balanceadas y no presenta variaciones en la lectura. Cuando se aplica un programa de temperatura lineal al horno en que se encuentra la muestra, la temperatura es registrada por un termocople adecuado, colocado en el lecho y el evento de reacción es detectado por el desbalanceo en la celda de conductividad térmica, que se monta en un lugar cercano al reactor para minimizar el tiempo de espera y el volumen muerto en el sistema. Si queremos obtener una mayor sensibilidad, es necesario emplear un mejor detector como el de ionización de flama; sin embargo, el análisis más detallado se obtiene a partir de un aparato más flexible donde el detector pueda identificar la composición del efluente del reactor. Dado que el análisis debe hacerse a la velocidad del programa de temperatura, el detector más versátil a emplear es el espectrómetro de masas. La exactitud y rapidez de respuesta requiere de un sistema diseñado de tal manera que el efluente del reactor tenga la presión más baja en relación a la presión atmosférica circundante, necesaria para la ionización y detección de masa.

El experimento de TPR realizado con un espectrómetro de masas como detector y un sistema de flujo similar al del equipo diseñado para quimisorción, fue desarrollado

en el laboratorio de catálisis del Departamento de Ingeniería Química del Imperial College (Londres, G.B.).

Para obtener un espectro más amplio en los resultados de TPR, se prepararon varias series de catalizadores, como se especifica en la tabla 3.2.1. Estos catalizadores fueron sometidos a dos tipos de reducción a temperatura programada; TPR con monóxido de carbono (CO-TPR) y TPR con hidrógeno (H₂-TPR).

En los dos casos se cargó una muestra pequeña (menor a 0.5 g) de catalizador en el reactor y se le hizo fluir una mezcla diluida al 5% de hidrógeno para H₂-TPR y monóxido de carbono para CO-TPR, respectivamente, usando nitrógeno como acarreador; el programa lineal de temperatura, con incrementos de 25°C/min, alcanzó 800°C en aproximadamente 30 minutos. De acuerdo con los resultados de otros trabajos desarrollados en este mismo sentido, suponemos que la reducción, tanto por monóxido de carbono como por hidrógeno, se lleva a cabo completamente a la temperatura alcanzada.

% en peso de Ni	Técnica	Precursor	Soporte
3.0	Humedad Incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃
3.0	Mojado en exceso	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃
10.0	Humedad incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃
10.0	Mojado en exceso	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃
3.0	Humedad Incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	TiO ₂
3.0	Mojado en exceso	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	TiO ₂
5.0	Humedad incipiente	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	TiO ₂
5.0	Mojado en exceso	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	TiO ₂
1.0	Mojado en exceso	Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	γ-Al ₂ O ₃
5.0	Mojado en exceso	Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	γ-Al ₂ O ₃

DISPERSION Y LOCALIZACION DEL METAL

Como se ha dicho, la dispersión metálica se puede obtener a partir de las mediciones de quimisorción con suposiciones apropiadas alrededor de la estequiometría. Frecuentemente se desea disponer de un método independiente para su confirmación; los métodos alternativos pueden ser difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y en menor escala, dispersión de rayos X a ángulos bajos y mediciones de magnetización. En el presente trabajo se desarrollaron análisis de difracción de rayos X para su comparación con los resultados de quimisorción o, mejor aún, para obtener conclusiones importantes acerca de las características de los cristalitas formados por los métodos de preparación empleados.

3.2.3 DIFRACCION DE RAYOS X

Para nuestro caso, realizamos una comparación de los catalizadores previamente reducidos con una muestra de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ base de nuestra preparación, debido a su patrón de difracción característico.

La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo en un generador *Siemens Kristalloflex* con un tubo de rayos X con anticátodo de cobre, (del laboratorio de catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa); con lo que obtuvimos difractogramas detallados -en el intervalo 2θ de 30° a 70° - de las muestras reducidas a 500°C con cargas metálicas de 1.0%, 5.0% y 10.0% en peso de níquel -preparados por las dos técnicas de impregnación-. Para complementar la información del sistema, en estas pruebas incluimos el patrón de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura y el de las muestras reducidas a 800°C -empleadas en la reducción a temperatura programada- con carga metálica de 10.0% en peso.

3.2.4 REFLECTANCIA DIFUSA EN UVVIS

Para efectuar las pruebas correspondientes a espectrofotometría de reflectancia difusa UVVIS, se empleó un *Espectrofotómetro Cary 5E UV-VIS-IR* del Laboratorio del Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa; con lámpara de tungsteno como fuente de luz y 4 nm de anchura de corte espectral efectivo máximo. Dado que el espectro de moléculas adsorbidas depende de las fuerzas de interacción con el adsorbente, es necesario cuidar que la superficie de éste último no contenga ningún contaminante adsorbido que pueda alterar o bloquear esta interacción. Particularmente, el agua se fija fuertemente en la superficie de los adsorbentes por medio de fuerzas dipolares y puentes de hidrógeno; es por esto que, cuando se van a hacer mediciones comparables cuantitativamente, los adsorbentes se deben secar cuidadosamente. En el presente desarrollo se llevó a cabo el análisis de muestras de catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃ para concentraciones de 1.0, 5.0 y 10.0% en peso de níquel -previamente preparadas y secas de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo de preparación-, a partir de las dos técnicas (humedad incipiente y mojado en exceso). La selección de cargas metálicas se efectuó, de acuerdo con las consideraciones de la literatura que fundamentan la recurrente dificultad que presentan los catalizadores de níquel soportados en γ -alúmina para su caracterización a bajas concentraciones metálicas y por las particularidades mismas que la γ -alúmina presenta en los diferentes instrumentos de análisis químico.

3.2.5 ANALISIS TERMICOS

Una curva DTA típica contiene varios tipos de transiciones, entre las cuales están,

- (I) transiciones de segundo orden en las cuales se detecta un cambio en la línea base horizontal
- (II) un pico endotérmico o exotérmico muy estrecho provocado por una transición de fusión
- (III) un pico endotérmico o exotérmico menos estrecho causado por un cambio de fase cristalina
- (IV) un pico de la misma naturaleza, amplio debido a una reacción de descomposición o disociación.

Las muestras sometidas a los análisis térmicos consistieron en catalizadores frescos con cargas metálicas de 1% y 5% en peso de níquel preparadas a partir de dos precursores: nitrato y acetil acetato de níquel. El incremento de temperatura se estableció en 20°C por minuto desde la temperatura ambiente hasta 700°C en atmósfera de aire. El equipo empleado tanto en termogravimetría como en análisis térmico diferencial, fue el analizador térmico diferencial General V4.1C DuPont 2000, acoplado con microbalanza y horno; perteneciente al laboratorio de termofísica de la Facultad de Química de la UNAM.

3.2.6 MOVILIDAD ELECTROFORETICA

Los dos mecanismos -disociación de grupos MOH superficiales y adsorción de complejos hidróxido metálicos- derivados de la hidrólisis de materiales sólidos disueltos que desarrollan la carga superficial de los óxidos sólidos en la suspensión acuosa no se pueden diferenciar claramente entre sí. El punto isoeléctrico (IEP) está constituido por el pH al cual la carga neta que proviene de todas las fuentes y que actúa sobre la superficie de un sólido es cero; dicho de otra manera, la adsorción de las especies cargadas positiva y negativamente es la misma. El ZPC es el pH al que la adsorción de

los iones que determinan el potencial ejercido sobre el óxido es igual para las dos cargas.

Los catalizadores que se caracterizan por esta técnica se pulverizan previamente en polvo fino (malla 400), paralelamente se debe disponer de soluciones 0.001M de HCl, KOH y KCl las cuales serán de utilidad para preparar relaciones volumétricas con las que se variarán los pH's iniciales de cada una, con lo que se pretende obtener el intervalo dentro del cual se encuentra el ZPC de la muestra a analizar. Se preparan suspensiones con 50 mg de catalizador en 100 ml de solución y posteriormente se hacen homogéneas mediante un tratamiento ultrasónico para eliminar los aglomerados de sólido que puedan afectar el equilibrio de la suspensión. Se permite que reposen a temperatura ambiente durante 48 h después de lo cual se efectúa la medición de movilidad electroforética, leyendo previamente el pH final de equilibrio de las suspensiones, con una celda de electroforesis Zeta Meter mod. S-2089L en la cual el líquido está en reposo mientras las partículas se mueven continuamente por la acción de un campo eléctrico.

RESULTADOS Y DISCUSION

Hemos comentado anteriormente que la catálisis es un fenómeno complejo en cuyo estudio interviene una gran cantidad de variables de carácter práctico de manera tal que cualquier modificación que éstas sufran repercutirá en el comportamiento del catalizador. Bajo esta consideración y de acuerdo con los objetivos complementarios del presente trabajo se realizaron diversas preparaciones de catalizadores de níquel soportado, empleando diferentes soportes, precursores, técnicas de impregnación, secado, reducción y pasivación; lo que nos permite observar cómo impactan estas variaciones al tamaño y dispersión de partículas metálicas así como a las interacciones metal-soporte.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y sus variaciones debidas a las técnicas de preparación y procedimientos fisicoquímicos de caracterización que se aplicaron; resultados que se refieren, en general, al tamaño y dispersión de partículas metálicas (cristalitos) así como al área total de componente catalíticamente activo.

El tamaño de partícula metálica es una de las variables más importantes en catálisis, en la medida que es responsable de la formación de una fase cristalina específica, de la relación bordes/esquinas del sitio activo y la estabilidad de las capas adsorbidas. Los cristalitos cuyos tamaños oscilan entre 0.5 y 5.0 nm presentan una característica química distintiva que consiste en el bajo número de coordinación de sus átomos superficiales.

Se ha concluido en trabajos previos^[2,3,6,7,35,45] que la combinación de métodos físicos y químicos de caracterización presenta una cantidad suficiente de elementos para determinación del tamaño de partícula metálica; una de las conclusiones más importantes es que, a pesar de que el hidrógeno es considerado como el mejor adsorbato para la determinación del tamaño promedio de cristalito de níquel en estado normal^[7,25], no puede emplearse cuando el níquel presenta fuertes interacciones metal-soporte; misma situación que priva para el monóxido de carbono. Por otra parte, se ha observado que las muestras de Ni/ γ -Al₂O₃ con cargas metálicas menores del 3.0% y de Ni/TiO₂ reducido a temperaturas mayores de 450°C, se encuentran en este estado^[7,24,75,76]. Adicionalmente, se ha presentado una considerable cantidad de evidencias^[77-79], que demuestran la validez de un fenómeno asociado a la adsorción estricta de gases reactivos en los sitios metálicos: el "derrame" (spillover) del gas sobre el soporte. En el spillover, la adsorción provoca que los átomos de gas (preferencialmente hidrógeno) que llegan al metal se "derramen" hacia el soporte mediante un mecanismo de difusión y sean sustituidos por otros átomos del mismo gas. Para tratar de evitar este fenómeno, en el presente trabajo planteamos la realización de estudios de quimisorción con oxígeno, fundamentalmente, y en algunos casos con monóxido de carbono.

Existe también una cantidad de sal metálica que no se reduce y, por consiguiente, genera la posibilidad de adsorción de gas sobre precursor no reducido. Por otra parte, se debe considerar la presencia de reacciones químicas en superficies contaminadas, sitios activos heterogéneos, adsorción en multicapa, inaccesibilidad superficial e interacciones fuertes entre el metal y el soporte.

Presentaremos los resultados obtenidos del análisis de catalizadores de níquel soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 frescos, así como reducidos y calcinados, orientando la discusión en torno a la revisión de características tales como tamaño y dispersión de partícula metálica e interacciones metal-soporte, así como factibilidad del precursor y estructura del catalizador.

4.1 Quimisorción de moléculas sonda.

Determinación de tamaño y distribución de partícula:

La reducción de catalizadores preparados por impregnación de sales metálicas se efectúa generalmente mediante un procedimiento que consiste en reducir las sales exponiéndolas en atmósfera de hidrógeno a temperatura de 500°C ; en algunas ocasiones, este soporte impregnado se somete a un pretratamiento térmico (calcinación a 400°C - 500°C) a fin de obtener una mejor dispersión de los cristales metálicos. Sin embargo, y de acuerdo con Bartholomew y Farrauto^[24], para garantizar de alguna manera que el níquel soportado en alúmina se reduzca completamente a su estado metálico, es suficiente con exponerlo por tiempos prolongados a las condiciones de reducción mencionadas, o bien, en tiempos cortos de contacto con hidrógeno a temperaturas altas (800°C).

4.1.1 Adsorción de Oxígeno en catalizadores Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados a partir de nitrato de níquel hexahidratado

Se prepararon catalizadores de níquel soportados en alúmina y titanía por las técnicas de humedad incipiente y mojado en exceso, a los que aplicamos las condiciones típicas de reducción, observando que el volumen de gas sonda (CO y O_2) adsorbido en nuestras preparaciones mostró variaciones cuantitativas al comparar los resultados obtenidos en el caso de las preparaciones vía humedad

incipiente con respecto a los de mojado en exceso. Los resultados obtenidos en la quimisorción de oxígeno en catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ preparados por las dos vías de impregnación y a partir de precursor nitrato de níquel se presentan en la tabla 4.1.

TABLA 4.1: Adsorción de Oxígeno en catalizadores Ni/γ-alúmina preparados a partir de nitrato de níquel hexahidratado			
% en peso de Ni.	Vol. adsorbido (µl)	Mol adsorbidas (µmol)	µmol ads./g cat.
Preparación: Humedad incipiente (HI)			
0.5	33.53	2.13	4.25
1.0	39.41	2.50	4.99
3.0	797.51	50.56	101.13
5.0	1768.61	112.13	224.26
10.0	2889.51	183.20	366.40
Preparación: Mojado en exceso (ME)			
0.5	128.30	8.13	16.27
1.0	437.50	27.74	55.48
3.0	1900.00	120.46	240.93
5.0	3367.00	213.47	426.95
10.0	6474.96	410.52	821.04

En esta tabla se muestra que la adsorción de oxígeno obedece una clara tendencia de incrementarse de manera proporcional con la carga, para concentraciones metálicas mayores e iguales a 3.0%. En el caso de cargas metálicas menores, como se puede observar, las preparaciones por humedad incipiente (HI) con 0.5% y 1.0% presentan una importante desviación en la proporción del incremento de adsorción de oxígeno respecto al contenido metálico del catalizador; esta misma situación se presenta -en menor escala- para las preparaciones vía mojado en exceso (ME). Asimismo, los catalizadores preparados mediante la técnica de mojado en exceso presentan mayor adsorción respecto a los que se prepararon por humedad incipiente.

La figura 4.1 representa la trayectoria descrita por la quimisorción de oxígeno en el catalizador de níquel soportado en alúmina, relacionando el gas adsorbido (en μmol) como función de la carga metálica (% en peso de níquel) para los catalizadores preparados por las dos técnicas de impregnación a partir del precursor nitrato de níquel hexahidratado. La gráfica muestra de manera más clara las diferencias de adsorción existentes entre las dos técnicas de impregnación así como su tendencia de incremento con la carga metálica.

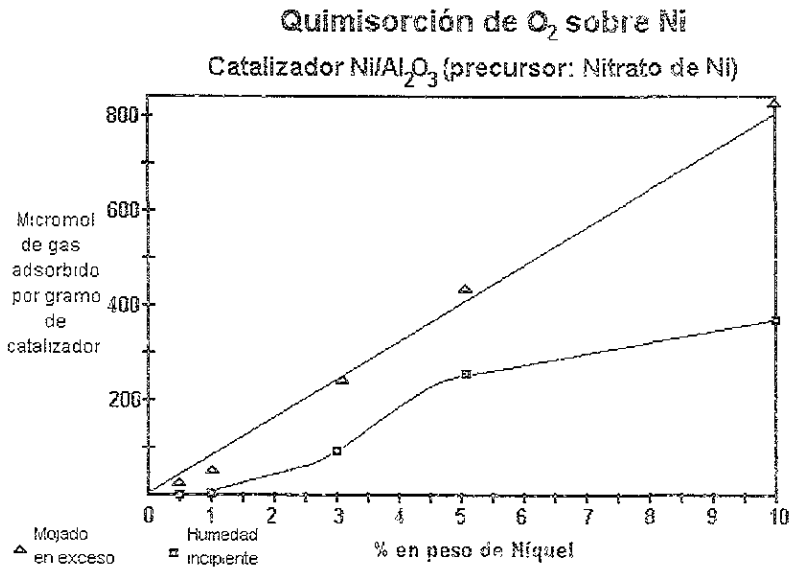


Figura 4.1.- Quimisorción de O_2 sobre catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.2 Pretratamiento térmico: efecto de la calcinación

Cuando las muestras se sometieron a un proceso previo de calcinación en atmósfera de aire a 500°C , el área metálica superficial disponible sufrió alteraciones. Estas alteraciones son atribuibles a una probable sinterización del

metal y consisten^[24] en la disminución del área metálica superficial, y por tanto de disminución en el requerimiento de gas de reducción para el níquel. Los datos obtenidos sugieren que es posible una reducción más completa del metal si la sal soportada no se calcina en presencia de oxígeno sino que se descompone directamente en hidrógeno. Esta es la razón por la que en el presente trabajo suprimimos el pretratamiento de calcinación en aire como parte fundamental de la preparación, probándose solamente para algunas muestras preparadas a partir de acetil acetato de níquel.

4.1.3 Formación de carbonilos

Dado que los objetivos principal y complementarios a este trabajo consisten en el establecimiento de relaciones entre las propiedades físicas, químicas y catalíticas de los catalizadores de níquel soportados, especialmente entre el tamaño de cristalito y los efectos del soporte, sometimos algunas muestras a quimisorción con monóxido de carbono, para inducir una medida de la formación de carbonilos. Después del tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno, la muestra se enfría y se titula con pulsos de CO hasta la saturación, posteriormente se degasifica a la misma temperatura con flujo de helio durante una hora y se vuelve a titular. La condición para la formación de carbonilos requiere que una vez reducido, el catalizador reabsorba CO bajo las mismas condiciones de operación. Este efecto se observa en la tabla 4.2, en donde se muestra que para los catalizadores preparados por ambas técnicas, con cargas metálicas de 3.0% y 5.0% se presenta una segunda adsorción de CO que va de 9.0% a 30.0% referida a la primera. Este análisis nos indica que, si bien, la formación de carbonilos es mínima, es recurrentemente mayor para los catalizadores de mayor carga metálica (5.0%) preparados por ambas técnicas.

TABLA 4.2 Formación de carbonilos				
Catalizador: Ni γ -alúmina, Precursor: Nitrato de Níquel, Sonda: CO				
% en peso Ni	Volumen adsorbido (μ l)		μ mol adsorbidas/g catalizador	
	1ª adsorción	2ª adsorción	1ª adsorción	2ª adsorción
Preparación: Humedad incipiente (HI)				
3.0	43.2	13.2	13.7	4.2
5.0	120.6	20.0	38.2	6.3
Preparación: Mojado en exceso (ME)				
3.0	129.3	11.6	40.9	3.7
5.0	338.6	73.1	107.3	23.2

4.1.4 Catalizadores preparados a partir de otros precursores.

Acetil acetato de níquel:

En el caso del precursor acetil acetato de níquel, el comportamiento exhibido durante la adsorción, consignado en la tabla 4.3, indica que, a temperatura de reducción de 400°C no existe evidencia de adsorción, mientras que a 500°C, la cantidad de oxígeno adsorbido es significativamente menor respecto al comportamiento de catalizadores preparados a partir de nitrato de níquel. Esta situación nos permite suponer que la reducción y posterior descomposición térmica altera severamente el contenido metálico esperado.

TABLA 4.3 Adsorción de monóxido de carbono (CO)		
Catalizador: Ni γ -Al ₂ O ₃ ; precursor: Acetil acetato de níquel		
T _{red} = 500°C		
% en peso Ni	V _{ads} (μ l)	μ mol ads./g cat.
1.0	22.32	7.07
3.0	42.20	13.38
Para temperatura de reducción T = 400°C, no se presenta adsorción de CO.		

4.1.5 Determinación de porcentaje de dispersión y tamaño de cristalito

Con base en las mediciones de volumen de oxígeno adsorbido, calculadas a partir de los picos producidos por los pulsos de adsorbato (tabla 4.1), y considerando que la geometría del níquel se aproxima a la propuesta por Bartholomew^[76], en donde la densidad de sitios activos del catalizador bajo estudio es de $6.77 \times 10^{-2} \text{ nm}^2/\text{átomo}$, procedemos a la determinación de la fracción metálica expuesta (porcentaje de dispersión), área metálica total por gramo de catalizador y tamaño promedio de partícula, bajo la suposición de que los cristales son de forma regular y uniforme (p. ej. se considera que los cristales forman cubos con 5 caras expuestas y la sexta en contacto con el soporte), esta determinación se realiza con las siguientes expresiones algebraicas^[45]

Porcentaje de dispersión D :

$$D = \frac{1.17x}{wf}$$

donde:

- x = hidrógeno adsorbido ($\mu\text{mol/g cat.}$)
- w = porcentaje en peso de Ni
- f = fracción de níquel reducida a metal

Diámetro promedio de cristalito d_s : (para partículas esféricas de tamaño uniforme)

$$d_s = \frac{971}{D}$$

El cálculo del área metálica superficial se determina a partir de la propuesta de Bartholomew, de la manera siguiente:

Area metálica total por gramo de catalizador:

$$S_M = \frac{S_i \nu V_{ads} (6.023 \times 10^{23})}{22.4m}$$

Donde:

$$S_i = 6.77 \text{ \AA}^2/\text{átomo}$$

$$\nu = \text{estequiometría de adsorción} \\ [\text{átomos superficiales/molécula adsorbida}]$$

$$V_{ads} = \text{volumen de gas adsorbido}$$

$$m = \text{masa de catalizador usada.}$$

Fracción metálica expuesta (dispersión)

átomos metálicos superficiales/átomos metálicos totales:

$$D = \frac{\nu \mu_i M}{m \omega} \times 10^{-6}$$

Donde:

$$M = \text{peso molecular del metal (Ni, 58.71 g/mol)}$$

$$\omega = \text{carga metálica fraccional}$$

$$\mu_i = \text{adsorción de gas en } \mu\text{mol}$$

Tamaño promedio de cristalito, suponiendo que los cristales son de forma uniforme y regular (p. ej. cubos con 5 caras expuestas y la otra en contacto con el soporte).

$$d = \frac{5\omega}{S_M \rho_M}$$

Donde:

$$\rho_M = \text{densidad del metal } 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$d = \text{tamaño promedio de cristal}$$

Los resultados obtenidos, aplicando las expresiones anteriores a los datos de adsorción de oxígeno a 50°C sobre muestras de catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ preparadas a partir de nitrato de níquel hexahidratado, comparados con los reportados por Bartholomew & Pannell^[45], se presentan en la tabla 4.4.

TABLA 4.4: Cálculo de área metálica superficial y tamaño medio de cristalito						
Catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ; precursor: nitrato de níquel						
% Ni	V (μ l)	n (μ mol)	S_M (m ² /g)	%Disp	d (nm)	
					(a)	(b)
Preparación: Humedad Incipiente (HI)						
0.5	33.53	2.126	0.1221	4.99	15.0	23.0
1.0	39.41	2.499	0.1435	2.93	7.6	39.1
3.0	797.51	50.536	2.9035	19.79	4.4	5.8
5.0	1768.61	112.132	6.4389	26.33		4.4
10.0	2889.51	183.199	10.5198	21.51	5.2	5.3
Preparación: Mojado en exceso (ME)						
0.5	128.30	8.134	0.4671	19.10		6.0
1.0	437.50	27.738	1.5928	32.57		3.5
3.0	1900.00	120.463	6.9173	47.15		2.4
5.0	3367.00	213.472	12.2582	50.13		2.3
10.0	6474.96	410.521	23.5730	48.20		2.4
S_M = área metálica total; d = tamaño medio de cristalito. (a), datos de Bartholomew & Pannell ^[45] (adsorción de H ₂) (b), datos calculados bajo la metodología establecida previamente (adsorción de O ₂)						

La tabla muestra los resultados obtenidos en el cálculo del área metálica superficial y del tamaño promedio de cristalito para las preparaciones vía humedad incipiente y mojado en exceso de catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ con nitrato de níquel como precursor, a partir de la quimisorción de oxígeno. El volumen (en microlitros) de gas sonda adsorbido se determinó a partir de la medición de los pulsos registrados, el área metálica superficial (en metros cuadrados por gramo de catalizador) y el porcentaje de dispersión, así como el tamaño promedio de

cristalito (en nanómetros) se determinaron de acuerdo con el procedimiento de Bartholomew descrito anteriormente. La tabla muestra que dos de los tres parámetros -área superficial y porcentaje de dispersión- se incrementan de manera proporcional al tamaño de partícula, mientras que el tamaño promedio de partícula tiende a permanecer en valores determinados (4.4-5.8 nm para preparaciones HI y 2.3-2.4 nm para ME); con excepción -nuevamente- de las muestras con cargas metálicas menores a 3.0% que ya han exhibido un comportamiento diferente.

La modificación de la técnica de impregnación repercute en la medición de los tres parámetros, como se puede observar, las preparaciones a partir de la técnica de mojado en exceso presentan incrementos sensibles en el área superficial y el porcentaje de dispersión, así como la disminución del tamaño de partícula. Otro aspecto importante consiste en la comparación, mostrada en las dos últimas columnas de la tabla, entre los resultados de la quimisorción con oxígeno obtenidos en este trabajo con los de Bartholomew y Pannell^[45] disponibles en la literatura y calculados a partir de la adsorción de hidrógeno. Es importante remarcar la similitud existente en ambos resultados para catalizadores preparados vía humedad incipiente con cargas metálicas de 3.0 y 10.0%; así como la gran disparidad (que coincide en ambos casos) existente en las evaluaciones para cargas menores de 3.0%. Esta comparación nos permite suponer, al igual que los trabajos previos, la existencia de fuertes interacciones metal-soporte para catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ con cargas metálicas menores de 3.0% así como afirmar que el método dinámico de quimisorción por pulsos de gases sonda ofrece un amplio grado de certidumbre. Al mismo tiempo estos resultados nos permiten establecer que la medición del área metálica total a partir de la quimisorción de oxígeno ofrece resultados completamente satisfactorios.

4.2 Reducción a temperatura programada.

Efecto del soporte:

A pesar de ser considerado como un vehículo inerte, el soporte manifiesta un efecto importante en la preparación de catalizadores metálicos. Los óxidos metálicos soportados en materiales inertes tales como alúmina y titania pueden mostrar comportamientos diferentes al compararlos con los metales no soportados. El proceso de reducción puede ser inhibido o promovido dependiendo de la presencia o ausencia de interacciones metal-soporte (lo que se puede traducir como la formación de titanatos^[80] o aluminatos metálicos identificables). Se ha reportado en estudios anteriores^[45] que las interacciones entre el óxido metálico y el soporte dan como resultado que una fracción importante del precursor metálico tenga un estado de oxidación por encima de su valor normal. Esta fracción puede existir en forma homogéneamente distribuida a través de la superficie del soporte o en forma de islas de óxido separadas por soporte no cubierto. Si -como es de esperarse- las islas reducen como lo hace el óxido no soportado, entonces se considera que el soporte actúa como un agente dispersante y promueve la reducción. Bajo estas condiciones, la cinética de reducción observada para óxidos soportados ocurre generalmente en la misma forma que la del óxido no soportado. En contrasentido tenemos el NiO, cuya rapidez de reducción en masa es diferente a la reducción característica con velocidades de reacción típicamente decrecientes^[79,81] que presenta cuando está soportado.

Los átomos metálicos y los cristalitas se reconocen por su movilidad en la superficie de los óxidos metálicos soportados^[82], de manera que la reducción de un óxido metálico homogéneamente soportado, bajo las condiciones apropiadas, puede proceder sobre los iones metálicos individualmente o en grupos, seguida

por su difusión superficial para formar cristalitas metálicas que, a su vez, pueden difundirse o combinarse y formar partículas de la fase reducida. Esta fase puede presentar un efecto autocatalítico sobre la reducción.

Los procesos de nucleación pueden disminuir la movilidad de los átomos metálicos, mediante interacciones metal-soporte, además de que se puede impedir cualquier efecto autocatalítico de la fase reducida si las especies activadas de hidrógeno no se desplazan a través de la superficie del soporte a la temperatura de reducción.

Se realizaron análisis de reducción a temperatura programada (TPR) para catalizadores de níquel preparados con los dos soportes comunes -alúmina y titania- con diferentes cargas metálicas (3.0, 5.0 y 10.0% Ni) empleándose diluciones al 5.0% de hidrógeno y monóxido de carbono en nitrógeno, como gases de reducción. Los resultados se muestran a continuación, en las figuras 4.3 y 4.4, para las muestras preparadas sobre alúmina y titania, respectivamente.

En la figura 4.3, se muestra la reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR) y monóxido de carbono (CO-TPR), en el intervalo de temperatura ambiente a 800°C, para catalizadores de níquel soportados en alúmina ($Ni/\gamma-Al_2O_3$), preparados a partir de las dos técnicas de impregnación, humedad incipiente (HI) y mojado en exceso (ME), con precursor inorgánico (nitrato de níquel) y cargas metálicas de 3.0 y 10.0% en peso de Ni.

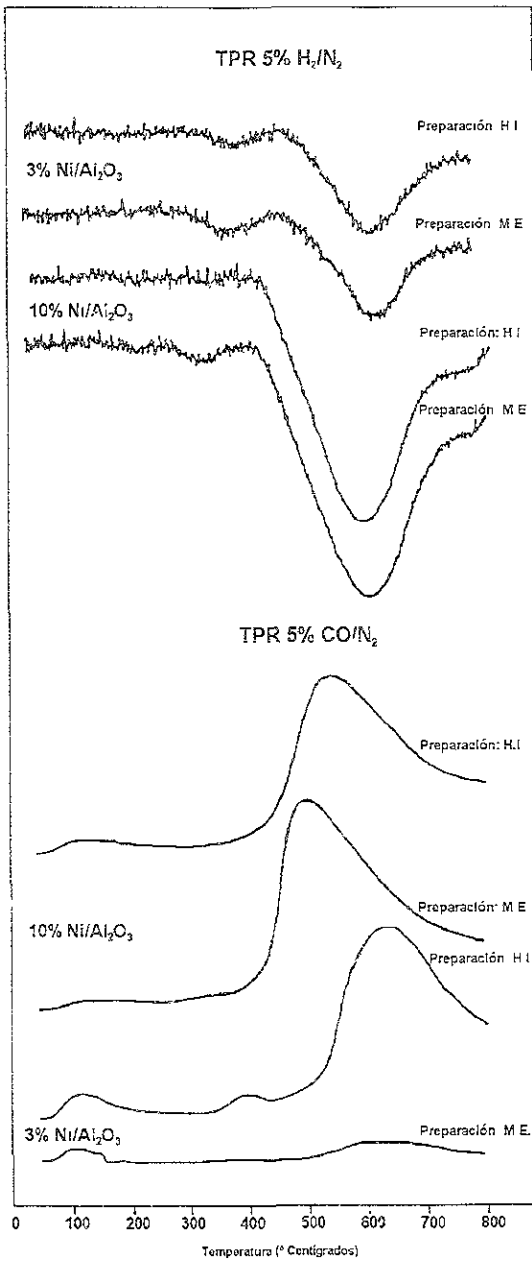


Figura 4.3.- Gráficas de TPR con hidrógeno y monóxido de carbono para catalizadores Ni/ γ - Al_2O_3

Las curvas H_2 -TPR para los catalizadores ME muestran dos mínimos correspondientes a diferentes temperaturas de reducción, uno situado entre 300 y 400°C y otro -el más significativo- en 600°C. Esta misma tendencia se puede observar, aunque de manera menos marcada, en las preparaciones HI. La presencia de un segundo mínimo de reducción entre 400 y 500°C es más notoria para las muestras de catalizador con menor carga metálica (3.0%). En las gráficas correspondientes a catalizadores preparados mediante ambas técnicas de impregnación y con carga metálica de 10.0% se puede apreciar un mínimo muy pronunciado en el orden de temperatura de 600°C, así como -para el caso de la preparación ME- ocurre un mínimo de reducción a temperatura de 400°C, situación que no se presenta para preparaciones HI, adicionalmente se presenta una especie de cornisa u hombro hacia el final del proceso, en 800°C. En las gráficas de la parte inferior de la figura, correspondientes a CO-TPR, el catalizador HI con carga metálica de 3.0% que había mostrado un comportamiento más regular en la reducción con hidrógeno, es el único que presenta dos picos de reducción (a temperatura de 400 y 650°C); sin embargo las preparaciones ME muestran irregularidades nuevamente. Para catalizadores ME con carga metálica de 10.0%, la reducción más significativa se registra de manera súbita y se desplaza a una menor temperatura (menos de 500°C), mientras que en el orden de temperatura menor de 400°C se observa una ligera protuberancia que indica la posible presencia de una segunda reducción. En relación con la preparación ME correspondiente a 3.0% de Ni, ésta presenta una reducción CO-TPR significativamente menor. Las preparaciones al 3% de níquel -mediante ambas técnicas de impregnación- poseen además, un pico de reducción en el orden de 130°C.

En la figura 4.4 se muestran las curvas de reducción (H_2 -TPR y CO-TPR) a temperatura programada para catalizadores soportados en titanía (TiO_2), con

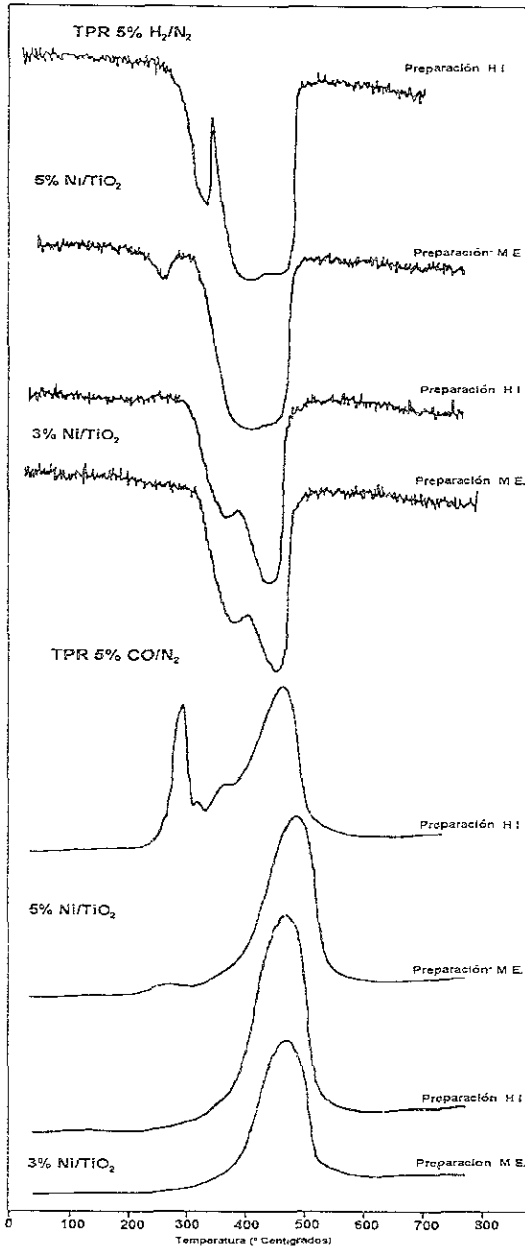


Figura 4.4.- Gráficas de TPR con hidrógeno y monóxido de carbono para catalizadores Ni/TiO₂

cargas metálicas de 3.0 y 5.0%, preparados a partir de nitrato de níquel mediante las dos técnicas de impregnación (HI y ME).

El proceso de reducción, al igual que en los catalizadores soportados en alúmina, se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de 20 a 800°C, con disoluciones gaseosas al 5.0% de hidrógeno y monóxido de carbono en nitrógeno. En éstas curvas se muestra la posible existencia de dos o más tipos de cristalitas; en el caso de muestras con carga metálica de 5.0%. se observa que para la preparación HI existe un mínimo a los 400°C, mientras que la depresión más significativa de la curva -que tiene una forma diferente- forma un pico aproximadamente a 450°C seguido por una planicie que se extiende hasta la temperatura de 550°C. Este comportamiento es bastante similar al de la preparación ME, con la salvedad de que el primer mínimo es de menores dimensiones y se presenta en el orden de los 300°C.

En los resultados de H₂-TPR para muestras con carga metálica de 3.0%, se puede observar que la forma rectangular que presentan las depresiones de las curvas anteriores se ha separado, de manera tal que existen dos picos significativos de reducción a temperaturas de 400 y 500°C. Esta observación tiene una gran relevancia debido a que nos permite considerar la existencia de 3 mínimos de reducción para catalizadores Ni/TiO₂ con cargas metálicas de 5.0%

El comportamiento de los catalizadores Ni/TiO₂ sometidos a CO-TPR presenta diferencias significativas respecto a H₂-TPR, en el sentido de que soamente se presentan dos o más picos de reducción en las preparaciones al 5.0% en peso de níquel. Para esta carga metálica, la preparación HI tiene un pico a temperatura de 300°C seguido inmediatamente por otro más pequeño. posteriormente una cornisa precede al pico de reducción más significativo

alrededor de 450°C; mientras que la curva correspondiente a la preparación ME presenta una ligera deformación en temperaturas menores de 300° y un pico significativo de reducción después de 500°C. En los resultados de CO-TPR para muestras Ni/TiO₂ con carga metálica de 3.0% se puede observar la presencia de un solo pico de reducción que se registra a temperaturas ligeramente menores de 500°C, cuya única diferencia radica en la altura de pico, la cual es mayor para preparación HI.

La revisión del conjunto de catalizadores Ni/TiO₂ sometidos a pruebas de reducción a temperatura programada junto con las observaciones de De Bokx y colaboradores^[26,27], nos permiten suponer que las interacciones metal-soporte ejercen una pronunciada influencia en el comportamiento de estos catalizadores, debido a la formación de compuestos TiO_x que aparecen en la superficie del catalizador -atribuibles a procesos de interdifusión- en los cuales los iones de titanio emigran al área metálica superficial a través de la formación intermedia de un titanato, seguida por la segregación del TiO_x bajo reducción.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (H₂-TPR, principalmente, y CO-TPR) realizados para catalizadores Ni/TiO₂ muestran, asimismo, diferencias significativas entre los métodos de impregnación de la sal metálica empleados (HI y ME), las cuales son más notorias para muestras con carga metálica de 5.0%, por lo que el comportamiento de los catalizadores depende en gran parte del método de preparación así como de la carga metálica en el catalizador. Los resultados que de la reducción a temperatura programada fueron obtenidos en este trabajo muestran una mayor incidencia de interacciones metal-soporte que repercuten en el funcionamiento de los catalizadores Ni/TiO₂, con respecto a los que se soportaron en alúmina. La presencia de estas interacciones se fundamenta en la aparición de picos de reducción diferentes, los

cuales pueden ser generados a través de la formación de islas TiO_x -cuya primera manifestación es la de una especie titanato- en la superficie del metal activo.

% Ni	Catalizador	TPR	T red. ⁽¹⁾ (°C)	T red. ⁽²⁾ (°C)
3.0	Ni/TiO ₂ , M.E.	CO-TPR		476
3.0	Ni/TiO ₂ , H.I.	CO-TPR		475
5.0	Ni/TiO ₂ , M.E.	CO-TPR	265	497
5.0	Ni/TiO ₂ , H.I.	CO-TPR	299	477
3.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	CO-TPR		615
3.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , H.I.	CO-TPR	386	624
10.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	CO-TPR		490
10.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , H.I.	CO-TPR		547
1.0	*Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	CO-TPR		580
5.0	*Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	CO-TPR		498
3.0	Ni/TiO ₂ , M.E.	H ₂ -TPR	397	466
3.0	Ni/TiO ₂ , H.I.	H ₂ -TPR	396	467
5.0	Ni/TiO ₂ , M.E.	H ₂ -TPR	271	423
5.0	Ni/TiO ₂ , H.I.	H ₂ -TPR	340	417
3.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	H ₂ -TPR	342	634
3.0	γ -Al ₂ O ₃	H ₂ -TPR	393	625
10.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	H ₂ -TPR	323	615
10.0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , H.I.	H ₂ -TPR		606
1.0	*Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	H ₂ -TPR		734
5.0	*Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , M.E.	H ₂ -TPR		680

T red. ⁽¹⁾ : Temperatura del primer pico definido de reducción observado en la gráfica.
T red. ⁽²⁾ : Temperatura del pico de reducción más significativo observado en la gráfica.
* Preparaciones a partir de precursor Acetil Acetonato de Níquel

En la tabla 4.5 se listan las temperaturas de reducción obtenidas para todas y cada una de las corridas efectuadas, es decir, la tabla incluye información de reducción para muestras no consignadas en las gráficas, referente a pruebas complementarias realizadas sobre muestras de catalizador preparadas a partir de otro precursor.

En esta tabla se sintetizan los resultados mostrados en las figuras 4.3 y 4.4, así como los de una amplia variedad de preparaciones de catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ que fueron analizados bajo esta misma técnica. La información adicional que se presenta nos permitirá complementar ciertas apreciaciones expuestas en la discusión anterior.

Las muestras marcadas con un asterisco (*) corresponden a preparaciones de catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ vía mojado en exceso con cloroformo, a partir del precursor acetil acetonato de níquel con cargas metálicas de 1.0 y 5.0%; estas preparaciones muestran de manera consistente la existencia de un solo tipo de cristalito, independientemente del gas reductor empleado.

Los estudios de reducción a temperatura programada con hidrógeno H₂-TPR y con monóxido de carbono CO-TPR permiten establecer importantes criterios acerca del efecto que imprime el soporte a la estructura general del catalizador y a las interacciones metal-soporte. Una observación importante de mencionar es la diferencia en el comportamiento de la reducción con hidrógeno con respecto a la que se verifica con monóxido de carbono. En los resultados de H₂-TPR se muestra con mayor frecuencia la presencia de diversos tipos de cristalito, a través de los diferentes picos de reducción observados en nuestras preparaciones; esta situación es más patente en el caso de los catalizadores Ni/TiO₂. Asimismo, los resultados de CO-TPR presentan un comportamiento bastante anómalo en el caso del catalizador Ni/TiO₂ HI al 5.0% en peso. Por tanto, los experimentos de TPR -en coincidencia con los resultados de De Bokx y colaboradores^[26,27]- nos permiten establecer que los catalizadores de níquel soportados en alúmina exhiben una menor tendencia a sufrir interacciones fuertes metal-soporte con respecto a los que emplean titanía como vehículo.

4.3 Movilidad electroforética:

Como ya se ha comentado en el capítulo 2, la medición del punto de carga cero (ZPC) por medio de movilidad electroforética depende de la composición superficial en los catalizadores donde el metal activo se encuentra en estado oxidado, impregnado sobre el soporte^[73]. El valor de pH requerido para tener carga superficial neta igual a cero determina el punto de carga cero; este valor de pH, denominado punto isoeléctrico, nos permite establecer que la superficie está en el punto cero del potencial zeta (ζ), cuando se observa electroforéticamente una inversión de carga.

El potencial zeta se determina a partir de la movilidad de la muestra utilizando la ecuación de Helmholtz-Smolochowski

$$\zeta = 1.13 \times 10^5 EM (V_t / D_t) \quad 4.3.1$$

donde ζ es el potencial zeta (en milivolts), EM la movilidad electroforética (en micrones/seg-volt/cm), V_t es la viscosidad (en poises) y D_t es la constante dieléctrica del medio a una temperatura dada.

Para catalizadores Ni/TiO₂ reducidos y pasivados, preparados por las dos técnicas de impregnación (humedad incipiente y mojado en exceso) con precursor nitrato de níquel y con carga metálica de 5.0%, los resultados de pH y ζ se ajustan a una función polinomial con la que se interpola para conocer el pH cuando $\zeta = 0$, que se considera el ZPC o IEP de las muestras (figuras 4.5 y 4.6).

En cada una de las gráficas se presentan los resultados puntuales obtenidos del análisis de migración electroforética, así como su respectiva curva de interpolación, la cual permite una determinación más aproximada del punto

isoelectrico correspondiente a cada corrida. Los puntos discretos identificados con diferentes símbolos representan las mediciones realizadas para obtener la función de interpolación más aproximada al comportamiento real del sistema.

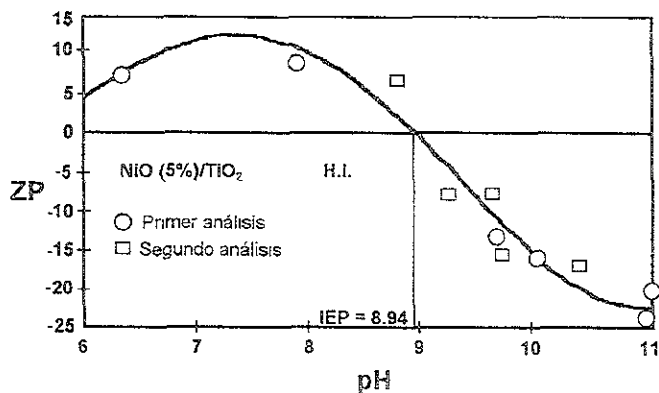


Figura 4.5.- Determinación del punto isoelectrico para catalizadores 5% Ni/TiO₂ preparados vía humedad incipiente

Para la preparación por humedad incipiente, figura 4.5, el valor interpolado de pH, correspondiente al punto de carga cero es de 8.94; mientras que en los catalizadores preparados vía mojado en exceso es de 9.22.

A partir de la determinación del punto isoelectrico para catalizadores Ni/TiO₂ con cargas metálicas de 3.0 y 5.0%, se calculó el cubrimiento superficial aparente (ASC), de acuerdo con el procedimiento sugerido en los trabajos de Gil-Llambias y colaboradores^[74]. Para efectos de comparación, se obtuvieron también los puntos isoelectricos de titania pura (TiO₂) y óxido de níquel (NiO). Los resultados se muestran en la tabla 4.6.

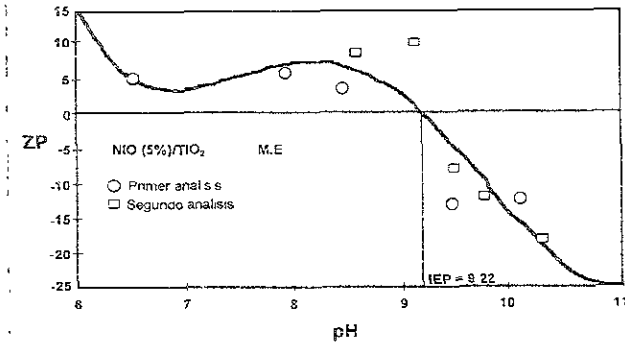


Figura 4.6.- Determinación del punto isoeléctrico para catalizadores 5% Ni/TiO₂ preparados vía mojado en exceso

El ZPC de las muestras que tienen más de una especie se calcula por medio de la ecuación:

$$ZPC = \sum (IEP)_j X_j \quad 4.3.2$$

donde X es la fracción molar y el subíndice j se refiere a cada especie. Para un catalizador soportado de un solo componente, esta expresión se convierte en:

$$ZPC = X_s (IEP)_s + X_m (IEP)_m \quad 4.3.3$$

donde los subíndices m y s representan al soporte y a la especie soportada, respectivamente y X a la fracción mol superficial.

El ASC se calcula de acuerdo con la ecuación

$$ASC = \frac{(IEP_s - ZPC) M_s^{-1}}{(M_m^{-1} - M_s^{-1})(ZPC - IEP_s) + (IEP_s - IEP_m) M_m^{-1}} \cdot 100 \quad 4.3.4$$

Tabla 4.6

Cubrimiento superficial aparente y punto isoelectrico para catalizadores de Ni/TiO₂

% en peso de níquel	Método de preparación	Punto isoelectrico (IEP)	Cubrimiento superficial (ASC)
0.0	-----	5.850	-----
3.0	M.E.	9.150	59.27%
5.0	M.E.	9.220	60.60%
3.0	H.I.	8.940	55.36%
5.0	H.I.	9.190	60.00%
NiO	-----	11.270	-----

Como se puede apreciar en la tabla, existe una gran similitud entre los puntos isoelectricos obtenidos, independientemente de la carga metálica y/o el método de impregnación, para catalizadores Ni/TiO₂. Consecuentemente, las evaluaciones del cubrimiento superficial aparente observan la misma tendencia (valores de ASC entre 55.0 y 60.0%); resultados que no ofrecen -por sí mismos- repercusiones originadas por la variación de técnicas de impregnación y/o cargas metálicas en los catalizadores preparados para este efecto.

4.4 Análisis Térmicos. Efecto del precursor:

Con el objeto de tener una referencia en términos del efecto que imprime el precursor, se practicaron análisis termogravimétrico y térmico diferencial a una serie de muestras (de 0.5 a 10.0 mg) de catalizadores frescos, preparados a partir de los dos precursores; nitrato (mediante las dos técnicas de impregnación) y acetyl acetato de níquel con cargas metálicas de 1.0 y 5.0%. Estos experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 20°C/min desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Los resultados típicos de termogravimetría se muestran en las figuras 4.7, 4.8, y 4.10;

mientras que las curvas de análisis térmico diferencial en las figuras 4.9 (A y B) y 4.11.

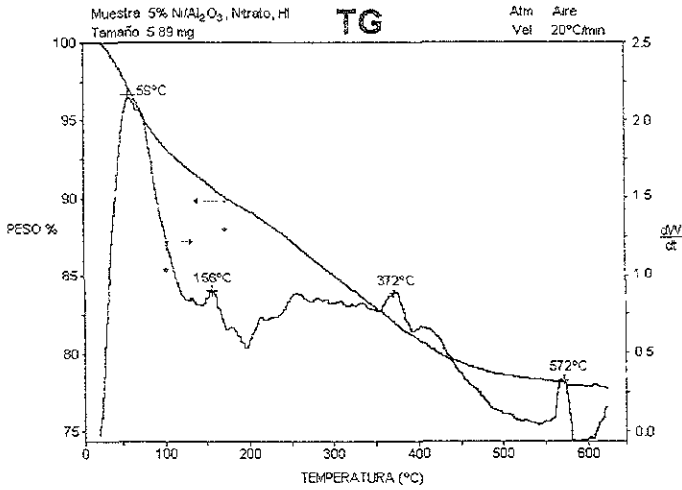


Figura 4.7.- Análisis TG para una muestra 5.0% Ni/ γ -Al₂O₃ preparada a partir de nitrato de níquel vía humedad incipiente

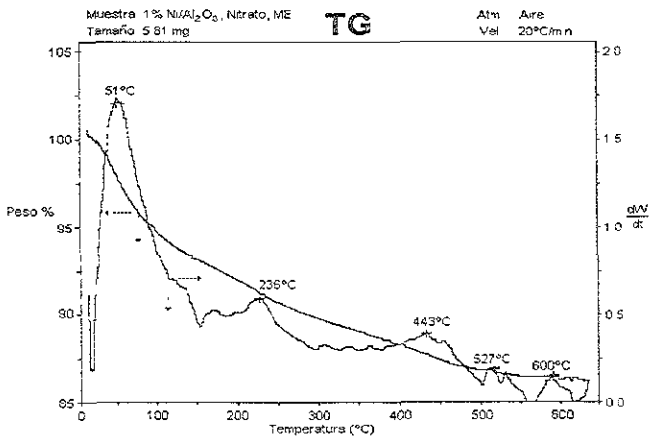
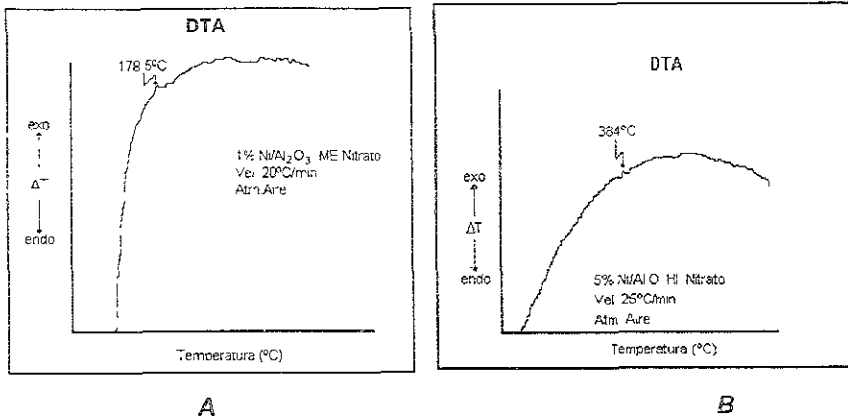


Figura 4.8.- Análisis TG para una muestra 1.0% Ni/ γ -Al₂O₃ preparada a partir de nitrato de níquel vía mojado en exceso



A **B**

Figura 4.9.- Análisis térmico diferencial (DTA) para muestras de catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃, preparadas a partir de:
A.- mojado en exceso. B.- humedad incipiente con precursor nitrato de níquel hexahidratado.

Las figuras 4.7 y 4.8, en donde se grafica la pérdida porcentual y la variación de masa con respecto al tiempo para catalizadores preparados a partir de nitrato de níquel mediante las técnicas de impregnación de humedad incipiente (HI) y mojado en exceso (ME), presentan un comportamiento en donde la marcada disminución de masa observada al principio del proceso corresponde a la evaporación del agua presente en la muestra.

Esta deshidratación se presenta a temperaturas próximas a 100°C, y representa la pérdida de masa más significativa, como lo ilustra el máximo en la curva de la primera derivada de temperatura con respecto al tiempo. La curva de variación de ofrece una mayor y más detallada cantidad de información en torno al comportamiento general del sistema.

En ambas figuras se observa, además del pico correspondiente a la deshidratación (59, 51 y 156°C), la existencia de picos relativamente comunes en

372°C y 236, 443°C y los máximos locales a 572°C y 527, 600°C se asocian con la pérdida de óxidos de nitrógeno, respectivamente.

Las curvas obtenidas a partir del análisis térmico diferencial (Fig. 4.9 A y B), correspondientes a las mismas muestras (Ni/ γ -Al₂O₃ preparado a partir del precursor nitrato de níquel y dos técnicas de impregnación) no presentan variaciones significativas entre sí. La evolución de las curvas de variación de temperatura (ΔT) es acorde con el calentamiento suministrado por el horno y solamente se observan ligeras deformaciones en el orden de los 178 y 384°C, atribuibles a cambios exotérmicos en ambos casos, las cuales se pueden asociar a la reacción del nitrato con el oxígeno del aire. De acuerdo con esta suposición, el níquel queda depositado en el soporte -en forma de óxido- con la misma distribución y tamaño de partícula que se obtuvo en la impregnación de sal metálica, excepto en los casos en que los incrementos substanciales de temperatura generen mecanismos de sinterización que pudiese modificarlos.

En la figura 4.10 se muestra el comportamiento termogravimétrico de los catalizadores preparados a partir de acetil acetato (AcAc). La curva TG de la 4.10 muestra un comportamiento característico de los procesos de descomposición en etapas múltiples. Esta curva no presenta ninguna variación a temperaturas menores de 100°C debido a la ausencia de agua en la preparación de este catalizador, pero sí muestra -en cambio- 2 máximos significativos a temperaturas de 190°C y 389°C; éstos picos representan la pérdida de masa por efecto de la descomposición del compuesto orgánico en presencia de oxígeno.

La descomposición del precursor orgánico nos permite suponer la posibilidad de que las reacciones verificadas en este catalizador involucran cierta pérdida de contenido metálico.

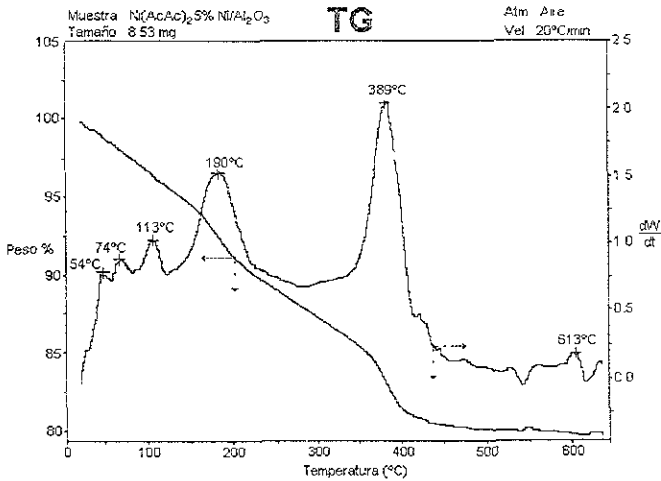


Figura 4.10.- Análisis TG para una muestra 5.0% Ni/γ-Al₂O₃ preparada a partir de acetil acetato de níquel

La curva de análisis térmico diferencial (DTA), correspondiente a la preparación de catalizadores a partir de acetil acetato de níquel (fig. 4.11), a pesar de observar una tendencia ligeramente aproximada a la del catalizador preparado con nitrato de níquel a humedad incipiente (fig. 4.9 B), muestra dos picos de reacción exotérmica significativos.

Las reacciones que éstos máximos indican, corresponden a los procesos de descomposición que sufre la sal metálica en presencia de oxígeno a temperaturas de 275°C y 411°C. Partiendo de que el método de impregnación del precursor orgánico se realizó a base de un solvente orgánico (cloroformo), el cual se estima que es totalmente eliminado en el proceso de secado. La presencia de reacción a baja temperatura es indicativa de posible reacción de la sal metálica (acompañada del metal mismo).

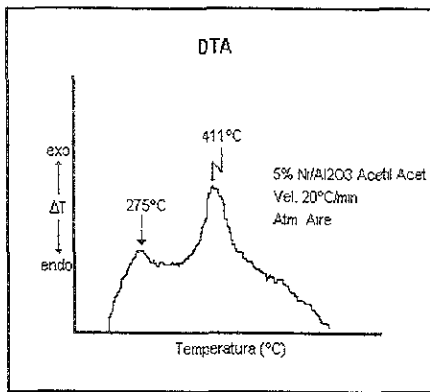



Figura 4.11.- Análisis térmico diferencial (DTA) para muestras de catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ preparadas a partir de acetil acetato de níquel.

En términos generales, la caracterización de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ frescos mediante técnicas de análisis térmicos (TG y DTA) nos permitió observar aspectos muy importantes en torno al efecto de los precursores empleados sobre la fijación del metal en el vehículo inerte. Los catalizadores preparados a partir del precursor orgánico, presentan tendencias atípicas (en relación con los preparados a partir de nitrato de níquel) que posiblemente influyen en detrimento de la deposición de cristalitas metálicas. La revisión de este tipo de efectos que modifican radicalmente el comportamiento del sistema nos condujo a establecer que el precursor nitrato de níquel tiene las características más adecuadas para la preparación de catalizadores de níquel, comparado con ~~las sales~~ acetil acetato de níquel. 

4.5 Espectroscopía de reflectancia difusa.

Efecto del método de impregnación:

Los métodos usuales de espectroscopía implican tanto la absorción como la dispersión de la luz, ambos fenómenos ocurren especialmente con materiales sólidos pulverizados, como los catalizadores soportados. El problema de separar la pérdida de intensidad causada por la dispersión de la causada por la absorción, fue resuelto por Kubelka y Munk, mediante el proceso de "reflectancia difusa". La radiación reflejada por los sólidos finamente pulverizados presenta dos componentes: una parte difusa, la radiación penetrante al interior de la capa que emerge a la superficie después de dispersarse varias veces, y una parte regular que aparece a partir de la reflexión en la superficie de los cristalitos.

Con el fin de evaluar el efecto que produce el método de impregnación sobre la estructura del catalizador Ni/ γ -Al₂O₃, las muestras preparadas a partir de las dos técnicas, humedad incipiente (HI) y mojado en exceso (ME) con precursor nitrato de níquel, previamente reducidas, pasivadas y pulverizadas finamente (malla 40), fueron sometidas a pruebas específicas de espectroscopía de reflectancia difusa en las regiones de longitud de onda ultravioleta y visible. Este tipo de análisis -que permite la observación de algunos rasgos estructurales del níquel soportado en alúmina- nos permitirá observar rasgos importantes acerca de la hipótesis establecida previamente en los experimentos de TPR con hidrógeno, acerca del comportamiento de los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ producidos en diversas condiciones de preparación.

El soporte no siempre resulta inerte con respecto al metal de transición, las interacciones entre el metal y el soporte pueden conducir a la formación final de compuestos. Una interacción poco drástica genera una simetría de coordinación

inducida por el soporte: octaédrica para MgO, tetraédrica para SiO₂ y ambas para Al₂O₃. En la determinación de las causas de estas interacciones, resulta muy difícil establecer si son debidas a la formación de compuestos en la capa superficial del soporte o al efecto mismo del soporte sobre el metal.

Es claro que los catalizadores soportados son materiales complicados, que presentan una serie de geometrías de coordinación -quizá simultáneamente- dependiendo del tipo de soporte, del complejo metálico inicial, de la carga metálica y del pretratamiento. El espectro de reflectancia difusa es generalmente complejo y en la mayoría de los casos solamente permite efectuar un análisis cualitativo en términos de geometrías de coordinación ideales. La literatura acerca del ión metálico de transición Ni²⁺ 3d refleja lo siguiente:

Cuando es tratado a temperaturas suficientemente altas, el Ni²⁺ forma, con MgO, soluciones sólidas de alta área superficial y de geometría de coordinación octaédrica; para Ni²⁺ en las capas superficiales se ha sugerido una coordinación piramidal cuadrada^[63].

Sobre sílica, las cargas bajas de Ni²⁺ (menores de 1%) calcinadas a 928°K generan un espectro tetraédrico bien definido así como una banda de transferencia de carga^[64]. La fase predominante en la superficie de la SiO₂ es el NiO, mientras que en presencia de un exceso de oxígeno se forma Ni³⁺.

Ambas bandas han sido observadas sobre silicoalúminas con alto contenido de SiO₂. En los casos de alto contenido de alúmina se pueden encontrar bandas tetraédrica y octaédrica de Ni²⁺, siendo las octaédricas indicadoras de la presencia de un spinel superficial^[65], el cual se forma sobre alúmina pura junto con una fase de NiO y es proporcional al área superficial

SECRET
NO REPRODUCIR
SIN PERMISO
DE LA COMISIÓN
NACIONAL DE ENERGÍA

Un espectro de reflectancia difusa típico del compuesto NiAl_2O_4 (aluminato de níquel) reportado en Abart y colaboradores^[86], muestra la existencia de una banda de manifestación predominante de la estructura octaédrica del níquel en la región de longitud de onda de 350-450 nm, el pico máximo se encuentra en los 405 nm de longitud de onda. Por otra parte, el níquel tetraédrico se encuentra -en proporción marcadamente menor- en 575 y 612 nm. La presencia de níquel octaédricamente coordinado acusa una mayor formación de aluminato de níquel, lo que permite asumir la presencia de fuertes interacciones metal-soporte.

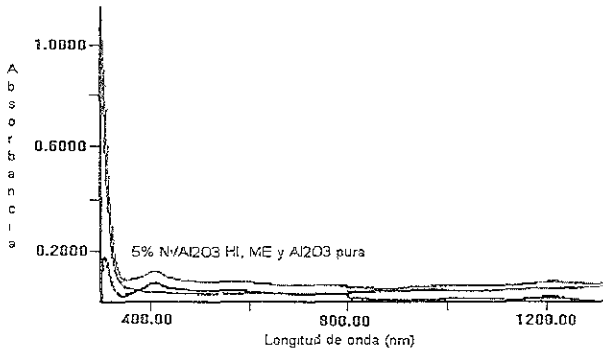


Figura 4.12.- Espectro de reflectancia difusa para catalizadores 5.0% Ni/Al₂O₃ preparados vía humedad incipiente, mojado en exceso y alúmina pura.

La figura 4.12 muestra el espectro de reflectancia difusa en el intervalo de longitud de onda de 300 a 1200 nm., para muestras de catalizador 5.0% Ni/Al₂O₃ preparados vía humedad incipiente (HI) y mojado en exceso (ME), comparados con el espectro de alúmina pura. En esta gráfica se puede apreciar la presencia de picos marcados en los 400 nm., así como pequeñas fluctuaciones en los 600 nm., para las curvas de los catalizadores que el espectro de la alúmina pura no presenta.

En la figura 4.13 se presenta un acercamiento, ahora conteniendo muestras de catalizador con carga metálica de 1.0, 5.0 y 10.0%, preparado mediante las dos técnicas de impregnación (HI y ME). En esta figura se observan características muy importantes acerca de las diferentes de estructuras que se producen en el metal cuando se modifica la técnica de impregnación. A saber, los espectros correspondientes a las preparaciones ME presentan picos en los 400 nm., lo que nos permite inferir la presencia de la estructura octaédrica de níquel.

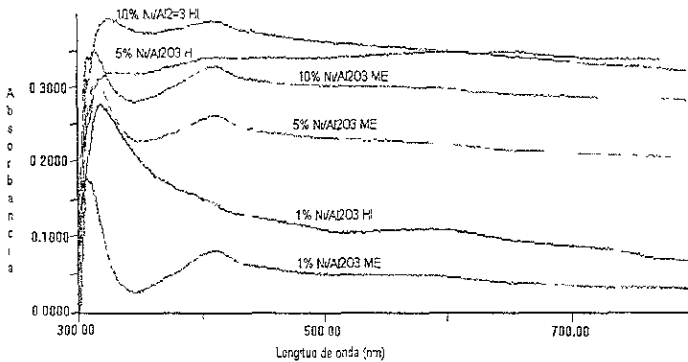


Figura 4.13.- Espectro de reflectancia difusa para catalizadores 1.0, 5.0 y 10.0% Ni/Al₂O₃ preparados vía humedad incipiente y mojado en exceso.

Esta hipótesis se puede observar de manera más clara en la figura 4.14, en donde se muestra que la deposición del metal vía mojado en exceso favorece la formación de estructuras octaédricas del níquel, al presentar picos significativos (para las tres cargas metálicas) alrededor de los 405 nm.

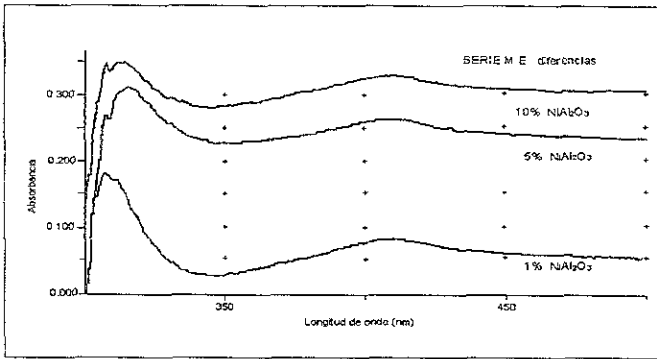


Figura 4.14.- Gráficas de espectroscopía de reflectancia difusa para catalizadores Ni/γ-Al₂O₃ preparados vía mojado en exceso

Por otra parte, el espectro de reflectancia difusa UV/VIS obtenido para las muestras preparadas vía humedad incipiente que se observa en la figura 4.14, presenta picos en los 600 nm, que corresponden a una coordinación tetraédrica; así como otros picos significativamente menores (para cargas metálicas de 5.0 y 10.0%) alrededor de los 378 nm de longitud de onda, lo que es observado con mayor precisión en la figura 4.15.

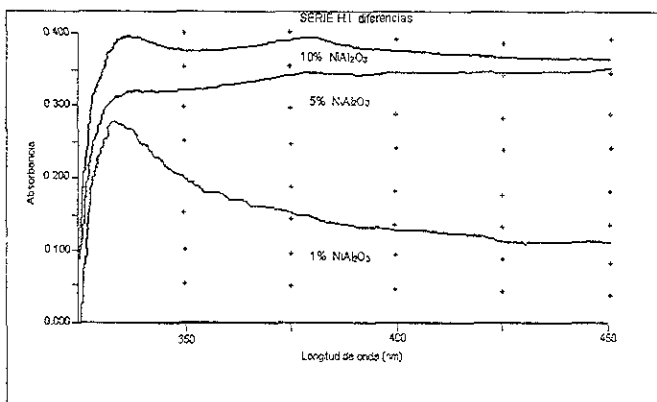


Figura 4.15.- Gráficas de espectroscopía de reflectancia difusa para catalizadores Ni/γ-Al₂O₃ preparados vía humedad incipiente

La comparación entre estas figuras y el espectro de referencia^[86] permite establecer que los catalizadores impregnados a través de la técnica de mojado en exceso, muestran una mayor presencia de níquel octaédrico, lo que significa una mayor incidencia de interacciones metal-soporte, respecto a los catalizadores impregnados por humedad incipiente.

4.6 Difracción de rayos X.

Determinación de tamaño y distribución de partícula:

Los trabajos de Schwarz^[22] y Kramer-André^[87] han demostrado que la cristalinidad de partículas metálicas soportadas se puede observar a través de la intensidad de su patrón de difracción de rayos X (XRD). Asimismo, se considera que la mayoría de las propiedades importantes de los óxidos sólidos se relacionan directamente con las características estructurales que conforman su cristalinidad y, por tanto, encontramos frecuentemente que es deseable conocer una medida de la intensidad de difracción de rayos X con el fin de disponer de una mayor cantidad de herramientas analíticas para establecer criterios más adecuados en las propiedades de los catalizadores.

Los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ preparados con precursor nitrato de níquel vía humedad incipiente y mojado en exceso con cargas metálicas de 1.0, 5.0 y 10.0% y reducidos a 500°C, se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X. Para efectos de comparación, se realizó también la difracción de los catalizadores reducidos a 800°C (con carga metálica de 10.0%) obtenidos a partir de los experimentos de reducción a temperatura programada y de la alúmina pura empleada en la preparación de todos nuestros catalizadores. Las gráficas de medición del patrón de XRD evidencian algunas de las dificultades experimentales que enfrentamos en la determinación del tamaño promedio de

cristalito mediante ésta técnica debido a la interferencia del soporte y/o al tamaño de partícula.

Al observar la forma y características de las gráficas de difracción de rayos X obtenidas para nuestros catalizadores, se puede observar que es imposible verificar una cuantificación del tamaño de partícula, por esta razón se desarrolla solamente una discusión cualitativa a partir de esta información, la cual nos proporcionará una referencia adecuada además de suministrarnos ciertas características en relación a la estructura hipotética de nuestros catalizadores.

Estas figuras presentan los perfiles comparativos de difracción de rayos X para alúmina pura y para los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ preparados vía humedad incipiente y mojado en exceso, respectivamente, con precursor nitrato de níquel. En orden descendente se observa el patrón de difracción de la alúmina pura, posteriormente la curva correspondiente al catalizador reducido a 800°C y, por último, las muestras de catalizadores reducidos a 500°C con cargas metálicas de 10.0, 5.0 y 1.0%, en orden descendente.

Como se puede observar en la figura 4.16, el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la alúmina pura presenta picos característicos en los valores 2θ aproximados de 37, 45 y 68.

Dado que las gráficas comparativas de difracción de rayos X (figuras 4.16 y 4.17) para catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ preparados por las dos técnicas de impregnación (humedad incipiente y mojado en exceso, respectivamente) no muestran diferencias relevantes entre sí, esta revisión tiene la misma validez para ambas. En principio, para las muestras reducidas a 500°C, el patrón de difracción no presenta alguna forma de identificación de la presencia de partículas de

níquel. De acuerdo con Bosch^[88], esta irregularidad se puede atribuir a dos razones básicamente: los cristalitas formados en el catalizador son demasiado pequeños, de orden menor a 60 Å; o bien a la presencia de fuertes interacciones que favorezcan una integración física del metal con la superficie del soporte.

Partiendo del hecho que un catalizador reducido a una mayor temperatura puede presentar algún efecto de sinterización del metal contenido, se realizaron pruebas de difracción para las muestras reducidas a 800°C (obtenidas de los experimentos de reducción a temperatura programada). En las curvas resultantes de este análisis se puede apreciar la presencia de una fase cristalina en el ángulo $2\theta = 52^\circ$, correspondiente a níquel metálico^[88]. Esta observación, si bien no permite establecer definitivamente la razón de la ausencia aparente de manifestación de la fase cristalina en el espectro de difracción de rayos X para catalizadores reducidos a 500°C; es decir, no permite asegurar que las irregularidades presentes en el espectro de difracción se deban a la presencia de fuertes interacciones metal-soporte, si permite la suposición de que la preparación de nuestro catalizador presenta tamaño de partícula menor de 60 Å.

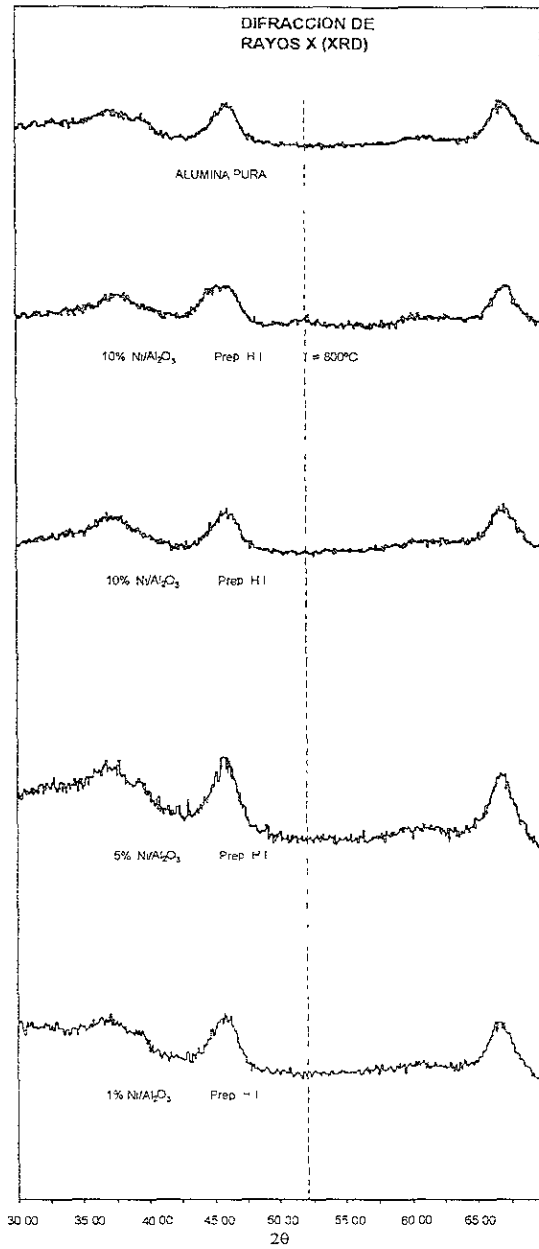


Figura 4.16.- Patrón de difracción de rayos X (preparación: humedad incipiente)

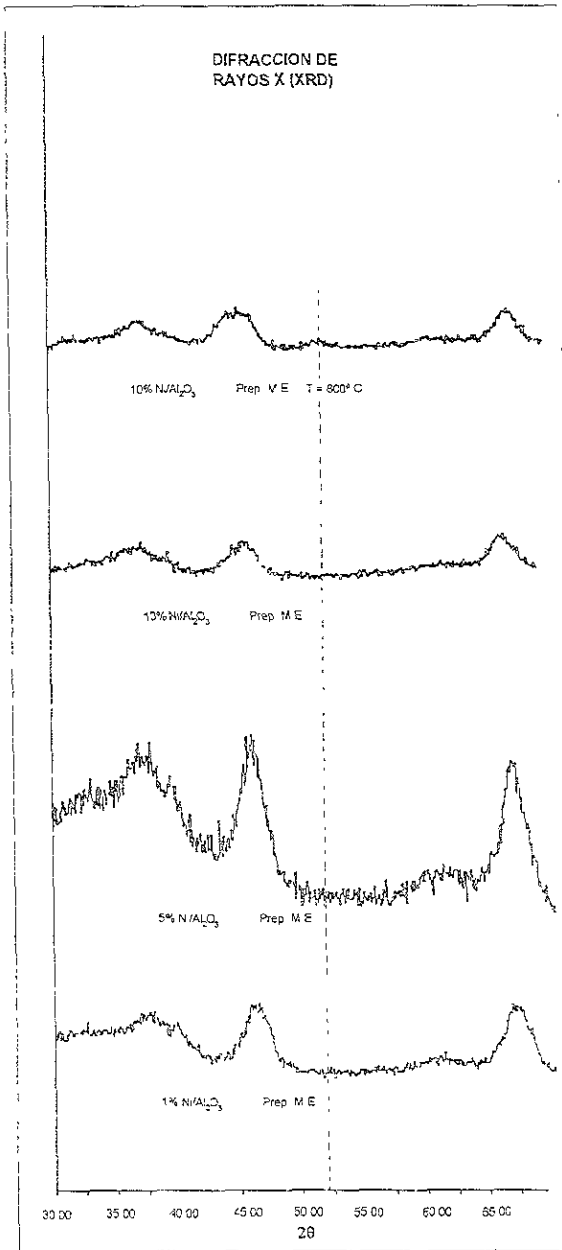


Figura 4.17.- Patrón de difracción de rayos X (preparación: mojada en exceso)

CONCLUSIONES

El tamaño y dispersión de partícula metálica, así como la naturaleza de las interacciones entre el metal y el soporte^[40,87] constituyen aspectos muy importantes en catálisis heterogénea. Los catalizadores en donde la interacción es más sustancial y presentan fuertes interacciones metal-soporte muestran características inusuales que van desde la disminución del área superficial hasta la ausencia total de quimisorción de O₂ y CO.

En el presente trabajo hemos desarrollado un equipo dinámico de quimisorción de moléculas sonda, cuyo comportamiento y resultados obtenidos se han complementado con una serie de estudios tendientes a investigar el efecto de las variables de preparación de catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni/TiO₂, sobre su conformación y estructura. Este estudio revela que las modificaciones en precursor, soporte, método de impregnación de la sal y carga metálica, se traducen como alteraciones en el comportamiento del catalizador.

Limitando nuestro análisis a catalizadores con cargas metálicas de 3% en peso y mayores, de los datos reportados en quimisorción, una tendencia es obvia:

*la adsorción química de O₂ y CO se incrementa
proporcionalmente a la carga metálica.*

La coincidencia existente en la determinación del tamaño de partícula metálica mediante la adsorción de oxígeno y la estimación que se origina a partir de los resultados de difracción de rayos X, nos indica que la relación atómica entre el oxígeno y el níquel es unitaria para adsorción de oxígeno en catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃.

Con base en los resultados de quimisorción, esta estequiometría es válida aparentemente para cargas mayores o igual a 3% de níquel y dispersiones de 15% a 50%. Entonces, la quimisorción de O₂ a 50°C a través de un método dinámico es recomendable como una técnica cuantitativa para medición de área superficial del níquel en catalizadores soportados en alúmina. Sin embargo, es necesario recomendar precaución al extrapolar estos resultados para catalizadores con cargas de níquel menores de 3% o para catalizadores soportados en otros vehículos –titania, por ejemplo- en donde las interacciones metal-soporte puedan inducir cambios en la estequiometría de adsorción.

Es decir, los resultados sugieren la estequiometría de adsorción O/Ni_s = 1, válida para cargas metálicas mayores o igual a 3%, debido a que los cálculos de adsorción y dispersión de O₂ para catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ con carga metálica menor de 3% resultan inesperadamente bajos.

Los resultados obtenidos en la aplicación de las técnicas de quimisorción de moléculas sonda (O₂ y CO) así como los de reducción a temperatura programada y espectroscopía de reflectancia difusa, nos permiten establecer que, a pesar de que la preparación de catalizadores por el método de mojado en exceso favorece la dispersión metálica y la distribución de tamaño de partícula (comparada con las obtenidas por Bartholomew, *et al*^[24] mediante otras técnicas),

exhibe un sensible incremento en la formación de níquel octaédrico, lo que sugiere una mayor presencia de fuertes interacciones metal-soporte^[36].

Por otra parte, los estudios de análisis térmicos arrojaron resultados importantes en cuanto a la selección de precursor metálico. Los resultados obtenidos en catalizadores preparados a partir de nitrato de níquel hexahidratado muestran curvas características que presentan una considerable disminución de masa en el intervalo de temperatura ambiente hasta 100°C, atribuible a la deshidratación que sufre la muestra al ser calentada. En las preparaciones con precursor acetil acetato de níquel, se pueden observar pérdidas diversas de masa que indican la posibilidad de ocurrencia de reacciones de descomposición

El análisis de migración electroforética para determinación del cubrimiento superficial aparente, no presenta alguna aportación diferente o significativa, en la dirección de las conclusiones previamente expresadas, por lo que consideramos que esta técnica no es sensible para la caracterización de este tipo de catalizadores.

En resumen, las conclusiones más importantes del presente trabajo se pueden englobar en los términos siguientes:

- La técnica de quimisorción de oxígeno en procesos dinámicos es recomendable para la determinación del área metálica superficial de catalizadores de níquel soportados en alúmina para concentraciones mayores o iguales a 3%.

- Para concentraciones metálicas menores del 3%, se considera que existen fuertes interacciones metal-soporte, las cuales permiten la formación de otras entidades y disminuyen la capacidad de generación de sitios metálicos activos.
- El precursor que proporciona una mejor impregnación del metal en el soporte es el Nitrato de Níquel.
- El método de impregnación por mojado en exceso garantiza mejor dispersión del metal y distribución de tamaño de partícula, pero presenta una mayor incidencia de interacciones metal-soporte fuertes, con la consecuente reducción del área metálica disponible.
- La migración electroforética no es una técnica sensible para este tipo de caracterizaciones y, como tal, no aporta más elementos que los discutidos en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Saint-Just, J., *et al*, Mundo Científico, No. 105, Vol. 10, (1991)
- 2) Hoang Van, C., *et al*, Applied Catal., 46, 281 (1989)
- 3) Sinfelt, J.H., Advan. Chem. Eng., 5, 37 (1964)
- 4) Dorling, T.A., Warren Springs Lab., LR 145 (CA) (1971)
- 5) Whyte, T.E. Jr., Catal. Rev., 8, 117 (1973)
- 6) Farrauto, R.J., AIChE Symp. Ser., 70, 143 (1974)
- 7) Mustard D.G. & Bartholomew, C.H., J. Catal., 67, 186 (1981)
- 8) Van Hardeveld, F. & Van Montfoort, A., Surface Sci., 4, 396 (1966)
- 9) Van Hardeveld, F. & Hartog, F., Advan. Catal., 22, 75 (1972)
- 10) Richardson, J.T. & Dubus, R.J., J. Catal., 54, 207 (1978)
- 11) Primei, M., Daimon, J.A. & Martin, G.A., J. Catal., 46, 25 (1977)
- 12) Vannice, M.A. & Garten, R.L., J. Catal., 56, 236 (1979)
- 13) Schwarz, J.A. & Huang, Y.J., Applied Catal., 30, 239 (1987)
- 14) Schwarz, J.A. & Huang, Y.J., Applied Catal., 30, 255 (1987)
- 15) Schwarz, J.A. & Huang, Y.J., Applied Catal., 32, 45 (1987)
- 16) Schwarz, J.A. & Huang, Y.J., Applied Catal., 32, 59 (1987)
- 17) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 36, 163 (1988)
- 18) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 36, 177 (1988)
- 19) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 36, 229 (1988)
- 20) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 51, 223 (1989)
- 21) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 55, 137 (1989)
- 22) Schwarz, J.A., *et al*, Applied Catal., 73, 289 (1991)
- 23) Viveros-García, T., PhD. Thesis., Imperial College, London
- 24) Bartholomew, C.H. & Farrauto, R.J., J. Catal., 45, 41 (1976)
- 25) Chen, S.L., *et al*, Applied Catal., 73, 289 (1991)
- 26) De Bokx, P.K., Wassenberg, W.B.A. & Geus, J.W., J. Catal., 104, 86 (1987)
- 27) De Bokx, P.K., *et al*, J. Catal., 96, 468 (1985)
- 28) Mieth, J.A., Huang, Y.J. & Schwarz, J.A., J. Colloid Interface Sci., 123, 366 (1988)

- 29) Huang, Y.J., Barrett, B.T. & Schwarz, J.A., *Applied Catal.*, 24, 241 (1986)
- 30) Mieth, J.A. & Schwarz, J.A., *J. Catal.*, 118, 203 (1989)
- 31) Cady, H.H. & Connick, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2646 (1958)
- 32) Baes, C.F. & Mesmer, R.E., "The Hydrolysis Cations", Wiley, New York (1976)
- 33) Huang, Y.J., PhD. Dissertation, Syracuse Univ., New York (1986)
- 34) Kobayashi, M. & Shirasaki, T., *J. Catal.*, 28, 289 (1973)
- 35) Vannice, M.A., *J. Catal.*, 37, 449 (1975)
- 36) Dalla-Betta R.A., *J. Catal.*, 34, 57 (1974)
- 37) Guerra, C.R. & Schulman, J.A., *Surface Sci.*, 7, 229 (1967)
- 38) Buyanova, N.E., *et al*, *Kinet. Catal.*, 13, 1364 (1972)
- 39) Tauster, S.J., Fung, S.L. & Garten, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978)
- 40) Tauster, S.J., Fung, S.L., Baker, R.T.K & Horsley, J.A., *Science*, 211, 4478 (1981)
- 41) Fleisch, T.H., Hicks, R.F. & Bell, A.T., *J. Catal.*, 87, 398 (1984)
- 42) Hicks, R.F., Yen, Q.J. & Bell, A.T., *J. Catal.*, 89, 498 (1984)
- 43) Kunimori, K., *et al*, *J. Catal.*, 79, 185 (1985)
- 44) Tsai, W., Schwarz, J.A. & Driscoll, C.T., *J. Catal.*, 78, 88 (1982)
- 45) Bartholomew, C.H. & Pannell, R.B., *J. Catal.*, 65, 390 (1980)
- 46) Ozdogan, S.Z., Gochis, P.D. & Falconer, J.L., *J. Catal.*, 83, 257 (1983)
- 47) Fujimoto, K., Kameyama, M. & Kunugi, T., *J. Catal.*, 61, 7 (1980)
- 48) Raupp, G.B. & Dumesic, J.A., *J. Catal.*, 95, 587 (1985)
- 49) Bond, G.C., "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications", Clarendon Press Oxford (1987)
- 50) Anderson, J.R., "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press New York (1975)
- 51) Acres, G.J.K., *et al*, "The Design and Preparation of Supported Catalysts", *Specialist Periodical Reports, Catalysis* 4, 1 (1981)
- 52) Bond, G.C. & Burch, R., "Strong Metal-Support Interactions", *Specialist Periodical Reports, Catalysis* 6, 27 (1983)
- 53) Delannay, F. (editor) "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Dekker, New York (1984)
- 54) Sittig, M., "Handbook of Catalyst Manufacture". Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey (1978)

- 55) Peterson, R.J., "Hydrogenation Catalysts", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey (1977)
- 56) Anderson, J.R. (Editor), "Chemisorption and Reactions on Metallic Films", Vol. 2, Academic Press, New York (1971)
- 57) Bond, G.C., "Catalysis by Metals", Academic Press, New York (1962)
- 58) Augustine, R.L., "Catalytic Hydrogenation", Arnold, London & Dekker New York (1950)
- 59) Freifelder, M., "Practical Catalytic Hydrogenation", Wiley Interscience, New York (1971)
- 60) Rylander, P.N., "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York (1967)
- 61) Satterfield, C.N., "Mass-Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Cambridge Mass. (1970)
- 62) Dowden, D.A., I. Chem. E. Symp. Ser.. No. 27, Inst. Chem. Eng., London (1968)
- 63) Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc. Graw Hill. New York (1980)
- 64) Oudar, J., "Physics and Chemistry of surfaces". Blackie, Glasgow (1975)
- 65) Gregg, S.J. & Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area & Porosity" (2nd. Ed.), Academic Press, London (1982)
- 66) Wedler, G., (Translated by Klemperer, D.F.), "Chemisorption: an experimental approach", Butterworths. London (1976)
- 67) Clark, A., "The Chemisorptive Bond: Basic Concepts", Academic Press New York (1974)
- 68) Holm, V.C.F. & Clark, A., J. Catal., 11, 305 (1968)
- 69) Klug, A.P. & Alexander, L.E., "X-Ray Diffraction Procedures", Wiley Interscience, New York (1974)
- 70) Cohen, J.B. & Schwartz, L., "Diffraction from Materials", Academic Press, New York (1977)
- 71) Cullity B.D., "Elements of X-Ray Diffraction" Addison-Wesley, Reading. Mass. (1978)
- 72) Schultz, J.M., "Diffraction for Material Scientists", Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey (1982)
- 73) Parks, G.A., Chem. Rev., 65, 177 (1965)

- 74) Gil-Llambias, F.J. & Escudey-Castro, A.M., *Chem. Commun.*, 478 (1982)
- 75) Arzamora, L.A., *et al*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77, 665 (1981)
- 76) Bartholomew, C.H., PhD dissertation, Stanford University, Quarterly progress report to ERDA, FE-1790-1 (1975)
- 77) Xuan-Zhen, J., Hayden, T.F. & Dumesic, J.A., *J. Catal.*, 83, 168 (1983)
- 78) Richardson, J.T. & Cale, T.S., *J. Catal.*, 102, 419 (1986)
- 79) Charcossett, H & Delmon, B., *Ind. Chim. Belg.*, 38, 481 (1973)
- 80) Lee, P.I. & Schwarz, J.A., *J. Catal.*, 73, 272 (1982)
- 81) Roman, A & Delmon, B., *C. R. Acad. Sci. París*, t273, 1310 (1971)
- 82) Ruchenstein, E. & Pulvermacher, B., *J. Catal.*, 29, 224 (1973)
- 83) Hagan, A. P., Lofthouse, F. S., Stone, F. S. & Trevethan, M. A., "In preparation of catalysts" II Elsevier Scientific, New York, 1979.
- 84) Kaverinskii, V. A., Borokov, V.Y., Shvets, V. A. & Kazanskii, V. B., *Kinet. Katal.*, 15, 819 (1974)
- 85) Houalla, M. & Delmon, B., *J. Phys. Chem.*, 84, 2194 (1980)
- 86) Abart, J. *et al*, *Appl. Catal.*, 2, 155-176, (1982)
- 87) Kramer, R. & André, M., *J. Catal.*, 58, 287 (1979)
- 88) Bosch, P., Comunicación personal, (1993)