

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS
DE NÍQUEL (II) Y HIERRO (III) PARA LA DESHIDROGENACIÓN
OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICA

ELABORADO POR

MARIO MARTIN HURTADO COTILLO

ASESOR

Dr. GINO PICASSO ESCOBAR

LIMA-PERÚ

2016

“Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de $\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_x$ para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

Dedicatoria

Este trabajo le dedico a mi familia que siempre me ha apoyado para poder culminarla.

Agradecimientos

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

1. A Dios por estar siempre con mi familia en todos los momentos difíciles y felices.
2. A mi abuela de parte de mi madre Clemencia Molina Duran que siempre me apoyó desde mis estudios de secundaria hasta ahora que siempre me anima a seguir continuando con mi desarrollo profesional. Además, a mi madre Magda Cotillo Molina, mis hermanos Jeffersson Hurtado Cotillo, Gabriel Broncano Cotillo, Carlos Broncano Cotillo y Guadalupe Broncano Cotillo. Como parte de mi familia quiero agradecer a la mujer que amo mucho de todo corazón y que siempre me apoyó para que este trabajo pueda finalizarse a Liz Verónica Pérez Tomas.
3. A mi asesor Dr. Gino Picasso por su exigencia permitiendo que yo continuara con el trabajo de mi tesis hasta finalizarla.
4. A mis compañeros de trabajo en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica por su colaboración incondicional en la parte experimental.
5. Agradezco al proyecto N° 229-FINCYT-IA-2013, del Fondo de Innovación de Ciencia y Tecnología (FINCYT), al Instituto General de Investigación (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante los años 2013-2014. Además, una mención especial a la Dra. María Alicia Ulla, Dr. Juan Pablo Bortolozzi y la Lic. Paula Brussino del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química –UNL Santa Fe, Argentina, por la estancia de investigación concedida a Mario Martin Hurtado Cotillo.

Resumen

Catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ ($a=0,5$ a $0,9$) se prepararon por coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio KOH 1M (pH variable de ~ 2 hasta 12) para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano y se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (Método BET), reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- H_2), desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD- NH_3) y espectroscopia láser Raman (LRS). La reacción ODH del etano se realizó en un reactor de lecho fijo de cuarzo para una relación constante W/F (tiempo de contacto) de 0.48 g.s/mL con flujo total de 50 mL/min de la alimentación de los gases y la masa del catalizador fue de 400 mg con tamaño de partícula de 150 μm . La introducción del Fe^{+3} (0.64 Å) al NiO (0.72 Å) aminoró el parámetro de la red cristalina inicial de los catalizadores $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ sin embargo la introducción del Ni^{2+} a la espinela $NiFe_2O_4$ produjo la disminución de la intensidad del NiO en el catalizador $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ que se verificó por el análisis XRD y que condujo a un aumento drástico de la superficie específica (método BET), menor tamaño de poro (método BJH) y de la cristalita (ecuación de Scherrer), respecto a los óxidos simples. El rango de temperatura de la reacción de ODH fue desde 250 hasta 400°C y la relación etano/ $O_2=1/1$. Tanto la conversión y selectividad fueron calculados en base al balance de carbonos. La conversión de etano de las muestras mixtas y simples varió desde 37 hasta 50% a 400°C, el catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ mostró mayor conversión del etano. La selectividad a etileno mejoró sustancialmente en el rango de temperaturas de 250 a 400°C considerando que el etileno y el CO_2 fueron los únicos productos detectados en todas las muestras. La máxima selectividad a etileno fue de 84% que se obtuvo con $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a 300°C como consecuencia de una acción conjunta de la mayor superficie que las muestras simples, la tendencia de disminuir su temperatura de reducción al aumentar la composición de níquel en las muestras mixtas y presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas, cuya detección fue confirmada por los espectros láser Raman.

Abstract

Catalysts based on mixed oxide of type Ni_aFe_{1-a}O₄ ($a=0,5$ a $0,9$) were prepared by coprecipitation using potassium hydroxide 1M KOH (pH variable ~2 to 12) as precipitating agent for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N₂ (BET's method), temperature programmed reduction with hydrogen (TPR-H₂), temperature programmed desorption with ammonia (TPD-NH₃) and laser Raman spectroscopy (LRS). The ODH of ethane has been performed in a fixed-bed quartz reactor for a constant W/F (contact time) ratio of 0.48 g.s/mL. The introduction of Fe⁺³ (0.64 Å) into NiO (0.72 Å) framework allowed to decrease initial crystal parameter cell of the catalysts Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_x and Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_x, however, the introduction of Ni²⁺ into NiFe₂O₄ the intensity decreased nickel oxide which was verified by XRD analysis and led to a drastic improvement of specific surface (BET's method), lower pore size (BJH's method) and crystallite (Scherrer's equation), in relation with simple samples. For the activity determination of the activity of the catalysts as a function of temperature, the weight of the sample was 0.4 g and its particle size was 150µm and the total flow was 50 mL/min. The catalytic activity of the Ni_aFe_{1-a}O_x mixed oxide catalysts in the ODH reaction was explored under steady state conditions between 250-400°C and C₂H₆/O₂=1/1 ratio. Furthermore, the ethane/ethene conversion and selectivity to the reaction were calculated on a carbon basis. Closure of the carbon mass balance was ±5%. The selectivity improved drastically at temperatures ranging from 250 to 400°C, taking into count that CO₂ and ethylene were the final products. The maximum selectivity to ethylene was 84% which was obtained with Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_x at 300 °C as a probably consequence of multifactor contribution of higher surface area in relation to simple samples, major tendency to decrease the reduction temperature with the enrichment of nickel in the mixed composition and the presence of spinel species in crystal structures which were detected by LRS.

Prólogo

En la presente trabajo de tesis para obtener el Título Profesional de Química titulado “Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno” se realizó el estudio de la preparación, caracterización y evaluación catalítica en la reacción oxidativa del etano (ODH) para obtener selectivamente etileno en un reactor de lecho fijo de cuarzo, utilizando catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III). La tesis se dividió en 4 capítulos fundamentales: el primer capítulo hace referencia a la problemática del gas natural de Camisea como fuente de alimentación para la producción de etileno mediante la reacción oxidativa del etano a etileno utilizando catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni—Me (Me=Fe, Ta, Ti, Ga, Ce, Nb, W, etc.) Además de las condiciones del reactor de lecho fijo de cuarzo.

En los capítulos 2 y 3 fundamentalmente explican la preparación, caracterización y evaluación catalítica y selectividad de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni (II) y Fe (III) donde se encontraron las condiciones adecuadas para favorecer la formación de etileno en la reacción ODH del etano, como el flujo de alimentación, masa y tamaño de las partículas del catalizador. En el catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ se obtuvo una mejor conversión y selectividad respecto a las demás catalizadores debido a que presenta baja acidez por unidad de área superficial así como por la formación de la fase espinela ($NiFe_2O_4$) dispersa en la fase del NiO, confirmada por los difractogramas de rayos X y los espectros láser Raman.

Por último, el capítulo 4 considera las conclusiones y recomendaciones del trabajo donde se ha destacado el catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$ que presentó una mejor conversión y selectividad a etileno, respecto a los demás. Además las referencias bibliográficas se tomaron artículos de revistas científicas indexadas entre los años 2000 hasta el actual 2016. En los anexos se muestran los cromatogramas de las evaluaciones catalíticas y de la selectividad del catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$.

Índice general

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Prólogo	vi
Capítulo 1: Introducción	1
1 Planteamiento, objetivos y metodología.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Metodología.....	3
2 Tecnologías para la obtención de etileno.....	4
2.1 Craqueo con vapor de etano.....	4
2.2 Pirólisis del metano.....	6
3 Deshidrogenación oxidativa del etano.....	8
4 Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano.....	9
5 Reactor de lecho fijo.....	11
6 Etileno.....	12
7 Los óxidos de níquel (II) y hierro (III).....	15
7.1 Óxido de níquel (II).....	15
7.2 Óxido de hierro (III).....	16
7.3 Espinela de NiFe ₂ O ₄	17
Capítulo 2: Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano	18
1 Introducción.....	18
2 Experimental.....	19
2.1 Preparación.....	19
2.2 Caracterización.....	21
2.2.1 Difracción de rayos (XRD).....	21
2.2.2 Sorción de N ₂ (Método BET).....	21

2.2.3	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	22
2.2.4	Desorción a temperatura programada con NH ₃ (TPD-NH ₃).....	23
2.2.5	Espectroscopia láser Raman (LRS).....	24
3	Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano...	25
4	Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH.....	27
4.1	Equipos.....	28
4.2	Curvas de calibración.....	29
5	Relación W/F o tiempo de contacto.....	38
	Capítulo 3: Resultados y discusión.....	40
1	Caracterización de los catalizadores.....	40
1.1	Difracción de rayos (XRD).....	40
1.2	Sorción de N ₂ (Método BET).....	43
1.3	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	46
1.4	Desorción a temperatura programada con NH ₃ (TPD-NH ₃)...	49
1.5	Espectroscopia láser Raman (LRS).....	51
2	Actividad catalítica en la reacción de ODH.....	53
	Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones.....	56
1	Conclusiones.....	56
2	Recomendaciones.....	57
	Referencias bibliográficas.....	58
	Anexos.....	62
A.1	Cromatogramas de la calibración de los estándares de C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ y CO ₂	63
A.2	Cromatogramas de la muestra Ni _{0.8} Fe _{0.2} O _x a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.....	66
A.3	Cromatogramas de la muestra Ni _{0.8} Fe _{0.2} O _x a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.....	68
A.4	Cromatogramas del C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ y CO ₂ utilizando la TCD y FID de la muestra Ni _{0.8} Fe _{0.2} O _x	71

A.5	Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.....	72
A.6	Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016 Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ para la deshidrogenación oxidativa del etano”.....	73

Índice de tablas

Tabla 1.1	<i>Energías de enlaces típicos.....</i>	8
Tabla 1.2	<i>Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a eteno utilizando catalizadores basados en óxidos de níquel.....</i>	10
Tabla 1.3	<i>La producción de productos químicos orgánicos en 2010 en miles de toneladas métricas.....</i>	13
Tabla 2.1	<i>Preparación de óxidos mixtos de $Ni_aFe_{1-a}O_x$.....</i>	19
Tabla 2.2	<i>Concentraciones de los gases estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	29
Tabla 2.3	<i>Resultados de la curva de calibración del gas etano usando los detectores TCD y FID.....</i>	30
Tabla 2.4	<i>Resultados de la curva de calibración del gas etileno usando los detectores TCD y FID.....</i>	31
Tabla 2.5	<i>Resultados de la curva de calibración del gas dióxido de carbono usando el detector TCD.....</i>	32
Tabla 2.6	<i>Resultados para la calibración del TPR-H_2.....</i>	36
Tabla 2.7	<i>Resultados para la calibración del TPD-NH_3.....</i>	38
Tabla 3.1	<i>Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas $Ni_aFe_{1-a}O_x$ según XRD y BET.....</i>	43
Tabla 3.2	<i>Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas $Ni_aFe_{1-a}O_x$.....</i>	45
Tabla 3.3	<i>Propiedades reductoras de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$.....</i>	47
Tabla 3.4	<i>Propiedades ácidas de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$.....</i>	50
Tabla 3.5	<i>Propiedades ácidas de las muestras $Ni_aFe_{1-a}O_x$ por superficies.....</i>	51
Tabla 3.6	<i>Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: $T =$ variable, $W/F = 0.48$ g.s/mL, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).....</i>	55
Tabla A.1	<i>Los tiempos de retención de los gases etano, etileno y dióxido de carbono.....</i>	71

Índice de figuras

Figura 1.1	<i>Diagrama del proceso de craqueo con vapor de etano</i>	5
Figura 1.2	<i>Diagrama del proceso de la pirolisis del metano usando la oxidación parcial.....</i>	7
Figura 1.3	<i>Representación de un reactor de lecho fijo.....</i>	12
Figura 1.4	<i>El etileno y sus derivados.....</i>	14
Figura 1.5	<i>Estructura cristalina del óxido de níquel.....</i>	15
Figura 1.6	<i>Representación esquemática de la estructura cristalina de α-Fe_2O_3 de la vista lateral y superior. Los átomos de Fe se destacan en los círculos de color amarillo en la vista superior. Colores: Fe=gris y Oxígeno=rojo.....</i>	16
Figura 1.7	<i>La estructura espinela, $NiFe_2O_4$ (AB_2O_4). Ni, esferas azules; Fe, esferas rosadas; O, esferas rojas.....</i>	17
Figura 2.1	<i>Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos.....</i>	20
Figura 2.2	<i>Equipo de sorción de N_2 (izquierda) y el equipo de TPR-H_2 y TPD-NH_3 (derecho).....</i>	24
Figura 2.3	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano</i>	26
Figura 2.4	<i>Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.....</i>	27
Figura 2.5	<i>Cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.....</i>	28
Figura 2.6	<i>Curva de calibración del etano.....</i>	30
Figura 2.7	<i>Curva de calibración del etileno.....</i>	31
Figura 2.8	<i>Curva de calibración del dióxido de carbono.....</i>	32

Figura 2.9	Calibración del regulador másico M1 con el caudalímetro de 5mL.....	33
Figura 2.10	Calibración del regulador másico M2 con el caudalímetro de 100 mL.....	34
Figura 2.11	Calibración del regulador másico M3 con el caudalímetro de 1L.....	35
Figura 2.12	Curva de calibración del TPR- H_2	37
Figura 2.13	Curva de calibración del TPD- NH_3	38
Figura 3.1	Difractogramas de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y óxidos simple NiO y Fe_2O_3	42
Figura 3.2	Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y de las muestras simples Ni y Fe.....	45
Figura 3.3	El área superficial en función del tamaño de cristalita de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ excepto del Fe_2O_3	46
Figura 3.4	Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores mixtos $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y óxido simples de NiO y Fe_2O_3	48
Figura 3.5	Perfiles de TPD- NH_3 de los catalizadores de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y de los óxidos simples de NiO y Fe_2O_3	49
Figura 3.6	Espectros Raman de los catalizadores mixtos de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ en comparación con correspondiente al NiO...	51
Figura 3.7	Dos modos normales de la zona límite de una cúbica centrada en las caras para el ordenamiento de los sitios B de tipo $\alpha = 1/1$ para la espinela $NiFe_2O_4$ (a) $571-593\text{ cm}^{-1}$ y (b) $449-487\text{ cm}^{-1}$	52
Figura 3.8	Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiO (●) $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ (▲) $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ (▼) $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y (◇) Fe_2O_3	54
Figura 3.9	Selectividad del etano como una función de la conversión del etano de (□) Ni (▲) $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ (►) $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ (▼) $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y (◇) Fe (condiciones de reacción: $T = 350^\circ\text{C}$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).....	55

Figura A.1	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.....</i>	63
Figura A.2	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el TCD.....</i>	63
Figura A.3	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.....</i>	64
Figura A.4	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del etileno usando como detector el TCD.....</i>	64
Figura A.5	<i>Cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono usando como detector el TCD.....</i>	65
Figura A.6	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etano y etileno utilizando el detector el FID.....</i>	66
Figura A.7	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etano utilizando el detector la TCD.....</i>	66
Figura A.8	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etileno utilizando el detector la TCD.....</i>	67
Figura A.9	<i>Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD.....</i>	67
Figura A.10	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el FID ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).....</i>	68
Figura A.11	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el FID ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).....</i>	68
Figura A.12	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).....</i>	69
Figura A.13	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).....</i>	69

Figura A.14	<i>Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).....</i>	70
Figura A.15	<i>Cromatogramas de los gases N_2, CO_2, C_2H_4 y C_2H_6.....</i>	71

Capítulo 1

Introducción

1. Planteamiento, objetivos y metodología

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

El etileno es ampliamente utilizado como materia prima para numerosos procesos químicos y productos de alto valor económico, así como un mayor precio relativo respecto al etano. El etileno es una fuente importante de materia prima para la industria petroquímica [2]. Los productos que se obtienen a partir del etileno entre los que podemos mencionar son polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído y etano y muchos otros productos básicos e intermediarios [4].

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

presencia de una mayor área superficial y la selectividad a etileno se atribuyó a la formación de especies de espinela y sitios ácidos superficiales [5-6].

En este trabajo se muestran los primeros resultados con la reacción ODH del etano aplicando catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ ($a=0,5$ a $0,9$), preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en diferentes condiciones [7], en el rango de temperaturas de 250 hasta 400°C con una relación constante de masa-flujo $W/F = 0.48$ g.s/mL, con el objeto de explorar los mecanismos de activación de los catalizadores. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable W/F de 0,12 a 1,2 g.s/mL a una temperatura constante de 350 °C, con el objeto de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

1.1. Objetivos

El objetivo general de la tesis es desarrollar catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) que posteriormente podamos transformar etano procedente del gas natural en productos con alto valor agregado mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

Los objetivos específicos son:

1. Preparar catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) ($Ni_aFe_{1-a}O_x$) por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio 1M (pH=2 hasta 12).
2. Caracterizar los catalizadores de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ con mejores prestaciones en conversión y selectividad han sido caracterizados por las técnicas XRD (difracción de rayos X), sorción de N_2 , reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3) y espectroscopia láser Raman (LRS).
3. Realizar evaluaciones catalíticas de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano con los óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) ($Ni_aFe_{1-a}O_x$).

1.2. Metodología

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

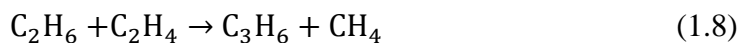
1. Preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio (KOH 1M) a pH variable mayor que 2 hasta 12, los precursores utilizados son sales de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de hierro nonahidratado.
2. Las técnicas de caracterización de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) fueron los siguientes: difracción de rayos X (XRD), sorción con N₂ (método BET), reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂), desorción a temperatura programada con NH₃ (TPD-NH₃) y espectroscopia láser Raman (LRS).
3. Evaluaciones catalíticas con los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano a eteno. Estas evaluaciones con los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro se realizarán en un reactor de lecho fijo donde el sistema tiene tres balones de gases en la alimentación para la reacción (N₂ UHP, 0.5% C₂H₆/N₂ y 5% O₂/N₂) que pasan a través de tres reguladores másicos que controlan el flujo de cada gas. Hay tres reguladores másicos de 1 L/min, 100 mL/min y 50 mL/min para cada gas de N₂, C₂H₆ y O₂ respectivamente. La relación de la alimentación de los gases C₂H₆/O₂ = 1 (0.5% C₂H₆ y 0.5% O₂). Además, los gases pasarán por una válvula de 4 vías que permite determinar la concentración inicial del etano sin pasar por el reactor sino hacia el cromatógrafo de gases directamente. La relación W/F que se utilizará es igual a 0.48 g.s/mL para la conversión y el rango de temperatura es desde 250°C hasta 400°C. Para el caso de la selectividad en función de la conversión la temperatura es constante a 350°C variando la relación W/F desde 0.2 hasta 1.2 g.s/mL.

2. Tecnologías para la obtención de etileno

Además de la deshidrogenación oxidativa del etano un proceso para obtener etileno hay muchos procesos para obtener etileno donde describiremos dos de estos métodos de mayor uso industrial como:

2.1. Craqueo con vapor de etano

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



El proceso completo es separado en tres secciones principales: pirólisis, compresión-enfriamiento y separación. En la sección de pirólisis, el etano precalentado es alimentado para craquear a altas temperaturas y bajas presiones para obtener etileno y otros subproductos. El gas producido es seguidamente enfriado a bajas temperaturas para evitar la reacción descomposición. Los productos craqueados enfriados son luego comprimidos

en 4 etapas a altas presiones en orden para separar efectivamente el etileno de otros compuestos. En la sección de compresión, los gases ácidos son removidos usando soda caustica como limpiador y alguna mezcla residual es también removido. Esto es realizado antes de la sección de enfriamiento para evitar la formación de hielo seco (CO₂ sólido) o hielo (H₂O sólido) a condiciones criogénicas. La última parte del gas de la sección de compresión es más enfriada utilizando refrigerantes para separar efectivamente el gas hidrógeno del resto de los productos líquidos, la cual son directo para la sección de separación. El etileno que se obtiene en este proceso tiene una pureza de 99.99% en peso [8-9]. El proceso de craqueo con vapor de etano su diagrama se observa en la figura 1.1.

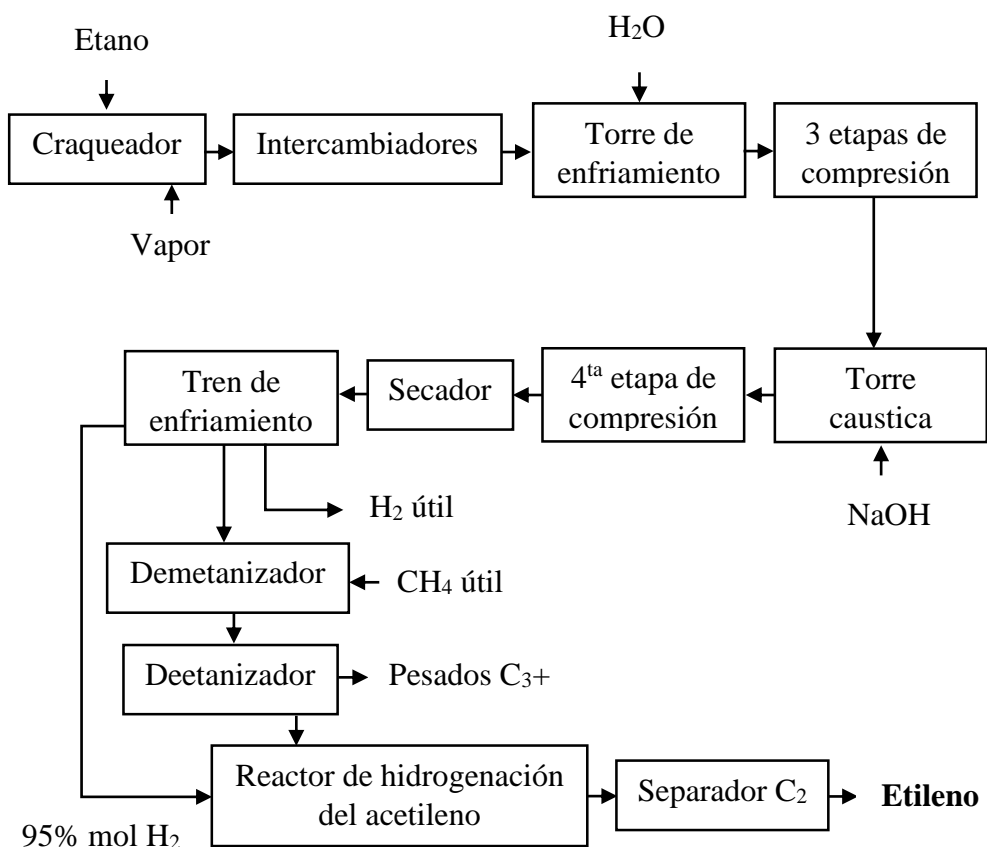
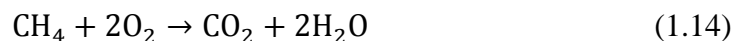
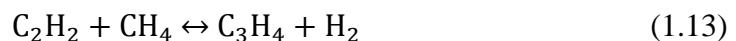


Figura 1.1. Diagrama del proceso de craqueo con vapor de etano.

2.2. Pirólisis del metano

El gas natural es una fuente de energía limpia y disponible en abundancia. El incremento en reservas y los bajos costos del gas natural ha originado la exploración de nuevos métodos de conversión del metano para productos químicos de importancia muy usada como combustible. Además, la transportación del gas natural por licuefacción es muy costoso y difícil. Por ello, las oportunidades para obtenerlos directamente están más enfocados en los productos petroquímicos. A altas temperaturas en el rango de 2000°C y bajas presiones de alrededor de 1 bar, el metano bajo la deshidrogenación consecuentemente para formar acetileno, un compuesto estable. El calor suministrado para la reacción endotérmica de deshidrogenación es sólo por la oxidación parcial del metano. Para el método de la oxidación parcial, una relación entre el metano y oxígeno es usualmente usado 1,65 mol, por la cual aproximadamente el 60% del metano es quemado para producir productos de combustión mientras el 30% es convertido en acetileno. Las reacciones consideradas son las siguientes:



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

El proceso completo es dividido en 4 secciones importantes llamados, pirólisis, compresión, separación de solvente y separación de los productos

(figura 1.2). En la sección de pirólisis, el gas natural y el oxígeno son precalentados bajo la oxidación parcial a altas temperaturas en el craqueador se obtiene los productos de combustión y acetileno. En la sección de compresión se tiene que los gases son enfriados y llevados a bajas presiones para poder separarlos del CO_2 . El acetileno es absorbido por el solvente N metil 2-pirrolidina. Este solvente cargado de acetileno es llevado hacia el reactor de hidrogenación donde el acetileno es convertido a etileno. El etileno es separado de las olefinas y pesados para obtener una pureza del 99.99 % en peso. [8-9].

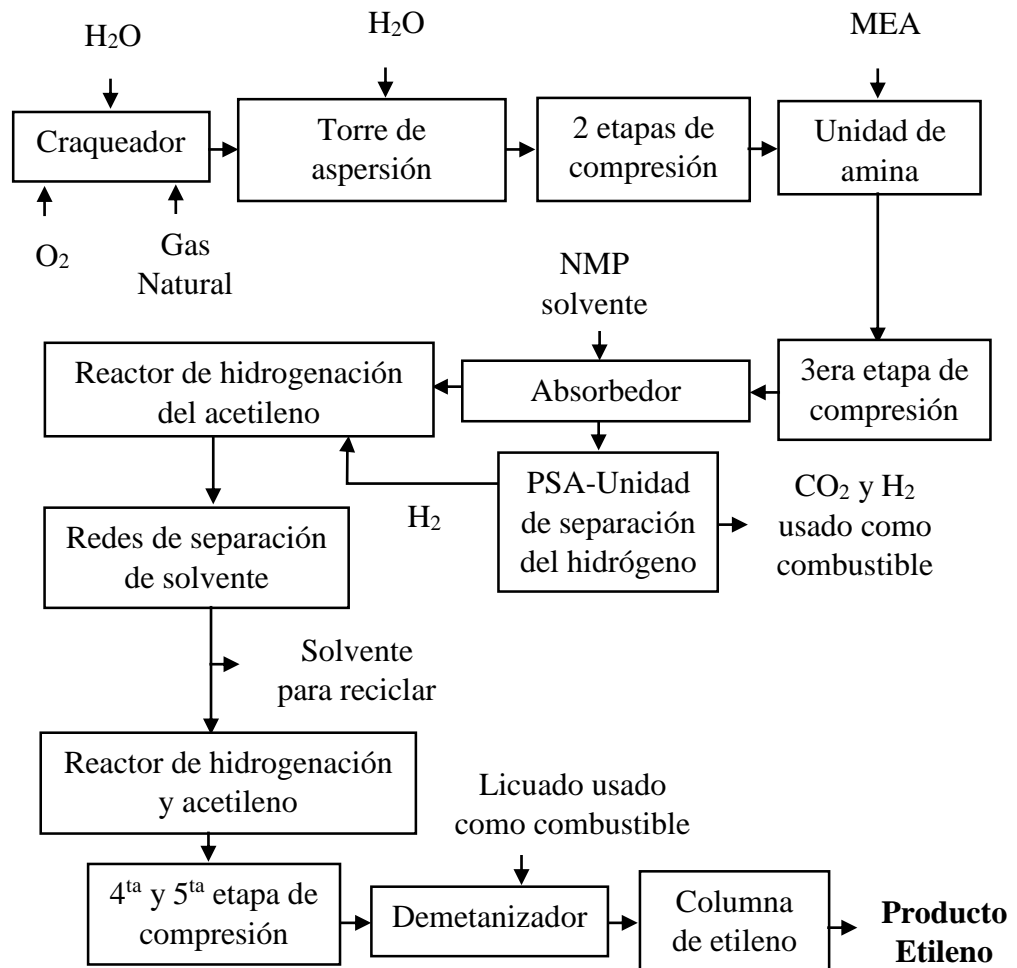


Figura 1.2. Diagrama del proceso de la pirolisis del metano usando la oxidación parcial.

3. Deshidrogenación oxidativa del etano

A diferencia de alcanos con mayor número de átomos de carbonos, el etano contiene enlaces C—H solamente primarios y el eteno producto de la deshidrogenación contiene enlaces C—H solamente vinílicos. Como se muestra en la Tabla 1.1, estos son enlaces fuertes. Por lo tanto sería de esperar que, en comparación con otros alcanos, la activación de etano requeriría la temperatura más alta, pero la reacción podría ser el más selectivo en términos de la formación de alquenos [10].

Tabla 1.1. Energías de enlaces típicos.

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

El etano es uno de los mayores componentes del gas natural, su transformación a eteno a bajas temperaturas es de considerable interés. Durante la reacción de ODH, un proceso multietapas que ocurre con una abstracción de dos átomos de hidrógeno a partir de la molécula de los alcanos y la desorción del agua. Como resultado un nuevo enlace C—C es formado. Este nuevo enlace C—C puede ocurrir por eliminación intermolecular de dos átomos de hidrógeno (un nuevo enlace C—C entre los alcanos) o por eliminación intramolecular de dos átomos de hidrógeno (un enlace π C—C). Durante la formación de alquenos por ODH sobre un catalizador de óxido metálico, la primera etapa es la adsorción de la molécula básica del alcano, la cual es posible sobre sitios ácidos de la superficie del catalizador [11].

4. Catalizadores aplicados en la deshidrogenación oxidativa del etano

El uso de los catalizadores de óxidos metálicos para una oxidación selectiva de hidrocarburos en general y ODH en particular es muy bien documentada. Estos óxidos metálicos son esencialmente de dos tipos: reducibles y no reducibles. Los catalizadores de óxidos metálicos reducibles (óxidos metálicos de transición) bajo la reacción de ODH por un mecanismo rédox y los catalizadores de óxidos metálicos no reducibles (óxidos metálicos de tierras raras, óxidos de alcalinos y óxidos alcalinos-tierras raras) usados para la reacción ODH son basados en la activación por O_2 [11]. En la tabla 1.2 se presentan algunos trabajos con respecto a la reacción de ODH de algunos óxidos metálicos reducibles.

Se han presentado algunos trabajos relacionados con la deshidrogenación oxidativa del etano (tabla 1.2) que han trabajado con diferentes óxidos metálicos, soportes, rangos de temperaturas, concentraciones de gases de alimentación (C_2H_6 y O_2) y relaciones de W/F (tiempo de contacto). El óxido de níquel en la mayoría de trabajos es muy utilizado debido a que presenta propiedades reductoras y luego son combinados con otros metales que son oxidantes como los casos de Nb, Ce, Ta, Fe, etc., además para optimizar estos óxidos mixtos son soportados sobre titanía, alúmina, sílica, etc. Sin embargo en la mayoría de trabajos el parámetro que se puede utilizar como medio de comparación es la relación W/F o tiempo de contacto. El óxido de níquel (II) es uno de los óxidos metálicos más usado para la reacción de ODH debido a que es un metal reductor y presenta una estructura cúbica centrada en las caras. El Nb_2O_5 (radio iónico es 0.70 \AA) también es utilizado para esta reacción donde los radios iónicos del óxido de níquel (II) y niobio (V) son similares donde este se puede introducir en la red del níquel [34]. Además, el cambio de la energía estándar libre (ΔG°) en función de la temperatura para el proceso: óxido metálico + $H_2 \rightarrow$ metal + H_2O . El óxido de níquel tiene $\Delta G^\circ(NiO) < 0$ y del óxido de niobio su $\Delta G^\circ(Nb_2O_5) > 0$. En otras palabras, el óxido de niobio es más oxidante que el óxido de níquel por lo que este es más selectivo al dióxido de carbono. Por ello, la composición del óxido de niobio (V) en los trabajos mencionados es muy poca.

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

Catalizador	Método de Preparación	Condiciones de operación	Resultados*	Referencia
Ni-Me-O	Evaporación	9.1% C ₂ H ₆ /9.1% O ₂ T=300-450°C W/F=0.02-0.71gs/mL	T=400°C, X(%)~16%, S(%)~90%	E. Heracleous, et al. [5]
Ni(%) / Al ₂ O ₃	Descomposición térmica, precipitación e impregnación	8.0 volC ₂ H ₆ , 3.0 vol% O ₂ , T=500°C F=100mL/min	T=500°C, X(%)=23.5, S(%)=86.5	Lucie Smoláková, et al. [12]
Nb—Ni	Precipitación	10% C ₂ H ₆ /5% O ₂ 10% C ₂ H ₆ /10% O ₂ T=200-400°C F=10mL/min W/F=0.6gs/mL	T=350°C, X(%)=19, S(%)=76	H. Zhu, et al. [13]
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O _x	Evaporación	10% C ₂ H ₆ /5% O ₂ 20% C ₂ H ₆ /10% O ₂ 15% C ₂ H ₆ /7.5% O ₂ T=300-400°C F=40-100mL/min W/F=0.24gs/mL C ₂ H ₆ /O ₂ =7:7	T=400°C, X(%)=30, S(%)=82	Z. Skoufa, et al. [14]
Ni-Me/Al ₂ O ₃	Impregnación húmeda	T=300-500°C F=77mL/min W/F=0.02-1.33gs/mL	T=400°C, X(%)=13.7, S(%)=84.2	E. Heracleous, et al. [15]
Ni-Nb-O	Evaporación	C ₂ H ₆ /O ₂ =1/1 T=300-400°C W/F=0.54gs/mL	T=400°C, X(%)=25.3, S(%)=73.8	E. Heracleous, et al. [16]

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

Los resultados respecto a conversión y selectividad han sido muy altos para estos óxidos NiO y Nb₂O₅, (X(%)=30, S(%)=82% a 400°C) y su relación W/F =0.24 g.s/mL [14]. Otros trabajos que se obtuvieron buenos resultados fue el óxido de níquel soportado sobre alúmina. La alúmina es un soporte que tiene una gran área superficial que permite que la fase activa se disperse en toda la superficie de este soporte como son los casos de los catalizadores Ni(%)/Al₂O₃ (X(%)=23.5, S(%)=86.5 a 500°C) [12] y Ni-Me/Al₂O₃ (X(%)=13.7, S(%)=84.2 a 400°C) [16]. Además podemos observar que la reacción de ODH se trabaja en el rango de temperatura de 350 a 500°C. La relación W/F varía de 0.02 hasta 1.33 gs/mL. El rango de la conversión es de 16 hasta 30% y la selectividad varía de 73.8 hasta 90%. En este trabajo, se trabajaron con condiciones promedios como el caso del W/F=0.48 g.s/mL. El flujo total de la alimentación fue 50 mL/min, la masa del catalizador fue 0.4 g, rango de temperatura 250 hasta 400°C, C₂H₆/O₂=1/1 y el método de preparación de estos catalizadores fue por coprecipitación utilizando KOH como agente precipitante. Estas condiciones permitirán que trabajemos a condiciones estándares para posteriormente comparar nuestros resultados con otros trabajos de nivel internacional.

5. Reactor de lecho fijo

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

El reactor es usualmente colocado verticalmente para realizar un llenado lo más uniforme posible y el flujo total de la alimentación sea usualmente directo de arriba hacia abajo (figura 1.3) [17].

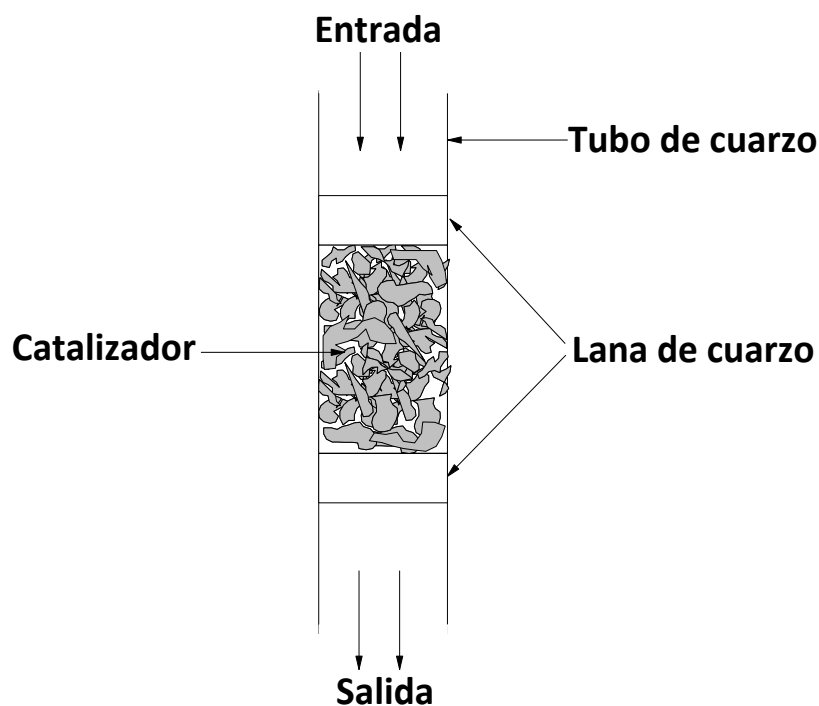


Figura 1.3. Representación de un reactor de lecho fijo.

6. Etileno

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

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

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

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

El etileno es el más grande producto petroquímico producido a nivel mundial. Se utiliza para producir productos químicos intermedios de alta importancia en la industria, tales como etilbenceno, óxido de etileno y dicloruro de etileno, que fueron en la lista, junto con etileno, en las 30 sustancias químicas de mayor volumen en los Estados Unidos en 2000. Los principales productos químicos derivados de etileno y sus derivados se muestran en la figura 1.4 [18].

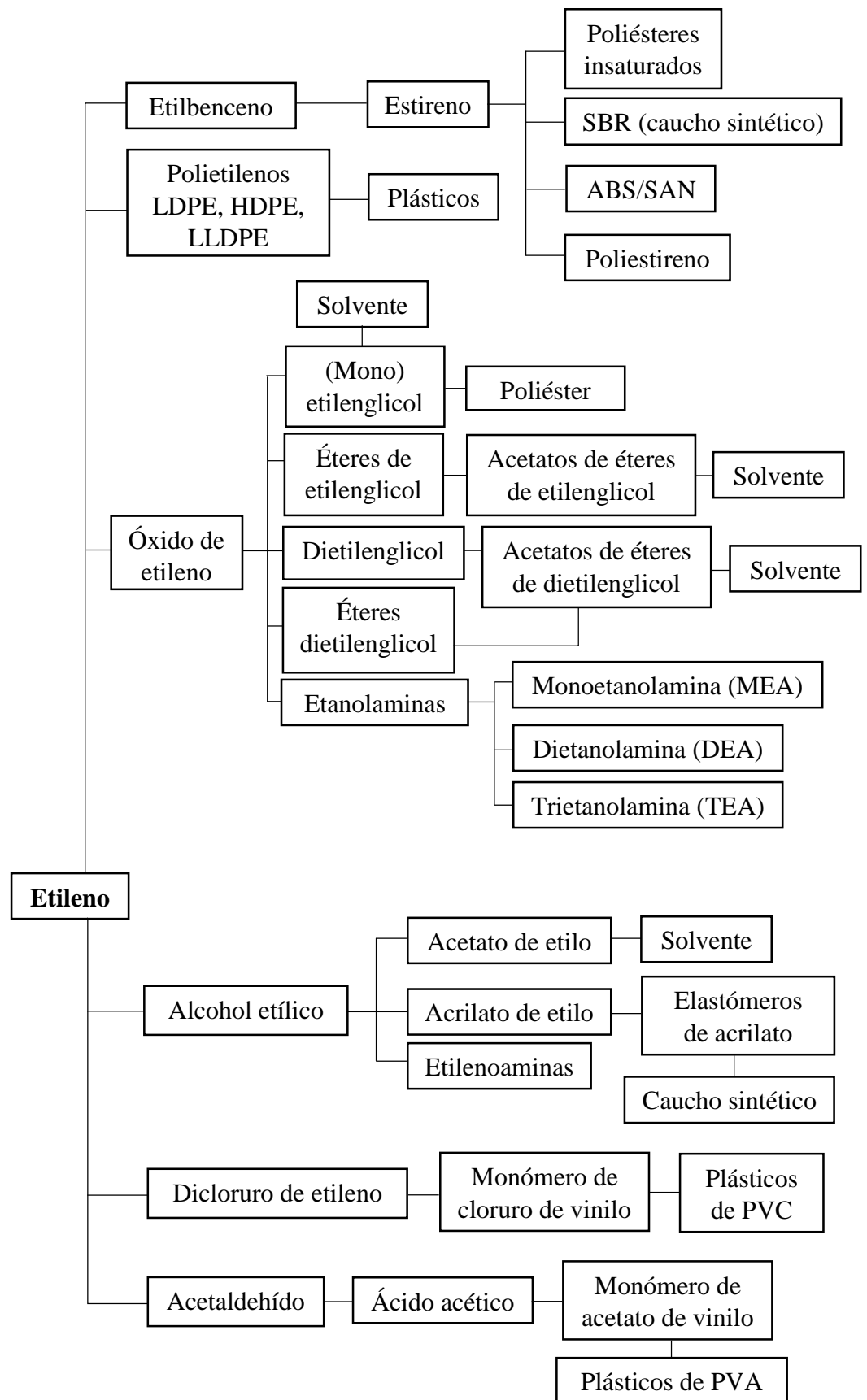


Figura 1.4. El etileno y sus derivados [18].

El etileno es una de los mayores productos químicos básicos producidos en los Estados Unidos. En 2010, 24 millones de toneladas métricas (Mt) de etileno se producen en el país, que representan el 40% de la producción total de EE.UU. petroquímica. La producción de etileno EE.UU. ha aumentado en los últimos años y se espera que continúe creciendo en el futuro [19].

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

7.1. Óxido de níquel (II)

La celda unitaria de la estructura del óxido de níquel (NiO) es cúbica centrada en las caras la misma que adopta el cloruro de sodio (NaCl), figura 1.5. Cada ion de níquel está rodeado por seis iones de oxígeno equidistantes situados en los vértices de un octaedro; y de la misma manera cada ion de oxígeno está rodeado por seis iones de níquel, entonces la coordinación es 6:6 [20].

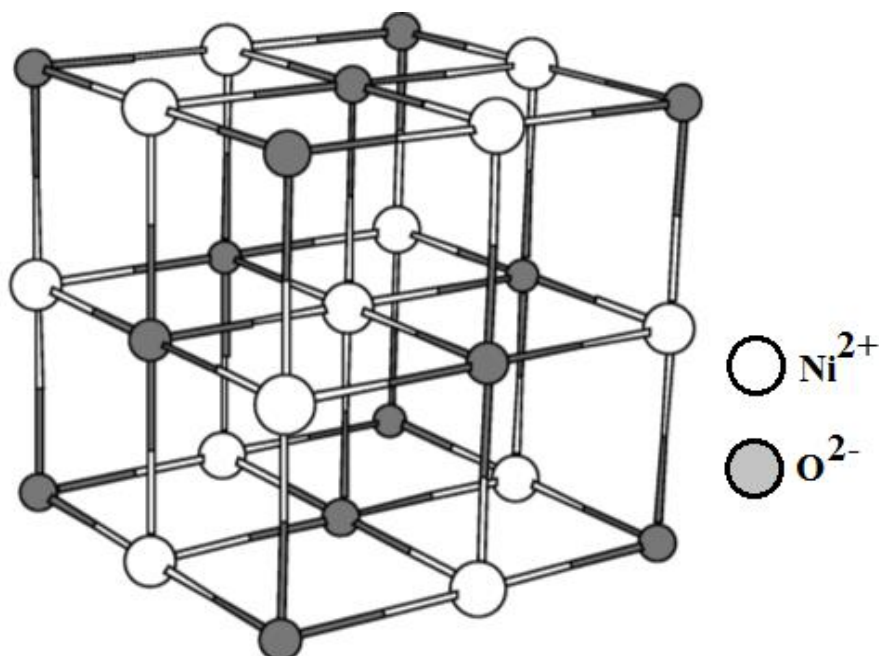


Figura 1.5. Estructura cristalina del óxido de níquel [21].

7.2. Óxido de hierro (III)

El óxido de hierro (III) de estudio es el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tiene el tipo de estructura cristalina corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esta estructura se puede describir como un ordenamiento hcp de átomos de oxígenos con dos tercios de los huecos octaédricos ocupados por átomos de hierro. Las limitaciones geométricas determinan que la coordinación octaédrica de los hierros obstaculice la coordinación tetraédrica de los oxígenos. No obstante, se sugiere que se adopte esta estructura con preferencias a otras posibles estructuras, porque los cuatro átomos de hierro que rodean a un oxígeno se aproximan mucho a un tetraedro regular [20].

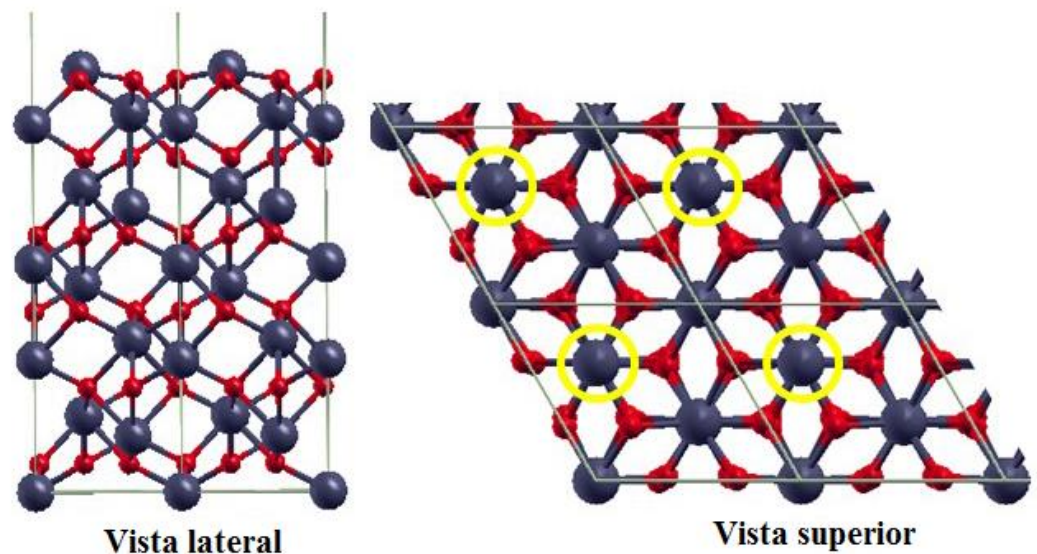


Figura 1.6. Representación esquemática de la estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de la vista lateral y superior. Los átomos de Fe se destacan en los círculos de color amarillo en la vista superior. Colores: Fe=gris y Oxígeno=rojo [22].

7.3. Espinela de $NiFe_2O_4$

Las espinelas tienen la fórmula general AB_2O_4 , y toman su nombre del mineral espinela $MgAl_2O_4$; en general, A es un ion divalente A^{2+} , y B es trivalente B^{3+} . Puede pensarse que la estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido, en el que los iones A^{2+} ocupan los huecos tetraédricos y los B^{3+} ocupan los huecos octaédricos. Un cristal espinela que contiene nAB_2O_4 unidades fórmulas tiene $8n$ huecos tetraédricos y $4n$ huecos octaédricos; en consecuencia, un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por iones A^{2+} y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por los iones B^{3+} .

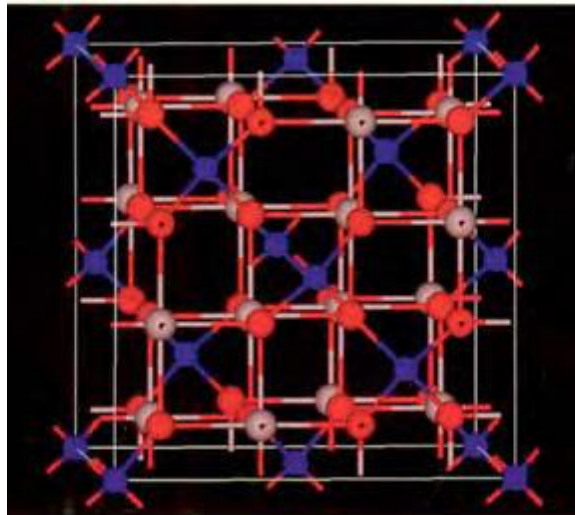


Figura 1.7. La estructura espinela, $NiFe_2O_4$ (AB_2O_4). Ni, esferas azules; Fe, esferas rosadas; O, esferas rojas [20].

Capítulo 2

Sistema experimental y ensayos previos en la deshidrogenación oxidativa del etano

1. Introducción

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni_aFe_{1-a}O_x se preparó por el método de coprecipitación (pH variable) utilizando como agente precipitante el hidróxido de potasio 1M. Además estos catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia de láser Raman (LRS) y desorción a temperatura programada con NH₃ (TPD). Luego, estos catalizadores fueron evaluados en el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano. Las condiciones del testeo catalítico fueron: el rango de temperatura de 250 hasta 400°C, la relación de C₂H₆/O₂ = 1/1, el flujo total de la alimentación de los gases (C₂H₆, O₂ y N₂) fue 50 mL/min, las concentraciones de etano y oxígeno fueron 0.5% C₂H₆, 0.5% O₂ y 99% N₂. Para la conversión en función de la temperatura se trabajó con una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W/F es el tiempo de contacto entre los gases y el catalizador). Los gases de alimentación pasan a través por los reguladores máxicos (calibrados) para controlar los flujos de cada gas que posteriormente estos gases pasan a través de un reactor de lecho fijo de cuarzo con diámetro de 10 mm y longitud de 52 cm. Los gases, reactantes y productos, fueron analizados por el cromatógrafo de gases GC-VARIAN 450, la columna que se utilizó para el cromatógrafo fue una columna empacada Carbopack “B” (60-80 MESH, 1.8 mx1/8”x2.0 mm y T_{máxima} = 225 °C) donde se pudo observar los picos correspondientes al etano, etileno y dióxido de carbono utilizando los detectores TCD y FID. Esto permitió determinar las concentraciones del etano, etileno y dióxido de carbono en la TCD además el etano y etileno en el FID (este detector es más sensible para determinar hidrocarburos).

2. Experimental

2.1. Preparación

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99% EMSURE MERCK, nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O), 990% EMSURE MERCK e hidróxido de potasio puro en lentejas MERCK, usando como solvente el agua desionizada (MiliQ). Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de Ni/ Fe (Tabla 2.1) con un volumen total de 100 mL.

Tabla 2.1. Preparación de óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III).

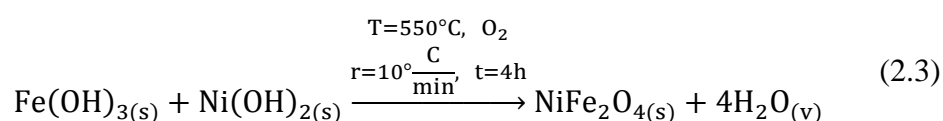
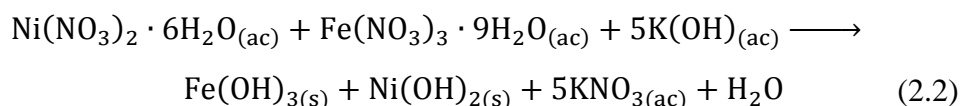
<i>a</i>	Ni (0.25M)-Fe (0.25M) 100 mL		Masa de la Sal		Agente Precipitante
	Ni (moles)	Fe (moles)	Ni (g)	Fe (g)	Volumen KOH 1M (mL)
0.0	0	0.025	---	10.0962	75
0.5	0.025	0.025	7.2681	10.0962	125
0.8	0.02	0.005	5.8144	2.0192	55.0
0.9	0.0225	0.0025	6.5413	1.0096	52.5
1.0	0.025	0	7.2681	---	50

La nomenclatura para los catalizadores fue en base a la siguiente relación molar nominal para todas las tablas de este trabajo según la ecuación (2.1):

$$a = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}} \text{ ó Ni}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_x, \text{ para } 0.0 \leq a \leq 1.0 \quad (2.1)$$

Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes. Se agitó la solución durante la adición del agente precipitante hasta llevarlo hasta un pH = 12. Luego se secó en la estufa

a 100 °C durante 12 h. Después se calcinó a 550 °C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min [7]. Las reacciones correspondientes al proceso son las siguientes [7, 23-25]:



El pH de precipitación se obtuvo a partir de la figura 2.1 (gráfica de pH vs volumen añadido del agente precipitante KOH 1M) que presenta 2 puntos de inflexión: a un pH = 4 y pH = 10 que se relaciona con la precipitación de los hidróxidos $Fe(OH)_3$ y $Ni(OH)_2$, respectivamente. Como se observa de la Figura 2.1, a un pH=12 todos los hidróxidos metálicos han precipitado.

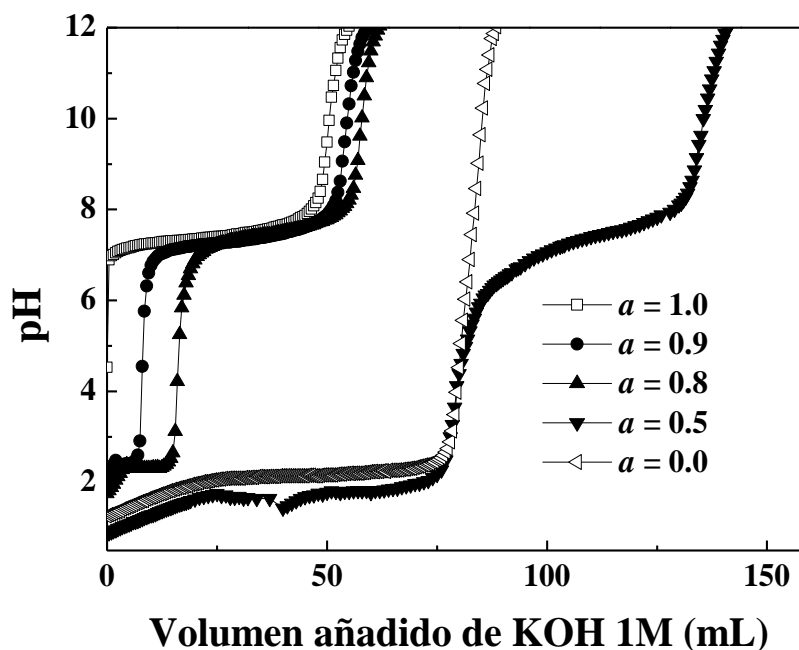


Figura 2.1. Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos.

2.2. Caracterización

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro ($Ni_aFe_{1-a}O_x$) fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (Método BET), reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3) y espectroscopia láser Raman (LRS).

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Para la identificación cristalográfica de las muestras el equipo utilizado fue un difractómetro Siemens Krystalloflex D5000 con tubo de cobre y filtro de níquel, con 40 kV y 40 mA. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación $Cu\ K\text{-Alpha}1$ [\AA] 1.54060 del ánodo de cobre y se ha trabajado con ángulos de barrido entre $5 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ a una velocidad de 0,04 °/s. El equipo se encuentra ubicado en Laboratorio de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid. Todos los catalizadores de $Ni_aFe_{1-a}O_a$ fueron analizadas utilizando una cantidad de 100 mg por catalizador.

2.2.2. Sorción de N_2 (Método BET)

Para la medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Se utilizó N_2 como gas de análisis (gas N_2 , 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS) con punto de ebullición a $-195,79^\circ\text{C}$ como refrigerante para la condensación del N_2 . El área BET se calculó en el rango de presiones P/P_0 entre $< 0,05$ a $0,33$ correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con

un total de 50 puntos en el rango: $0.09 \leq P/P_0 \leq 0.98$ y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C.

El método utilizado para calcular el área superficial de las muestras es el método de Brunnauer-Emmett-Teller (BET) según la ecuación (2.4).

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (2.4)$$

Donde V_a = volumen adsorbido a una presión, P ; V_m = volumen adsorbido en la monocapa; P_0 = presión saturada del N₂; C = constante relacionada con el calor [26].

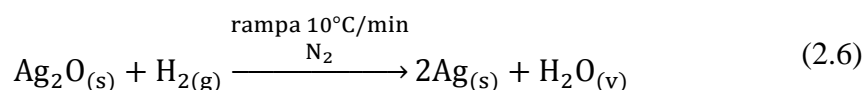
2.2.3. Reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)

La técnica consiste esencialmente en la reducción de una especie metálica (M) mediante una corriente gaseosa reductora durante un calentamiento programado. En general, el gas reductor es hidrógeno diluido en un gas inerte (10% H₂ en N₂). La información química se obtiene analizando la variación de concentración del mismo como consecuencia del proceso de reducción. El equipo utilizado fue un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un programador de temperatura que alcanza una temperatura límite de 1100°C.

Para la determinación de las condiciones de trabajo para reducir los catalizadores con una mezcla gaseosa reductora (10% H₂/N₂) se realizó un cálculo previo para garantizar que los termogramas sean picos bien definidos. Cinéticamente, los procesos de reducción se pueden considerar como una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno. Si P es el factor de conversión térmica, entonces:

$$P = \frac{\beta S_0}{F C_0} \quad (2.5)$$

Donde S_o , cantidades de especies reducibles (μmol), C_o , concentración del gas reductor H_2 (μmolcm^{-3}), F , flujo de la mezcla reductora $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ (cm^3/min) y β rampa de calentamiento ($^\circ\text{C}/\text{min}$) [27]. Se han realizado ensayos previos de calibración de los picos de reducción usando óxido de Ag como agente reductor y se ha determinado el factor térmico óptimo P que ha permitido maximizar los picos con una buena resolución. Se han realizado ensayos previos de calibración de los picos de reducción usando óxido de Ag como estándar para después reducirlo con un flujo de gas reductor con concentración conocida como la mezcla gaseosa de $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$.



Entonces, para un gramo de óxido de plata se tiene 0.00432 mol Ag_2O , a condiciones normales el volumen del hidrógeno consumido para la reducción de la plata es 97 mL/g.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un rango de temperatura de 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y con un flujo de $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ de 25 mL/min.

2.2.4. Desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3)

Los perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 se registraron utilizando el equipo comercial Micromeritics ChemiSorb 2720. La respuesta TCD fue calibrada a través de cantidades conocidas de amonio. Las muestras se cargaron en una forma un tubo de cuarzo en forma de U (100 mmx3.76 mm de diámetro). El tratamiento previo de la muestra fue el siguiente: se hizo una purga con helio durante una hora a 100°C terminado ese tiempo se cambió el gas a amoniaco para dar paso a la adsorción durante 30 minutos a la misma temperatura y finalmente se hizo otra purga con helio durante una hora para eliminar las moléculas de amoniaco que no fueron adsorbidas por la muestra. Una vez finalizada la

purga se procedió a la desorción. Se calentó el horno con una rampa de 10 °C/min desde 50 a 650 °C bajo un flujo de He y se mantuvo a la temperatura final por media hora hasta que la señal regresó a la línea base. La cantidad desorbida de NH_3 fue supervisada por un detector de conductividad térmica (TCD) mediante el software ChemiSoft TPx #272.

2.2.5. Espectroscopia láser Raman (LRS)

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



Figura 2.2. Equipo de sorción de N_2 (izquierda) y el equipo de TPR- H_2 y TPD- NH_3 (derecha).

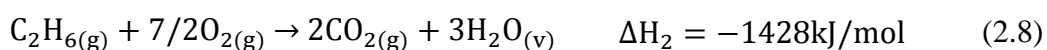
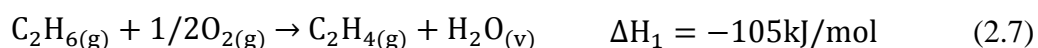
La figura 2.2, se muestra los equipos de sorción de N₂ (GEMINI VII), TPR-H₂ y TPD-NH₃ (ChemiSorb 2720).

3. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano

El equipo utilizado para la producción de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se presenta en la Figura 2.3. Las regiones A, B y C son los reguladores máscicos donde cada gas de alimentación sus flujos fueron controlados. Las concentraciones de los gases de alimentación de nitrógeno, oxígeno y etano son 99%N₂ UHP, 5%O₂/N₂ y 0.5% C₂H₆/N₂, respectivamente; D y E son válvulas de 2 y 4 vías, respectivamente. En una de las salidas de la válvula D se mide el caudal de la alimentación y la válvula E permite ingresar la alimentación hacia el reactor o hacia el cromatógrafo; F y G son el programador de temperatura y el horno, respectivamente; H es el termopar que permite medir la temperatura en la muestra; I es el reactor de cuarzo; J es la trampa de agua; K es el cromatógrafo de gases dotado con detector TCD y FID y L es la computadora que almacena los datos obtenidos en el análisis de cromatografía de gases.

La actividad catalítica de la deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un reactor de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Todos los catalizadores de Ni_aFe_{1-a}O_x se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μm), el cual se usó como diluyente térmico con una relación en peso 2:1. El flujo total de la alimentación de los gases fue 50 mL/min a una relación W/F = 0.48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). La masa utilizada de catalizador fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 250 °C hasta 400 °C en el reactor.

En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que consiste en la oxidación total del etano [28]:



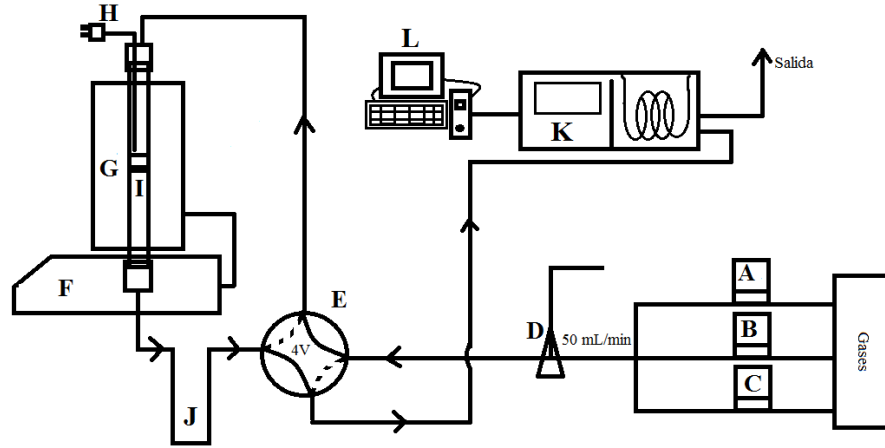
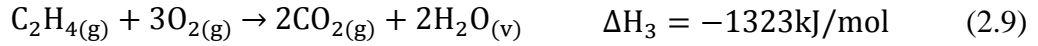


Figura 2.3. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.

Los productos obtenidos fueron analizados por el cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbowack “B” y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO₂). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O₂ en la reacción (2.9), con una relación etano/O₂ = 1/1.

Los cálculos para la conversión y selectividad para el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano se tiene como referencia las ecuaciones químicas (2.7), (2.8) y (2.9). Entonces, la conversión y selectividad se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones [3, 29]:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_6]_0} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]} \times 100 \quad (2.11)$$

Las ecuaciones (2.10) y (2.11) también están relacionadas con el balance de carbono de la siguiente forma:

$$\langle 2[C_2H_6]_0 \rangle_E = \langle 2[C_2H_6]_{NR} + 2[C_2H_4] + [CO] + [CO_2] \rangle_S \quad (2.12)$$

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

En la figura 2.4 se aprecia la imagen real del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano.



Figura 2.4. Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano con los equipos en el laboratorio de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias-UNI.

4. Calibración de los equipos para el sistema de reacción de ODH

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

4.1. Equipos

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

1. Controladores máscicos de 0-50.00 mL/min (dos decimales), 0-1 L/min (3 decimales) y 0-100 mL/min (1 decimal). La marca de estos controladores máscicos fue Alicat Scientific.
2. Programador de temperatura en el rango de 20-1300°C con una rampa de calentamiento de marca Nabertherm GmbH acoplado a un horno cilíndrico de diámetro 24 cm y longitud 36 cm.
3. Una válvula de 4 vías (4V).
4. Un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450 (figura 2.5) con una columna empacada Carboxen “B” (60-80 MESH, 1.8mx1/8”x2.0mm y T_{máx} = 225 °C). Utilizando los detectores TCD y FID.



Figura 2.5. Cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450. Ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias-UNI.

4.2. Curvas de calibración

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

Para determinar la concentración de los gases como el etano, etileno y dióxido de carbono se tuvo que calibrar estos gases con estándares certificados que tienen una concentración conocida. Para ello se contaron con los siguientes estándares (tabla 2.2):

En la tabla 2.2, los gases están balanceados con nitrógeno. Además cada uno de estos gases de referencia, se han determinado sus concentraciones utilizando estándares primarios. Por ejemplo el etileno (tabla 2.2) fue determinado su concentración utilizando un estándar primario como 1N-243 con 0.9985% C₂H₄/N₂ usando el cromatógrafo VARIAN 3900: FID. El dióxido de carbono (tabla 2.2) fue determinado utilizando como estándar el NTRMplus, CX018645B, 3.01% CO₂/N₂ SIEMENS, NDIR. Por último el etano fue determinado utilizando un estándar de laboratorio trazable usando el cromatógrafo Agilent 6890 GC con FID. Además los datos de los gases expiran en marzo del 2017.

***Tabla 2.2.** Concentraciones de los gases estándares de etano, etileno y dióxido de carbono.*

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

Las curvas de calibración se realizaron utilizando los dos detectores TCD y FID. Los resultados correspondiente a la curva de calibración del etano ver tabla 2.3.

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

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

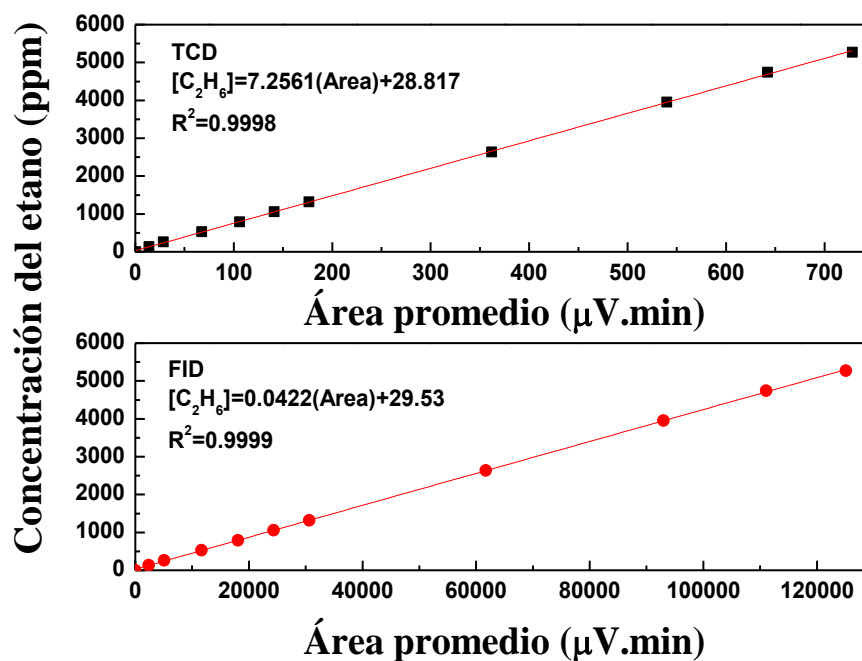


Figura 2.6. Curva de calibración del etano.

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

Tabla 2.4. Resultados de la curva de calibración del gas etileno usando los detectores TCD y FID.

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

El rango de concentraciones del etileno como producto en nuestra investigación no supera los 1500 ppm, por esta razón la curva de calibración se ha realizado hasta 1300 ppm (figura 2.7).

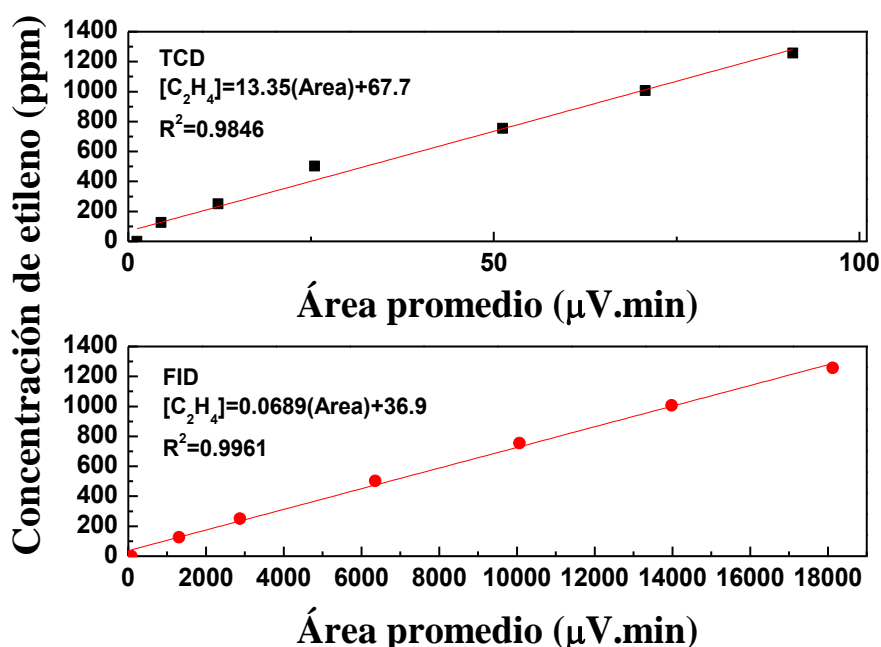


Figura 2.7. Curva de calibración del etileno.

Los resultados correspondiente a la curva de calibración del dióxido de carbono ver tabla 2.5.

Tabla 2.5. Resultados de la curva de calibración del gas dióxido de carbono usando el detector TCD.

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

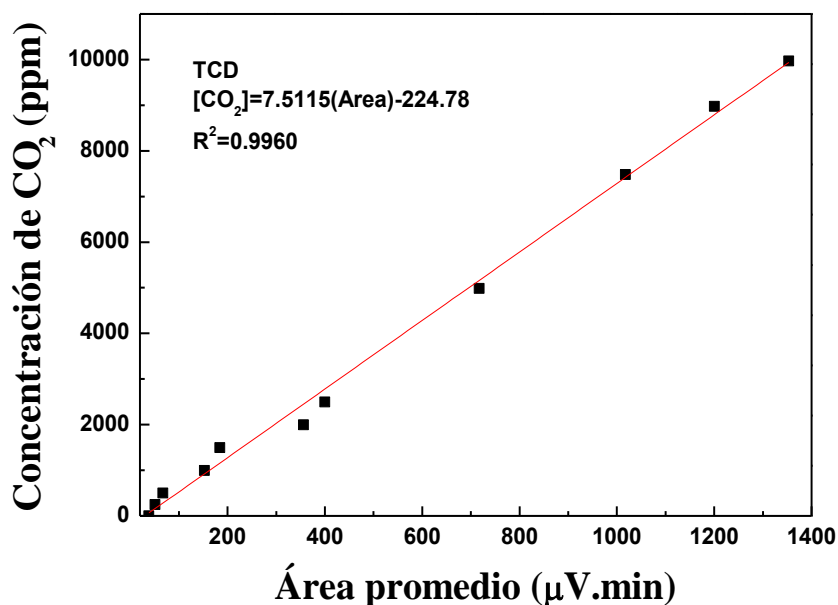


Figura 2.8. Curva de calibración del dióxido de carbono.

4.2.2. Curvas de calibración de los reguladores máscicos

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

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

El regulador máscico M1 de rango 0-50 mL/min programado para N₂ y fue usado para 5% O₂/N₂.

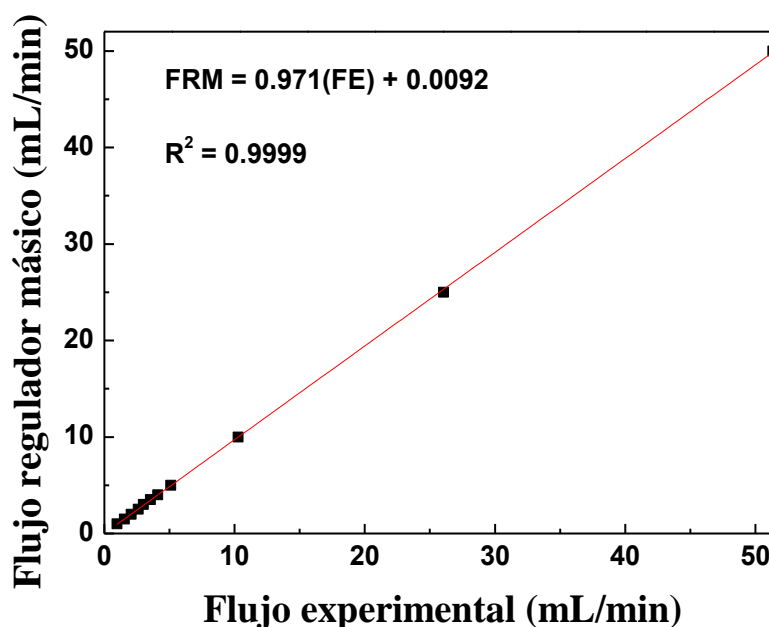


Figura 2.9. Calibración del regulador máscico M1 con el caudalímetro de 5 mL.

En la figura 2.9, el regulado máscico M1 tiene una ecuación lineal:

$$\text{FRM} = 0.971[\text{FE}] + 0.0092 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (2.13)$$

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

En el caso del regulador másico M2, donde el rango de flujo es de 0-1 L/min y se usó para el N₂ de calidad UHP, para diluir las concentraciones del oxígeno y el etano. Éste regulador másico tiene como ecuación lineal:

$$\text{FRM} = 0.832[\text{FE}] + 0.008 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (2.14)$$

Donde, FRM: flujo del regulador másico y FE: flujo experimental (figura 2.10). Además este regulador másico puede dar lectura hasta tres decimales, pero lee a partir de 0.003 L hasta 1.000 L.

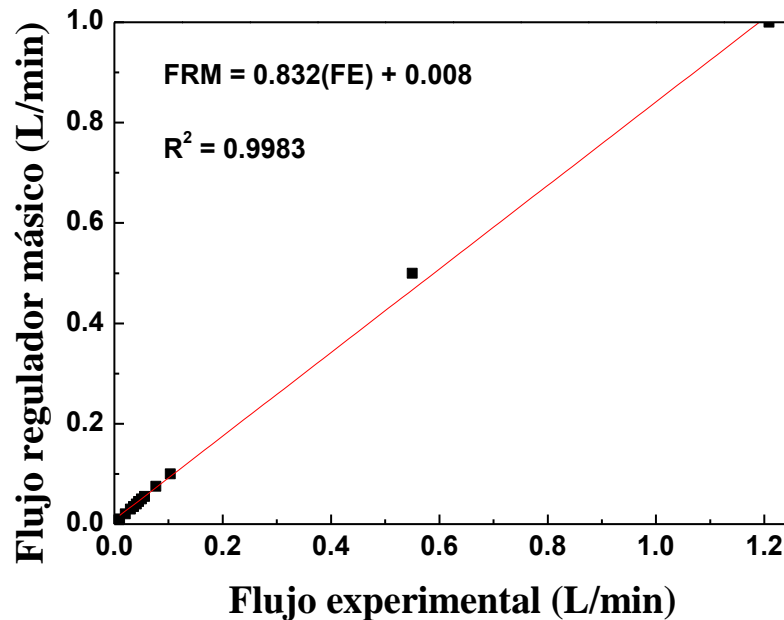


Figura 2.10. Calibración del regulador másico M2 con el caudalímetro de 100 mL.

El regulador másico M3 presenta un rango de flujo de 0-100 mL/min que se usó para el 0.5% C₂H₆/N₂. Este regulador másico puede dar una lectura de un decimal desde 0.1 mL hasta 100.0 mL.

En la figura 2.11, la ecuación lineal del regulador másico M3:

$$\text{FRM} = 0.876[\text{FE}] + 0.00694 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (2.15)$$

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

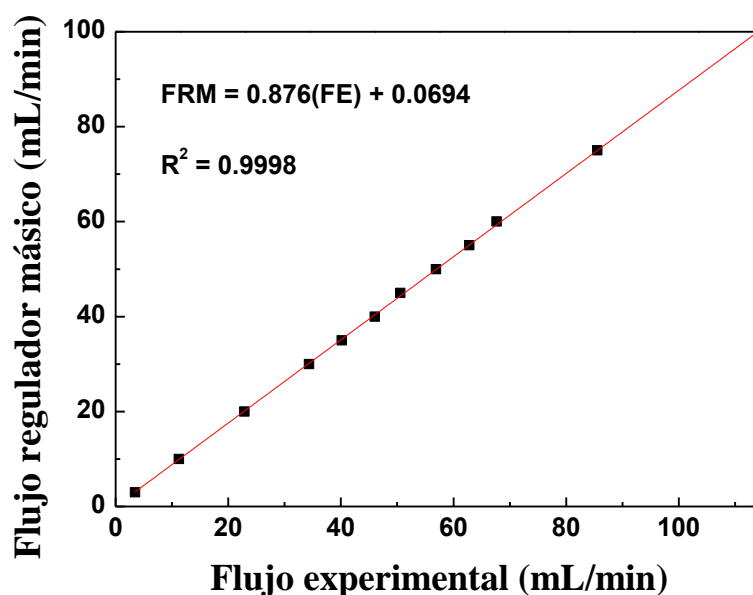


Figura 2.11. Calibración del regulador másico M3 con el caudalímetro de 1 L.

4.2.3. Curva de calibración de la TCD para TPR-H₂

Para realizar la curva de calibración de la concentración de H₂ se utilizó un material de referencia de óxido de plata Ag₂O. Según la ecuación (2.6), se tiene que para un gramo de óxido de plata se consumen 97 mL/g de H₂. El cálculo respectivo es el siguiente:

$$\text{PV} = nRT \quad (2.16)$$

$$V_{H_2} = 1 \text{ mol} \times \frac{0.0820256 \text{ atm L}}{1 \text{ atm mol K}} \times 273.15 \text{ K} \quad (2.17)$$

$$V_{H_2} = 22414 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} H_2 \text{ a condiciones normales} \quad (2.18)$$

$$V_{Ag,H_2} = 0.00432 \text{ mol} \times 22414 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} H_2 \quad (2.19)$$

$$V_{Ag,H_2} = 97 \text{ mL } H_2 \quad (2.20)$$

El material de referencia de óxido de plata su consumo de hidrógeno es 93.5 ± 3 mL/g. La diferencia entre el material de referencia y el valor teórico obtenido de la ecuación (2.20) de consumo de hidrógeno se debe a las impurezas del material.

En la tabla 2.6 se muestra los datos obtenidos para la curva de calibración del TPR-H₂.

Tabla 2.6. Resultados para la calibración del TPR-H₂.

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

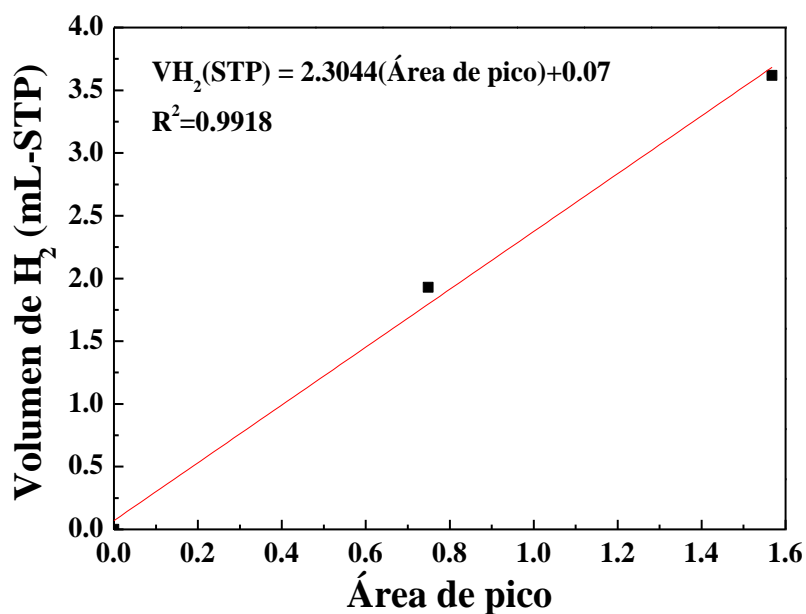


Figura 2.12. Curva de calibración del TPR-H₂.

En la figura 2.12 se presenta la curva de calibración del TPR-H₂ que tiene como ecuación lineal:

$$V_{H_2}(STP) = 2.3044(\text{Área de pico}) + 0.07 \quad (2.21)$$

4.2.4. Curva de calibración de la TCD para TPD-NH₃

Para la calibración de la TCD para el TPD-NH₃ no se utilizó un material de referencia. Sin embargo, se realizó mediante diferentes pulsos de NH₃.

Es decir, se usó una jeringa calibrada de 1mL de volumen. Se tomó diferentes volúmenes de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 mL de 5.008%NH₃/He. En la tabla 2.7 se tiene los resultados obtenidos para la calibración del NH₃.

Tabla 2.7. Resultados de la calibración del TPD-NH₃.

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

La curva de calibración correspondiente a la cantidad de moles a condiciones normales de amoníaco se presenta en la figura 2.13.

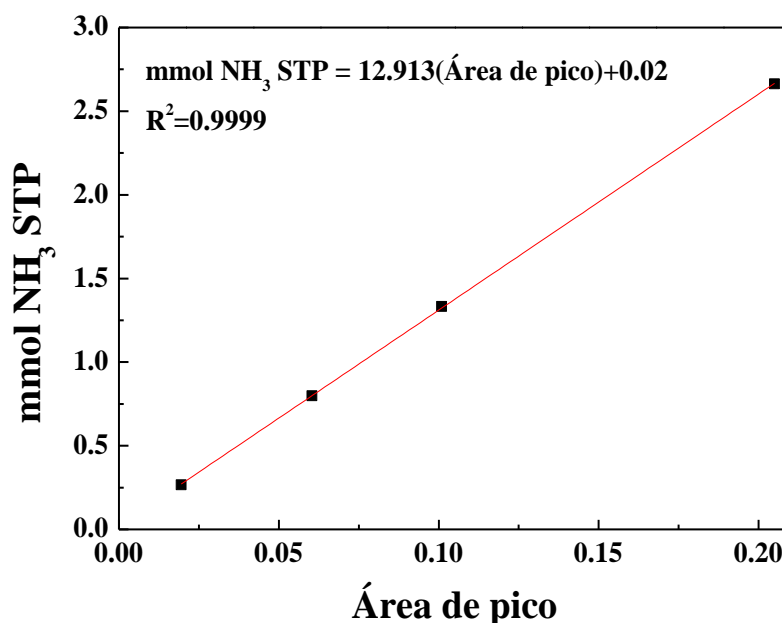


Figura 2.13. Curva de calibración del TPD-NH₃.

5. Relación W/F o tiempo de contacto

La relación W/F o tiempo de contacto es un parámetro importante en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano por su relación con la masa del catalizador en reactor de lecho fijo y del flujo total de alimentación. En los ensayos previos, la relación W/F se ha modificado para monitorear un rango amplio de actividades y selectividades hacia etileno, en cada catalizador. En condiciones de reacción, el

flujo total ha sido el factor de cambio considerando las dificultades que se presentarían por el retiro de masa de catalizador del reactor. En otros términos, la masa de catalizador se mantuvo fija y el flujo de alimentación total variable, obteniendo un rango de diferentes valores de la relación W/F. Para un valor constante $W/F = 0,48$ g.s/mL se ha medido la actividad en función de la temperatura. En el rango de W/F de 0,12 hasta 1,20 g.s/mL se ha medido la selectividad hacia etileno en función de la conversión, a temperatura constante. Estos son los valores promedios obtenidos en los trabajos publicados en la deshidrogenación de etano y han sido estudiados previamente durante la estadía de Mario Hurtado Cotillo en la Facultad de Ingeniería Química del INCAPE de Santa Fe, Argentina.

Capítulo 3

Resultados y discusión

1. Caracterización de los catalizadores

1.1. Difracción de rayos (XRD)

Los difractogramas de la Figura 3.1 mostraron estructuras atribuidas al óxido de níquel con estructura cristalina cúbica centrada en las caras debido a los picos presentes en los ángulos (2θ) iguales a 37,3; 43,4; 63,0; 75,5; 79,5 (JCPDS 4-835) [30] y al óxido de hierro como α -hematita (α - Fe_2O_3) correspondiente a la estructura cristalina hexagonal compacta, con las posiciones angulares en las posiciones 24,2; 33,3; 35,7; 41,1; 49,5; 54,2; 57,6; 62,6; 64,2; 72,2; 75,6 (JCPDS 33-0664) [31]. Además los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos ($Ni_aFe_{1-a}O_x$) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel con formación de pequeños picos asignados a la espinela de $NiFe_2O_4$ en posiciones angulares 19,2; 30,5; 35,7; 57,5 (JCPDS 74-2081) [32]. En resumen, las fases presentes atribuidas a las composiciones $\alpha = 0.5$; 0.8 y 0.9 son NiO y $NiFe_2O_4$ con diferentes porcentajes de cada fase en el sistema mixto. Para ello se requiere un análisis de EDX para conocer los porcentajes de cada fase [30, 32].

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

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

Donde, β_s es el tamaño de la cristalita, K es una magnitud adimensional cercana a 0.9 (factor de forma del cristal), T es el ancho medio del pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X [33]. Para determinar el tamaño de cristalita se ha seleccionado el pico más intenso de cada difractograma correspondiente a los índices de Miller (200) del óxido de

níquel (II) y con sus respectivos ángulos (tabla 3.1). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto a la fase del NiO indican la sustitución parcial del Ni^{2+} por Fe^{3+} en la red de los catalizadores de $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$, sin embargo, en el catalizador $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ sucede lo contrario debido a que la introducción del Ni^{2+} se da a la red de la espinela $NiFe_2O_4$ incrementando el parámetro de red además este catalizador se observa la disminución de intensidad de la fase de NiO (figura 3.1). La contracción del parámetro de red para el óxido de níquel en el plano (200) ocurre en cantidades de dopaje de Fe^{3+} , observada en las muestras mixtas ($Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$) respecto al cristal NiO sostiene esta hipótesis (tabla 3.1) [34].

Las estructuras del óxido de níquel (NiO) y la espinela de $NiFe_2O_4$ tienen una estructura cúbica centrada en las caras, similar a la estructura del cloruro de sodio (NaCl). Para realizar el cálculo del parámetro de red, se toma en cuenta la fase del NiO que presenta los picos bien definidos en los catalizadores $a = 1.0; 0.9; 0.8$ y 0.5 en el plano (200) de esta fase. El cálculo del parámetro de red se realiza indirectamente de la siguiente manera: Primero se calcula la distancia interplanar por la ley de Bragg.

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

Donde: θ es la mitad del ángulo de posición del pico más intenso (2θ) y λ es la longitud de onda.

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

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

En la ecuación (3.2) la distancia interplanar depende del ángulo si esta varía para un mismo plano y la longitud de onda es constante emitida por el instrumento.

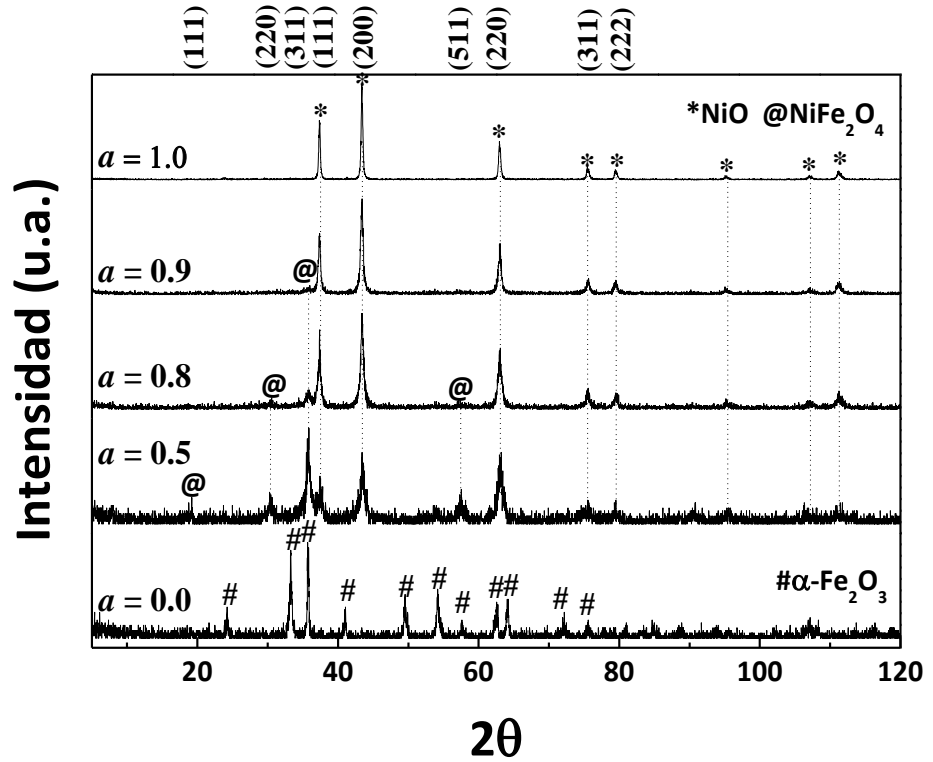


Figura 3.1. Difractogramas de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y óxidos simple de Ni y Fe.

Los resultados obtenidos a partir de estas ecuaciones se encuentran en la tabla (3.1). De esta manera, se observa que el parámetro de red disminuyó cuando se incrementó la carga de Fe^{3+} ($Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$) en cantidades de dopaje posiblemente porque los radios iónicos del catión $Fe^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$ es menor al catión $Ni^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$. Es decir, Si el catión Fe^{3+} se introduce parcialmente a la red de la fase del NiO este podría sufrir una modificación en su parámetro de red porque las fases cristalinas presentan defectos en sus estructuras como sitios vacantes que posiblemente el Fe^{3+} se haya introducido en cantidades de dopaje de este catión.

Por otro lado, los tamaños de cristalita de los catalizadores están en correlación al área superficial. Según la tabla 3.1 observamos que el tamaño

de cristalita decrece cuando aumentamos la composición de hierro esto se refleja en el aumento del área superficial.

Tabla 3.1. Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas

Ni_aFe_{1-a}O_x según XRD y BET.

Catalizador	Relación molar	Ángulo (2θ)	Tamaño de	Parámetro
	$a = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Fe})$	Fase NiO (200)	cristalita Fase NiO (200)	red, <i>c</i> Fase NiO (200)
	Nominal	(°)	(nm)	(Å)
NiO	1.0	43.38	31	4.1685
Ni _{0.9} Fe _{0.1} O _x	0.9	43.40	20	4.1666
Ni _{0.8} Fe _{0.2} O _x	0.8	43.42	23	4.1648
Ni _{0.5} Fe _{0.5} O _x	0.5	43.40	16	4.1666
Fe ₂ O ₃	0.0	---	---	---

1.2. Sorción de N₂ (Método BET)

El tratamiento desarrollado por BET, desde el punto de vista cinético, se centra en el proceso de intercambio entre las moléculas en la fase gaseosa y las moléculas adsorbidas. El cálculo de la superficie microporosa se realizó mediante el método *t*-plot, que calcula el área microporosa a partir de la dependencia lineal del volumen adsorbido de N₂ en función del espesor correspondiente a una monocapa calculada por la ecuación de Harkins y Jura [26]. Para el cálculo del espesor según la ecuación de Harkins y Jura se tiene la siguiente ecuación:

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

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

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

Además, P/P_0 es la presión relativa. La superficie microporosa se calculó por la diferencia del área total con la correspondiente a la superficie externa que corresponde a la superficie mesoporosa. La curva correspondiente al tabular los datos de espesor (según la ecuación de Harkins y Jura) y los volúmenes adsorbidos para cada presión relativa. El rango del espesor para realizar la extrapolación de la recta se considera que esta sea tangente a la curva del t -plot. Entonces, la pendiente de esa curva tangente es S . Por lo tanto, la ecuación para calcular el área externa:

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

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

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

El tamaño de poro se evaluó por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de las áreas superficiales (de acuerdo con el método BET) de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$. Todas las isotermas de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ son del tipo IV (micro-mesoporosas), además, las histéresis son de tipo H1 con poros cilíndricos abiertos con excepción del catalizador con $a = 0.5$ que presentó poros con cuello de botella (tipo H2) (Figura 3.2). Además, las áreas superficiales totales y correspondientes a la micro y mesoporosidad tienden a aumentar con el contenido de hierro (Tabla 3.2). Además se observa que en las muestras mixtas, el tamaño de poro y cristalita presentan valores similares que no varían sustancialmente con la composición $a = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ debido posiblemente a que la estructura cristalina en los óxidos mixtos no se ha

modificado respecto al NiO. El valor del tamaño de cristalita está en buena correlación con la superficie específica (Figura 3.3).

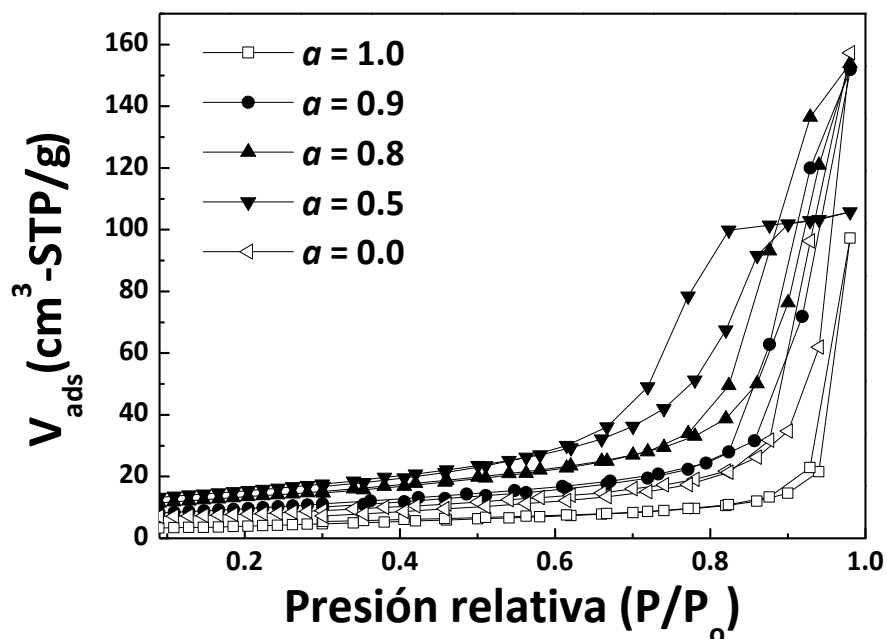


Figura 3.2. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y de las muestras simples de NiO y Fe_2O_3 .

Tabla 3.2. Propiedades texturales de las muestras simples y mixtas

Catalizadores	$Ni_aFe_{1-a}O_x$				
	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	Tamaño poro BJH (nm)	Tamaño Cristalita (nm)
NiO	15	0	15	30	31
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$	34	3	31	18	20
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$	47	7	40	15	23
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$	54	8	46	80	16
Fe_2O_3	27	7	20	22	---

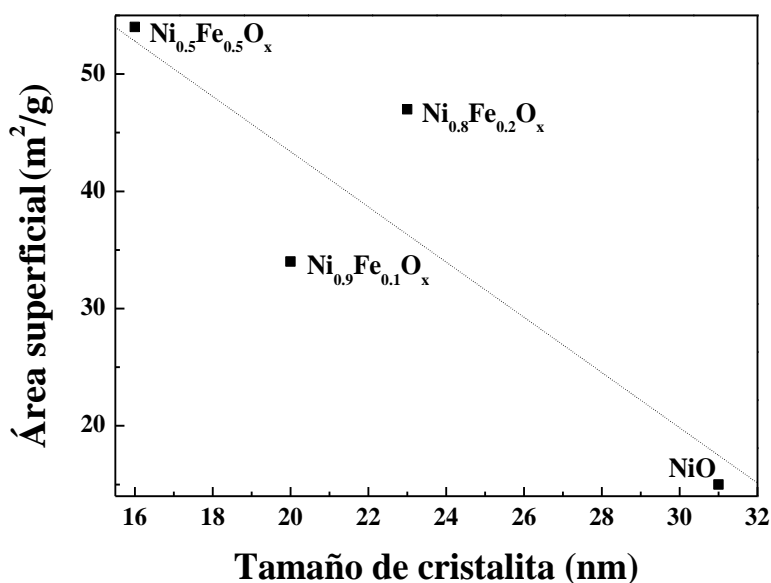


Figura 3.3. El área superficial en función del tamaño de cristalita de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ excepto del Fe_2O_3 .

Por otro lado, los tamaños de poros correspondientes para micro, meso y macroporos son < 2 , $2-50$ y > 50 nm respectivamente. En los catalizadores se han obtenido microporos y mesoporos. Los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ en mayor proporción presentan mesoporos y poca microporosidad y la forma de los poros son cilíndricos abiertos que permiten que los gases como el etano y el oxígeno puedan formar etileno y no se queden atrapados en ese poro cilíndrico. Sin embargo, el catalizador $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ presenta poros de la forma cuello de botellas donde los reactantes forman el producto pero es difícil de que el producto pueda salir del poro y se transforme a CO_2 .

1.3. Reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2)

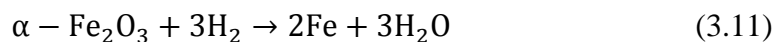
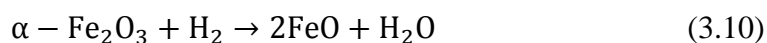
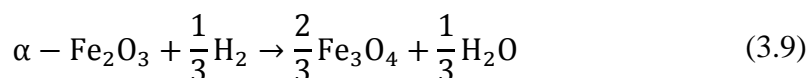
En la Tabla 3.3, se presentan las temperaturas máximas de reducción y volúmenes consumidos de $10\%H_2/N_2$ para la reducción de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y de los óxidos simples de Ni (II) y Fe (III).

Tabla 3.3. *Propiedades reductoras de los catalizadores Ni_aFe_{1-a}O_x.*

Catalizadores	Temperatura (°C)	V. H₂-exp. (mL-STP/g)	V. H₂-teo. (mL-STP/g)
NiO	364	340	300
Ni _{0.9} Fe _{0.1} O _x	412	376	-
Ni _{0.8} Fe _{0.2} O _x	433	328	-
Ni _{0.5} Fe _{0.5} O _x	445	337	-
			47 (Fe ₃ O ₄)
Fe ₂ O ₃	716	376	140 (FeO)
			421 (Fe)

En la Figura 3.4 se presentan los perfiles de TPR-H₂ de los óxidos mixtos de Ni_aFe_{1-a}O_x y óxidos simples de Ni (II) y Fe (III).

La reducción de NiO y α-Fe₂O₃ puede ocurrir de la siguiente manera:



Estas reacciones es un bosquejo que pudo haber ocurrido en la reducción de los óxidos simples de Ni y Fe utilizando 10% H₂/N₂. Que posteriormente se afirmó con los perfiles de TPR-H₂ (figura 3.4).

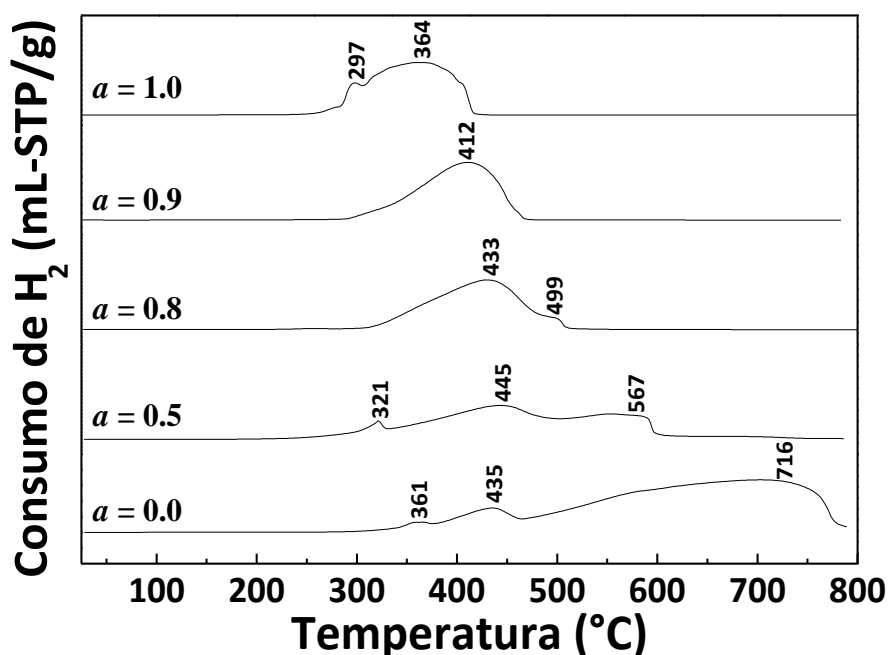


Figura 3.4. Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores mixtos $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y óxido simples de NiO y Fe_2O_3 .

En el caso del NiO se presenta una reducción con dos picos de reducción, a $297^\circ C$ y a $364^\circ C$, que es consistente con la reducción del Ni^{+2} (o Ni^{3+}) a Ni metálico [35]. En el caso del Fe_2O_3 se presentan tres picos de reducción atribuidos a la reducción del α - Fe_2O_3 hasta la espinela Fe_3O_4 a $361^\circ C$, FeO a $435^\circ C$ y Fe a $716^\circ C$ y esta afirmación se confirma por la relación de consumo de hidrógeno igual a $1/3 : 1 : 3$ para los 3 óxidos mencionados. La introducción del Fe en la estructura del NiO ocasiona el desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, que es un indicativo que los óxidos mixtos de $Fe-Ni$ no constituyen una segregación fásica y más bien un sistema mixto, confirmando los resultados del análisis XRD de la Figura 3.1. Además, los cálculos cuantitativos realizados del volumen de H_2 en C.N., por gramo de muestra para la reducción de los óxidos mixtos (no mostrado) no corresponden a la formación de óxidos simples de Ni o Fe en un estado de oxidación en particular sino más bien a la formación de una mezcla de óxidos, verificando la hipótesis de la formación de un óxido mixto de $Ni-Fe$.

1.4. Desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3)

Los perfiles TPD- NH_3 de los catalizadores se muestran en la figura 3.5. En base a la temperatura se distinguen 3 tipos de sitios ácidos: A a $T < 200^\circ C$, B a T entre 200 a $400^\circ C$ y C a $T > 400^\circ C$. Los sitios A, B y C se pueden considerar como sitios ácidos débiles, intermedios y fuertes, respectivamente.

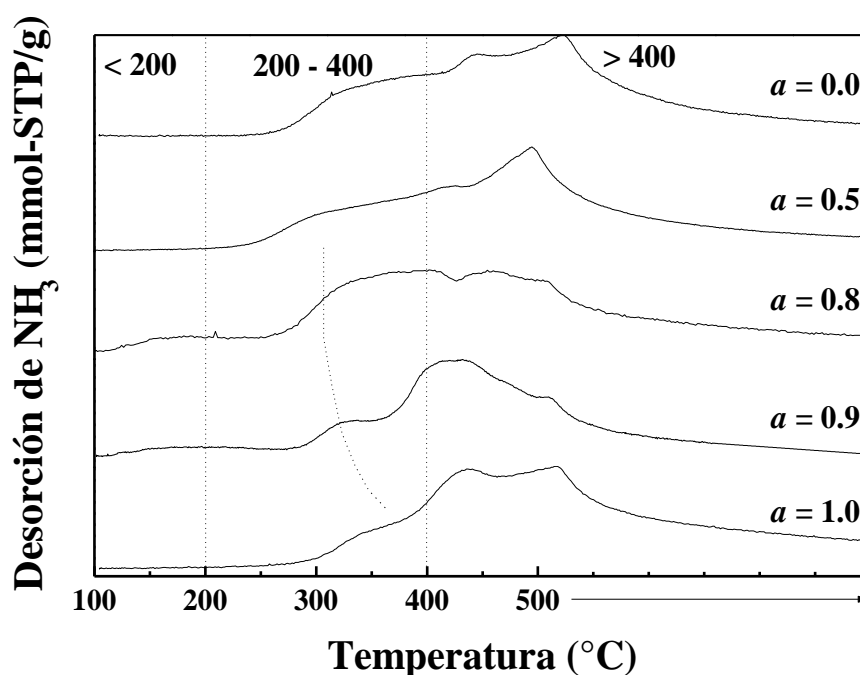
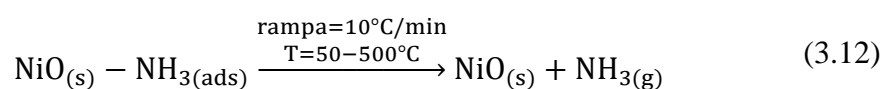


Figura 3.5. Perfiles de TPD- NH_3 de los catalizadores de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ y de los óxidos simples de NiO y Fe_2O_3 .

Se observa de la figura 3.5 y tabla 3.4 que, las propiedades ácidas de las muestras mixtas son diferentes a las del NiO , incluso a bajas concentraciones de Fe . Las diferencias son más acentuadas en los tipos de acidez A y C. Los sitios ácidos C disminuyen en las muestras $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ respecto al del NiO . La naturaleza de los sitios ácidos puede ser de tipo Bronsted o Lewis, que por la técnica TPD- NH_3 no es posible conocer [35-36]. Sin embargo, las muestras mixtas mostraron menor acidez total que podría ser un factor contribuyente importante en la selectividad de las muestras mixtas, considerando el efecto del Fe^{+3} sobre el Ni^{2+} estructural

que ocasionan el consumo de O^- de naturaleza electrofílica, generalmente más activo en la oxidación total de etano a CO_2 y aumentando el oxígeno nucleofílico, más selectivo a la oxidación parcial a etileno [5]. Las muestras mixtas que tuvieron menor acidez por m^2 para $a = 0.8$ y 0.9 fueron las más selectivas a etileno (tabla 3.5).

El amoníaco se adsorbe de a siguiente manera de acuerdo a la siguiente ecuación:



En la tabla 3.4 se presenta la concentración de los sitios ácidos débiles, intermedios y fuertes:

Tabla 3.4. Propiedades ácidas de los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$.

Catalizadores	Sitios ácidos (mmol NH_3 -STP/g)		
	A	B	C
	<200°C	200-400°C	>400°C
NiO	0	5	32
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$	2	9	18
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$	1	6	11
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$	1	9	34
Fe_2O_3	0	7	24

En la tabla 3.5, se presenta la distribución de los sitios ácidos sobre el área superficial del catalizador. Los catalizadores $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ tienen muy poca distribución de los sitios ácidos en su superficie.

Tabla 3.5. Propiedades ácidas de las muestras $Ni_aFe_{1-a}O_x$ por superficie.

Catalizadores	Sitios ácidos Totales (mmol NH_3 -STP)	Total/ S_{BET}
NiO	37	2.5
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$	29	0.8
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$	17	0.4
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$	44	0.8
Fe_2O_3	31	1.2

1.5. Espectroscopia láser Raman (LRS)

Los espectros Raman de los óxidos mixtos de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ se muestran en la Figura 3.6. El óxido de níquel (NiO) puro presenta una banda fuerte en 500 cm^{-1} con un hombro a 410 cm^{-1} debido a la vibración de tensión en NiO [2]

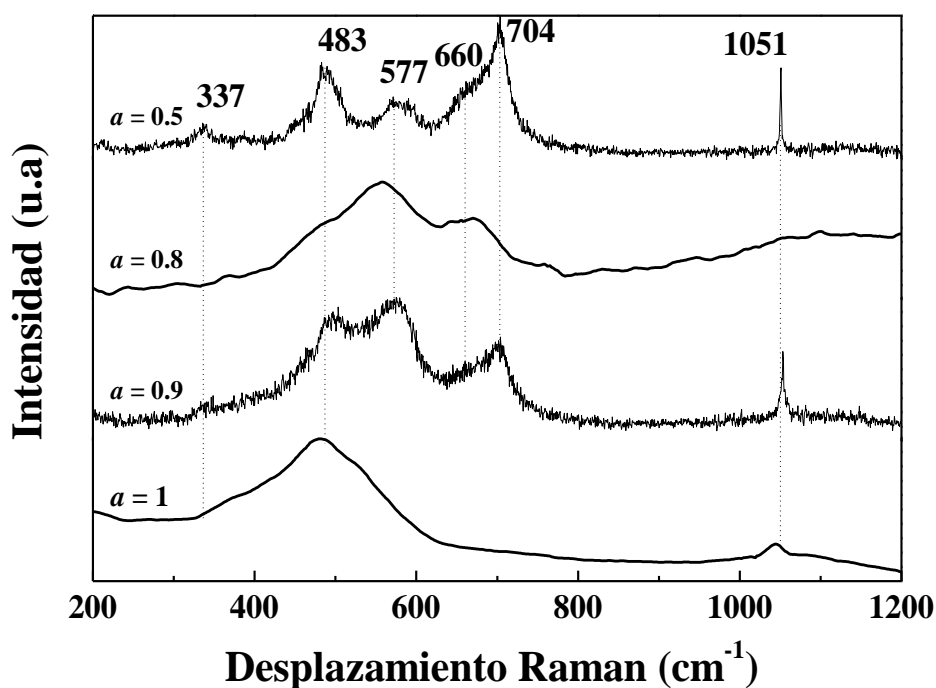


Figura 3.6. Espectros Raman de los catalizadores mixtos de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ en comparación con correspondiente al NiO.

En las muestras mixtas $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$, los picos correspondientes a la espinela $NiFe_2O_4$ son 333, 487, 571, 666 y 703 cm^{-1} en los catalizadores se observa un ligero desplazamiento debido a la presencia de la fase NiO en mayor proporción en el catalizador $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$. Sin embargo, el catalizador $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ se observa una mejor resolución de los picos de la espinela $NiFe_2O_4$ debido a que presenta una mayor proporción respecto a la fase del NiO (figura 3.1). Los picos atribuidos a la espinela de $NiFe_2O_4$ (AB_2O_4) presentan las siguientes características: el pico a 333 cm^{-1} le corresponde al modo vibracional E_g -tipo aleteo donde sólo vibran los átomos de oxígenos. La banda a 487 cm^{-1} se le atribuye al ordenamiento de tipo $a = 1/1$ de los sitios B tetragonales (449-487 cm^{-1}) y para el pico 577 cm^{-1} (figura 3.7).

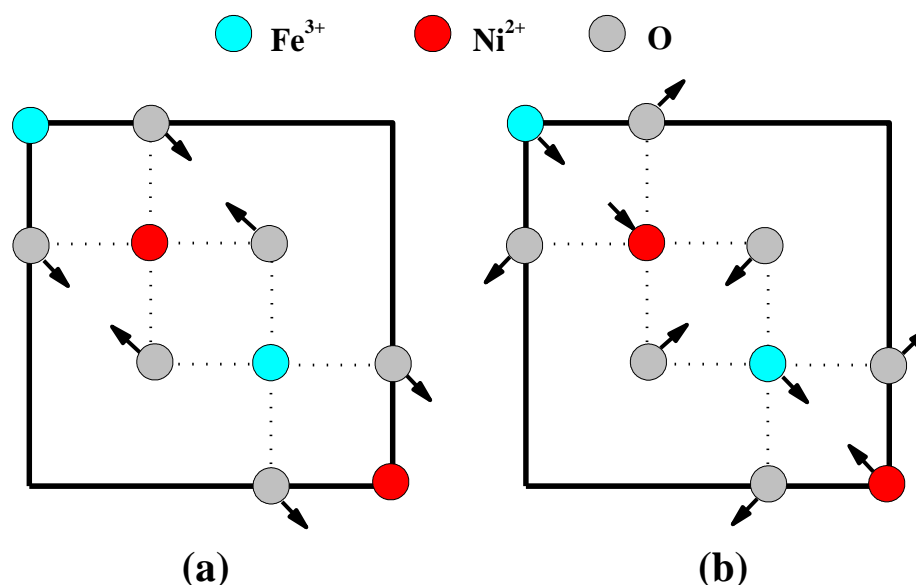


Figura 3.7. Dos modos normales de la zona límite de una cúbica centrada en las caras para el ordenamiento de los sitios B de tipo $a = 1/1$ para la espinela $NiFe_2O_4$ (a) 571-593 cm^{-1} y (b) 449-487 cm^{-1} .

Es decir la espinela $NiFe_2O_4$ es del tipo espinela inversa por lo que presenta estos tipos de ordenamiento como se muestra en el espectro Raman. Para el pico más intenso en 703 cm^{-1} se le atribuye al modo normal A_{1g} correspondiente a la vibración de estiramiento de los oxígenos frente a los

cationes de Fe^{3+} además aparece un hombro a 660 cm^{-1} en el catalizador $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ que corresponde al modo de vibración A_g [37-39].

El pico fuerte a 1050 cm^{-1} en todos los espectros es correspondiente al carbonato de potasio (K_2CO_3) [30, 40].

2. Actividad catalítica en la reacción ODH

La actividad de los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel y hierro en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada bajo las condiciones de temperatura entre 250°C y 400°C con una relación de W/F constante (0.48 g.s/mL). Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los únicos productos detectados en todos los catalizadores. Las pérdidas de carbono observados en este trabajo según [12] no superaron el 5%.

En la Figura 3.8 se presentan las conversiones de los catalizadores de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ en la deshidrogenación oxidativa del etano. Todos los catalizadores mixtos aumentan su actividad con la temperatura. A la temperatura de 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente: $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x > NiO > Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x = Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x > Fe_2O_3$. La actividad se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la facilidad en la reducibilidad de los catalizadores y la estructura cúbica distorsionada del óxido mixto que ha permitido la formación de sitios activos superficiales [28].

El requerimiento más importante para los mejores catalizadores en la deshidrogenación oxidativa del etano es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionado con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F desde 0.12 hasta 1.20 g.s/mL, para obtener la mejor relación actividad - selectividad. En la figura 3.9 se puede observar que la selectividad varía con la conversión.

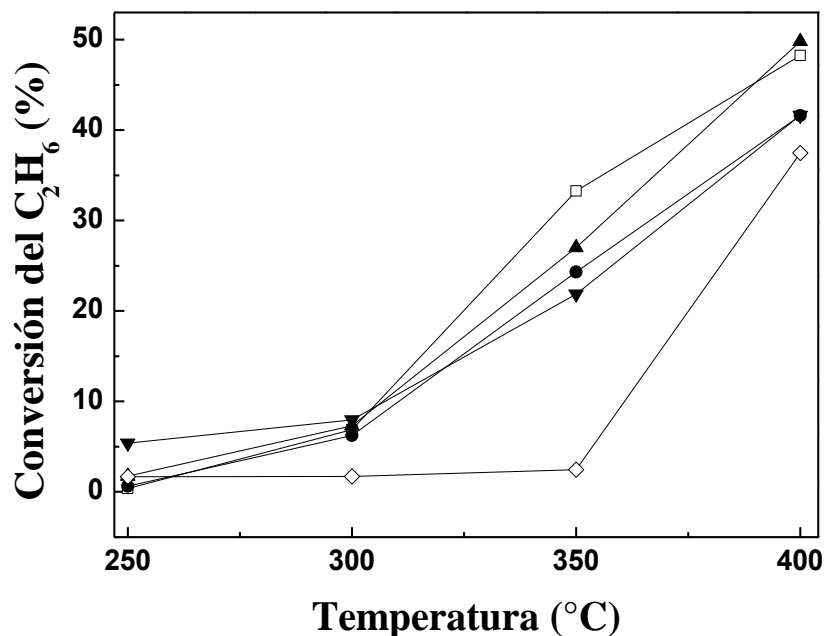


Figura 3.8. Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiO (●) $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ (▲) $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ (▼) $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y (◇) Fe_2O_3 (condiciones de reacción: Rango de $T = 250-400^\circ C$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$ y $W/F = 0.48$ g.s/mL constante).

En la Tabla 3.6 se observa que el catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ obtuvo a $300^\circ C$ una selectividad de 84.2% con una conversión de 7,6% y a $350^\circ C$ la conversión aumentó a 28% pero con una selectividad de 68,7%. El catalizador $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ tuvo también a $350^\circ C$ una alta selectividad (64%) y actividad (26.4%). Las altas selectividades de los catalizadores mixtos ($a = 0.8$ y 0.9) en comparación con la muestras simples se debió probablemente a la mejor superficie específica y más bajas magnitudes de tamaño de cristalita que modificó la distribución de las especies de níquel superficiales que favoreció una menor reducibilidad que el NiO y posiblemente a una baja presencia de especies de oxígeno electrofílico, como lo sugieren también algunos autores [34].

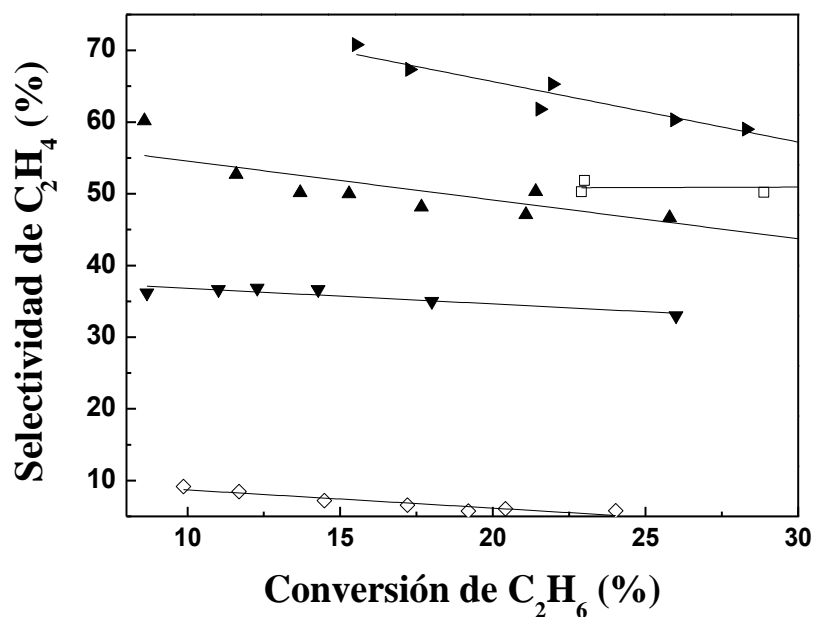


Figura 3.9. Selectividad del etano como una función de la conversión del etano de (□) Ni (▲) $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ (▶) $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ (▼) $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$ y (◇) Fe (condiciones de reacción: $T = 350^\circ C$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).

Tabla 3.6. Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. (Condiciones de reacción: $T = variable$, $W/F = 0.48 \text{ gs/mL}$, $C_2H_6/O_2 = 1/1$).

Catalizadores	300°C		350°C	
	Conversión (%)	Selectividad (%)	Conversión (%)	Selectividad (%)
NiO	7,2	41,5	33,0	33,8
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$	6,7	74,9	26,4	64,0
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$	7,6	84,2	28,0	68,7
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_x$	7,3	33,5	21,2	52,7
Fe_2O_3	1,8	5,5	3,5	32,1

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

1. Conclusiones

- 1.1. Los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ (para $a = 0.8$ y para $a = 0.9$) preparados por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M, mostraron mejor actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno como producto preferente, en relación con las demás muestras preparadas. Se obtuvo un rango amplio de conversión $\sim 50\%$ para $Ni_{0.80}Fe_{0.2}O_x$ y $\sim 48\%$ para $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ a 400°C a un W/F constante (0.48 g.s/mL) y la selectividad en función de la conversión de etano se obtuvieron variando la relación W/F desde 0.200 hasta 1.200 g.s/mL produciendo un rango de conversión de etano desde 8% hasta 30% a 350°C .
- 1.2. Los catalizadores $Ni_aFe_{1-a}O_x$ (para $a = 0.8$ y para $a = 0.9$) presentaron según el análisis XRD estructuras cristalinas una cúbica centrada a las caras, además de la formación de la espinela ($NiFe_2O_4$) en los óxidos mixtos. La sustitución parcial del Ni^{2+} por el Fe^{+3} en la estructura del NiO disminuyó el parámetro de red de las espinelas $Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_x$ y $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$, modificando la distribución de las especies de Ni superficiales que se verificó en la menor reducibilidad respecto a la del NiO y en la distorsión de la vibración tensional del NiO por la formación de la espinela $NiFe_2O_4$ en los espectros Raman. Las isothermas de adsorción de los catalizadores mixtos fueron de tipo IV, correspondiente a superficies micro-mesoporosas con superficies y texturas comparables con la muestra de NiO, pero como menores tamaños de poro en promedio que favoreció la concentración de sitios activos superficiales.
- 1.3. Las mejores actividades en las muestras mixtas se pueden explicar por la formación de espinelas con poro pequeño que favoreció el contacto gas-sólido

en los sitios octaédricos del Fe^{3+} bajo la influencia del Ni^{2+} , mientras que la selectividad se le puede atribuir a la presencia de menores sitios ácidos superficiales respecto a las muestras simples que se formaron posiblemente por el desplazamiento de las vibraciones tensionales respecto al NiO por la formación de la espinela $NiFe_2O_4$ con poco porcentaje de hierro confirmada por el análisis Raman.

2. Recomendaciones

- 2.1.** La evaluación catalítica se debe de realizar con otras concentraciones de gases que se aproximen a la escala industrial, como por ejemplo utilizar concentraciones de 10% C_2H_6 , 10% O_2 y 80% He. Además, utilizar al gas helio como diluyente debido a que es un gas inerte fácilmente discriminable en el detector TCD.
- 2.2.** Para conocer el mecanismo de reacción más detallado es realizar experimentos cinéticos que se realizan las siguientes variaciones de los siguientes parámetros: concentración de los gases (C_2H_6 y O_2), temperatura de reacción en el rango de 200-300°C y la relación W/F (tiempo de contacto) y posteriormente realizar una simulación de dicho mecanismo para hallar la constante cinética de acuerdo al modelo que se tome en cuenta los cuales se dividen en dos grupos: no mecanístico (modelo potencial) y mecanístico (modelo Langmuir-Hinshelwood y Mars-Van Krevelen) utilizando el programa *Scientist*.
- 2.3.** Sintetizar los catalizadores másicos soportados de $Ni_aFe_{1-a}O_x$ sobre diferentes soportes como $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3-SiO_2$, etc., para poder optimizar la reacción de ODH del etano.

Referencias bibliográficas

1. Leung L., Jenkis G.P, (2014). An economic evaluation of Peru’s liquefied natural gas export policy, *Energ. Policy*; 74: pp. 643-645.
2. Solsona B., Concepción P., Hernández S, (2012). Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO₂ mixed oxides catalysts, *Catal. Today*; 180: pp. 51-58.
3. Bortolozzi J. P., Weiss T., Gutierrez L. B., Ulla M. A, (2014). Comparison of Ni and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction, *Chem. Eng. J.*; 246: pp. 343-352.
4. Gärtner C.A., Van Veen A.C., Lercher J.A, (2013). Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, *ChemCatChem.* ; 5: pp. 1-23.
5. Heracleous E., Lemonidou A. A, (2010). Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *J. Catal.* ; 270: pp. 67-75.
6. L- Xu, X. Lin, Y. Xi, (2014). Alumina-supported Fe catalyst prepared by vapour deposition and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane, *Mater. Res. Bull.* ; 59: pp. 254-260.
7. Landon J., Demeter E., (2012). Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes, *ACS Catalysis.* ; 2: pp. 1793–1801.
8. Preetha Thiruvankataswamy, Fadwa T. Eljack, Nitin Roy, (2016). Safety and techno-economic analysis of ethylene technologies, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 39: pp. 74-84.
9. S. Seifzadeh Haghighi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, (2013). Investigation of ethylene production in naphta thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 228: pp. 1158-1167.
10. Harold H. Kung., (1994). Oxidative dehydrogenation of light (C₂ to C₄) alkanes, *Advances in catalysis*, 40: pp. 1-38.
11. J. L. G. Fierro, (2006). Metal oxides chemistry and applications, Taylor & Francis Group, U.S.A. Páginas: 491-502.

12. Smoláková, L., Botková, Š. & Čapek, L., (2013). Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(10): pp. 1905-1913.
13. Zhu, H., Ould-Chikh, S. & Anjum, D. H., (2012). Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Catalysis*, 285(10): pp. 292-303.
14. Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2012). Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x catalyst. *Chemical Engineering Science*, 84(8): pp. 48-56.
15. Heracleous, E., Lee, A. F. & Wilson, K., (2005). Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis*, 231(6): pp. 159-171.
16. Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2006). Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis*, 237(11): pp. 162-174.
17. Julian R. H. Ross, (2012). *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, ELSEVIER B. V. Páginas: 97-112.
18. Hirsra M. Torres Galvis and Krijn P. de Jong, (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review, *ACS Catalysis*, 3, pp. 2130-2149.
19. Yuan Yao, Diane J. Graziano, Matthew Riddle, Prospective Energy Analysis of Emerging Technology Options for the United States Ethylene Industry, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Publication Date (Web): December 8, 2015; Article ASAP (As soon as publishable).
20. Lesley E. Smart, Elaine A. Moore, *Solid state chemistry an introduction*, Taylor & Francis Group, LLC, 6000 Broken Sound Parkway NW, the U.S.A, 2005. Páginas: 1-40.
21. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA1U study, *Physical review B*, 57 (3): pp. 1505-1509.

22. Nelson Y. Dzade, Alberto Roldan and Nora H. de Leeuw, (2014). A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α - Fe_2O_3) Surfaces, *Minerals*, 4: pp. 89-115.
23. Beverskog B., Puigdomenech I., (1997). Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C, *Corros. Sci.*; 39 (5): pp. 969-980.
24. Beverskog B., Puigdomenech I., (1996). Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, *Corros. Sci.*; 38 (12): pp. 2121-2135.
25. Lin X., Hoel C.A., Sachtler W.M.H., Poepelmeier K.R., Weitz E., (2009). Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O_2 as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites, *J. Catal.*; 265: pp. 54-62.
26. Webb P. A., Orr C.; contributors Camp R. W., Olivier J. P., Yunes S, (1997). Analytical methods in fine particle technology, Norcross: Micromeritics. Chapter 3.
27. Malet P., Caballero A., (1988). The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*; 84 (7): pp. 2369-2375.
28. Rodriguez M. L., Ardisson D. E., López E., (2011). Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance, *Ind. Eng. Chem, Res.*; 50: pp. 2690-2697.
29. Bortolozzi J. P., Gutierrez L.B., Ulla M. A., (2013). Synthesis of Ni/Al_2O_3 and $Ni-Co/Al_2O_3$ coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catal. A*; 452: pp. 179-188.
30. Khalil A., Hashaikeh R., (2015). Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution, *Appl. Surf. Sci.*; 357: pp. 1333-1342.
31. Shahpari M., Behjat A., Khajaminian M., (2015). The influence of morphology of hematite (α - Fe_2O_3) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy*; 119: pp. 45-53.
32. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M., Carnahan D., (2013). Sol-gel mediated surface modification of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ spinel powders with amorphous SiO_2 , *Ceram. Inter.*; 39: pp. 4105-4111.
33. Burton A. W., Ong K., Rea T., (2009). On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application

- to zeolites with one-dimensional pore systems, *Micropor. Mesopor. Mater.*; 117: pp. 75-90.
34. Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A., (2012). Unraveling the contribution of structural phases in Ni-Nb-O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation, *Catalysis Today*, 192: pp. 169-176.
 35. Solsona B., Concepción P., Demicol B., Hernández S., Delgado J.J., Calvino J.J., López Nieto J.M., (2012). Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO_2 -promoted NiO catalysts, *J. Catal.* 295: pp. 104-114.
 36. Alba N. Ardila Arias, (2010). Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ Sol-Gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; 30(2): pp. 164-180.
 37. Iliev M. N, Mazumdar D., Ma J. X, Gupta A., Rigato F and Fontcuberta J. (2011). Monitoring *B*-site ordering and strain relaxation in NiFe₂O₄ epitaxial films by polarized Raman spectroscopy, *Physical Review B*, 83: pp. 014108 (1-6).
 38. Ivanov V. G, Abrashev M. V, Iliev M. N, Gospodinov M. M, Meen J, and Aroyo M. I. (2010). Short-range *B*-site ordering in the inverse spinel ferrite NiFe₂O₄, *Physical Review B*, 82: pp. 024104 (1-8).
 39. Norman Quandt, Robert Roth, Frank Syrowatka, Matthias Steimecke, Stefan G. Ebbinghaus. (2016). Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe_2O_4 (M = Co, Ni)/BaTiO₃ Bilayers, *Journal of Solid State Chemistry*, 233: pp. 82-89.
 40. Frantz Jhon D, (1998), Raman the spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulation, *Chemical Geology*, 152: pp. 211-225.

Anexos

A.1. Cromatogramas de la calibración de los estándares de etano, etileno y dióxido de carbono (Condiciones: Cromatógrafo de gases VARIAN-450GC, columna empacada Carbopack B, detectores FID y TCD).

A.2. Cromatogramas de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.

A.3. Cromatogramas de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.

A.4. Cromatogramas del C_2H_6 , C_2H_4 y CO_2 utilizando la TCD y FID de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$.

A.5. Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.

A.6. Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ para la deshidrogenación oxidativa del etano”.

A.1. Cromatogramas de calibración de los estándares de C₂H₆, C₂H₄ y CO₂

A.1.1. Etano (FID y TCD)

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

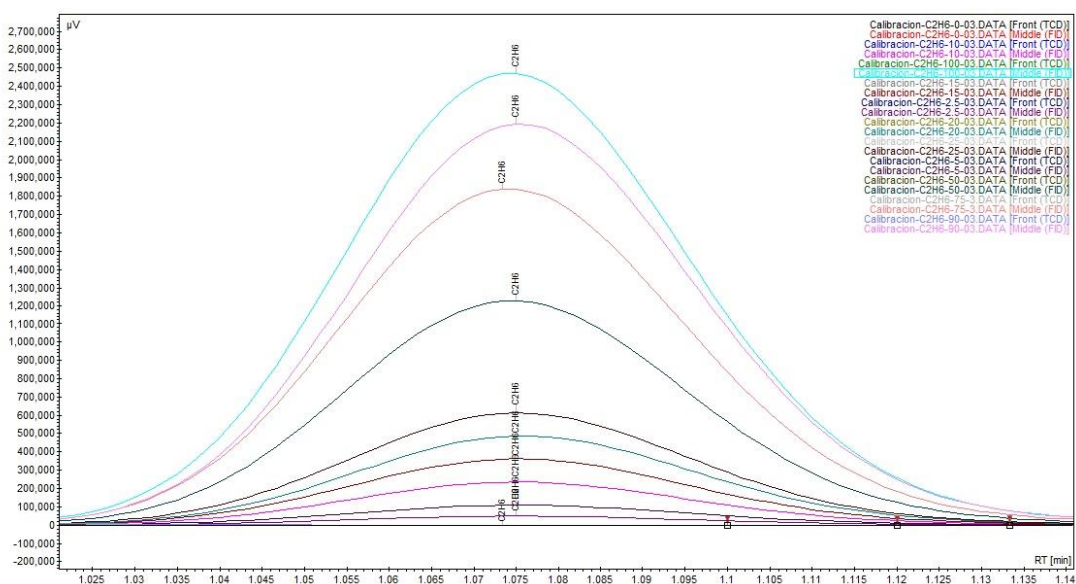


Figura A.1. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.

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

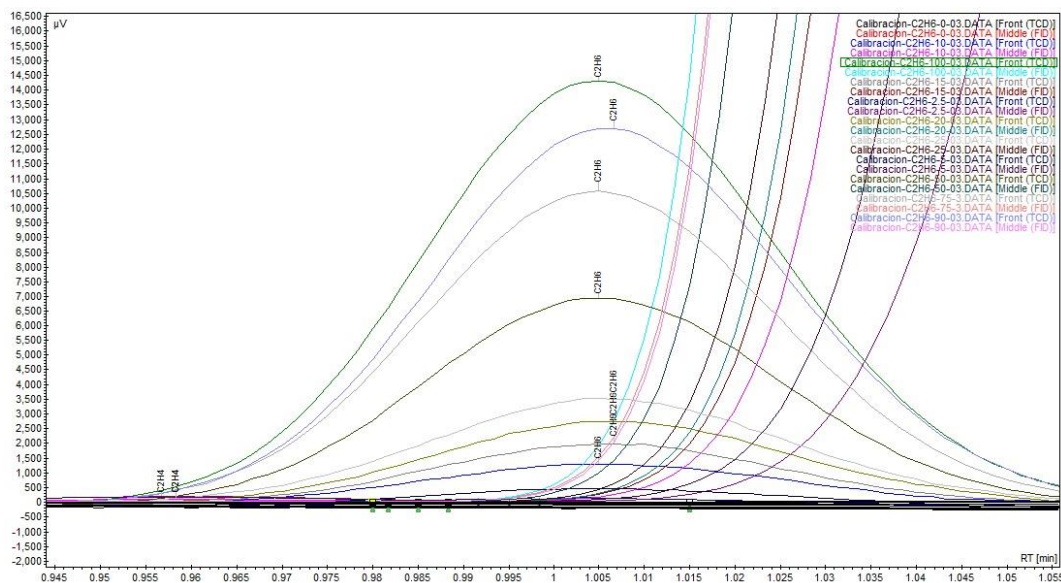


Figura A.2. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el TCD.

A.1.2. Etileno (FID y TCD)

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

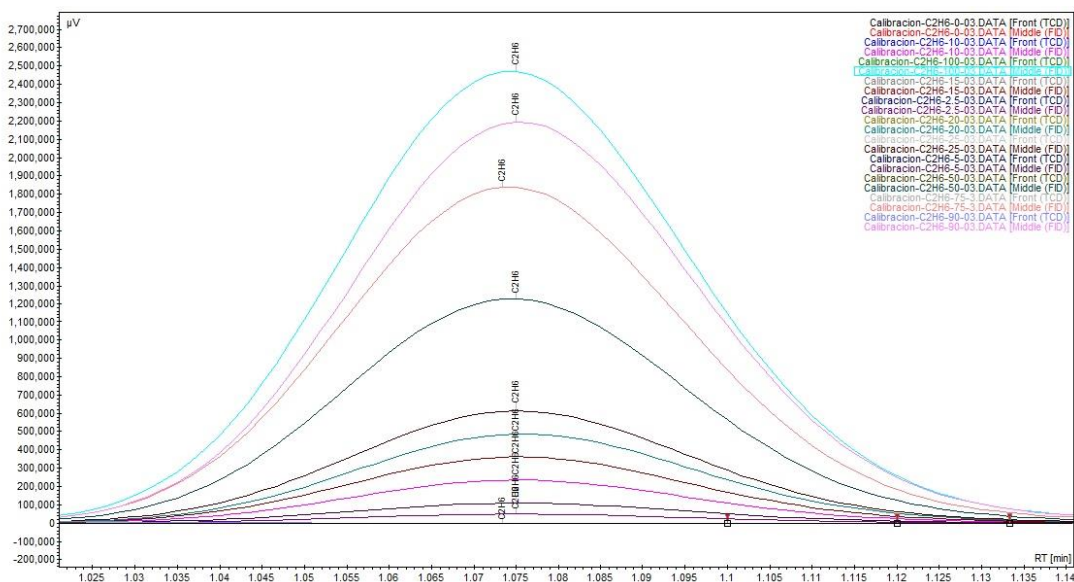


Figura A.3. Cromatogramas de la curva de calibración del etano usando como detector el FID.

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

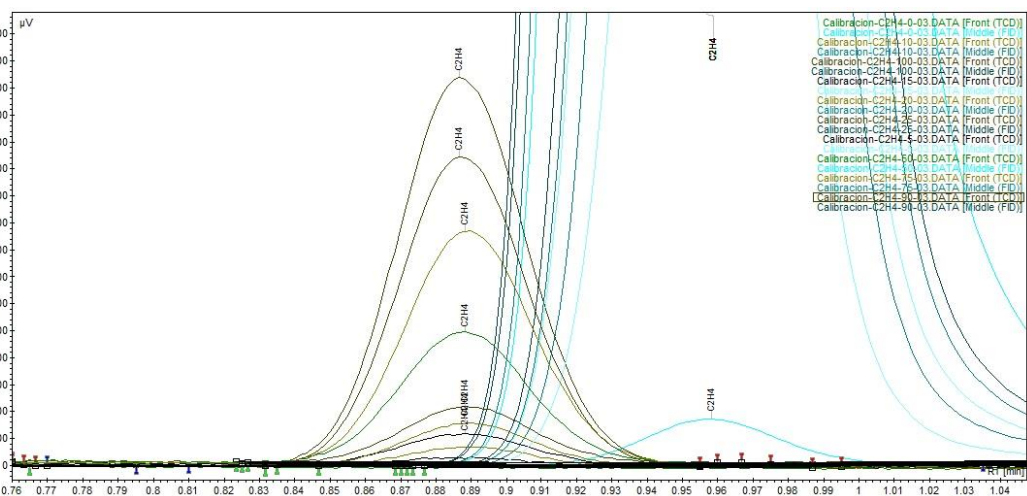


Figura A.4. Cromatogramas de la curva de calibración del etileno usando como detector el TCD.

A.1.3. Dióxido de carbono (TCD)

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

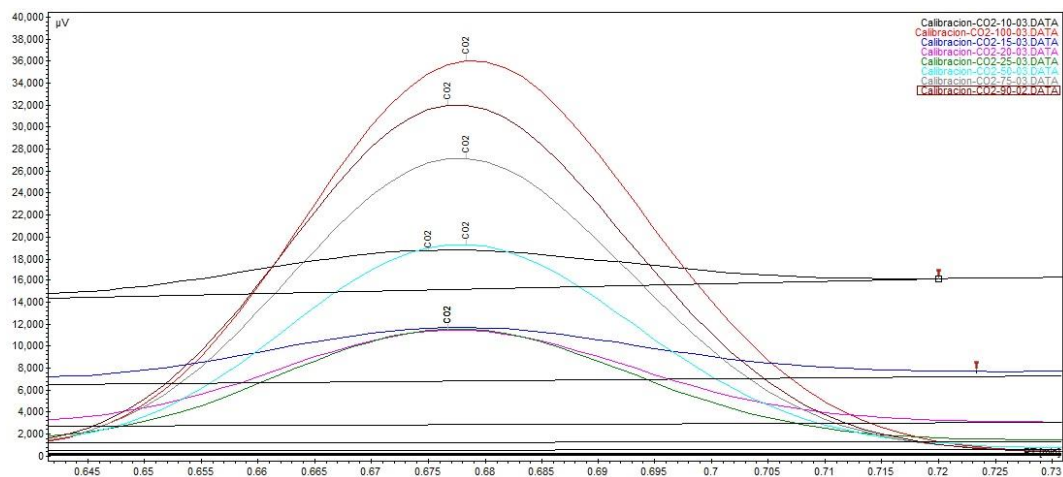


Figura A.5. Cromatogramas de la curva de calibración del dióxido de carbono usando como detector el TCD.

A.2. Cromatogramas de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a diferentes temperatura como 250, 300, 350 y 400°C.

El mejor catalizador que presentó buena conversión fue el $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a continuación se mostrará sus cromatogramas. Primero, los cromatogramas del etano y etileno utilizando como detector el FID (Figura A.6).

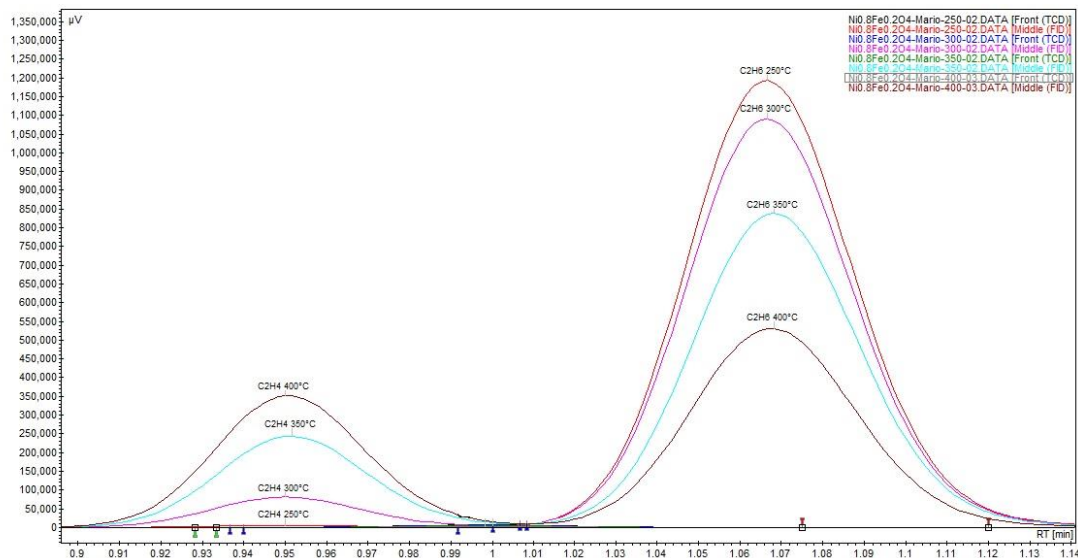


Figura A.6. Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etano y etileno utilizando el detector el FID.

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

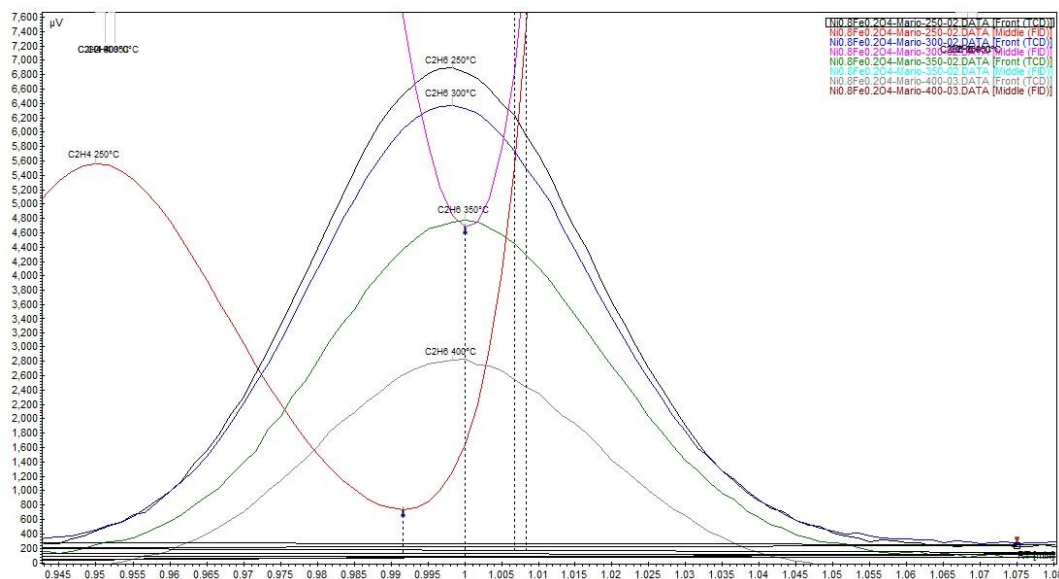


Figura A.7. Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etano utilizando el detector la TCD.

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

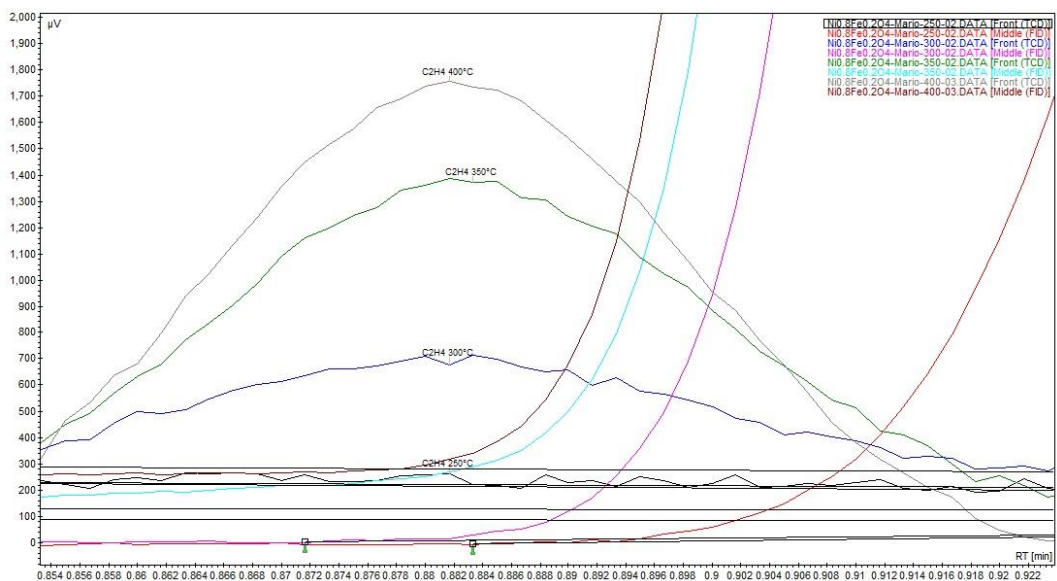


Figura A.8. Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del etileno utilizando el detector la TCD.

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

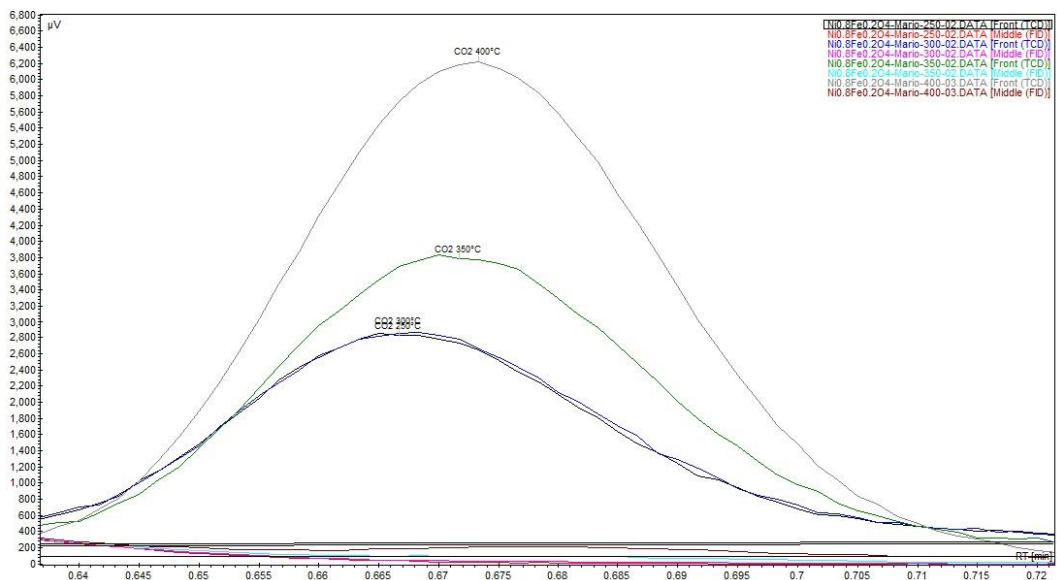


Figura A.9. Cromatogramas de conversión de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ del dióxido de carbono utilizando el detector la TCD.

A.3. Cromatogramas de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ a diferentes relaciones de W/F desde 0.20 hasta 1.20 g.s/mL.

El catalizador $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$ presentó buena conversión y selectividad. Primero, los cromatogramas del etano utilizando como detector el FID (Figura A.10).

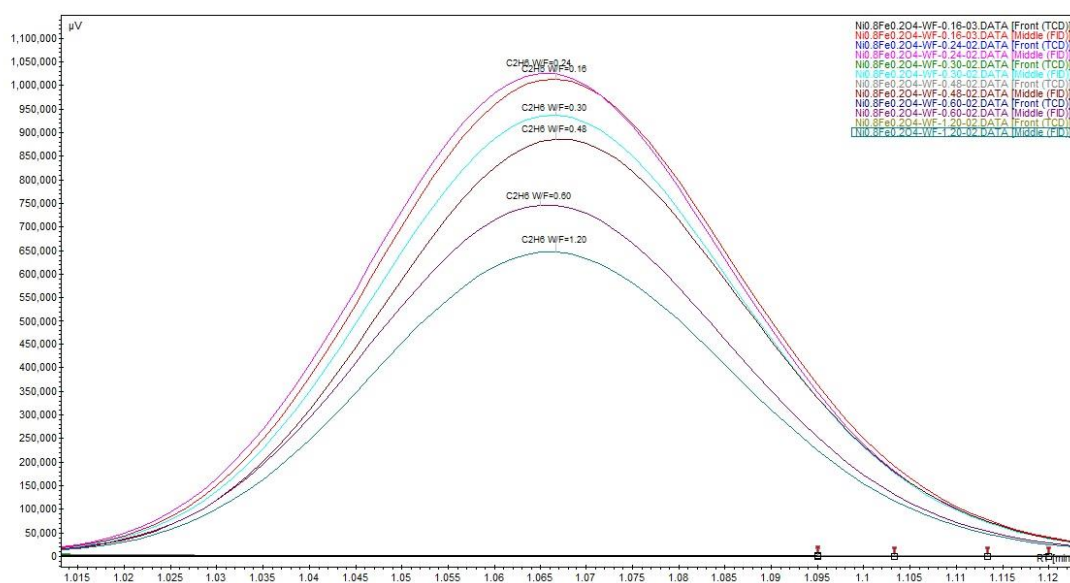


Figura A.10. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el FID ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$).

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

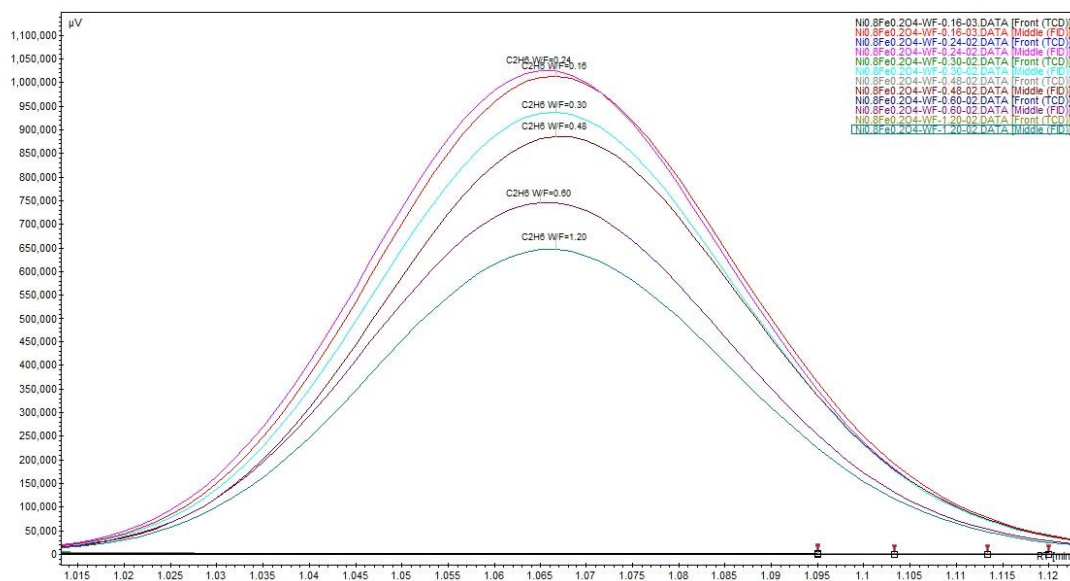


Figura A.11. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el FID ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).

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

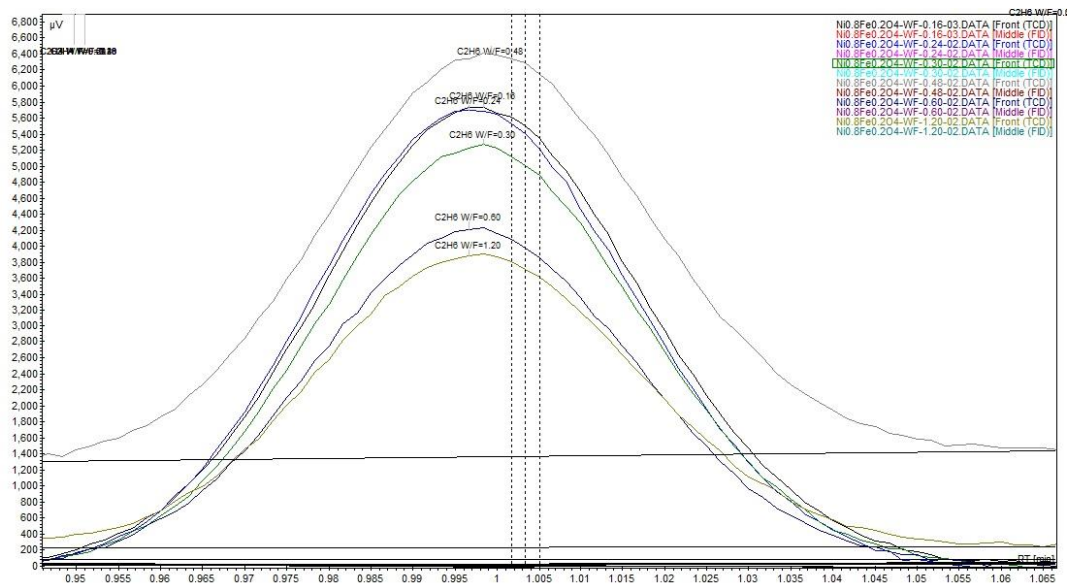


Figura A.12. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etano utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).

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

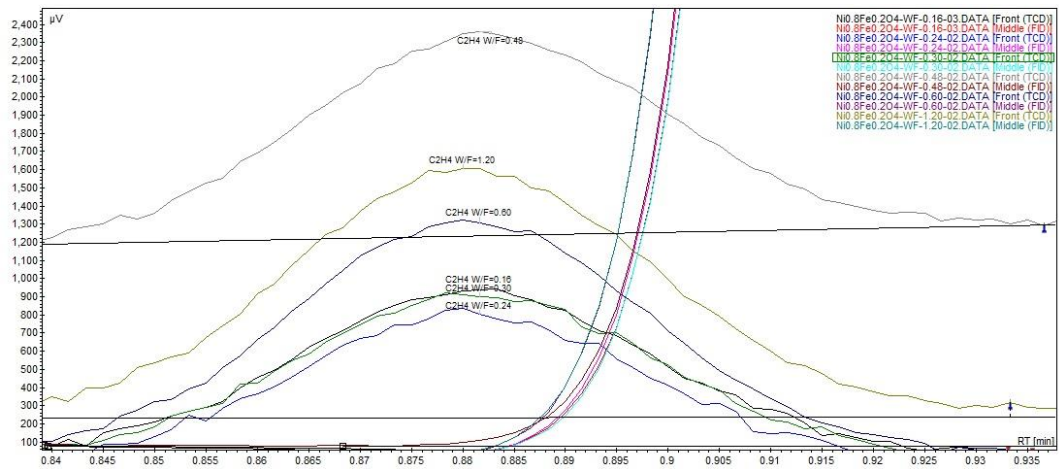


Figura A.13. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del etileno utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$).

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

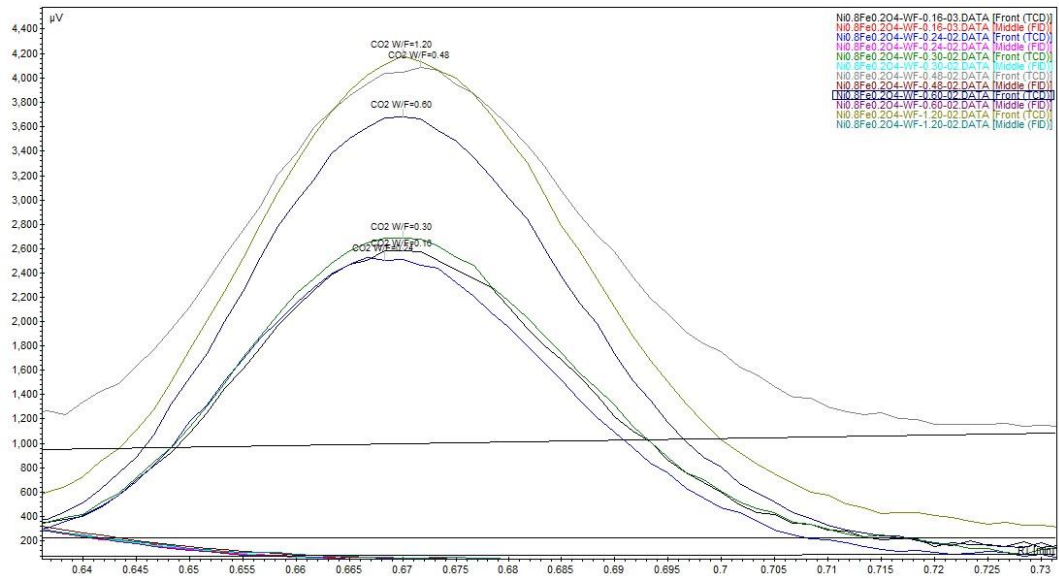


Figura A.14. Cromatogramas de la selectividad en función de la conversión (W/F variable) del dióxido de carbono utilizando como detector el TCD ($Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$).

A.4. Cromatogramas del C_2H_6 , C_2H_4 y CO_2 utilizando la TCD y FID de la muestra $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_x$.

Los tiempos de retención de los gases de C_2H_6 , C_2H_4 y CO_2 en el FID y el TCD se muestran en la tabla A.1.

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

Gas	FID ($Rt \pm 0.01$)	TCD ($Rt \pm 0.01$)
C_2H_6	1.07	1.01
C_2H_4	0.96	0.88
CO_2	---	0.67

Los cromatogramas correspondientes se muestran en la figura A.15. En este gráfico se observan que el orden de salida de cada gas es la siguiente en el detector TCD: N_2 , CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 (línea negra). Para el caso del FID C_2H_4 y C_2H_6 (línea roja).

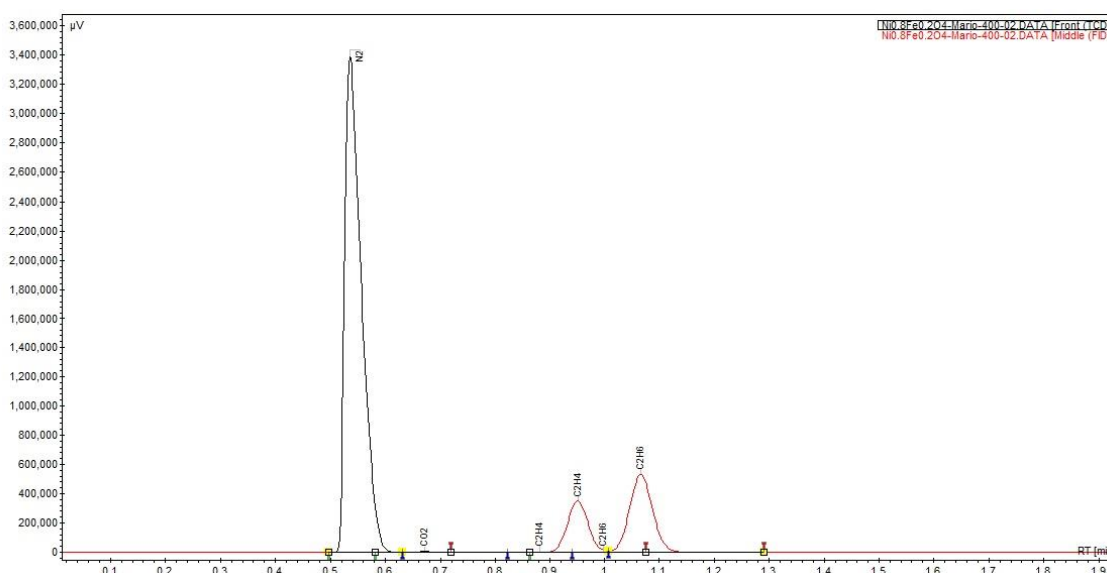


Figura A.15. Cromatogramas de los gases N_2 , CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 .

A.5. Cálculos del flujo para la alimentación de etano y oxígeno a diferentes W/F.

La ecuación de (2.26) se tiene que la relación estequiometrica entre el etano y el oxígeno que es de 1:1/2. Sin embargo, se utilizó una relación de etano y oxígeno de 1/1 que no permite la formación de CO y coque. Inicialmente las concentraciones de los gases de alimentación son 0.5% C₂H₆/N₂ y 5% O₂/N₂ esto lleva a que debemos de disminuir la concentración del oxígeno para que sea 0.5% O₂/N₂ para que la relación C₂H₆/O₂=1/1. Se debe de considerar lo siguiente.

1. Las presiones de los reguladores máscicos deben de ser iguales a presión atmosférica (14,7 PSI).
2. Las variables de los flujos son F₁: flujo del etano, F₂: flujo del oxígeno, F₃: flujo del nitrógeno y F_t: flujo total.

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

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

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

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

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

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

A.6. Trabajo presentado al CICAT XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis 18 al 23 de setiembre, 2016| Montevideo, Uruguay titulada: “Catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ para la deshidrogenación oxidativa del etano”.



Catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ para la deshidrogenación oxidativa del etano

Mario Hurtado Cotillo^a, Gino Picasso^{a*}, Maria del Rosario Sun-Kou^b

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

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

*gpicasso@uni.edu.pe

RESUMEN

Para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano se prepararon catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ ($x = 0,5$ a $0,9$) por coprecipitación y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (método BET), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD- NH_3) y espectroscopia láser Raman (LRS). Los difractogramas XRD de las muestras mixtas mostraron la estructura cúbica compacta correspondiente al NiO, con la posible presencia de la estructura espinela $NiFe_2O_4$ con el aumento del Fe^{+3} , que condujo a un incremento de la superficie específica y a una reducción del tamaño de la cristalita, respecto a las muestras de óxido simples. La reacción ODH del etano se realizó en un reactor de lecho fijo para una relación constante W/F de $0,48$ g.s/mL. La selectividad a etileno mejoró en el rango de temperaturas de 250 a 400 °C. La máxima selectividad a etileno fue de 84% con una conversión de $7,6\%$, que se obtuvo con la muestra $Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ a 300 °C, debido probablemente a una menor capacidad de reducibilidad, y la posible presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas.

Palabras clave: óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_4$, ODH del etano, selectividad a etileno.

ABSTRACT

Catalysts based on mixed oxide of type $Ni_xFe_{1-x}O_4$ ($x=0,5$ a $0,9$) were prepared by coprecipitation for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N_2 (BET method), temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed desorption with ammonia (TPD- NH_3) and laser Raman spectroscopy (LRS). The diffractograms XRD of mixed samples showed a compact cubic structure of NiO with the increasing presence of the spinel structure $NiFe_2O_4$ with the content of Fe^{+3} , which leads to an increasing trend of the specific surface and a lower crystallite size, related to simple samples. The ODH of ethane has been performed in a fixed bed reactor for a constant W/F ratio of $0,48$ g.s/mL. The selectivity to ethylene improved at temperatures ranging from 250 to 400 °C. The highest selectivity to ethylene was around 84% with a conversion of $7,6\%$, obtained with the sample $Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ at 300 °C probably due to a lower reducibility and the possible presence of spinel species in the crystalline structures.

Keywords: mixed oxides of $Ni_xFe_{1-x}O_4$, ODH of ethane, selectivity to ethylene.

1. Introducción

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

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

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

En este trabajo se muestran los primeros resultados con la reacción ODH del etano aplicando catalizadores basados en óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_x$ ($x=0,5$ a $0,9$), preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor

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

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99% EMSURE MERCK), nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99,0% EMSURE MERCK) e hidróxido de potasio puro en lentejas (MERCK), usando como solvente el agua desionizada (MilliQ). Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de Ni/Fe en un volumen total de 100mL. Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes, $Ni(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$. Se adicionó lentamente el agente precipitante sobre la mezcla en agitación hasta un pH=12, en que empieza a precipitar los hidróxidos metálicos de Fe y Ni. El sólido se secó en una estufa a 65°C durante 12 h. Después se calcinó a 550°C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min [7-9].

2.2. Caracterización

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

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

Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Se utilizó N_2 como gas de análisis ($N_{2(LIN)}$, 99% LINDE) y los análisis se realizaron a 77K.

Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un programador que alcanza una temperatura límite de 1100°C, en un rango entre 25°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla gaseosa 10% H_2/N_2 . La información química se obtiene analizando la variación de concentración del H_2 , como consecuencia del proceso de reducción. Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de Ag_2O .

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

Los perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) se registraron utilizando el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, ubicado en la Facultad de Ciencias de la UNI. Los ensayos se realizaron en un rango de temperatura entre 25°C hasta 950°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 25 mL/min de una mezcla 10% NH_3/He . El detector TCD fue calibrado a través de cantidades conocidas de amoníaco.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización

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

Figura 1, se observa la formación de picos en las posiciones angulares de 24; 33; 36; 41; 49; 54; 57; 63; 64; 72; 76 (JCPDS 33-0664) [11], que se atribuyen al óxido de hierro ($\alpha-Fe_2O_3$) con una estructura cristalina hexagonal compacta.

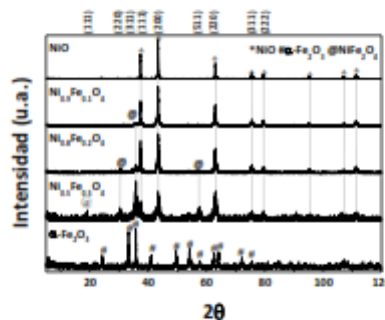


Figura 1. XRD de los catalizadores de $Ni_xFe_{1-x}O_x$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha-Fe_2O_3$.

Los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos ($Ni_xFe_{1-x}O_x$) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel con formación de pequeños picos asignados a la espinela de $NiFe_2O_4$, en posiciones angulares 19; 30; 35; 57 (JCPDS 74-2081) [12]. Para determinar el tamaño de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer [13] y se seleccionó el pico más intenso de cada difractograma, que para el NiO y las muestras mixtas correspondió al plano (d_{200}). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto al NiO indican la sustitución parcial del Ni^{2+} por Fe^{3+} en la red. La contracción del parámetro de red, observada en las muestras mixtas respecto al cristal NiO sostiene esta hipótesis (Tabla 1).

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

Tabla 1. Valores de S_{BET} , tamaño de cristal y del parámetro de red de los catalizadores a base de óxidos simples y mixtos $Ni_xFe_{1-x}O_x$.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño cristalita (nm)	a (Å) parámetro de red
NiO	15	33	4,1693
$Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_x$	34	19	4,1644
$Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_x$	47	15	4,1644
$Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_x$	54	11	4,1668
$\alpha-Fe_2O_3$	27	26	-

Todas las isotermas de los catalizadores $Ni_xFe_{1-x}O_4$ son del tipo IV atribuido a materiales micro-mesoporosos. En la mayoría de los casos los bucles de histéresis son de tipo H1, que se asocia con poros cilíndricos abiertos, con excepción de la muestra con $x=0,5$ que presentó un bucle de histéresis tipo H2, asociado con poros tipo cuello de botella (Figura 2). En los catalizadores de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ las áreas superficiales tienden a aumentar con el contenido de hierro (Tabla 1).

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

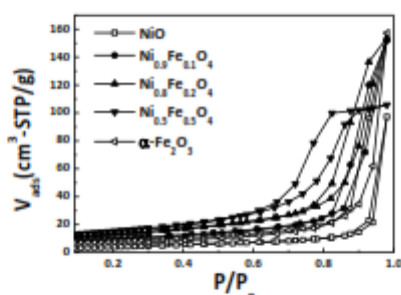
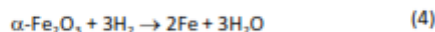
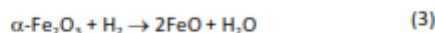
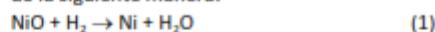


Figura 2. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha-Fe_2O_3$.

En la Figura 3 se presentan los perfiles TPR- H_2 y en la Tabla 2, se muestra las máximas temperaturas de reducción y los volúmenes consumidos de H_2 para la reducción de los catalizadores mixtos $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha-Fe_2O_3$.

La reducción de NiO y Fe_2O_3 puede ocurrir de la siguiente manera:



En el caso del NiO se presenta un perfil de reducción con dos picos, a 297°C y a 364°C. El correspondiente volumen consumido de H_2 (tabla

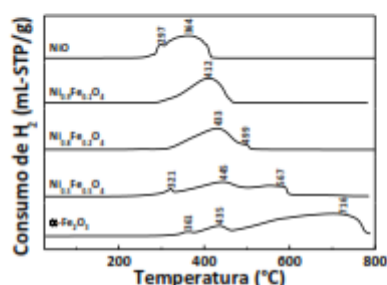


Figura 3. Perfiles TPR de los catalizadores mixtos $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha-Fe_2O_3$.

2) es consistente con la reducción total del Ni^{2+} a Ni metálico [14-16]. En el caso del Fe_2O_3 , se presentan tres picos atribuidos a la reducción del $\alpha-Fe_2O_3$ hasta la espinela Fe_3O_4 a 361°C, FeO a 435°C y Fe a 716°C y esto se confirma por la relación de consumo de hidrógeno igual a 1/3 : 1 : 3, para los tres óxidos mencionados. La introducción del Fe en la estructura del NiO modifica apreciablemente los perfiles de reducción del NiO con el desplazamiento del pico ancho de reducción hacia mayores temperaturas, lo que indicaría posibles cambios en la composición de las muestras.

Los volúmenes consumidos de H_2 de las muestras mixtas (tabla 2) fueron mayores respecto al del NiO (con excepción del catalizador equimolar), que es un indicativo que la presencia del Fe inhibe la reducción del NiO, pero promueve en los catalizadores mixtos, la formación de enlaces Ni-O-Fe, que son menos reducibles que los enlaces Ni-O-Ni. Estos resultados son indicativos de la formación de especies tipo espinela [17], confirmando los resultados del análisis XRD de la Figura 1.

Tabla 2. Volúmenes de H_2 y temperaturas de reducción de los catalizadores $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha-Fe_2O_3$.

Muestras	Temp. (°C)	Vol. H_2 -exp. (mL-STP/g)	Vol. H_2 -teo. (mL-STP/g)
NiO	364	282,9	299,8
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_4$	412	311,6	-
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$	433	308,1	-
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_4$	445	224,6	-

XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	716	302,5	46,7(Fe_3O_4) 140,3(FeO) 420,8(Fe)
--------------------------------	-----	-------	--

Los espectros Raman de los óxidos mixtos de $Ni_xFe_{1-x}O_x$ se muestran en la Figura 4. El óxido de níquel (NiO) puro presenta una banda fuerte a 500 cm^{-1} con un pequeño hombro a 410 cm^{-1} debido a la vibración de tensión en NiO [9]. En las muestras mixtas $Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ y $Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$, la introducción del Fe^{3+} a la estructura mixta ha ocasionado que el pico máximo de tensión del NiO se desplace ligeramente hasta 575 cm^{-1} con un hombro a 497 cm^{-1} , lo que también confirma la presencia de especies mixtas en los catalizadores. El pico bien estrecho y definido a 1050 cm^{-1} en todos los espectros es correspondiente al carbonato de potasio (K_2CO_3) [10].

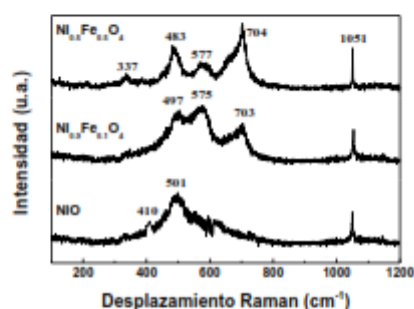


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores mixtos de $Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ y $Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$ en comparación con correspondiente al NiO.

Los perfiles TPD- NH_3 de los catalizadores se muestran en la figura 5. La naturaleza de los sitios ácidos puede ser de tipo Bronsted (ácidos débiles) o Lewis (ácidos fuertes), pero por la técnica TPD- NH_3 no es posible identificar el tipo de ácido [16]. En base a la temperatura, se tienen dos tipos de sitios ácidos: A a temperaturas entre 200 a 400°C y B a $T > 400^\circ\text{C}$. Los sitios A y B se pueden considerar como sitios ácidos débiles y fuertes, respectivamente. Las diferencias son más acentuadas en la acidez tipo B. Se observa de la figura 5, que las muestras mixtas con bajas concentraciones de Fe presentan un pico ancho similar al del NiO, aunque los valores obtenidos en la tabla 3 son bastante menores. Los sitios ácidos B disminuyen en las muestras $Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$ y $Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ respecto al del NiO, exceptuando $Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$, que además muestra dos picos

anchos, a 589 y 562 , debido posiblemente al mayor contenido de Fe en su composición. En general, las muestras mixtas mostraron menor acidez total que podría ser un factor contribuyente importante en la selectividad de las muestras mixtas, considerando el efecto del Fe^{3+} sobre el Ni^{2+} estructural que ocasiona el consumo de O^- de naturaleza electrofílica, generalmente más activo en la oxidación total de etano a CO_2 y aumentando el oxígeno nucleofílico, más selectivo a la oxidación parcial a etileno [5]. Las muestras mixtas con $x=0,8$ y $0,9$ son las que tuvieron menor acidez por m^2 y fueron las más selectivas a etileno.

Tabla 3. Acidez total de los catalizadores $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Muestras	Sitios ácidos Total	Acidez Total/ S_{BET}
NiO	43	2,9
$Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$	23	0,7
$Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$	19	0,4
$Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$	112	2,0
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	183	6,7

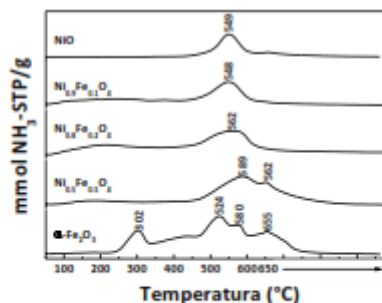


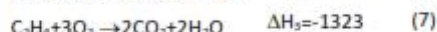
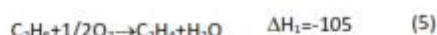
Figura 5. Perfiles de TPD- NH_3 de las muestras de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ y de los óxidos simples NiO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2. Actividad catalítica

Para la producción de etileno a partir del etano mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo (diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud), que tiene incorporado un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 400 mg de catalizador, mezclado con 800 mg de cuarzo en polvo para evitar los puntos calientes. Todos los catalizadores de $Ni_xFe_{1-x}O_4$ se

tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μ m). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 99%N₂ UHP, 5%O₂/N₂ y 0,5% C₂H₆/N₂.

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



Las unidades de las entalpías son kJ/mol.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbowack B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO₂). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O₂ en la primera reacción con una relación etano: O₂ de 1:1. Se trabajó además con una trampa condensadora ubicada después del reactor para atrapar el vapor de agua formada en la reacción y evitar su detección con el TCD.

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

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

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

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

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

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

En la Figura 6 se presentan las conversiones de los catalizadores de $Ni_xFe_{1-x}O_x$, como puede observarse todos los catalizadores mixtos aumentaron su actividad con la temperatura. A la temperatura de 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente: Ni_{0,8}Fe_{0,2}O₄ > NiO > Ni_{0,9}Fe_{0,1}O₄ = Ni_{0,5}Fe_{0,5}O₄ > α -Fe₂O₃. La conversión obtenida se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la estructura cúbica compacta de espinela formada, que ha permitido la formación de sitios activos superficiales [19].

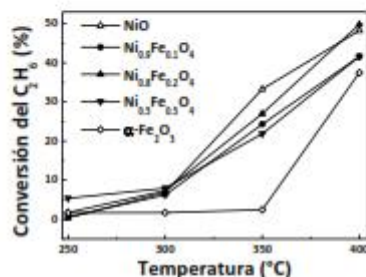


Figura 6. Conversión del etano en función de la temperatura de $Ni_xFe_{1-x}O_x$.

El requerimiento más importante para los mejores catalizadores es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionado con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F desde 0,12 hasta 1.20 g.s/mL, para obtener la mejor relación actividad - selectividad. En la Figura 7 se puede observar que la selectividad varía con la conversión. En la Tabla 4 se observa que el catalizador Ni_{0,8}Fe_{0,2}O₄ obtuvo a 300°C una selectividad de 84,2% con una conversión de 7,6% y a 350 °C la conversión aumentó a 28% pero con una selectividad de 68,7%. El catalizador Ni_{0,9}Fe_{0,1}O₄ tuvo también a 350°C una alta selectividad (64%) y conversión (26,4%).

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

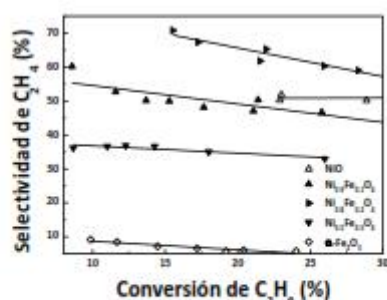


Figura 7. Selectividad del etano como una función de la conversión del etano de $Ni_xFe_{1-x}O_x$.

Tabla 4. Comportamiento de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0.48 gs/mL, $C_2H_6/O_2 = 1/1$.

Muestras	300°C		350°C	
	X (%)	S (%)	X (%)	S (%)
NiO	7,2	41,5	33,0	33,8
$Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$	6,7	74,9	26,4	64,0
$Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$	7,6	84,2	28,0	68,7
$Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_4$	7,3	33,5	21,2	52,7
$\alpha-Fe_2O_3$	1,8	5,5	3,5	32,1

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

4. Conclusiones

1.- Se prepararon catalizadores $Ni_xFe_{1-x}O_x$ (para $x=0,8$ y para $x=0,9$) preparados por el método de coprecipitación utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M. Se obtuvieron a 350°C selectividades de 68,7% y 64% con una conversión de 28% y 26,4% para $Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ y $Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_4$, respectivamente, variando la relación W/F desde 0.12 hasta 1.20 gs/mL. La mayor conversión se logró a 350°C en las muestras mixtas, esto posiblemente de deba

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

2.- La máxima selectividad a etileno fue de 84% con una conversión de 7,6%, que se obtuvo con $Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ a 300 °C, debido probablemente a una menor capacidad de reducibilidad y la posible presencia de sitios ácidos preferenciales que inhibieron la abundancia de oxígeno electrofílico.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

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

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